

## Aport de residus industrials al sòl: Caracterització i efectes sobre l'activitat respiratòria

Esther Martí i Vergé

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

**UNIVERSITAT DE BARCELONA**

**DEPARTAMENT DE PRODUCTES NATURALS,  
BIOLOGIA VEGETAL I EDAFOLOGIA**

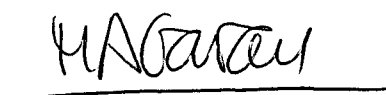
**APORT DE RESIDUS INDUSTRIALS AL SÒL:  
CARACTERITZACIÓ I EFECTES SOBRE  
L'ACTIVITAT RESPIRATÒRIA**

Esther Martí i Vergé  
Setembre 1997

PROGRAMA DE DOCTORAT: GÈNESI, ÚS I CONSERVACIÓ DE SÒLS  
Bienni 1990-1992

memòria presentada per a optar al títol de Doctor en Farmàcia per:  
Esther Martí i Vergé

Directors:  
Robert Cruañas i Tarradas  
M<sup>o</sup>Antònia Garau i Guasch



# ÍNDEX



<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓ,</b>	<b>1</b>
1.1.	IMPORTÀNCIA DE LA PRODUCCIÓ DE RESIDUS,	3
1.2.	DEFINICIÓ, TIPUS I PRODUCCIÓ DE RESIDUS,	5
1.2.1.	Definició de residu.,	5
1.2.2.	Tipus de residus.,	5
1.2.3.	Producció de residus.,	7
1.3.	LEGISLACIÓ GENERAL SOBRE RESIDUS,	9
1.4.	CONSEQÜÈNCIES D'UNA GESTIÓ INADEQUADA: EFECTES SOBRE EL MEDI,	9
1.4.1.	Efectes sobre el sòl.,	12
1.4.1.1.	<u>Propietats físiques.,</u>	15
1.4.1.2.	<u>Propietats físico-químiques.,</u>	16
1.4.1.3.	<u>Propietats químiques.,</u>	16
1.4.1.4.	<u>Propietats biològiques.,</u>	17
1.4.2.	Efectes sobre les aigües.,	20
1.4.3.	Efectes sobre l'atmosfera.,	22
1.4.4.	Efectes sobre els éssers vius.,	23
1.4.4.1.	<u>Efectes sobre l'home.,</u>	23
1.4.4.2.	<u>Efectes sobre peixos i d'altres organismes aquàtics.,</u>	26
1.4.4.3.	<u>Efectes sobre les plantes.,</u>	27
1.5.	CAPACITAT DE RESPOSTA DEL SÒL,	30
1.6.	GESTIÓ DE RESIDUS,	34
1.6.1.	Minimització.,	35
1.6.2.	Valorització.,	36
1.6.3.	Tractament.,	38
1.6.4.	Disposició del rebuig.,	40
1.7.	ALTERNATIVES DE VALORITZACIÓ DELS RESIDUS,	45
1.7.1.	Reciclatge.,	46
1.7.2.	Recuperació.,	46
1.7.3.	Reutilització.,	47
1.8.	CONDICIONS PER A LA REUTILITZACIÓ DE RESIDUS A TRAVÉS DEL SÒL,	54
1.9.	ASSAJOS ECOTOXICOLÒGICS,	61
<b>2.</b>	<b>OBJECTIUS,</b>	<b>69</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIAL I MÈTODES,</b>	<b>75</b>
3.1.	ORIGEN I CARACTERÍSTIQUES DELS SÒLS,	77
3.2.	ORIGEN I CARACTERÍSTIQUES DELS RESIDUS,	78
3.3.	PREPARACIÓ DE LES MOSTRES,	80
3.4.	MÈTODES DE CARACTERITZACIÓ,	81
3.4.1.	Anàlisi elemental i mineralògica.,	81
3.4.2.	Propietats físiques.,	81
3.4.3.	Propietats físico-químiques i químiques.,	82
3.4.4.	Paràmetres ecotoxicològics.,	83
3.4.5.	Respirometria.,	84
<b>4.</b>	<b>RESULTATS,</b>	<b>87</b>
4.1.	CARACTERITZACIÓ,	89
4.1.1.	Caracterització dels sòls.,	89

4.1.2.	Caracterització dels residus.,	89
4.1.2.1.	<u>Anàlisi elemental i mineralògica.,</u>	89
4.1.2.2.	<u>Propietats físiques.,</u>	94
4.1.2.3.	<u>Propietats fisico-químiques i químiques.,</u>	101
4.2.	ASSAJOS ECOTOXICOLÒGICS,	113
4.2.1.	Nivells de metalls en extracte EP.,	113
4.2.2.	Nivells de metalls en extracte TCLP.,	113
4.2.3.	Assaig d'inhibició de la bioluminiscència de <i>Photobacterium phosphoreum</i> . Microtox®,	116
4.3.	RESPIROMETRIA,	117
4.3.1.	Assajos previs.,	117
4.3.2.	Experiments estàndar.,	124
4.3.2.1.	<u>Efectes dels residus sobre la respiració del sòl.,</u>	125
4.3.2.2.	<u>Efectes dels residus segons les dosis d'aplicació.,</u>	144
4.3.2.3.	<u>Modificació dels efectes dels residus mitjançant tractaments d'adequació dels mateixos.,</u>	153
4.3.3.	Tractament matemàtic i estadístic dels resultats.,	161
4.3.3.1.	<u>Ajustament matemàtic de les corbes.,</u>	161
4.3.3.2.	<u>Variabilitat.,</u>	170
5.	DISCUSSIÓ,	175
5.1.	CARACTERITZACIÓ,	177
5.2.	PARÀMETRES ECOTOXICOLÒGICS,	185
5.3.	RESPIROMETRIA,	188
5.3.1.	Efectes dels residus sobre la respiració del sòl.,	190
5.3.2.	Efectes segons les dosis.,	193
5.3.3.	Coefficients de respiració i respiració acumulada relativa.,	196
5.4.	DISCUSSIÓ GENERAL,	206
6.	CONCLUSIONS,	215
7.	BIBLIOGRAFIA,	221
7.1.	REFERÈNCIES,	223
7.2.	ANNEX NORMATIU,	234







# 1. INTRODUCCIÓ



## 1.1. IMPORTÀNCIA DE LA PRODUCCIÓ DE RESIDUS

L'elevada capacitat de consum que comporta el desenvolupament econòmic provoca l'aparició de determinats inconvenients, com és la ingent producció de residus de tot tipus. Com a conseqüència d'això es generalitza la pràctica de l'abandonament d'aquests residus de forma incontrolada, la qual cosa deriva a curt o llarg termini en una sèrie de problemes. Es produeix en primer lloc una notable degradació del medi natural, ocasionant importants problemes de contaminació de l'aigua, sòl i aire, de degradació d'espais naturals, i impacte visual i paisatgístic, podent ser causa freqüent d'incendis forestals. Constitueix a més una complicació d'índole sanitària, doncs és causa de males olors, transmissió de paràsits i propagació d'infeccions. Finalment resulta un notori malbaratament de recursos escassos, l'esgotament dels quals és un obstacle greu per al desenvolupament de les col·lectivitats humanes i compromet un patrimoni natural que hem de conservar i transmetre a les generacions futures.

Donat que és inevitable la producció de residus cal minimitzar-ne al màxim la seva producció i gestionar racionalment els recursos (matèries primeres, aigua, energia). Es fa imprescindible dirigir tots els esforços cap a la gestió dels residus, per tal de disminuir en la mesura del possible les conseqüències adverses anteriorment exposades. Cal en primer lloc tenir ben clar el concepte de residu en sentit ampli i assumir que allò que malmet realment el medi no és pròpiament el residu sino la seva gestió, destí o tractament posterior, quan aquests no són correctes. L'existència del residu és fins a cert punt inevitable, i també ho són les implicacions negatives que comporta, però una millora en la gestió, incidint primerament en una minimització, ja a nivell de producció, de la quantitat i millora de la qualitat del residu; per a considerar posteriorment les alternatives de valorització, tractament i eliminació més adequades asseguraria una reducció molt interessant i valuosa dels efectes indesitjables ocasionats.

Les solucions a aquesta problemàtica passen per:

- Evitar el malbaratament, augmentant la durada i funcionalitat dels béns.
- Modificar la composició dels productes, de forma que sigui fàcil de recuperar o reciclar o que permetin un ulterior aprofitament i en tot cas una eliminació més fàcil i menys costosa.

- Aproximar el règim de substàncies al de residus que tinguin en elles el seu origen, és a dir, vetar allò que produeix determinat producte residual serà millor que incidir sobre el propi residu.

- Definir convenientment els residus i establir-ne categories que justifiquin règims diversificats, segons naturalesa i perillositat.

- Optimitzar els processos productius en funció de tecnologies netes o pròpies sense residus o en què aquests siguin escassos.

- Valoritzar els residus, convertint-los en matèries primeres com subproductes o formes d'energia d'altres processos productius establint tècniques de gestió integrades orientades al destí final més conforme amb la naturalesa i comportament dels residus.

- Establir tècniques adequades de planificació i gestió.

- Disminuir els possibles riscos sobre la salut humana, els recursos naturals i medi ambient mitjançant la transformació dels residus perillosos en innocus, evitant la transferència de la contaminació a un altre medi receptor.

- Prevenir i evitar situacions d'abandonament incontrolat.

## **1.2. DEFINICIÓ, TIPUS I PRODUCCIÓ DE RESIDUS**

### **1.2.1. Definició de residu.**

Es podria definir com a residu tot aquell material sòlid, líquid o gasós que es genera com a conseqüència no desitjada de qualsevol activitat humana.

Així doncs per establir si un material és residu o no el factor determinant és la voluntat o interès del propi home en generar-lo. Sempre que no existeixi aquesta decisió expressa ens trobarem en front d'allò que en diem residu, independentment de que després pugui tenir o no un valor econòmic. L'envelliment, deteriorament o bé la pèrdua d'utilitat són també conseqüències no desitjades derivades de l'ús de determinats materials, per tant seran considerats residus també determinats productes gastats, deteriorats u obsolets que han perdut el valor que els justificava.

La Comunitat Europea en la Directiva 75/442/CEE, relativa als residus, modificada per la 91/156/CEE defineix residu com totes aquelles substàncies u objectes que pertanyin a una de les categories de l'annex (adjunt a la mateixa directiva) dels que el posseïdor se'n desprengui o tingui la intenció o obligació de desprendre-se'n.

### **1.2.2. Tipus de residus.**

Sobre els tipus de residus que poden existir es podria establir una primera diferenciació atenent a l'estat físic en:

- Residus gasosos, efluents que són habitualment emesos a l'atmosfera, s'originen majoritàriament en combustions de tot tipus, industrials, domèstiques, etc., però poden ser fruit d'evaporacions, sublimacions, de diferents procedències.
- Residus líquids, que comprendrien aquells residus que són pròpiament líquids incloent les aigües residuals, ja sigui d'origen industrial o domèstic.
- Residus sòlids, de naturalesa sòlida i que segons els seu origen es poden diferenciar en residus urbans i residus industrials.

En funció de l'origen i independentment de l'estat físic, una altra possible classificació seria:

#### Residus urbans.

Entenem com a residu urbà el generat per qualsevol activitat urbana als nuclis de població o zones d'influència. Són per tant més que residus d'origen domèstic, perquè inclouen els produïts per altres activitats en l'àmbit urbà. Són una barreja de residus domiciliaris, residus voluminosos (aparells en desús, mobles, etc.), residus comercials (embalatges, restes orgàniques de mercats, etc.), residus sanitaris (poden dur restes de medicaments, organismes patògens), residus de construcció i demolició (runes, fustes, etc.), residus industrials, etc.

Un altre tipus de residus urbans a considerar són les aigües residuals procedents de la xarxa de clavegueram, a excepció feta de determinats residus líquids d'origen industrial que han de ser recollits i envasats convenientment en recipients adequats, doncs està prohibit el vessament a claveguera, o sobre sòls i aigües.

La producció i composició dels residus urbans depenen de factors diversos com són el nivell de vida i creixement demogràfic, de l'època de l'any, dels moviments poblacionals per períodes vacacionals, dels nous mètodes de condicionament de mercaderies, embalatges, etc.

#### Residus industrials.

Són aquells residus originats per l'activitat industrial, es poden diferenciar tres grups en funció de les seves característiques (Martínez Orgado, 1988):

- Residus assimilables a urbans. Poden ser gestionats juntament amb els residus sòlids urbans. Fonamentalment estan constituïts per restes orgàniques procedents de l'alimentació, paper, cartró, plàstics, tèxtils, fustes, gomes, etc.
- Residus inerts. Residus innocus, constituïts per certs tipus de xatarres, escòries, cendres, runes, abrossius, pols metàl·lics, refractaris, llots inerts, etc.

- Residus tòxics i perillosos. Són aquells residus que per les seves característiques representen un risc per a la salut humana, recursos naturals i medi ambient. La Directiva 91/689/CEE defineix residu perillós com aquell que figuri en una llista que s'elaborarà en base als annexos I i II de la Directiva, i que tingui una o més propietats de les enumerades en la llista de l'annex III de la mateixa.

S'inclourà també qualsevol altre residu que presenti qualsevol de les propietats enumerades en l'annex III.

### 1.2.3. Producció de residus.

La EPA estimà al 1981 en uns 4000 milions de tones el volum de residus anuals produït als EEUU. Aquesta dada incloïa residus sòlids urbans en quantitat de 1125 g per persona i dia i residus industrials, uns 340 milions de tones anuals, dels quals la EPA estimava que un 10-15% serien residus perillosos (Salcedo, 1989).

Per als països de la CEE s'estima que es van generar una mitjana de 96.5 milions de tones de residus sòlids urbans l'any 1985, que venien a ser uns 305 Kg per habitant i any (menys d'1 Kg per persona i dia). Luxemburg i els països mediterranis eren els que tenien una producció *per capita* inferior a la mitjana comunitària. A pesar de tot les dades no poden comparar-se en sentit estricte, ja que són referides a diferents anys (Otero del Peral, 1992).

A Espanya l'any 1991 van produir-se una mitjana de 860 g de residus sòlids urbans per habitant i dia (313 Kg per habitant i any), que vénen a ser uns 12 milions de tones (Otero del Peral, 1992). L'any 1992 la producció de residus sòlids urbans a l'Estat va ser de poc més de 13 800 000 tones, la qual cosa representa una mitjana de 990 g per habitant i dia (MOPTMA, 1993) i posteriorment al 1995 de 14 300 000 tones anuals (MOPTMA, 1996). Quant a residus tòxics i perillosos la producció, amb dades de 1994 va ser de 3 394 353 tones anuals (BOE nº 114, de 13 de maig de 1995).

La Declaració de residus industrials especials de 1992, amb dades recopilades al 1993 mostra la situació a Catalunya, que és la següent:



El total de residus especials declarats a Catalunya l'any 1992 és de 816 133 tones anuals, dels quals els majoritaris corresponen a residus de cocció, fusió i incineració (26%), residus de preparació d'aigües (13%), residus minerals líquids i fangs de tractaments químics (12%), i la resta correspon a residus de preparació i tractament de superfícies, residus de síntesi orgànica, residus de disolvents, residus minerals sòlids de tractaments mecànics i tèrmics, entre d'altres. Per sectors industrials la distribució de la generació de residus a Catalunya és la que segueix: procedents del sector químic trobem un 26.1% del total de residus declarats, del sector dels metalls un 18.7% del sector del paper un 10.2% i del siderúrgic un 8.6%. El 36.4 restant correspon a altres sectors industrials (Junta de Residus, 1994).

### 1.3. LEGISLACIÓ GENERAL SOBRE RESIDUS

En relació a la normativa comunitària en matèria de residus les primeres Directives fören la Directiva 75/442/CEE de 15 de juliol, relativa als **residus** (DOCE nº L194, de 25 de juliol de 1975) i la Directiva 78/319/CEE de 20 de març, relativa als **residus tòxics i perillosos** (DOCE nº L84, de 31 de març de 1978). Posteriorment mitjançant una Recessió del Consell de 7 de maig de 1990 sobre la política en matèria de residus,( DOCE nº C122, de 18 de maig de 1990), es plantegen els criteris d'actuació i es manifesta la necessitat de modificar les Directives 75 i 78. Això queda aprovat l'any 1991 en el qual s'adopta la Directiva 91/156/CEE de 18 de març relativa als **residus** (DOCE nº L78, de 26 de març de 1991) i la Directiva 91/689/CEE de 12 de desembre relativa als **residus perillosos** (DOCE L377, de 31 de desembre de 1991). Una posterior modificació d'aquesta última dóna lloc a la Directiva 94/31/CE de 12 de desembre (DOCE nº L168, de 2 de juliol de 1994 ), que ahora deroga l'anterior Directiva 78/319/CE; i una Decisió del Consell amb data 22 de desembre de 1994 (DOCE nº L356, de 31 de desembre de 1991) estableix el llistat de Residus Perillosos en virtut de l'apartat 4 de l'article 1 de la Directiva 91/698/CEE relativa als residus perillosos.

Altres disposicions han vingun a complementar la Directiva 75/442/CEE. Per una banda l'establiment del Catàleg Europeu dels Residus, mitjançant una Decisió de la Comissió de 20 de desembre de 1993, per la qual s'estableix un llistat de residus de conformitat amb la lletra a) de l'article 1 de la Directiva 75/442/CEE del Consell relativa als residus (DOCE nº L5 de 7 de gener de 1994). Per l'altra una Decissió de la Comissió de 24 de maig de 1996 per la qual s'adapten els annexes IIA i IIB de la Directiva 75/442/CEE (modificada per la del 1991) relativa als residus (96/350/CEE, DOCE nº L135, de 6 de juny de 1996)

En el cas de l'Estat Espanyol la normativa bàsica s'inclou en la Llei 42/1975 de 15 de novembre, sobre "**recogida y tratamiento de desechos y residuos sólidos urbanos**" (BOE nº 280, de 21 denovembre 1975), aquesta es veu modificada en part pel Reial Decret legislatiu, 1163/1986 de 13 de juny (BOE nº 149, de 23 de juny 1986). S'exclou del seu camp d'aplicació tots aquells casos que quedín concretament sotmesos a disposicions especials, com serien residus especials,o residus tòxics i perillosos.

Amb l'entrada d'Espanya a la CEE i la necessitat de cobrir determinats camps en matèria de residus es va promulgar la Llei 20/1986, de 14 de maig, "**básica de residuos tóxicos y peligrosos**" (BOE nº 120, de 20 de maig 1986) i el Reial Decret 833/1988, de 20 de juliol, pel que s'aprova el Reglament per a l'execució de l'anterior Llei (BOE nº 284, de 30 de juliol de 1988). Tot això es complementa amb l'Ordre de 13 d'octubre 1989 (BOE nº 270, de 10 de novembre de 1989) on s'estableixen els mètodes de caracterització de Residus Tòxics i Peril·losos. Una recent Resolució de 28 d'abril 1995 (BOE nº 114, de 13 de maig de 1995) estableix el "Plan Nacional de Residuos Peligrosos". Queda així regulat el que fa a producció-gestió de residus tòxics i peril·losos, per a la protecció de la salut humana i el medi ambient, per a l'aprofitament dels recursos remanents en els residus i la preservació dels recursos naturals.

A Catalunya l'Estatut d'Autonomia atorga a la Generalitat en un dels seus articles la potestat de dictar aquelles normes en matèria de medi ambient que complementin la legislació bàsica de l'Estat en aquelles competències que li siguin pròpies. D'acord amb això va ser aprovada la Llei 6/1983 de 7 d'abril, de **residus industrials** (DOGC nº 321, de 20 d'abril de 1983).

L'entrada a la comunitat europea va fer necessària l'adaptació de la normativa, i així es va aprovar el Decret Legislatiu 2/1986 de 4 d'agost per a l'adequació de la Llei 6/1983 (DOGC nº 734, d'1 de setembre de 1986). Amb la intenció de modificar els apartats 1 i 2 de l'article 12 de la Llei 6/83 va aprovar-se la Llei 15/1987 de 9 de juliol (DOGC nº 869, de 27 de juliol de 1987) que va veure's posteriorment complementada per una sèrie de disposicions, entre les quals es troben el Decret 142/1984 d'onze d'abril sobre **residus especials** (DOGC nº 440, de 6 de juny de 1984), l'Ordre de 17 d'octubre de 1984 sobre classificació de **residus industrials** (DOGC nº 495, de 19 de desembre de 1984), l'Annex III a l'Ordre de 17 d'octubre sobre classificació de residus industrials (DOGC nº 515, de 22 de febrer de 1985) que tracta de bioassajos homologats, i l'Ordre de 17 d'octubre de 1984 sobre **normes tècniques per als abocadors controlats de residus industrials** (DOGC nº 501, de 4 de gener de 1985), etc.

Complementant la Llei 6/83 es va aprovar la Llei 2/1991 de 18 de març, amb **mesures urgents per a la reducció i gestió de residus industrials** (DOGC nº 1424, de 27 de març de 1991), la qual va originar el Decret Legislatiu 2/1991 de 26 de setembre

pel que s'aprova la refosa dels textos legals vigents en matèria de residus industrials (DOGC nº1498, de 27 de setembre de 1991), que ha de ser considerat un desplegament parcial de la futura Llei 6/1993.

Les renovacions de les normatives comunitàries en matèria de residus va fer necessària l'aprovació d'una nova llei, amb la intenció d'establir una norma marc que incorporés tot allò que quedava establert per l'esmentada normativa CEE. Així va dictar-se la Llei 6/1993 de 15 de juliol **reguladora dels residus** (DOGC nº 1776, de 2 d'agost de 1993) que havia de complementar-se amb diferents disposicions, una de les quals pot considerar-se el Decret Legislatiu 2/1991 anteriorment esmentat, que inclou la normativa sobre **residus industrials**.

Posteriorment, al 1996 va ser dictat pel Govern de la Generalitat el Decret 34/1996 de 9 de Gener (DOGC nº 2166, de 9 de febrer de 1996), pel que s'aprova el Catàleg de residus de Catalunya. En ell es fa una classificació exhaustiva de residus amb l'adjudicació d'un Codi d'identificació. En aquest Decret s'engloben els residus en general, per a ser inclosos en tres grups en funció dels continguts en determinats contaminants presents en els residu i en un extracte DIN 38414-S4: residus inerts, no especials i especials. Deixen de ser vigents per tant els bioassajos presents en normatives precedents.

Finalment en el Decret 1/1997, de 7 de gener, sobre la **disposició del rebuig dels residus en dipòsits controlats** (DOGC nº 2307, de 13 de gener de 1997) es classifiquen els abocadors en tres classes (I, II, III), en funció dels residus que hagin de ser-hi dipositats, (inerts, no especials i especials respectivament).

## **1.4. CONSEQÜÈNCIES D'UNA GESTIÓ INADEQUADA: EFECTES SOBRE EL MEDI.**

La incidència sobre el medi que produeixen els residus depèn en general de dos grans blocs de factors:

- La naturalesa i comportament dels residus. Això significa la mobilitat i la facilitat de transferència entre matrius ambientals, que experimenten les substàncies presents en els residus, que són funció de les seves propietats físico-químiques, les condicions del medi (matriu ambiental, clima, etc.), que determinen el grau de fixació o transport, i del nivell de fixació a les matrius del residu.
- El sistema de gestió dels residus, això és, les accions a les quals aquests es sotmeten (recollida, transport, transformacions, eliminació i fonamentalment, la manera com entren en contacte amb els compartiments ambientals les fraccions resultants en totes les accions anteriors).

Els avanços en el coneixement dels ecosistemes i el desenvolupament actual de l'anàlisi instrumental han permès avançar en el coneixement de la intensa interrelació entre els compartiments ambientals: aire, aigua, sòl i sistemes vius.

Quan la gestió dels residus es realitza amb medis i sistemes tècnicament injustificables o insuficients, cal esperar òbviament unes conseqüències i uns efectes negatius sobre el medi. Així, pot parlar-se, segons els casos i segons la gravetat de l'afecció, de degradació paisatgística, de riscos sanitaris per a la població, d'hipoteca de recursos naturals bàsics com són els hídrics o els del sòl agrícola, d'alteració d'ecosistemes més o menys complexos, etc.

Cal dir, no obstant, que la complexitat de molts dels efectes provocats, amb interacció de diversitat de factors difícilment previsibles o avaluables sovint fa difícil establir relacions clares causa-efecte. De fet, la gestió inadequada dels residus, més que una amenaça immediata d'accidents per a la població, comporta una degradació lenta però progressiva de l'entorn natural, la reparació del qual és costosa i difícil. És aquesta progressivitat dels efectes la que fa que la disponibilitat de les instal·lacions adequades, capaces de donar una alternativa vàlida als mètodes preponderants actuals de disposició

del rebuig dels residus, sigui cada cop més peremptòria per tal d'evitar que la situació actual segueixi empitjorant. A continuació s'exposen algunes de les afeccions més comunes que s'observen sobre els sectors ambientals més importants com a conseqüència d'actuacions inadequades o simplement irresponsables, de disposició del rebuig.

#### **1.4.1. Efectes sobre el sòl.**

El sòl ha estat desde sempre utilitzat per a l'eliminació final de diversos tipus de residus, sòlids o líquids, ja sigui per dipòsit en superfície o enterrament. Igualment ho han estat l'atmosfera i les aigües continentals o marines per residus gasosos i líquids, respectivament. Per les seves característiques aquests dos compartiments ambientals tendeixen en principi a difondre, a diluir qualsevol constituent en la totalitat del seu volum. Aquesta propietat ha fet que resulti fàcil i immediata, fins i tot natural l'eliminació de diferents substàncies residuals per aquestes vies i així s'ha fet tradicionalment.

Per contra, la voluntat, quan s'ha utilitzat el sòl com a destí de residus, ha estat més aviat la de bloquejar-los, emmagatzemar-los en algun lloc on no fessin massa nosa. Per tant a concentrar-los en determinats punts.

Una altra característica que diferencia aquests medis (aire i aigües continentals) del medi sòl és que qualsevol sobrecàrrega de contaminants en ells s'evidencia d'una manera molt més aparent i es produeix l'alerta més ràpidament, donat que són dos medis vitals per als éssers vius d'una forma immediata, degut a la necessitat que tenen de respirar i d'abastar-se d'aigua per a sobreviure, perquè els dona entrada directa a l'organisme.

Per tant, qualsevol disminució en la qualitat ambiental, si es dona en l'aire o l'aigua, es detecta molt més ràpidament que si té lloc en el sòl, on en general les repercussions sobre l'home són menors o es donen a més llarg termini. Tot i això és aquest un medi vital per a la producció d'aliments la qual cosa el converteix en una font secundària de contaminants a través de la xarxa tròfica.

Quan la contaminació de les matrius aigua i aire va començar a afectar l'home es van iniciar els controls dels vessaments i de les emissions implicades. No va ser fins més tard que la matriu sòl no va ser començada a tenir en compte, perquè les repercussions de la contaminació d'aquest medi sobre l'home no solen ser tan evidents. El problema de la

contaminació del sòl va aparèixer en la majoria de països industrialitzats amb la detecció accidental de terrenys contaminats, normalment en operacions de canvi d'ús dels terrenys afectats. Noms com Love Chanel als USA, Lekkerkerk a Holanda, Gerorgswader-Hamburg a la RFA, FNCE al barri de Sant Andreu de Barcelona (ha estat un exemple que ha representat la descontaminació de 102 000 m<sup>3</sup> de sòls, i una inversió de 1 600 milions de pessetes), entre d'altres, van indissolublement lligats als efectes sobre les persones i propietats, produïts per composts químics presents en els terrenys sobre els quals s'efectuaren les operacions urbanístiques de reutilització dels terrenys. Segons dades procedents del Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados (BOE nº 114, de 13 de maig de 1995) es xifren en 4 532 els llocs inventariats com a potencialment contaminats al territori espanyol, dels qual 577 corresponen a Catalunya

La part més visible de contaminació del sòl procedeix en la major part de les mesures aplicades als anys 60 a 80 per protegir aigua i aire dels contaminants arrossegats per emissions gasoses i líquides. De no ser per això els contaminants es dispersarien més difusament pel medi, de manera que al sòl hi arribarien de forma gradual, evidenciant-se els efectes al arribar a l'home, massa tard i de manera irreversible. La contaminació s'evita controlant les emissions, però també les quantitats ingents de residus que els processos de descontaminació originen i que han estat abocant-se indiscriminadament sobre el sòl (IHOBE, 1994).

En el decurs dels darrers deu anys s'han tingut greus experiències sobre els efectes que la presència de compostos químics potencialment tòxics en el sòl ha produït sobre les operacions de reutilització d'espais per a nous usos.(Junta de Residus, 1994)

Els efectes sobre el sòl vénen produïts, per una banda, per les propietats de les substàncies presents, pel que fa a la susceptibilitat de mobilització en la matriu sòl, i per altra de les propietats geotècniques i edàfiques d'aquest sòl i climàtiques, així com per les modificacions induïdes per l'existència de residus barrejats en la matriu del mateix.

La casuística provocada pel procés de mobilització és complexa i depèn de cada cas, però com ja s'ha dit, hi ha en el moment present un elevadíssim nombre de casos amb efectes perniciosos en la major part de països industrialitzats (Junta de residus, 1994).

Durant molts temps el procediment de l'abocament de residus ha consistit en l'afegiment diari de residus sobre el terreny i cobriment amb sòl. La disposició era tal que la pluja podia accedir-hi i l'aigua podia travessar el gruix de residus fins arribar a una

capa d'argila absorbent on es retenien els contaminants que arrossegava. Era un procés de tipus humit, amb processos actius de descomposició, i es produïa metà que a vegades era recollit per a utilitzar com a combustible. Més recentment s'estan fent esforços per cobrir les àrees d'abocament prèviament amb un material sintètic, per mantenir aïllada la humitat pròpia del residu de les precipitacions i obviar el problema de les migracions de lixiviat.

A part dels abocaments sobre el sòl com a mètode d'eliminació de residus, s'ha practicat també l'aplicació de determinats residus sobre el sòl però amb la finalitat de que constituïssin una font de nutrients. Això s'ha fet tradicionalment amb determinats residus ramaders, o municipals. En teoria la detoxificació del residu en el sòl s'efectua gràcies a l'activitat microbiana i per diferents processos físics i fisicoquímics: filtració, evaporació, adsorció per intercanvi iònic i altres processos (Lisk, 1991).

Els efectes sobre el sòl que ocasiona l'aport de residus són funció tant del tipus i característiques de residu com del sòl receptor i les quantitats en què s'aboquen. Les alteracions poden produir-se tant en les propietats físiques com en les químiques i biològiques.

#### 1.4.1.1. Propietats físiques

Els residus poden afectar per exemple les propietats físiques, degut a les seves pròpies característiques com són textura, capacitat de retenció d'aigua, densitat aparent, permeabilitat, o be per aports de determinades espècies o substàncies químiques, com seria per exemple el cas del sodi o de la matèria orgànica, d'important repercussió en l'estructura del sòl. Així, s'ha pogut observar (Chang et al., 1977) que l'aplicació de cendres volants sobre el sòl augmenta la densitat aparent, i augmenta la humitat a capacitat de camp, encara que no millora la disponibilitat d'aigua per a la planta o l'energia a la que és retinguda (pF). En aplicacions massives i si existeix alt contingut en sodi es pot ocasionar la pèrdua d'estructura al sòl en desencadenar-se un procés de sodificació (Adriano et al., 1980). La majoria de residus de naturalesa orgànica ocasionarien per contra i a priori una millora en les condicions físiques, particularment



l'estructuració i l'estabilitat estructural a no ser que altres constituents desfavorables del residu ho impedissin.

#### 1.4.1.2. Propietats fisico-químiques

Les característiques fisicoquímiques (pH, conductivitat elèctrica, capacitat d'intercanvi) del sòl poden veure's afectades pel contacte amb un residu. En alguns casos aquests efectes poden ser desitjables com per exemple quan s'utilitzen cendres volants (solen ser materials altament bàsics) com a esmenes correctores de pH (Adriano et al., 1980). Els canvis dràstics de pH poden afectar de manera important la disponibilitat d'elements tant nutrients com tòxics al sòl.

L'afegiment de residus rics en sals solubles produeix necessàriament un augment de la conductivitat elèctrica del sòl afectat. Aquest augment pot implicar una nova situació en els balanços d'anions i cations, produint determinats excessos o carències, competències, etc., a més d'afectar de manera directa tota la flora-fauna del medi.

Determinats constituents dels residus, com la matèria orgànica, i determinats materials minerals, òxids de ferro, filossilicats, etc, poden incrementar la capacitat d'intercanvi catiònic del sòl.

#### 1.4.1.3. Propietats químiques

Entre els canvis químics que es poden descriure per aplicació de residus es pot trobar en primer lloc la modificació dels continguts en nutrients, com ara augments en N i C, en formes orgàniques o minerals, modificacions de la relació C/N (Seaker i Sopper, 1988 i Lisk, 1991), per aplicació de residus orgànics com ara llots de depuradora, compost de residus sòlids urbans, etc. La composició en elements minerals pot veure's afectada quantitativa i qualitativament. Per exemple s'ha pogut apreciar augments en la solubilitat del fòsfor (Giusquiani et al., 1988) en incubar sòls amb residus compostats. Els mateixos autors van observar també augments en la quantitat de potassi intercanviable i en les concentracions de zinc i magnesi disponibles. L'aplicació de cendres volants (Adriano et

al., 1980) produeix un enriquiment en calci, sofre, bor, molibdè i seleni disponibles. Aquest enriquiment pot ser beneficiós o perjudicial en funció de la magnitud que adquireixi.

S'ha de destacar la possibilitat d'enriquiment en metalls pesats fins nivells tòxics degut a l'aplicació de residus que els continguin, un exemple dels quals són els residus sòlids urbans i llots de depuradores urbanes i industrials, en els quals aquests constitueixen la contrapartida de l'efecte beneficiós que suposa l'enriquiment en matèria orgànica. Per a les cendres volants, que han anat utilitzant-se com agents neutralitzadors (modificadores del pH) i fonts de micronutrients, els perills en aquest sentit són la modificació de la quantitat de sals solubles, l'excés de metalls i l'augment del pH que afecta les formes nitrogenades i l'assimilabilitat de micronutrients. Aquest descens en l'assimilabilitat s'ha pogut associar també per al cas de fòsfor i zinc a processos d'adsorció a la matriu amorfa de les cendres (Adriano et al., 1980).

#### 1.4.1.4. Propietats biològiques

Els efectes sobre l'activitat biològica d'un sòl originats per l'aplicació de residus poden ser de diferents tipus. L'afegiment d'alguns productes pot suposar per a la microflora del sòl una via de subministrament d'alguns nutrients, ja sigui per l'enriquiment en matèria orgànica o per l'aport de determinats elements limitants o deficitaris. En aquest cas i sempre en funció de la composició qualitativa i quantitativa del residu els efectes esperables serien d'afavoriment de l'activitat microbiana en general.

En altres casos el contingut en determinats components, tòxics o no, el que pot fer és provocar modificacions en sentit negatiu, que poden ser reversibles o bé irreversibles. La microflora pròpia d'un sòl en un estat concret d'equilibri es modifica (qualitativa-quantitativament) en variar les condicions del medi en què es troba, per a recuperar després d'un període d'adaptació variable una nova situació d'equilibri. Si els danys provocats sobrepassen la capacitat d'adaptació les conseqüències poden ser irreversibles i la recuperació en aquest cas no té lloc.

L'activitat de la microflora del sòl condiona la maduració de la matèria orgànica i també la capacitat detoxificant, per la possibilitat de degradació de determinats composts orgànics nocius (Doelman, 1995).

La modificació de les característiques del sòl pot repercutir en l'activitat microbiana. Entre els factors que poden tenir conseqüències es consideren per exemple:

- Residus que aporten matèria orgànica. Si aquesta matèria orgànica és fàcilment oxidable tindrà efectes positius immediats sobre l'activitat biològica; si és difícilment oxidable els efectes seran a més llarg termini.

És important la qualitat de la matèria orgànica, un dels paràmetres que ho indiquen és la seva relació C/N. Si aquesta relació és excessivament alta la degradabilitat del material serà baixa. També és important assenyalar que un excés de matèria orgànica pot provocar condicions d'anòxia, donat l'increment d'activitat metabòlica originada al sòl, i repercutir així negativament.

- Hi ha residus que poden aportar determinats macronutrients: calci, magnesi, potasi, fòsfor, o micronutrients: bor, molibdè, zinc, manganès, a més de determinats metalls pesats. L'efecte d'aquests tipus d'aport sol ser de millora de l'activitat, sobretot si són abocats a baixes dosis, perquè solen ser elements limitants, particularment si els sòls tenen determinades carències. Si les dosis són altes pot existir efecte de toxicitat per alguns dels microelements com bor, molibdè, zinc, i també per excés de salinitat al medi. Aquest fenomen de comportament diferent en funció de la dosi aplicada, o sia, millora de l'activitat a baixes dosis però empitjorament progressiu a partir d'una dosi en amunt és l'anomenat fenomen d'hormesi i ha estat descrit en diferents ocasions de l'estudi de l'efecte d'alguns residus sobre el sòl. Quan es parla en particular de cadascun dels elements per separat s'ha de tenir en compte l'estat en què es troba el sòl per saber si l'aport d'un element en concret pot donar lloc a efectes positius o negatius. Això serà funció, per a cada element, de la situació del sòl, per raó de carències, interferències, competències etc.

Hi ha mecanismes de defensa per part de la microflora del sòl mitjançant els quals es modifica la disponibilitat dels metalls. Entre ells trobem la producció d'àcidesa, de productes quelants, polímers col·loïdals, agents reductors, el consum d'oxigen, la degradació de complexos organometàl·lics, etc. (Tate, 1987). Els efectes que tenen lloc són:

- \* La modificació de pH i Eh que fan augmentar o disminuir la disponibilitat.
- \* Els àcids orgànics sintetitzats poden incrementar la mineralització per protonació-desprotonació, quelació.
- \* Determinades substàncies formadores de complexos sintetitzades per microorganismes poden ajudar a transportar el contaminant a nivells inferiors del perfil
- \* La bioacumulació per part de les cèl·lules en les parets intracapsulars per exemple pot desplaçar metalls pesats de la solució des sòl.
- \* Moltes de les reaccions de transformació de metalls són mediades per enzims de manera més important que les reaccions catalitzades químicament.
- \* Hi ha mecanismes de feed back, entre els quals els metalls alliberats en la descomposició de matèria orgànica actuen inhibint la mateixa mineralització del carboni, i el grau d'humificació fa augmentar la capacitat de emmagatzematge de metalls en la matèria orgànica, amb la qual cosa el feedback és més fort per la descomposició de la matèria orgànica estabilitzada que pels composts làbils.

- En general els residus que aporten gran quantitat de sals solubles produeixen un efecte indesitjable d'augment de la conductivitat elèctrica que no és ben tolerat per la microflora del sòl.

- Els residus amb pH extrem poden ajudar a modificar el pH del sòl dins d'uns límits, sense efectes nocius, i amb la possibilitat de que puguin immobilitzar-se alguns metalls o components tòxics. En aquest sentit afavoreixen l'activitat biològica. En tot cas si les modificacions del pH són dràstiques en un sentit o altre el medi deixarà de ser adequat i la microflora se'n ressentirà.

- Els residus de característiques texturals especials com per exemple alguns de molt pulverulents poden modificar texturalment el sòl, per exemple omplenant els porus o disminuint la porositat i fent pujar així la densitat aparent, minvant la capacitat d'airejament, modificant la retenció d'aigua, la disponibilitat d'oxigen, etc. Per altra banda en aquestes condicions hi ha la possibilitat de retenir contaminants però també nutrients, i de bloquejar aigua a elevades tensions (Adriano et al., 1980).

- Els contaminants orgànics presents en el residu poden tenir diferents característiques. Aquests orgànics poden ser degradables per part de la microflora, és

a dir, una font indirecta de nutrients, o bé poden resultar tòxics per a ella com seria el cas de determinats antibiòtics, pesticides, etc. La capacitat d'utilitzar determinats composts orgànics contaminants s'aconsegueix normalment mitjançant un període d'adaptació en el qual se seleccionen les espècies més adequades. Un cop aconseguit això la nova població adaptada té capacitat de sobreviure en aquest medi. És perillós en aquesta situació incorporar contaminants de diferents tipus, (per exemple metalls pesats) perquè les conseqüències solen ser nefastes. El fet de l'adaptació ha anat en detriment de la diversitat, només unes quantes espècies han aconseguit aquesta adaptació. En aquesta situació és notablement difícil que les poques espècies que resten actives puguin aconseguir un nou procés d'adaptació diferent (Doelman, 1995).

#### **1.4.2. Efecte sobre les aigües.**

Els efectes de les emissions de residus a les aigües són deguts al contacte d'aquests amb alguna fase del cicle hidrològic. La pròpia evolució del cicle suposa que la major part dels efectes s'evidencien, al marge de consideracions paisatgístiques, sota la forma de pol·lució o contaminació tant a les aigües superficials continentals com a les subterrànies o marines.

Les conseqüències sanitàries i econòmiques de la contaminació de les aigües, sempre importants, són més o menys variables segons el tipus d'aigua afectada. Així, el cas de les aigües subterrànies és especialment greu: un cop la pol·lució ateny la zona saturada de l'aqüífer els processos naturals atenuants de la contaminació poc solen aconseguir i, a la vegada, la lenta dinàmica de l'aigua subterrània fa que s'originin grans desfases entre l'inici de la pol·lució i la detecció de l'acció contaminant, la qual cosa pot fer difícil l'establiment d'una relació causa-efecte.

Les formes de contaminació d'aigües subterrànies poden agrupar-se en:

- Infiltració d'aigua de pluja contaminada provinent d'abocadors incontrolats de residus sòlids urbans i residus especials.
- Infiltració per abocaments incontrolats de líquids a lleres de rius o terrenys al·luvials.

- Fuites en dipòsits i conduccions.
- Inundació d'abocaments enterrats per elevació del nivell piezomètric.
- Infiltració de líquids provinents de pous utilitzats com a medi de disposició del rebuig.
- Clavegueram en estat deficient i poc controlat municipalment.

Es fa palesa la importància dels abocaments de residus en l'origen de la contaminació industrial d'aquestes aigües tot i que la infiltració d'aigües residuals industrials o aigua superficial contaminada és també de prou significació.

La contaminació de les aigües per lixiviats ha estat molt més estudiada que altres possibles efectes mediambientals adversos dels abocadors. Ja l'any 1932 va ser reconeguda la contaminació per deposició de residus sobre el sòl (Garland i Mosher, 1975), i han estat publicats nombrosos estudis basats en aquests tipus d'episodis.

Aquestes aigües contaminades contenen típicament ions inorgànics o constituents orgànics provinents del refús original, a més de substàncies orgàniques produïdes per la descomposició microbiana.

El contingut en sòlids disolts totals, clorurs, sulfats i la duresa són habitualment significativament elevats en relació a les concentracions en l'aigua no contaminada (Coe, 1970). Els metalls ferro i manganès, que poden estar en elevada concentració poden aportar una coloració marronosa i mal gust (Garland i Mosher, 1975). La presència d'aquests dos metalls pot ser resultat de les condicions de reducció, que solubilitzen el ferro i el manganès procedents de compostos fèrrics i mangànics al residu i més tard la reducció dels òxids corresponents que tapissen partícules de sorra a l'aquífer (Nicholson et al., 1983). Les aigües contaminades poden resultar inútils fins i tot per a ús industrial, per exemple perquè poden produir corrosió.

El moviment de contaminants a l'aquífer és complex, i pot estendre's a distàncies de kilòmetres. El moviment del plomall de contaminació pot veure's accelerat per l'increment de la velocitat del flux d'aigua, degut a operacions intensives de bombeig aigües avall (Garland i Mosher, 1975). Aquest problema pot ser reduït mitjançant la instal·lació de punts de bombeig establerts de manera que el front del plomall sigui allunyat de l'àrea afectada (De Walle i Chien, 1981). La predicció del moviment dels fronts requereix estudi, no solament de la regió en general sino també estudis hidrogeològics de l'àrea que envolta l'abocador. Aquests últims poden en alguns casos

controlar la geometria del front i el moviment de contaminants. Alguns factors locals, tals com la diferència en permeabilitat de l'aquífer, interferència per impediment del estrats, etc, poden ser determinants (Sawhney i Raabe, 1986).

S'han utilitzat diferents mètodes físics i químics per determinar la presència, magnitud, edat, característiques i moviment de fronts de lixiviat. La perforació i mostreig a profunditats diferents per a l'anàlisi aporta informació sobre aquests paràmetres. També són útils les mesures de conductància com indicador del nivell d'electròlits en aigua, així com l'anàlisi de constituents específics. Normalment es determinen clorurs perquè és considerat ió indicador per a traçar el moviment del lixiviat, ja que es veu poc afectat per reaccions de fixació subterrànies (Sudicky et al., 1983). No obstant el clorur no és un paràmetre adequat per monitoritzar moviments de lixiviat que tinguin lloc prop d'aigües salines superficials (Rule, 1979). De la mateixa manera alguns autors (Murray et al., 1981) han utilitzat claus de bromur de liti per seguir un front perquè aquests ions són relativament insensibles a la degradació subsuperficial i el seu baix nivell en aigües permet la detecció sota aquestes condicions d'alta dilució. També han determinat la relació de nitrogen inorgànic/fósfor total dissolt com a indicador de l'abast de la contaminació de lixiviat. Aquesta ratio s'aproxima a 20 per lixiviat, i a 6 o poc més per aigües residuals domèstiques. S'ha de tenir precaució perquè pot ser alterada la relació en algunes ocasions per possibles pèrdues de fósfor o amoni per adsorció o intercanvi iònic amb argiles (Murray et al., 1981).

També s'ha utilitzat la temperatura per localitzar lixiviat, perquè pot estar fins a cinc graus per sobre de la normal (Mc Farlane et al., 1983).

Es crucial prevenir la contaminació d'aigües subterrànies. El temps necessari per a que un aquífer es netegi tot sòl pot ser de dècades, i la neteja de manera artificial és molt cara, per no dir impossible (Garland i Mosher, 1988).

### **1.4.3. Efectes sobre l'atmosfera.**

La presència de determinats compostos químics en un punt de descàrrega pot comportar efectes complementaris dels ja exposats en els apartats anteriors. El transport

de contaminants a través de l'aire és, d'entre els possibles efectes no citats, el més rellevant.

Hi ha diversos mecanismes que afavoreixen la contaminació atmosfèrica per causa d'abocaments incontrolats o de terrenys contaminats. De manera molt esquemàtica són remarcables:

- Generació de gasos per fermentació anaeròbica directa de residus:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,...
- Vaporització de substàncies orgàniques amb potencial tòxic: hidrocarburs clorats, poliaromàtics,...
- Risc d'incendi en zones de deposició incontrolada, amb la conseqüent mobilització d'espècies poc volàtils per arrossegament de vapor o d'altres mecanismes.

Tots aquests efectes es produeixen, com ja s'ha dit, per la gestió insuficient aplicada en la disposició dels residus, la qual s'haurà d'esmenar amb el lliurament obligatori, recollida i utilització de les instal·lacions adequades.

#### **1.4.4. Efectes sobre els éssers vius.**

##### 1.4.4.1 Efectes sobre l'home.

Els humans poden veure's afectats per l'abocament de residus. Hi ha diferents possibilitats d'exposició a patògens, tòxics i gasos durant la recollida i disposició de residus, i també després. S'han fet diversos estudis per identificar patògens en residus als quals poden veure's exposats els recollidors d'escombraries i els qui les manipulen. Alguns autors (Peterson, 1974) han pogut aïllar poliovirus de bolquers bruts i es poden considerar un risc potencial per a la salut si es disposen juntament amb residus sòlids urbans sense prèvia desinfecció. Els patògens poden provenir també de residus mèdics i veterinaris, així com de llots residuals. En un estudi complet fet amb residus domèstics i d'hospitals per a quantificar i identificar bacteris patògens no es podien observar diferències entre les dues procedències (Jager et al, 1989).



En deixalles fresques s'ha detectat també presència de substàncies antimicrobianes (Küster i Schmitter, 1981), però l'efecte biocida disminueix durant els processos de descomposició. Les condicions necessàries per transmetre malalties infeccioses inclou la presència de patògens suficientment virulents, nombre suficient de patògens, via d'entrada al cos i un hoste susceptible. És interessant, també, la possibilitat de provocació de ferides a la pell de forma inadvertida, per xeringues en desús i mal esterilitzades.

En estudis per veure la supervivència de patògens en el residu compostat s'ha trobat que la majoria d'organismes moren si estan a una temperatura entre 55 i 60 °C durant una hora. Aquest rang es pot aconseguir en el procés de compostatge, però el material ha de ser barrejat regularment. El nombre de patògens pot ser també reduït per antibiòtics produïts per actinomicets i fongs presents, així com per la competició pels nutrients.

S'ha trobat, en instal·lacions de compostatge on es realitzen operacions de molturació i cribatge, nivells elevats de patògens en l'aire (Pahren, 1987). En un estudi suec uns treballadors exposats al compost tenien nivells alts d'anticossos per a endotoxines, i es va pensar que els símptomes entre els treballadors podien estar relacionats a l'exposició a endotoxines (Lisk, 1991).

Altres autors (Donnelly et al., 1982) van trobar altes taxes de supervivència de coliformes fecals i estreptococs en residus domèstics i hospitalaris en un estudi lisimètric de 9 anys de durada. També van observar supervivència d'indicadors patogènics en residus en un abocador després del mateix període de temps.

Pel que fa a exposició de patògens presents en l'aire s'ha observat que la incidència és més alta en abocadors grans i en clima càlid i ventós (Rahkonen et al., 1987). En un altre estudi epidemiològic fet entre treballadors d'una instal·lació i residents en les rodalies a Ontario per identificar problemes de salut relacionats amb aquella, donava com a resultat que els efectes més importants eren els respiratoris, dèrmics, narcòtics i alguns trastorns de l'humor, i que aquestes conseqüències eren degudes més a l'exposició química que no pas a la percepció del risc per part dels afectats (Hertzman et al, 1987).

Una altra conseqüència indesitjable de l'abocament és el desprendiment de gasos i olors. La producció de metà i gasos tòxics i males olors, i el seu moviment horitzontal i vertical són seriosos problemes potencials per als que resideixen en zones adjacents a una instal·lació, i és encara pitjor per als treballadors o ocupants d'edificis construïts directament sobre antics abocadors. El problema es complica amb la grandària de

l'abocador o el cobriment més eficient, que potencia la difusió lateral de gasos, i la demanda creixent de llocs per edificar. La migració horitzontal de gasos pot arribar en alguns casos a més de 400 m més enllà de l'abocador (Emberton i Parker, 1987).

Petites quantitats de metà en l'aire poden resultar explosives (5-15%) i se sap que poden penetrar en edificis per esquerdes, conductes de serveis, etc., podent així ser causa d'explosions, focs i danys diversos; per tant és important minimitzar els riscos esmentats. Això pot dur-se a terme mitjançant la instal·lació de tubs verticals fins a la superfície, equipats amb bombes per foragitar els gasos, que poden cremar-se en superfície. Pot haver també sistemes d'alarmes. Tots aquests condicionaments han estat utilitzats amb èxit per controlar emissions d'abocadors (Walsh et al., 1988). També poden instal·lar-se tubs a la perifèria de la zona per controlar possibles migracions horitzontals de gasos, o un solc de ventilació ple de graves envoltant el residu disposat (Emberton i Parker, 1987).

S'han identificat diversos compostos tòxics, pudents i corrosius en gasos que emanaven d'abocadors. Entre els orgànics s'inclouen clorur de vinil, policlorobifenils i altres orgànics aromàtics i alifàtics i els derivats halogenats, a més d'esters, èters, etc. (Emberton i Parker, 1987; Walsh et al., 1988; Murphy et al., 1985; Young i Parker, 1984; Morris et al., 1988). També s'han pogut trobar gasos com  $\text{SH}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ . (Al-Omar et al., 1987). Tot i que alguns d'aquests compostos no seria a priori esperable que derivessin de residus domèstics s'assumeix que molts residus perillosos són inadvertidament dipositats en abocadors de residus, i cal considerar que part dels residus domèstics són també perillosos (Bass et al., 1990).

Els compostos organosulfurats,  $\text{SH}_2$  i àcids orgànics són considerats els principals contribuents a les males olors (Emberton i Parker, 1987; Colenutt, 1979). La producció d'àcid sulfhídric s'incrementa quan s'aboquen runes de construcció amb guix (Young i Parker, 1984). Quan s'incineren gasos per a obtenir-ne energia, si aquells contenen composts organoclorats, es pot originar ClH per combustió, que pot produir corrosió de la maquinària emprada en el procés (Dernbach, 1985).

#### 1.4.4.2. Efecte sobre peixos i d'altres organismes aquàtics

Els lixiviats produïts en l'abocament de residus són particularment tòxics per a peixos i d'altres organismes aquàtics. Els estudis realitzats comparen la toxicitat per a diferents organismes, intenten identificar els tòxics més perillosos i l'efectivitat dels tractaments dels lixiviats per a reduir-ne la toxicitat. Estudis sobre *Daphnia pulex* donen resultats comparables als fets amb truites (*Salmo gairdneri*) i amb salmons (*Oncorhynchus nerka*) al utilitzar valors de CL<sub>50</sub> per a mesurar toxicitat de lixiviats (Lisk, 1991).

Mitjançant anàlisi de regressió es pot comprovar com el zinc i els tanins són importants determinadors de toxicitat en lixiviats (Atwater et al., 1983). L'exposició de truites a un lixiviati diluït dues-centes vegades en aigua mostra adaptació a l'estrès, tal com indica el retorn a la normalitat dels nivells de cortisol. No obstant si la dilució és de vint cops el cortisol roman elevat fins el final de l'estudi, indicant la incapacitat de les truites per a superar aquest estrès. Els estudis histològics tendeixen a corroborar aquests resultats. En individus sotmesos a la dilució 1:20 apareixen canvis en l'estructura interrenal als dos dies, mentre que en la dilució 1:200 apareixen als set dies d'exposició (Mc Bride et al., 1979).

Els lixiviats han resultat ser altament tòxics per a bacteris luminescents (*Photobacterium phosphoreum*), moderadament tòxics per a components del zooplàncton (*Daphnia magna*) i lleugerament tòxics per a alguna espècie de peixets d'aigua dolça (*Pimephales promelas*). Els autors de l'estudi (Plotkin i Ram, 1984) assenyalen la considerable variació entre espècies, que corrobora la importància de fer tests de toxicitat utilitzant diferents organismes de diferents nivells tròfics per assegurar l'impacte potencial d'una descàrrega de contaminants en un ecosistema aquàtic.

La utilització de sulfat d'alumini per reduir la concentració de sòlids totals en un lixiviati redueix significativament la toxicitat per una determinada espècie de peix (*Sarotherodon mossambicus*), (Wong, 1989). En experiments amb truites Cameron i Koch (1980) han trobat que el 94% de la toxicitat observada en un lixiviati es podria explicar per variacions en els continguts d'amoníac no ionitzat, tanins, coure, i ions hidroni. En lixiviats vells o produïts en períodes de molta precipitació la toxicitat és menor. El lixiviati reciclat a través de l'abocador o tractat amb torba i tractament físico-químic combinat també rebaixen la toxicitat per a la truita.

#### 1.4.4.3. Efectes sobre les plantes

En aquest cas es tracta de veure els efectes sobre plantes resultat de l'aplicació de residus o lixiviats al sòl.

L'aplicació de residus compostats o només triturats pot modificar el creixement i/o l'assimilació de nutrients i tòxics per part de la planta, i també el rentat dels mateixos.

El nitrogen i el fòsfor disponibles en llots residuals poden corregir la típicament baixa relació C/N dels residus, per la qual cosa residus i llots solen ser barrejats abans de compostar. La molturació fina dels residus dona millors resultats, però resulta cara (Phung et al., 1977).

S'han observat augments de fins un 70% en el creixement d'arbres (pins) tractats durant 16 anys amb escombraries domèstiques compostades amb llots residuals. Les concentracions de N, P, K, Ca, Mg, Cu, Al, Fe i B als teixits s'havien incrementat (Jokela et al., 1990).

El raigras pot assimilar bor procedent del compost (Nogales et al, 1987) i altres conreus poden assimilar metalls com Cd, Cu i Zn en funció de la dosi d'aplicació, del pH del sòl resultant i de la naturalesa dels conreus (King et al., 1977). Els pH baixos fan augmentar l'assimilació dels metalls, i els vegetals de fulla solen absorbir més quantitats de metalls que els altres (Chu i Wong, 1987).

Quant a la aplicació de lixiviats sobre el sòl, en els seus efectes sobre les plantes, s'ha estudiat per exemple pel cas de plançons de dos tipus d'arç en hivernacle (Gordon et al., 1989b). No es van observar canvis en l'alçada, però el diàmetre de la tija va augmentar amb la irrigació amb lixiviat no tractat, (diluit amb aigua fins un 75%) i pretractat (òxid càlcic, carbó actiu,). Les concentracions de ferro foliar van augmentar en una de les varietats, que va rebre lixiviat no tractat, aplicat tant al sòl com sobre les fulles. Segons el tractament els nivells foliars de coure i calci van descendir, mentre que les concentracions de manganès restaren altes. L'aplicació de lixiviat no va afectar els nivells foliars de P, K, B o Zn. Alguns dels individus estudiats van ser sotmesos a cicles de drenatge-saturació amb lixiviat no diluit o no tractat, aquests individus mostraven símptomes d'estrès vegetatiu a les 24 hores i el 100% de mortalitat després de cinc dels cicles descrits. Els

autors assenyalen la importància d'un control apropiat de la irrigació amb lixiviat, per la ràpida resposta de la vegetació forestal a l'alteració del medi.

En l'estudi de la resposta espectral i fisiològica de l'arç (fulles joves) a la irrigació d'un bosc amb lixiviats es van trobar els següents efectes: les taxes fotosintètiques es van reduir un 34-53% i l'eficiència de l'ús de l'aigua va descendir una mitjana del 70% com a resultat del tractament. Les fulles més baixes mostraven patrons espectrals distorsionats deguts a l'acumulació de precipitats de lixiviat en la superfície de la fulla (Shrive et al., 1990).

Un altre treball realitzat (Gordon et al., 1989 a) amb arç i bedoll, sobre una plantació dels quals es va ruixar lixiviat es van observar augments en fulles de N, P, Mg, K, Fe i B com a resultat. La resistència a la difusió va augmentar i va baixar la taxa de transpiració al fullam dels arbres tractats.

En estudis fets sobre plantes de ferratge (Nordsted et al., 1975) no es poden observar efectes adversos en herbes de pastura al aplicar lixiviat. En la majoria de casos es produeix augment en el contingut en Ca, Mg, i P del sòl. Al irrigar herba de ferratge de diferents espècies amb lixiviat es va veure un increment en la concentració de Na, Fe, Mn, Cl i S excepte en un cas. Al afegir calç es va limitar la concentració de Mn de les plantes. Com el lixiviat no contenia gaires metalls tipus Cd, Ni, Cr, Pb o Co l'acumulació per les plantes va restar per sota els límits considerats tòxics per plantes o animals consumidors de ferratge. En algun cas sí que hi va haver assimilació de metalls però no fins a nivell tòxic (Menser et al., 1979).

En un estudi en hivernacle Wong i Leung (1989) han observat un augment en el rendiment d'una collita de col i coliflor al ser irrigades amb lixiviat diluït al 5, 10, 20 i 40% en aigua, però no en el cas de acàcies, en les quals hi va haver una minva. En tots els casos es va donar una inhibició del desenvolupament radicular. Les plantes assimilaven més N, Na, Fe i Mn i al sòl s'hi podia trobar nivells alts de nitrogen amònic, nitrogen total i nitrats, sodi intercanviable, fòsfor, i conductivitat elèctrica com a resultat del tractament. En treballs amb soia en testos, irrigats amb una dilució 1:20 de lixiviat en aigua es va observar inhibició del creixement, concentracions minvades de N, P, K en planta i augment en Mn comparat amb plantes control que rebien solució nutritiva (Menser, 1981). El mateix autor conclouia que l'ús dels lixiviats en cultiu hidropònic de

plantes requeria regulacions apropiades per evitar descompensacions/desequilibris en micronutrients (Mn, Fe, Zn).

En treballs amb cultius en hivernacle i al camp d'enciams, raves i mongetes, en sòl sorrenc amb tractament que incloïa irrigació amb dilucions creixents de lixiviats i controls (sense irrigar), es van trobar nivells normals d'elements essencials i concentracions no tòxiques de metalls en les plantes. L'únic signe de fitotoxicitat observat va ser la clorosi i raquitisme de les fulles primeres de mongetera, causada per excés de manganès (Menser i Winant, 1980).

Encara que ha pogut comprovar-se alguns èxits en la utilització dels lixiviats és difícil recomanar-ho per a ús en sòls agrícoles com a mètode de deposició i purificació. La composició dels lixiviats és molt variable segons el temps i lloc; això, associat amb les diferents possibilitats en tipus de sòls i plantes, de diversa sensibilitat als fitotòxics, fa que el maneig adequat d'aquesta pràctica sigui extremadament car i complicat. A més molts dels estudis han estat fets a curt termini i els efectes a la llarga de l'aplicació de lixiviats que han de ser continuament dipositats es desconeixen.

En un estudi de revegetació amb salzes per recuperació d'abocadors industrials es van obtenir els següents resultats (Ettala, 1991). L'òxid de titani, constituent principal dels residus dipositats en un dels abocadors, afectava desfavorablement el creixement i supervivència dels arbres. Els residus i llots de depuradora d'una paperera es comportaven com a bona font de nutrients però es produïen problemes d'excés de compactació si eren utilitzats únicament en el substracte. Altres materials tenien l'efecte contrari, dèficit de nutrients amb porositat adequada, eren unes sorres i residus industrials derivats de tintes. S'ha de tenir en compte que els abocadors assajats rebien materials no barrejats, per exemple un abocador corresponia a la indústria que manipulava òxid de titani, l'altra era d'una indústria paperera, un abocador era per a derivats del carbó, cendres, etc. A més es procurava utilitzar els propis materials de l'abocador, amb alguns coadjuvants (residus o no) per aconseguir el substracte de revegetació.

Tolle et al (1982) comprovaren com la presència de cendres volants en proporcions de 400-700 Mg ha<sup>-1</sup> originaven una reducció de les collites en camps de civada i alfals.

## 1.5. CAPACITAT DE RESPOSTA DEL SÒL

Existeix un procés d'atenuació natural de les característiques negatives dels residus per part del sòl. Aquest procés depèn del tipus de sòl i de la càrrega de contaminants que posseeixi, i ha estat utilitzat com a mètode per a la millora de lixiviats originats en l'abocament. El pas de lixiviats a través de la zona de sòl insaturada que hi ha per sota del dipòsit extraurà els constituents indesitjables d'ell, i el que no aconsegueixi extraure quedarà prou diluït per les aigües probablement fins a un nivell acceptable.

Hi ha diferents tipus de mecanismes d'atenuació que els constituents del sòl poden realitzar. Aquests inclouen filtració, adsorció i canvi iònic, acció microbiana, precipitació i dilució.

### Filtració

Filtració és el bloqueig físic de partícules sòlides en suspensió separables dels lixiviats per l'estructura porosa del sòl. Aquests sòlids poden provenir de processos com precipitació química o creixement microbià. La filtració es veu afavorida per les fraccions més fines del sòl i per gradients hidràulics baixos de la fase líquida.

### Adsorció i canvi iònic

L'adsorció de molècules sobre la superfície de les partícules d'argila pot efectuar una considerable minva de contaminants en els lixiviats. Aquest procés de naturalesa fisicoquímica és pH dependent. La capacitat d'adsorció d'una argila concreta de determinats components en un lixiviats específic, només pot determinar-se experimentalment establint les isoterms d'adsorció per a aquests sistemes concrets.

Alguns components orgànics poden ser també atrapats per difusió molecular dins dels estrats d'argila en expandir-se amb la humitat (Barshad, 1952).

L'intercanvi iònic té lloc majoritàriament en argiles i també en els components orgànics del sòl. En elles la càrrega que propicia l'intercanvi es deu a la substitució isomòrfica, i als enllaços no compensats existents als límits estructurals, mentre que en la matèria orgànica és per la substitució d'hidrogenions de diversos grups funcionals orgànics per altres ions intercanviables com calci o sodi.

En els tipus bàsics d'argiles mineralògiques la seva capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) decreix segons l'ordre: vermiculita > esmectita > clorita > il.lita > caolinita. La facilitat d'intercanvi d'un ió per un altre depèn a més de la mida de l'ió, de la càrrega i la concentració, però en els lixiviats aquesta última és el factor predominant en el procés.

La CIC de les argiles depèn del pH especialment per sobre de pH=6, en què té lloc la ionització de l'hidrogeni dels grups hidroxils estructurals existents als límits de les xarxes cristal·lines. En estudis en què es feia passar lixiviats a través d'argiles els ions  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Fe^{3+}$  i  $Mg^{2+}$  eren moderadament atenuats, mentre que  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  disminuïen d'una manera important. Aquest efecte de bloqueig disminuïa segon l'ordre: montmorillonita > il.lita > caolinita (Lisk, 1991).

Encara que menys intensament pot donar-se l'intercanvi aniònic en argiles i òxids de ferro col·loïdals, efecte que augmenta a mida que descendeix el pH.

#### Acció microbiana.

L'activitat microbiana té lloc tant en la zona saturada com en la insaturada per sota dels abocaments. Els tipus de reacció que es poden donar inclouen la descomposició de matèria orgànica per produir diòxid de carboni i àcids orgànics, esgotament de l'oxigen disponible fins aconseguir un medi anaeròbic i l'oxidació o reducció de compostos inorgànics i orgànics.

També pot tenir lloc la complexació d'ions metàl·lics, metilació de metalls i metal·loïdes i transformació de cianurs a composts nitrogenats minerals i finalment a nitrogen gas per denitrificació.

Altres accions mediatees per microorganismes són la producció d'espècies orgàniques d'alt o baix pes molecular que poden adsorbir constituents del lixiviat i la producció de restes orgàniques col·loïdals que poden infiltrar-se a l'espai de la porós i reduir la permeabilitat del sòl (Bagchi, 1987). Si la capacitat amortidora d'aquestes zones és suficient per neutralitzar àcids orgànics dels lixiviats, el creixement de la població i l'activitat microbianes es veuran incrementats (Blackey i Towler, 1988).

#### Precipitació.

A mesura que les concentracions d'espècies químiques s'apropen al límit de llur solubilitat la precipitació es converteix en un factor atenuant important.



El pH del sòl determina reaccions àcid-base i també influeix en equilibris d'altres reaccions. Com a conseqüència les concentracions relatives de  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{S}^{2-}$  i altres ions en tals sistemes produirà la precipitació de metalls pesats. Aquests tipus de situacions solen presentar un medi típicament anaeròbic, les reaccions de reducció, doncs, utilitzen  $\text{H}^+$  en sòls àcids i augmenten la pressió de  $\text{CO}_2$  en els calcaris (Bagchi, 1987). Per tant el pH d'un sòl saturat per lixiviats en un abocament convergeix a un valor pràcticament de neutralitat independentment del valor inicial. Així el canvi del pH del lixiviat, allunyant-se de la neutralitat a mesura que es distancia del lloc d'origen pot servir com a marcador del seu moviment (La Bauve et al., 1988). Alguns autors van trobar que el pH és el factor que més influeix en la retenció de Cd, Ni, Pb i Zn en estudis d'equilibri, encara que la CIC, deguda a òxids de ferro, argila i matèria orgànica també era important. La presència en un abocador de lixiviats que formen complexos aniònics estables amb els metalls millora la mobilitat i inhibeix la precipitació (La Bauve et al, 1988).

#### Dilució.

Difusió i dispersió són els mecanismes de dilució del lixiviat. La difusió vé determinada per la diferència de composició i concentració química entre el lixiviat i les aigües i fa que aquest s'equilibri amb l'anterior. En aquest sentit ha de recordar-se que les concentracions basals d'elements específics en les aigües pot ser alt en determinades ocasions perquè els minerals en aquestes àrees contenen proporcions altes dels elements.

La dispersió pot ser en direcció longitudinal o transversal. La primera és resultat de diferents velocitats macroscòpiques com porcions del moviment del lixiviat a través de vies més o meys tortuoses. La transversal és causada per trencaments i desviacions del fluxe repetits, per existència de partícules sòlides en l'aqüífer. Les teories de la dispersió poden ser millor aplicables a dipòsits de sorres i graves que a materials argilosos.

Bagchi (1987) senyala que l'estratigrafia dels materials ideals per sota un abocament, en vistes a una atenuació natural efectiva, consistiria en:

- Una zona insaturada, principalment argilo-llimosa amb relativament alta CIC i permeabilitat de  $1 \cdot 10^{-4}$  fins  $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ .
- Estrat sorrenc immediatament per sota, amb una alta permeabilitat ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ).

- Un aquífer de suficient gruix com per que el desenvolupament del plomall no es vegi influenciat per la roca subjacent.

La velocitat de moviment del lixiviat ha de ser raonablement lenta, per permetre que les reaccions d'atenuació siguin el més completes possible.

Queda molt per conèixer dels processos d'atenuació naturals, la distribució d'orgànics, per exemple, és molt complexa. Ha de quedar clar que les reaccions que serveixen per millorar lixiviats poden ser reversibles, per exemple determinats contaminants adsorbits poden ser desorbts més tard per competència amb altres més afins o que se solubilitzin.

També, les bacteries que absorbeixen contaminants, eventualment moren, i la mineralització de les restes pot produir alliberament de contaminants si no han estat metabolitzats.

Cations com l'amoni en els lixiviats poden substituir ions metàl·lics tòxics en llocs d'intercanvi, alliberant-los (Baedecker i Back, 1979), a més, alguns canvis de pH o complexacions poden ressolubilitzar els metalls pesants.

## 1.6. GESTIÓ DE RESIDUS

### Definició

D'acord amb la Directiva del Consell 91/156/CEE de 18 de març 1991, s'entén per **gestió** la recollida, transport, valorització i eliminació dels residus, inclosa la vigilància d'aquestes operacions i dels llocs de descàrrega després del seu tancament.

La única part del cicle en què ha estat interessada i on continua interessant-se una part de la indústria és la que va des del producte acabat al consum. La gestió dels residus generats es considera com a una externalitat que la societat de consum haurà de resoldre. Sembla clar que no es pot seguir eternament amb aquesta visió que converteix de forma obligatòria els recursos en residus.

És necessari implementar mesures que promoguin el cicle invers, i en conseqüència s'han d'impulsar instruments que operin un canvi d'hàbits en el món industrial, però també en el conjunt de la societat (Junta de Residus, 1994).

El canvi s'ha de produir en el mateix moment en què és concebuda la manufactura d'un producte o una aplicació. En el precís instant cal tenir present no només el procés productiu, la distribució i el cicle d'ús, sino també quines són les matèries primeres a utilitzar, el disseny dels processos i els equips necessaris que minimitzen la generació de residus i estalvien recursos, alhora que es dissenya la logística del retorn del producte utilitzat, l'eventual desembalatge, el procés de reciclat específic i la reutilització del reciclat.

Aquest és un dels desafiaments tecnològics del final de segle que té el propòsit d'estalviar recursos i allargar la vida útil dels que s'utilitzen.

Degut a les millores substancials que sobre el medi ambient presenta una visió com l'exposada, les accions per a la reducció i la valorització dels residus tenen el caràcter de prioritàries en la política ambiental de la Generalitat i en conseqüència en el programa de residus especials.

Coincideix per tant amb l'estratègia comunitària per a la gestió dels residus i la filosofia del V Programa comunitari de política i actuació en medi ambient que fan de la minimització de residus en origen i la prevenció els seus eixos prioritàris.

Les exigències del desenvolupament sostenible impliquen al sector industrial l'adopció d'estratègies que partint de la prevenció, l'ús de tecnologies netes i de l'estalvi

de matèries primeres i energia, arribin a una generació mínima de residus especials en quantitat i qualitat.

La promoció de la minimització fomenta l'augment de productivitat i l'estalvi energètic de matèries primeres, alhora que augmenta la qualitat del producte final. En definitiva, es configura com a una de les bases de la competitivitat.

És aquest canvi tecnològic, alhora canvi de visió i comportament sobre els recursos, els productes i els residus que el Programa de Gestió dels Residus Especials a Catalunya, aprovat pel Consell de Direcció de la Junta de Residus té la voluntat d'impulsar, incloent un conjunt de mesures i instruments de caràcter legislatiu, econòmic, tècnic, organitzatiu i educatiu que pressionin als agents productius, socials i econòmics, així com al consumidor de productes de naturalesa especial, per tal de conduir a bon port la minimització de residus i valorització de recursos.

### **1.6.1. Minimització.**

La alternativa més desitjable pel que fa a producció de residus és reduir-ne la producció en l'origen. Es a dir, la generació de residus hauria de ser evitada o reduïda al mínim. Per exemple, per dissenyar un procés de fabricació, el residu que pot ser produït hauria de ser considerat críticament, conjuntament amb la disponibilitat de matèries primeres, energia i aigua. Sempre i quan fos possible el procés a adoptar hauria de ser aquell que no produís residu, i si això no fos possible s'hauria d'escollir el que produeixi el residu menys problemàtic, en termes de maneig i dipòsit final del rebuig.

Hi ha diferents tipus d'actuacions per les quals les empreses poden promoure la reducció dels residus (Salcedo, 1989):

- Dirigir auditories/intervencions per reducció de residus que proveeixin informació sobre:

- a) tipus, quantitats i nivell de residus perillosos produïts;
- b) fonts de residus dins el propi procés;
- c) tècniques de reducció factibles per a aquests residus.

- Revisar mètodes de comptabilitat de manera que els costos de gestió dels residus (a curt i llarg termini) siguin carregats als departaments i individus responsables dels processos i operacions generadores del residu.

- Involucrar tots els empleats en el plantejament i implementació de les mesures de reducció de residus. Motivar els treballadors i focalitzar l'atenció en la disminució dels residus establint fites i recompensant els suggeriments dels empleats que resultin en una exitosa reducció de residus.

- Comunicar per tota la companyia les tècniques de reducció de residus que tinguin èxit.

- Buscar assistència tècnica de fonts exteriors: programes estatals, universitats i consultors professionals.

Entre les activitats que provoquen una minimització en origen del residu es poden citar:

- Reciclatge d'un residu en el mateix lloc de producció (on site).

- Realització de millores en la tecnologia del procés i en els equips que alteren la font primera de generació del residu.

- Millores en operacions de la planta: gerència (administració, economia), maneig de materials i manteniment d'equips, monitorització i automatització d'equips de procés i en la circulació o balanç de matèria.

- Substitució de matèries primeres per aquelles que introdueixin substàncies menys perilloses o en menor quantitat als processos de producció.

- Redisseny o reformulació de productes finals.

### **1.6.2. Valorització**

Evidentment és impossible eliminar tota generació de residus. Conseqüentment, i tant com sigui possible els residus han de ser reciclats, recuperats o intercanviats per a reutilitzar-los. Això és més fàcil de dir que de fer: alguns tipus de residu són més difícils que altres de reciclar o de recuperar-ne materials utilitzables.

S'entén per **valorització** segons Decissió de la Comissió 96/350/CE de 24 de maig que modifica els annexos IIA i IIB de la D75/442/CE del Consell relativa als residus (DOCE nºL135 de 6 de juny), qualsevol de les operacions següents:

Nota prèvia: La finalitat del present annex és enumerar les operacions de valorització tal i com ténen lloc en la pràctica, Segons l'article 4 els residus han de valoritzar-se sense posar en perill la salut humana i sense utilitzar procediments ni mètodes que puguin causar perjudicis al medi ambient.

R1: Utilització principal com a combustible o una altra manera de produir energia.

R2: Recuperació o regeneració de disolvents.

R3: Reciclatge o recuperació de substàncies orgàniques que no s'utilitzin com a disolvent. (Incloses les operacions de formació d'adob i altres transformacions biològiques).

R4: Reciclatge o recuperació de metalls o de compostos metàl·lics.

R5: Reciclatge o recuperació d'altres matèries orgàniques.

R6: Regeneració d'àcids o de bases.

R7: Recuperació de components utilitzats per a reduir la contaminació.

R8: Valorització de components procedents de catalitzadors.

R9: Regeneració o un altre nou ús d'olis.

R10: Tractament dels sòls per produir un benefici a l'agricultura o millora ecològica dels mateixos.

R11: Utilització de residus obtinguts a partir d'una de les operacions enumerades anteriorment en R1 a R10.

R12: Intercanvi de residus per sotmetre'ls a una qualsevol de les operacions enumerades anteriorment en R1 a R11.

R13: Acumulació de residus per a sotmetre'ls a qualsevol de les operacions enumerades entre R1 i R12 (exclòs l'emmagatzematge temporal previ a la recollida al lloc de producció).

Les operacions de valorització són generalment més cares que la minimització en origen. Aquesta despesa afegida sol ser causada pels costos de magatzem i/o transport del residu. A més hi ha riscos potencials per a la salut, i responsabilitat legal associada a la

possibilitat de vessaments, accidents i altres descàrregues al medi ambient durant el maneig, magatzem, reciclatge, recuperació i intercanvi.

No tots els residus són contaminats, i la dificultat en el reciclatge varia de manera important segons el residu de què es tracti. Per exemple, (Salcedo, 1989) es podrien definir cinc categories de residus en vistes a la valorització:

I Productes químics comercials empaquetats, no utilitzats.

II Residus de processos que són econòmicament i tecnològicament factibles de reciclar sense cap tractament previ.

III Residus de processos que són econòmicament i tecnològicament factibles de reciclar si es pretracten o purifiquen.

IV Residus que de moment no són econòmicament o tecnològicament factibles de reciclar.

V Residus indesitjables per a reciclar.

Aquesta classificació explica la importància de mantenir els residus separats, per a que puguin ser més fàcilment reincorporats a l'activitat productiva.

S'estan desenvolupant en el moment actual xarxes d'intercanvis de residus. Determinades entitats es dediquen a recollir dades de diferents residus, tals com producció, composició, impureses, característiques fisico-químiques, per tal de facilitar-ne l'accés a aquell que li pugui interessar, bé per a reciclar-lo o bé per a recuperar-ne algun constituent. Altres tipus d'empreses el que fan és comprar els residus, determinar-ne un ús potencial i si cal tractar-los, per a vendre'l a qui pugui interessar-li aquell nou producte. Exemples de productes que poden ser reciclats mitjançant intercanvis serien per exemple àcids, bases, catalitzadors esgotats, restes del processament del metall, dissolvents, encenalls i serradures de fusta, etc.

### **1.6.3. Tractament.**

En aquest punt es considerarà com a tractament les activitats dirigides a limitar les característiques de perillositat (com serien toxicitat, corrosivitat, flamabilitat, reactivitat),

el volum i la complexitat dels residus abans de la disposició final del rebuig en una instal·lació autoritzada a tal finalitat. Amb aquest motiu el tractament ha de ser portat a terme només quan les possibilitats de minimització i valorització han estat exhaurides. Molts mètodes de tractament tot sovint resulten en la separació de les fases líquida-sòlida del residu. Com aquests components dels residus solen concentrar-se o guanyar en puresa en aquests processos, el tractament permet al generador o reciclador recuperar components utilitzables del flux de residus. És per això que el tractament és considerat també un pas del procés per reciclar o recuperar recursos. Aquesta dualitat de funció ha aixecat confusió, de la mateixa manera que el reciclatge, tractament i recuperació poden en ocasions confondre's amb tècniques de reducció de residus.

El tractament *in situ* dels residus propis originats en determinats sectors productius es considera preferible al tractament per tercers. Els avantatges d'aquesta opció de gestió són obvis:

- Els residus són tractats directament pels que en són responsables.
- S'eliminen riscos en el trasllat.
- Es facilita l'ajust de les instal·lacions als residus concrets a tractar, tant qualitativament com en el dimensionat, en conèixer amb més precisió el flux de residus a tractar i la seva evolució.
- S'afavoreix l'eficàcia del tractament.
- Disminueix la inversió en plantes de tractament extern.
- La percepció de la població és diferent.

El tractament per sectors industrials, agrupant residus similars, té els mateixos avantatges i afavoreix alhora la solució del tractament de residus generats en centres productius petits i mitjans. Té, però, l'inconvenient de no poder evitar el trasllat de residus.

En l'actualitat el tractament en origen representa un 21% del tractament i disposició del rebuig total a Catalunya. La proposta presentada per als anys 1996 a 2000 preveu un increment d'aquest percentatge fins el 27 i 33% respectivament. Es potencia, per tant, notablement, aquesta forma de gestió (Junta de Residus, 1994).



Els tipus de tractament més comuns són els que segueixen:

Tractament químic.

Processos de neutralització, precipitació, intercanvi iònic, oxidació-reducció, solidificació-fixació, descloruració, etc.

Tractament físic.

Processos de separació sòlid-líquid, com són sedimentació, flotació, filtració centrifugació, etc.

Separació mitjançant membranes: diàlisi, òsmosi inversa, ultrafiltració, electrodiàlisi.

Evaporació, destil·lació, extracció de disolvents, adsorció, etc.

Tractament biològic.

Llots activats, llacunes airejades, estanys d'estabilització, digestió anaeròbica, etc.

Tractament tèrmic.

Calcinació, piròlisi, "open burning", incineració.

#### **1.6.4. Disposició del rebuig.**

Aquest terme es refereix a la descàrrega en o sobre el sòl, aire o aigües, dels residus.

Teòricament els residus perillosos haurien de ser tractats abans de ser disposats.

La disposició final se situa en l'últim lloc de la jerarquia d'alternatives en el maneig de residus. La història de dipòsits sense control de residus perillosos combinat amb fugues accidentals d'aquests materials són les bases del rebuig social envers aquest tipus d'operacions, i que ha contribuït més a la necessitat creixent de rehabilitació d'espais contaminats.

Segons la Decisió de la Comissió 96/350/CE s'entén per **eliminació** qualsevol de les operacions següents:

Nota prèvia: La finalitat del present annex és enumerar les operacions d'eliminació tal i com té lloc en la pràctica, Segons l'article 4 els residus han d'eliminar-se sense posar en perill la salut humana i sense utilitzar procediments ni mètodes que puguin causar perjudicis al medi ambient.

D1: Dipòsit sobre el sòl o en el seu interior (descàrrega, etc).

D2: Tractament en medi terrestre (per exemple biodegradació de residus líquids o llots al sòl, etc.).

D3: Injecció en profunditat (injecció per bombeig de residus en pous, mines de sal, falles geològiques naturals, etc.).

D4: Embassament superficial (per exemple vessament de residus líquids o llots a pous, estanys o llacunes, etc.).

D5: Abocament en llocs especialment dissenyats (per exemple col·locació en cel·les estanques separades, recobertes i aïllades entre sí i del medi ambient, etc.)

D6: Abocament al medi aquàtic, excepte el mar.

D7: Abocament al mar, inclòs inserció al llit marí.

D8: Tractament biològic no especificat en cap altre punt entre D1 i D12 i que dongui com a resultat composts o barreges que s'eliminin mitjançant algun dels procediments enumerats al present annex.

D9: Tractament fisico-químic no especificat en cap altre punt entre D1 i D12 i que dongui com a resultat composts o barreges que s'eliminin mitjançant algun dels procediments enumerats al present annex (per exemple evaporació, assecament, calcinació, etc.).

D10: Incineració a terra.

D11: Incineració al mar

D12: Dipòsit permanent (per exemple col·locant contenidors en una mina, etc.)

D13: Combinació o mescla prèvia a una de les operacions entre D1 i D12.

D14: Reenvasament previ a una de les operacions enumerades entre D1 i D13.

D15: Emmagatzematge previ a una de les operacions entre D1 i D14, amb exclusió de l'emmagatzematge temporal previ a la recollida en el lloc de producció.

El mètode més antic de disposició del rebuig sobre el terreny el constitueixen els abocaments incontrolats. Els residus són literalment abocats en un lloc designat o en àrees no utilitzades, solars buits, torrents, barrancs o vores de carreteres. En aquests llocs els tipus de residus van des d'escombraries domèstiques i animals morts a vehicles abandonats i productes químics tòxics. Tot sovint aquests residus són cremats, intencionadament o no.

Aquests sistemes d'abocament estan carregats de problemes ambientals. La descomposició dels residus en llocs que normalment no són coberts, origina olors i atrau vectors de malalties com rates, ocells, mosques i altres insectes. La pluja, la neu i les aigües superficials passen a través dels residus i contaminen les aigües. L'escorriment des d'aquestes àrees pot pol·lucionar corrents, llacs i aiguamolls. Els focs en els abocadors ocasionen contaminació de l'aire. Tot això deixant de banda la possibilitat d'escampament de deixalles per part del vent i l'aspecte deplorable que adquireixen les zones afectades.

Les instal·lacions de deposició controlada (abocaments controlats) constitueixen l'espai físic on es disposen els residus no valoritzables i el rebuig final procedent de les operacions de recuperació. Són instal·lacions dissenyades per a l'abocament i representen una gran millora respecte els incontrolats. Els residus s'aboquen i es compacten en estrats de poc gruix, i almenys un cop al dia es cobreixen amb una capa de terra i es compacten un altre cop. Això redueix els problemes associats a l'abocador obert tals com olors, focs, partícules arrossegades pel vent i vectors.

Aquests abocadors malgrat els avantatges derivats del seu control poden també plantejar problemes ambientals potencials; poden tenir en ocasions pèrdues per lixiviació, fer mala olor, generar gasos com clorur de vinil, metà, etc. la majoria estan dissenyats per contenir només residus no perillosos, a pesar de tot alguns residus perillosos es barregen en l'abocament.

Alguns països promouen l'abocament conjunt de residus urbans i industrials, i això aporta avantatges significants en termes de protecció de les aigües comparat amb els abocaments químics discrets. Resultats d'investigació i l'experiència mostren com les reaccions químiques i fisicoquímiques dins un abocador de residus municipals poden prevenir o almenys reduir substancialment els riscos potencials dels residus disposats. Per exemple es pot observar com els residus municipals poden absorbir i retenir olis i altres composts orgànics tals com hidrocarburs halogenats. Els fenols són absorbits reversiblement i degradats d'una manera significativa (Salcedo, 1989).

Tot i que aquesta pràctica pot tenir alguns beneficis és difícil predir les reaccions químiques que resultarien d'aquestes barreges desconegudes de residus. Seria igualment raonable suposar que podrien ser sintetitzades noves substàncies perilloses, per la interacció de productes barrejats en l'abocador. La degradació de substàncies orgàniques també és resultat de l'acció de bacteris o d'altres microorganismes, i per tant s'hauria de

millorar el control de les condicions per potenciar la degradació biològica de residus. No obstant això sembla prudent que pel moment els abocadors per a residus perillosos es dissenyin com a tals i es diferenciïn d'aquells que només puguin admetre residus urbans i inerts (Salcedo, 1989). Això és el que succeeix a Catalunya, des de l'aprovació del Decret 1/1997, de 7 de gener, sobre la disposició del rebuig dels residus en dipòsits controlats (DOGC nº 2307, de 13 de gener de 1997).

Les instal·lacions de deposició controlada de residus especials són instal·lacions curosament construïdes, dissenyades específicament tant per contenir residus perillosos com per evitar que els contaminants vagin a parar al medi ambient, la seva finalitat principal ha de ser la preservació del sòl, dels sistemes hídrics i de l'atmosfera dels efectes nocius que una deposició no prou controlada comportaria. Estan subjectes a requeriments operacionals i de localització que garanteixin aquesta finalitat.

Per a la decisió d'implantació d'un dipòsit controlat de residus en un punt concret d'ubicació caldran estudis de detall en referència a geologia de la zona, topografia i drenatges, climatologia i edafologia. S'haurà d'evitar les àrees propenses a inundacions, terratrèmols, aiguamolls, i llocs d'interès específic. Pel que fa a disseny i explotació s'haurà d'establir amb precisió: l'àrea implicada, aïllaments, drenatges, sistemes de control, tipus de deposició, control d'aigües i lixiviats i controls externs per tal de garantir que l'entorn hidrològic no sofreixi cap mena d'impacte.

Aquest tipus d'instal·lacions utilitza sistemes d'aïllament dobles per prevenir la migració de lixiviats fora de la zona. Per a contenir els residus i els lixiviats s'utilitzen combinacions de sòls impermeables, argiles i membranes sintètiques flexibles. Per sobre d'aquesta capa s'afegeix un estrat de sòl per prevenir-ne el dany físic com forats o estrips. Entre la última capa de sòl i la membrana es col·loca un sistema de recollida i monitorització de lixiviats i per a més protecció es pot posar un estrat addicional d'argila, capa sintètica i sistema de monitorització de lixiviats per sobre del primer estrat.

El sistema de recollida de lixiviats es veu facilitat per canonades i conduccions construïdes dins de l'abocador per conduir el lixiviat als punts de recollida. Com en aquests abocadors no es pot abocar residu líquid, l'aparició de líquids en el sistema pot alertar sobre una possible fallada en la instal·lació.

Adicionalment es poden instal·lar dispositius per a monitoritzar a l'exterior de les instal·lacions, per poder identificar una possible contaminació del medi.

Finalment es procedeix al tancament o la cobertura del dipòsit controlat. L'objectiu serà desviar les aigües superficials i continuar controlant tots els paràmetres que són necessaris per garantir el confinament dels residus en el temps. S'efectuarà el reaprofitament de la superfície obtinguda mitjançant una restauració correcta i coherent amb l'entorn, retornant aquest espai a un ús social adient. Cal no oblidar, però, la reutilització potencial en un futur de les matèries disposades.

Actualment es comença a pensar en aquestes instal·lacions com a reserves potencials de recursos, ja que en un futur tecnologies més avançades podrien permetre el reaprofitament de les matèries disposades. Això exclou el cas dels residus orgànics fermentables, que admeten la concepció de les instal·lacions de deposició com a bioreactors explotables mitjançant l'aprofitament energètic del biogàs. Tanmateix ara com ara encara s'han de contemplar les instal·lacions de deposició controlada com a compartiments estancs que sostenen del cicle ecològic matèries residuals no aprofitables generades en el conjunt d'activitats humanes.

Caldrà tenir present que la deposició controlada de residus especials és l'última anella de la cadena de l'aprofitament d'un recurs per la nostra societat. Només una gestió adient del conjunt dels residus, amb unes taxes de reciclatge i reutilització optimitzades pot limitar a un mínim l'ús d'aquest tipus d'instal·lacions.

## 1.7. ALTERNATIVES DE VALORITZACIO DELS RESIDUS

La creixent escassetesa de recursos naturals, com a conseqüència de l'increment de població, nivell de vida, industrialització, pautes de consum, important sobretot en països amb cert grau de desenvolupament, ha convertit la necessitat de la utilització integral dels recursos en centre d'atenció política i econòmica. En aquest sentit l'accel·lerada innovació tecnològica de les últimes dècades ha permès de considerar la possibilitat d'explotar una font de riquesa fins ara desaprofitada: la recuperació de l'energia latent o transformació dels productes útils continguts en els residus farà que aquests deixin de considerar-se des d'un punt de vista negatiu per a passar a constituir una de les fonts de riquesa del futur.

Es defineix el residu com aquell material que es genera sense la voluntat expressa de fer-ho i que es converteix, com a conseqüència d'això, en indesitjable. Les necessitats actuals fan que hagi hagut de refer-se aquest plantejament, convertint així els residus en nous materials d'interès pel que fa a poder constituir fonts potencials de matèria o energia. Això és el que es denomina valorització d'un residu: el residu pren el paper de potencial primera matèria, tot i que possiblement de inferior qualitat. A partir d'aquí els residus es converteixen en objecte de investigació per veure quines possibilitats ofereixen d'obtenir-ne matèries primeres o bé energia, però també de ser altre cop utilitzats tal com són o previ un mínim tractament, o per aprofitar-ne determinades característiques.

La valorització d'un residu pot tenir lloc directament, és a dir fent ús del material o objecte tal com es troba, o bé com succeeix en la majoria dels casos sotmetent-lo prèviament a algun tipus de tractament. Convé diferenciar aquests tractaments destinats a procurar un nou ús per al residu en qüestió d'aquells destinats a reduir-ne la perillositat, en vistes a que puguin ser disposats convenientment.

Dins de les possibles actuacions per procurar un nou ús o l'aprofitament de recursos materials i energètics del residu cal distingir diverses possibilitats.

### **1.7.1. Reciclatge**

Es refereix a la utilització directa de residus com a components en processos industrials. Molts dels materials perillosos són reciclables i en bona part existeix la tecnologia necessària per a recuperar-los. No obstant el reciclatge "off site" de materials no perillosos s'ha desenvolupat més ràpidament que el de materials perillosos.

Existeixen algunes limitacions en el reciclatge de residus perillosos. Per una part la falta d'incentius econòmics suficients, mentre els mètodes de dipòsit es mantinguin més barats que el cost del reciclatge aquest no tendirà a augmentar. Per l'altra, la falta de centres de reciclatge. El transport de materials residuals a instal·lacions més o menys llunyanes és car i perillós, perquè hi ha la possibilitat de pèrdues i riscos ecològic-sanitaris. A més existeix el problema de la pèrdua de temps i la incomoditat de la paperassa administrativa.

Finalment el reciclatge pateix d'una manca de suport dels diversos nivells governamentals. Lentament aquesta apatia està canviant. El reciclatge no serà àmpliament practicat fins que les condicions de mercat, la pressió pública i el suport governamental el facilitin.

### **1.7.2. Recuperació**

Consisteix en la recuperació parcial d'aquells materials o energia utilitzables, que puguin contenir el residu, per a altres finalitats.

Hi ha diferents classes de residus orgànics i inorgànics que tenen gran potencial de recuperació, entre ells:

- 1) Recuperació d'energia de residus orgànics amb potencial energètic per incineració, per exemple els plàstics.
- 2) Recuperació de materials de residus líquids orgànics concentrats, per destil·lació (Recuperació de disolvents).
- 3) Recuperació de metalls de llots industrials i residus de recobriment de metalls per tractaments químics o físico-químics, per exemple coure, crom, níquel, de banys galvànics gastats.

La incineració pot ser classificada segons tres categories, depenent del residu que es processa. Per exemple la incineració de líquids orgànics per a l'aprofitament del calor s'anomena més pròpiament recuperació d'energia. Per altra banda la incineració de la majoria de sòlids pot ser considerada un tractament o pas d'un procés, perquè només canvia la forma, volum i toxicitat del residu, el qual encara necessita dipòsit. Per últim algunes substàncies poden ser reduïdes per incineració a fums i/o a sòlids o líquids lliures de cendra, que no necessitin ulterior tractament. Així doncs el procés de la incineració no pot ser classificat en una única categoria, perquè pot respondre, segons el cas, a: recuperació d'energia (forma per tant de valorització), tractament d'inertització (previ a deposició) o a eliminació pròpiament.

La situació a Catalunya. En base a les dades de la Generalitat procedents de les declaracions de residus especials de 1992 (Junta de Residus, 1994) s'estableix de la següent manera: es xifren en un 16% del total de residus (816 133 tones) els que es gestionen mitjançant la valorització. Per tipus de valorització els processos on es dona amb més abast són el reciclatge de metalls (43.5%), la regeneració de disolvents (21.2%) i la valorització en origen (14.7%). Altres de menys importància són el reciclatge d'altres substàncies orgàniques, la regeneració d'àcids o bases, l'ús com a combustible, etc.

Per tipus de residu els que es valoritzen preferentment són els residus minerals sòlids de tractaments mecànics-tèrmics (38.2%), aquells residus catalogats com a disolvents o que en contenen (29.3%), seguits pels residus de cocció-fusió-incineració (9.5%), residus minerals líquids i fangs de tractaments químics (7.1%), residus de preparació-tractament de superfícies (4.3%) i altres.

### **1.7.3. Reutilització.**

Tal com es pot deduir del que s'ha vingut exposant, les opcions per a poder tornar a utilitzar un material o objecte residual sense modificar o convenientment transformat són múltiples, sempre atenent a les característiques pròpies del mateix. Però existeix un grup d'alternatives per als residus que utilitzen el propi entorn com a intermediari o beneficiari d'aquest aprofitament.



**Reutilització a través de l'entorn.** Es refereix, concretament, a aquelles vies de recuperació que utilitzen el compartiment sòl com a medi, i que ho fan amb diferents intencionalitats, totes elles sense perjudici del medi ambient, tant com a conseqüència de la pròpia valorització com pel benefici que el fet d'aplicar-lo origina en aquell lloc o medi on s'utilitza, com es veurà seguidament.

Agricultura. En aquest camp són utilitzats actualment una gran diversitat de residus. De fet deu ser dels primers casos que han aparegut en la història de valorització de residus, molt abans que ho fés qualsevol voluntat o consideració en pro del medi ambient.

Des dels primers temps els agricultors han dut a terme el reciclatge de la matèria orgànica que els cultius anaven esgotant del sòl, a base de tornar-li a incorporar les restes vegetals inservibles i també residus ramaders, com fems i purins. Aquesta pràctica és particularment important en les contrades on els sòls no es caracteritzen precisament per ser massa rics naturalment en matèria orgànica. La presència de matèria orgànica és indispensable per a la fertilitat dels sòls, pel seu valor humigen. Les substàncies húmiques milloren l'estructura del sòl, afavorint la formació d'agregats, que faciliten l'airejació i el drenatge. També augmenten la capacitat de retenció d'aigua i regulen l'abast de nutrients per a les plantes. Realitzen finalment una funció de tampó i regeneració de sòls degradats o desequilibrats (bloqueig d'elements, excés de tòxics, etc).

En els moments actuals aquest fet ancestral del reciclatge de matèria orgànica per als conreus ha vist incrementada la seva importància per diversos factors. El factor primordial és l'augment ingent de la població, i aquest és el causant, per un cantó de la creixent necessitat de primeres matèries, d'aliments, la qual cosa exigeix una productivitat també creixent als sòls. Per altre cantó la dinàmica d'aquesta població ocasiona volums importants de deixalles, disponibles per a una o altra destinació.

Els tipus de residus que s'apliquen als conreus amb la finalitat de compensar els déficits en matèria orgànica ha variat. Als residus originals, de tipus agrícola, ramader, sel's ha afegit una diversitat d'altres residus de diferents orígens, caracteritzats, això sí, per la seva composició orgànica, si bé també poden ser utilitzats altres residus no orgànics per a modificar propietats físiques o fisicoquímiques del sòl com el pH, etc. En general qualsevol dels residus que es pugui emprar com a aport orgànic precisa un

procés previ de maduració de la matèria orgànica, a vegades, i en funció del residu, el que més necessari es fa és la seva detoxificació o desinfecció. Això vindria a ser el que anteriorment s'ha definit com tractament previ a la valorització. Aquest tractament sol ser el compostatge, i té lloc en els residus orgànics provocant la seva maduració i detoxificació. El compostatge es pot realitzar sobre el residu pur o barrejat amb altres o mesclat en diferents proporcions amb determinats sòls, la finalitat de qualsevol de les operacions anteriors és aconseguir una matèria orgànica en la qual s'hagi pogut alhora conjugar òptimament tres factors: desaparició del màxim de residu, qualitat de la matèria orgànica aconseguida, seguretat per al conreu, la salut i el medi ambient.

Els exemples de tipus de residus als quals s'ha adjudicat aquest destí són múltiples i a més estan en constant diversificació. Paral·lelament a l'aprofitament de les restes agrícoles i ramaderes des d'antic s'ha vingut fent quelcom semblant amb les deixalles domèstiques, que eren aplicades als terrenys després d'un procés de fermentació natural.

A Europa els primers assajos de tractament a nivell industrial dels residus sòlids domèstics per fermentació es remunten a primers de segle (1912) (AGHTM, 1985). A partir de llavors els mètodes han estat perfeccionant-se constantment. La fermentació i el compostatge són operacions biològiques complexes, que depenen essencialment de factors externs com temperatura, humitat i airejació.

El procés del compostatge és una manera d'obtenir un producte més o menys estable a partir d'una transformació oxidativa biològica, similar a la que té lloc durant la humificació de la matèria orgànica del sòl. La fermentació anaeròbica ha anat augmentant als països industrialitzats durant la última dècada (AGHTM, 1985). El procés permet produir energia i ofereix alhora un producte final estable amb les característiques d'un bon fertilitzant com alternativa als productes obtinguts per la via aeròbia.

Existeixen diversos tipus de residus que donada la seva composició serien susceptibles de convertir-se en matèria orgànica per a ús agrícola. Perquè un producte pugui convertir-se en compost aprofitable requereix un sèrie de característiques, composició, superfície específica, pH, humitat, etc. Molts dels residus orgànics tenen característiques físiques i/o químiques pròpies que no solen correspondre amb les més adequades. Aquestes característiques poden modificar-se fent barreges de diferents residus que es complementin entre sí, alhora, queda disminuïda la possible contaminació aportada per un determinat residu, per dilució en el volum final.

A més de les deixalles urbanes alguns residus que poden utilitzar-se són fangs de depuració d'aigües residuals urbanes, barrejats amb la fracció orgànica dels residus sòlids urbans, escorça d'arbre, restes de poda o jardineria, fangs d'indústria paperera, alimentària, etc. Les indústries que originen diferents residus susceptibles de ser compostats, encara que sigui mesclats a d'altres són variades. De la indústria química cal considerar fangs de depuració, restes vegetals; de la indústria alimentària fangs, restes de matèries primeres, com greixos, excrements, pells, closques, pinyols, etc; del tèxtil determinades fibres, pols; de la fusteria serradures, encenalls, escorces; fangs de paperera, etc. (Saña i Soliva, 1987)

Existeix un nombre de residus de diferents orígens per als quals la valorització, després d'un tractament previ, consisteix en el seu ús com a substrat únic per a vegetals. No es tracta com en el cas anterior d'aconseguir un producte per a afegir a un sòl i millorar-ne les característiques tant físiques com químiques sino de substituir-lo. És el que s'anomena substrat. Aquests substrats per al conreu poden ser també alguns dels mateixos composts anteriors i aportar nutrients alhora que fan de substrat però no és imprescindible. De fet en aquest cas el que interessa és aconseguir un producte que posseeixi determinades característiques físiques interessants com porositat, capacitat d'airejació i drenatge, retenció hídrica, idoneïtat per al suport d'arrels, etc. perquè són un medi més aviat físic i les característiques físiques són qui en determina la seva qualitat més que les químiques. No obstant el substrat pot aportar nutrients. Alguns composts fets amb residus orgànics poden utilitzar-se com a substrat o com adob alternativament. Altres composts d'inferior qualitat nutricional ostenten determinades característiques físiques que els fan bons per a ser usats com a substrat només. Hi ha alguns residus que poden fer un cop compostats aquesta funció. Per exemple l'escorça de pi, barreges de residus, barreges de fangs amb escorça, etc.

Tot això pel que fa a residus de naturalesa més aviat orgànica. S'ha indicat que els substrats tenien requeriments només físics. Part dels substrats per a vegetals utilitzats normalment ténen naturalesa mineral (no orgànica) o sintètica: terres volcàniques, perlita, vermiculita, poliuretans, poliestirens i es poden usar tant sols com barrejats amb d'altres productes orgànics. Existeixen alternatives de valorització de determinats residus de naturalesa no orgànica en aquest sentit, així, es pot aconseguir substrats de tipus inorgànic, suports físics de característiques adequades produïts a partir de materials

residuals, sols o barrejats, i normalment sotmesos a tractaments (no compostatge) que els condicionin. Les cendres de centrals tèrmoelectriques són bons exemples d'aquests materials. Són les cendres de la combustió de centrals tèrmiques sotmeses a barreja amb cimentants i additius i posterior tractament tèrmic. En funció del cimentant i el tractament es pot aconseguir diferents tipus d'agregats.

Alguns materials residuals han estat assajats per al seu ús com a correctors de determinades característiques dels sòls. L'enriquiment en matèria orgànica esmentat anteriorment en seria un exemple però a més se'n poden considerar d'altres. Les anomenades cendres volants semblen ser útils degut a la seva capacitat per enriquir sòls en determinats microelements o per a la millora de determinats paràmetres físics del sòl (Martens, 1971; Fail i Wochok, 1977; Capp, 1978; Keefer et al., 1980;). Segons Adriano (1980) els residus de carbó, aplicats a conreus no són fonts pràctiques de nitrogen, fòsfor i potasi, però poden ser efectius com a font suplementària de calci, sofre, bor, molibdè, i seleni. Seria també una esmena efectiva per a neutralitzar l'acidesa de determinats sòls.

Paisatge. Una altra via de reutilització de residus en benefici del medi és actuant per a recuperar el paisatge, en zones degradades per diferents activitats antròpiques. En aquest tipus d'ús de residus es pot diferenciar dos casos. El primer és la utilització d'alguns materials per a recuperar els relleus que es puguin haver modificat. Seria el cas de zones que han estat sotmeses a extracció de materials del seu volum, com passa en mines a cel obert, pedreres o llocs destinats a l'extracció d'àrids, etc. En aquest cas el que es vol és reomplir els espais, recuperar el volum. Per a aquest fi els tipus de materials a emprar tenen pocs requeriments, el requisit més important és només la seva innoquïtat. Servirien per a això tots aquells residus que són pràcticament inerts.

Un altre cas és que el que es pretengui sigui recuperar les cobertes vegetals desaparegudes també per determinades activitats antròpiques, de la mateixa naturalesa que les anteriors, o bé generar-ne de noves per a minimitzar l'impacte ambiental que un ús concret del sòl pot ocasionar. En aquest cas el que es requereix no és un farciment subsuperficial sino un estrat superficial en el qual es pugui realitzar amb certa facilitat i celeritat la recuperació d'una mínima coberta vegetal almenys. Es refereix a un substrat per a revegetar, dels tipus descrits anteriorment. Es podria pensar en substrat físic sol o

bé en un substrat amb característiques nutricionals adequades. En el primer cas seria indispensable l'aport addicional de nutrients.

Aquests substrats s'aplicarien en aquelles superfícies sense vegetació en les quals se n'hi volgués instaurar, serien els casos de superfícies últimes per sobre dels abocadors controlats que es van clausurant, o com a darrer pas en restauració de zones extractives, després d'haver reconstruït els volums modificats (Alcañiz et al., 1996). Per talusos ocasionats en determinades obres públiques, en aquest cas la revegetació és interessant per dos motius, en primer lloc per assegurar la integritat de la obra, evitar l'erosió i l'arrossegament de materials i per l'altre per millorar l'impacte visual en la mesura del possible, procurant la màxima integració en el paisatge circumdant d'una determinada obra. Es pot usar diferents tipus de residus com adobs per aconseguir la màxima rapidesa en el procés de recuperació de cobertes. En aquest sentit s'ha observat la millora quan s'afegia llot residual en lloc de fertilitzant químics en recuperació de mines a cel obert. La causa d'això és l'acció de la matèria orgànica en els efectes de recuperació del sòl a llarg termini (Seaker i Sopper, 1988).

Donades les característiques de qualitat dels substrats produïts a partir de diferents residus s'entén que se'n busquin aquelles aplicacions que s'allunyin més de l'ús habitual d'un substrat per a vegetals, i que és l'ús per a conreus agrícoles per al consum humà o animal. No obstant diversos substrats amb aquest origen, els més segurs, s'utilitzen amb aquesta finalitat. Però existeixen diversos casos en els quals es requereix substrats per al suport vegetal, amb o sense aport nutricional, i que donat que no són directament relacionats amb l'alimentació complirien perfectament el que es demana d'ells, amb encara menys perill de contaminacions.

La recuperació paisatgística seria un exemple de l'anterior, també l'ús en jardineria, per a cultiu de plantes ornamentals o en jardins i parcs d'ús públic. També s'ha vingut utilitzant com a substrat per a plantació de gespes, en superfícies esportives, camps de golf, etc.

Barreres ecotoxicològiques. Hi ha la possibilitat per a determinats tipus de materials de ser utilitzats com a aïllants de contaminació, el que s'anomenen barreres ecotoxicològiques. Els materials a utilitzar amb aquesta intenció requereixen unes característiques d'innoqüitat, però sobretot han de ser materials altament aïllants, podent

ser absorvents. L'ús d'aquestes barreres se centraria en l'aïllament per a la construcció d'abocadors controlats i per a l'isolament d'espais contaminats.

## **1.8. CONDICIONS PER A LA REUTILITZACIÓ DE RESIDUS A TRAVÉS DEL SÒL**

Per poder reutilitzar un residu, a través del medi sòl, ha de reunir una sèrie de condicions. Aquests requisits venen condicionats per dos tipus de consideracions. En primer lloc s'ha d'assegurar la innocüitat en relació al medi ambient i la salut, per obviar tots aquells problemes que aquesta utilització del residu podria ocasionar. En segon lloc és interessant treure el millor profit d'aquest material que, en un principi es dona com a inaprofitable. Alhora, i al marge de l'anterior, qualsevol voluntat de recuperació de materials en aquest sentit està sempre limitada per consideracions econòmiques, legals, socials, etc.

Com s'ha dit anteriorment, el factor que limita qualsevol activitat que pugui afectar el medi ambient és la seguretat per a aquest i envers la salut humana.

Aquesta seguretat ha de veure's mínimament garantida, i això s'aconsegueix per la via legal, establint determinades normes que regulin les activitats humanes en relació als temes en qüestió.

Les regulacions vigents respecte al medi ambient en general estan fonamentades en l'estratègia presa per la Comunitat en el V Programa comunitari de política i actuació en medi ambient. Aquesta proposa la modificació de les pautes de creixement per dirigir-lo cap un desenvolupament sostenible.

Els principis d'aquest anomenat desenvolupament sostenible rauen en la concienciació de la població de que el desenvolupament econòmic i social és funció de la qualitat del medi natural i els recursos, de que els recursos en general són finits, de manera que s'ha de procurar l'estalvi d'aquests, mitjançant uns processos d'explotació-gestió tals que n'evitin el malbaratament. D'altra manera tot plegat conduiria a l'esgotament injustificat de recursos, el qual tindria lloc en detriment de les generacions futures.

Pel que fa a residus concretament la normativa comunitària estableix uns principis estratègics que es resumeixen de la següent manera:

- 1- Prevenció, incidint en el disseny del producte i del procés de producció.
- 2- Aprofitament dels recursos remanents en un residu.

3- Esgotament de les possibilitats de valoració i optimització de la disposició final del rebuig.

4- Control del transport de residus per tal de minimitzar els riscos que comporta i garantir la destinació.

5- Realització d'actuacions amb la finalitat de recuperar sòls contaminats per causa de la gestió inadequada de residus.

Pel que fa a valorització de residus a través del sòl, els recursos estalviables a tenir en compte són els següents: per un cantó l'existència de matèria i energia utilitzables encara presents en el residu; per l'altre el sòl.

El que es pretén és valoritzar residus a través del medi sòl, aconseguint a més el mínim nivell d'efectes indesitjables per a aquest. Tradicionalment la forma més habitual de "gestió" de residus que implica el sòl ha estat l'abocament incontrolat. Aquesta activitat representa un malbaratament tant pel que fa a recursos remanents en el residu com al sòl on aquests són dipositats. Una altra consideració mereixen les també tradicionals formes d'aprofitament de matèria orgànica com a adob en conreus, donat el clar esperit estalviador de recursos (matèria, energia, sòl) que aquestes activitats suposen. En la voluntat de valorització de residus a través del sòl el que s'ha de donar és no només la intenció d'aprofitar materials i/o energia que altrament es malbaratarien, sino també de fer-ho de manera que això no vagi en detriment del recurs sòl. No només això, de fet, la situació òptima resultaria del fet d'aconseguir no només no empitjorar sino fins i tot millorar la situació en que es trobava el sòl concret on s'ha realitzat el tractament en qüestió.

No obstant, l'objectiu prioritari en la gestió de residus radica, evidentment, en la minimització de qualsevol efecte negatiu sobre el medi, per sobre de qualsevol altra opció, de manera que totes les alternatives d'ús han de ser, essencialment, innòcues.

Les normatives vigents en matèria de residus han de fomentar, entre d'altres, la valorització dels residus, tal com estableixen les directrius de la comunitat europea. Entre les activitats de gestió que impliquin només el sòl la Decissió de la Comissió 96/350/CE contempla:

- entre els processos d'**eliminació**:

\* Dipòsit sobre el sòl o al seu interior

\* Tractament al medi terrestre (per exemple biodegradació en el sòl)



- entre els processos de **valorització**:

\* Tractament dels sòls produint un benefici en l'agricultura o una millora ecològica dels mateixos.

En tots els casos la normativa fa èmfasi en puntualitzar que qualsevol de les activitats d'eliminació i valorització s'han de fer sense posar en perill la salut de l'home ni perjudicar el medi ambient, en concret sense crear riscos per a l'aigua, sòl i aire, fauna ni flora, sense crear problemes d'incomoditat per soroll o olors i sense atemptar contra paisatges ni llocs d'especial interès.

La Directiva indica també que s'han de prendre les mesures necessàries per prohibir abandonament, abocament i eliminació incontrolada de residus.

De l'àmbit de la directiva queden exclosos per motius diversos els residus següents:

- residus radiactius
- residus procedents d'activitats mineres i canteres
- cadàvers i matèries fecals
- aigües residuals
- explosius desclassificats
- efluents gasosos

Un dels grups de residus amb regulació específica és el dels **residus perillosos**. En aquest cas tota la normativa s'orienta cap a l'establiment de definicions, característiques i llistats jerarquitats de residus, amb l'associació d'un codi d'identificació. També es regula el control de totes les operacions que s'efectuïn amb residus classificats com a perillosos.

Quant a opcions de gestió no s'estableixen normes concretes. La normativa es queda a nivell general, amb l'excepció de la legislació autonòmica catalana que arriba a l'establiment de tres grups de residus: inerts, especials (són els residus perillosos que contempla la normativa comunitària) i no especials, i els adjudica els tipus d'abocador on s'han de destinar. En aquest cas s'exclou explícitament de la opció d'abocament controlat una sèrie concreta de residus (Decret 1/1997 de 7 de gener; DOGC nº 2307, de 13 de gener de 1997).

Existeix un grup de residus per als quals existeix regulació específica pel que fa a la seva gestió: olis usats, òxid de titani, i altres. D'aquests casos particulars es pot separar

dos grups de residus per als quals ja està regulada la seva gestió, que contempla opcions de valorització a través del sòl i les regula.

Valorització de fangs de depuradora. D'ambdós casos és el més antic. Ho contempla la legislació estatal, i s'inclou en el Reial Decret 1310/1990 de 29 d'octubre, pel que es regula la utilització de llots en el sector agrari (BOE nº 262, d'1 de novembre de 1990).

Els fangs de depuradora són uns residus que van incrementant-se en quantitat, com a conseqüència de les operacions de descontaminació d'aigües cada cop més generalitzades. Entre les característiques que el fan valoritzable es troba l'alt nivell de matèria orgànica que posseeixen i que podria ser aprofitat per a l'enriquiment de sòls. Entre les negatives es troba la presència de tòxics, sobretot metalls pesats, que podria tenir conseqüències crítiques per al medi. El decret regula aquesta aplicació i ho fa indicant que només es podran utilitzar en l'activitat agrària els fangs tractats i establint uns límits d'aports basats en el contingut en metalls del llot i del sòl receptor i en el pH del sòl. Els metalls tinguts en compte són cadmi, coure, níquel, plom, zinc, mercuri i crom, i els mètodes de determinació d'aquests s'inclouen també al decret.

Els sòls sobre els quals es podran aplicar fangs tractats hauran de tenir una concentració de metalls inferior a l'establerta en la taula següent:

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Sòls pH<7	1	50	30	50	150	1	100
Sòls pH>7	3	210	112	300	450	1.5	150

Els fangs tractats per aportar als sòls no sobrepassaran pel que fa al contingut en metalls, els valors límits indicats a continuació:

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Sòls pH<7	20	1000	300	750	2500	16	1000
Sòls pH>7	40	1750	400	1200	4000	25	1500

S'estableix un límit d'aport total de metalls en kg per hectàrea i any de cadascun dels metalls, són els següents:

Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	Cr
0.15	12	3	15	30	0.1	3

Estableix també la prohibició explícita de l'aplicació de fangs tractats en determinades situacions:

- Aplicar llots tractats en prats, pastures i altres aprofitaments a utilitzar en pastura directa pel bestiar, amb una antelació menor de tres setmanes en relació a la data de començament de l'esmentat aprofitament directe.
- Aplicar llots tractats en cultius hortícoles i frutícoles durant el seu cicle vegetatiu, amb l'excepció dels conreus de fruiters, en un termini menor de deu mesos abans de la collita i durant la collita de la mateixa, quan es tracti de cultius hortícoles o frutícoles en què els òrgans o les parts vegetatives a comercialitzar i consumir en fresc estiguin normalment en contacte directe amb el sòl.

Valorització d'escòries. Regulada per l'Ordre de 15 de febrer de 1996 sobre valorització d'escòries de la Generalitat de Catalunya (DOGC nº 2181, de 13 de Març de 1996). Les escòries són en part producte també de processos de descontaminació (de fet de reducció de residus). Una part de les escòries a què es refereix l'ordre són les escòries d'incineradora de residus sòlids urbans, cada cop més abundants, i de les quals se'n pot generar uns 140 000 tones anuals a Catalunya. L'altra part la constitueixen les escòries de processos metalúrgics, amb uns volums voltant les 150 000 tones anuals.

Donats aquests volums tan elevats optar per l'alternativa de deposició en abocador resulta un malbaratament d'espais d'abocament, tenint en compte que són residus als quals es pot buscar alternatives de gestió. Existeix diversos sectors on aquests residus podrien trobar alternativa d'ús. Són residus en general inerts, a més de barats.

Les regulacions sobre l'activitat de valorització que estableix l'Ordre parteixen d'una primera classificació mitjançant la qual es determina si una escòria és o no valoritzable.

Això ho fa segons la composició i un test de lixiviació. Es defineix com valoritzable si compleix les condicions establertes en un annex, que són les que segueixen

Paràmetres i valors màxims admissibles per valorar la possibilitat de utilització d'escòries de termometalúrgia:

Concentració sobre mostra seca a 105°C:

Solubles	As	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
%	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
3	250	50	6000	3000	25	2000	2000	8000

Concentració sobre lixiviat DIN 38414-S4:

C.E.	As	Cd	Cu	Cr VI	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
ms cm <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
6000	0.1	0.1	2	0.1	0.5	0.02	0.5	0.5	2

Paràmetres i valors màxims admissibles per a valorar la possibilitat d'utilització d'escòries d'incineradora de residus sòlids urbans:

Sobre mostra sòlida: - diferència entre pèrdues a 500°C i a 105°C del 5%

- incremats 5%

- solubles 3%

Sobre lixiviat DIN 38414-S4

As	Cd	Cu	Pb	Zn	Cr VI
mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>
0.1	0.1	2	0.5	2	0.1

Estableix les opcions de valorització que poden tenir lloc en el cas que el residu resulti valoritzable, les limitacions i les condicions concretes d'utilització.

Els usos que poden donar-se a aquests materials i les condicions són les següents:

1- Com a subbase de carreteres. En aquest cas la capa no pot tenir més de 50 cm de gruix i cal que dugui una capa d'asfalt per sobre.

2- Anivellament de terrenys i terraplens. Per anivellar només es pot usar un gruix mig d'un metre per cada 1000 m<sup>2</sup> de superfície, i en cap punt es poden superar els 2 m de gruix. Un cop col·locada la capa ha de cobrir-se amb material argilós compactat.

3- Reompliment per a restauració d'àrees degradades per activitats extractives. Aquesta operació només es pot fer sobre sòls argilosos o bé en zones d'extracció d'argiles. Posteriorment ha de realitzar-se un segellat i fer sistemes de drenatge de les aigües pluvials.

4- Altres usos d'aquests materials necessiten autorització de la Junta de Residus.

Les limitacions a aquesta activitat són les que segueixen: No es poden aplicar escòries en zones inundades, ni a menys de 30 m de rius i torrents, ni en zones on el freàtic es trobi a menys de 5 m de la superfície. Tampoc a menys de 100 m d'explotacions d'aigües subterrànies o zones d'influència. Finalment no es poden ubicar en zones on hi hagi capes molt gruixudes dels materials següents:

- \* Materials consolidats d'alta permeabilitat per carstificació o fisuració elevades,
- \* Materials porosos no consolidats (dipòsits al·luvials antics poc cimentats),
- \* Capes d'alteració superficial de materials originàriament poc permeables.

## 1.9. ASSAJOS ECOTOXICOLÒGICS.

Quan existeix el propòsit de valoritzar residus a través del sòl és molt important conèixer les propietats de l'esmentat residu. Aquest residu ha de ser caracteritzat exhaustivament i aquest procés de caracterització resulta laboriós i car necessàriament. El coneixement total de la composició i propietats d'un residu ens fa capaços de decidir sobre un ús potencial de manera segura. Identificar les característiques exactes del residu ens permet determinar tot el que té de positiu i de negatiu per a un ús concret. En aquesta tesitura el nombre d'anàlisis a realitzar pot ser infinit, sobretot pel que fa a possibles efectes adversos.

Un dels problemes de la valorització dels residus és en general el seu cost econòmic el qual limita la facilitat de generalització d'aquests tipus d'operacions. És habitual que els tractaments millors des d'un punt de vista mediambiental resultin més cars que aquells menys adequats, o també evidentment, que l'absència total d'ells.

Les opcions de valorització han de procurar ser el més fàcils i econòmiques possible, perquè això faria que existissin menys reticències per part dels afectats o productors de cara a accedir a aquests tipus d'opcions, en detriment de les opcions ambientalment menys destijables que solen ser, alhora, més fàcils i barates. Seria molt interessant, per tant, aconseguir identificar la opció de valorització millor i més segura per a un material residual, intentant que tingui lloc de la manera menys complicada i costosa possible, aconseguir una caracterització del residu amb un mínim nombre d'anàlisis, la qual cosa estalvia feina, temps i diners.

Una manera alternativa i bastant més simple de tenir coneixements sobre les característiques indesitjables d'un residu és determinar-ne els efectes ecotoxicològics en concret, és a dir els efectes nocius envers el medi ambient que poden derivar-se de l'accés d'un residu o contaminant a algun dels compartiments ambientals. En la legislació vigent a nivell d'Estat espanyol (BOE nº 270, de 10 de novembre de 1989) sobre residus tòxics i perillosos un dels punts que s'ha de tenir en compte per calificar un residu de perillós és que resulti ecotòxic segons uns assajos concrets que estableix la pròpia normativa. Aquests són assajos de toxicitat basats en l'efecte negatiu manifestat sobre organismes del medi hídric perquè es considera l'aigua el receptor final de la contaminació en general.

Quan el que es vol valorar són els problemes generats al sòl derivats de l'aplicació en ell d'un residu, aquests tipus d'assajos ecotoxicològics esmentats resulten de poc ajut. El sòl és un medi complex, amb organismes propis, els efectes nocius sobre ell es manifestaran com un cert grau de desequilibri en aquest ecosistema, que s'ha de mesurar.

En el cas de l'aplicació de residus al sòl com a opció de valorització la normativa exigeix uns assajos molt concrets, lluny d'una caracterització exhaustiva, perquè pressuposa unes característiques conegudes, funció de l'origen dels materials. Els assajos proposats tornen a ser orientats a la protecció del medi hídic, a la possibilitat de mobilització de tòxics i en el cas de les escòries també a la possible generació de salinitat. No es valora, per tant, els efectes sobre el sòl que puguin tenir lloc, si bé els límits d'elements establerts poden representar en sí una protecció del sòl.

Per a valorar la qualitat biològica d'un sòl existeixen diversos tipus d'assajos, que es poden agrupar de la següent manera (Parkinson i Coleman, 1991):

1. Estudis de les comunitats microbianes.
2. Estudis de la biomassa microbiana.
3. Estudis de l'activitat microbiana.

#### 1. Estudis de les comunitats microbianes.

Es pretén identificar la composició qualitativa en espècies del sòl: fongs, bacteris, etc. Es realitza mitjançant tècniques microbiològiques d'aïllament en medis de cultiu, en placa, etc. Els cultius es realitzen partint del mostreig de diferents constituents del sòl. D'aquesta manera se'n pot conèixer el seu perfil biològic en un moment donat. Pel que fa a microorganismes es poden fer cultius globals o específics per a determinats grups, mitjançant medis selectius. (Parkinson i Coleman, 1991).

#### 2. Estudis de la biomassa microbiana.

Determinació de la quantitat de microorganismes. Es pot fer el càlcul global o bé a partir de la suma de les biomasses corresponents a les diferents poblacions.

**Biomassa bacteriana.** Per tècniques de cultius en placa de diferents dilucions, interessa el comptatge d'individus. També es pot obtenir a partir de la observació directa, prèvia tinció si és el cas.

**Biomassa fúngica.** La quantificació de la població fúngica pot fer-se, al igual que l'anterior, per mètodes químics, com es veurà més endavant. Pot fer-se també per l'observació directa, per diferents mètodes. Entre aquests es troben el mètode del film d'agar (Jones i Mollison, 1948; Thomas et al., 1965) o el de filtració amb membrana (Hansen et al., 1974; Paul i Johnson, 1977), que permet fer la valoració per determinació de fluorescència, prèvia tinció amb fluoresceïna.

**Renovació microbiana.** Es calcula el nombre de generacions de bacteris o fongs que són possibles en la unitat de temps (temporada o any) (Chapman i Gray, 1986).

**Mètodes químics.** Es basen en la quantificació d'alguna substància o component existent en la biomassa que es vol estimar. Per exemple pels bacteris s'ha provat la determinació d'àcid muràmic (Miller i Casida, 1970), o d'àcid diaminopimèlic (Steubing, 1970), tot i això els resultats no resulten massa satisfactoris. En el cas dels fongs les determinacions que es fan són de quitina (Ride i Drysdale, 1972), ergosterol (West et al., 1987).

**Mètodes fisiològics.** Es fonamenten en l'estimació de la totalitat de biomassa per quantificació de diversos paràmetres, fonamentalment carboni o nitrogen.

Fumigació-incubació. (Jenkinson, 1966; Jenkinson i Powlson, 1976).

Consisteix en la fumigació de la mostra amb cloroform i posterior incubació de la mateixa per quantificar carboni i nitrogen. La fumigació provoca la mort de la població i la descomposició subsegüent incrementa el metabolisme en els deu dies següents, comparant amb un control no sotmès a fumigació. Aquest pic en l'activitat es reflecteix en un augment del diòxid de carboni alliberat i de l'amoni acumulat, els quals són proporcionals als totals de carboni i nitrogen de la biomassa morta existent. Com és un mètode lent s'ha intentat desenvolupar-ne d'altres més ràpids que habitualment són calibrats amb aquest, per establir-ne les equacions de regressió.

Mètode de fumigació-extracció. (Vance et al., 1987) És una variant ràpida del mètode de fumigació-incubació. Un cop fumigada la mostra per poder determinar el carboni o nitrogen es fa una extracció i en ella es quantifiquen aquests elements. Existeixen relacions per a fer un càlcul empíric que permet extrapolar el carboni total de la biomassa a partir de la concentració de carboni en l'extracte.



Respiració induïda per sustrate (RIS) . (Anderson i Domsh, 1978)  
Consisteix en la mesura de la respiració immediatament després de l'afegiment d'un substrat (glucosa en una concentració òptima). Es relaciona el volum de diòxid de carboni alliberat en determinades condicions a un pes de carboni de biomassa, però l'extrapolació requereix unes condicions prefixades de treball. Es pot determinar la RIS de grups aïllats (bacteris, fongs) si s'afegeixen inhibidors selectius al cultiu.

Determinacions d'ATP. (Jenkinson i Ladd, 1981; Jenkinson, 1988) Es determina l'ATP en extractes com a indicador de biomassa. Els mètodes d'extracció són diversos. També en aquest cas hi ha relacions empíriques que permeten transformar concentració d'ATP a biomassa.

### 3. Estudis de l'activitat microbiana.

L'activitat microbiana ha estat habitualment considerada un índex de fertilitat. Hi ha diferents mètodes que s'utilitzen per valorar diferències entre sòls, entre horitzons o per veure efectes climàtics, de tractaments del sòl, etc. La majoria dels mètodes són de tipus fisiològic, i es poden fer determinacions d'activitat actual al camp, o activitats potencials, en laboratori, en condicions controlades.

**Respiració.** La mesura de l'activitat total dels microorganismes inclou mètodes que determinen la respiració del sòl (diòxid de carboni alliberat o oxigen consumit) o els que mesuren taxes de degradació de matèria orgànica.

Al camp les dades de mesures de CO<sub>2</sub> (Anderson, 1982) són habitualment utilitzades en estudis del cicle del carboni i aporten dades de taxes de descomposició de matèria orgànica. Els resultats s'expressen per unitat de superfície o de massa de sòl.

Al laboratori les mesures d'activitat microbiana es fan mitjançant la determinació del diòxid de carboni alliberat o de l'oxigen consumit. Tot i així són les primeres les més utilitzades. Les dades de respiració poden obtenir-se en continu o discontinuament en intervals de temps preestablerts, amb la qual cosa s'obté la respiració acumulada en l'esmentat interval. Aquesta tècnica permet seguir en el laboratori l'activitat metabòlica des del moment de l'afegiment d'un residu endavant fins un espai de temps variable en funció dels interessos. El comportament habitual per a un sòl consisteix en un pic de respiració cap el tercer dia d'incubació (que correspon a l'increment de la humitat

provocat per les condicions d'incubació) i declinació posterior a mida que es va exhaurint el substracte que els microorganismes oxiden. Quan les mesures de diòxid de carboni són discontinues la interpretació de la respiració es veu facilitada si es té en compte el CO<sub>2</sub> acumulat, i aquest es representa en gràfics en front del temps.

Hi ha hagut diversos intents de relacionar el CO<sub>2</sub> alliberat en la respiració (C oxidat) amb el C de biomassa. Anderson i Domsch (1986) defineixen el qCO<sub>2</sub> o quocient metabòlic com el C-CO<sub>2</sub> per unitat de C-biomassa, i el proposen com a paràmetre cinètic per definir i quantificar l'activitat microbiològica dels sòls. Altres autors (Insam i Domsch, 1988) observen la relació del qCO<sub>2</sub> amb el grau de maduresa de la matèria orgànica. El càlcul d'aquest quocient es veu facilitat si el mètode de determinació de la biomassa és el RIS (encara que aquest no sigui massa acurat).

Les incubacions per a la respirometria poden fer-se amb o sense afegiment de substrat. Quan no se n'afegeix es parla de la respiració basal. Quan es compara les dades procedents d'ambdues es poden obtenir valors que indiquen aproximadament la quantitat de matèria orgànica fàcilment oxidable del sòl. Si les dades d'una i altra incubació són semblants això significa que el sòl conté matèria orgànica fàcilment oxidable, és a dir, no es troba limitat el seu metabolisme per dèficit de substrat. Una altra dada interessant prové de la determinació de la respiració induïda per substrat. El temps que sòl transcórrer fins desenvolupar el pic de respiració a partir de l'aplicació del substracte pot augmentar si el sòl està patint estrès de tipus físic o químic. El temps, per tant, que tarda en assolir-se la concentració màxima podria utilitzar-se com a paràmetre per a determinar l'estrès en sòls (Gerber et al., 1991).

**Activitat enzimàtica.** Aquests estudis i també la microcalorimetria són menys freqüents que l'anterior. La gama d'enzims que s'estudien és àmplia i dona dades de les propietats bioquímiques dels sòls, però el seu ús és problemàtic. Un dels més utilitzats és l'activitat deshidrogenasa (Lenhard, 1956) que s'ha pogut correlacionar amb els valors d'oxigen consumit o de població bacteriana en alguns casos (Casida, 1964; Ross, 1973). Altres enzims que es fan servir són les amilases, reductases, hidrolases, ureases, fosfatases i cel·lulases. S'ha pogut aconseguir un índex d'activitat microbiana del sòl (Beck, 1984) a base de relacionar dades enzimàtiques (reductasa i hidrolasa) i de biomassa.

**Microcalorimetria.** Es basa en la valoració del calor procedent de la descomposició de la matèria orgànica. Newman i Norman (1943) van considerar que era un índex d'activitat microbiana més satisfactori que la determinació del CO<sub>2</sub>. Mortensen et al., (1973) proposen que aquesta tècnica permet el seguiment continu de les activitats del sòl en períodes llargs de temps sense destorbar el sòl. Tot i així ha estat infrutilitzat. Sparling (1981) va trobar bones correlacions d'aquest paràmetre amb l'activitat respiratòria, i en menor grau amb ATP i activitat amilasa.

**Seguiment de les formes nitrogenades.** O també d'altres elements. Es tracta de veure com evolucionen els processos de nitrificació, denitrificació, amonificació, mineralització del nitrogen. Es fan determinacions del nitrogen total i de la proporció de les diferents formes de nitrogen inorgànic al llarg del temps, en condicions de camp o controlades al laboratori (Gerber et al., 1991).





## **2. OBJECTIUS**



Donada la importància mediambiental i econòmica que han assolit al nostre país determinats tipus de residus d'origen industrial s'ha considerat convenient procedir a la caracterització d'un conjunt reduït d'ells. L'elecció dels residus ha estat realitzada amb l'objectiu de tenir un mínim d'exemples que cobreixin diferents activitats, algunes importants o que ho poden arribar a ser pel volum de residus que generen.

Aquesta caracterització té sentit en sí mateixa per un millor coneixement dels residus, però s'estableix alhora com a punt de partida indispensable per al següent pas, que consisteix en l'anàlisi de les seves possibilitats de valorització. Aquesta valorització no es planteja en termes de retorn al cicle industrial, sino per que tingui lloc a través del medi natural i més concretament per a reutilitzar-los sobre el sòl. Des d'aquest punt de vista es fa imprescindible tenir en compte la compatibilitat del residu amb el medi on s'aplica, i això depèn entre altres coses de les característiques del residu i també de les del sòl destí, sense deixar de banda les disposicions legals que siguin vigents en aquest sentit, que seran finalment les que acabaran de limitar totes aquelles operacions de valorització que es pretenguin desenvolupar, fins i tot amb certa independència dels resultats científicotècnics obtinguts.

En aquest sentit es pretén conèixer millor el comportament i els efectes que poden generar els residus. Per a tal finalitat cal utilitzar una metodologia simple, capaç de substituir el gran nombre d'anàlisis que cal realitzar per a assegurar la compatibilitat amb l'entorn, evitant el cost laboral i econòmic que la caracterització exhaustiva precisa. És a dir, un assaig ecotoxicològic.

Per als objectius d'aquest treball en concret interessa la valoració de la innocuïtat del residu en relació al sòl. Els tests ecotoxicològics existents, realitzats en la seva majoria sobre organismes aquàtics i considerant no el conjunt de sers vius d'un medi sino una sola o algunes de les espècies per separat, no s'ajusten al que seria útil per analitzar influències sobre els sòls com a receptors dels productes residuals.

Es proposa, doncs, per al cas concret dels sòls realitzar un test ecotoxicològic que tingui en compte grups poblacionals, en el nostre cas seria la totalitat de la microflora del sòl encarregada d'avaluar l'eventual innocuïtat d'un determinat residu, mitjançant la utilització de la tècnica respiromètrica per mesurar l'activitat biològica del sòl.



Evidentment cal esbrinar en proves prèvies les condicions en què han de ser realitzats els assajos, i en funció dels resultats obtinguts comprovar la seva validesa des de diferents punts de vista.

Cal comprovar la utilitat de la informació proporcionada en vistes a recomanar la seva reutilització a través del sòl, en funció dels paràmetres que es puguin derivar de les funcions matemàtiques que representin el comportament i les modificacions sobre l'activitat biològica del sòl inicial. També en l'aspecte estadístic la validesa i representativitat de la informació proporcionada i evidentment establir possibles comparacions amb altres test ecotoxicològics tot explicant els comportaments observats en relació a les característiques del residu i el sòl afectats.

En resum, els objectius del treball se centren en els següents punts:

1. Caracterització d'una sèrie de residus industrials d'interès, amb la finalitat d'avaluar la possibilitat d'aplicació dels mateixos al sòl.
2. Proposta de l'ús de la respirometria per a avaluar els efectes que l'aport dels residus sobre el sòl originen en aquest.
3. Assaig de les condicions experimentals òptimes amb què s'ha d'aplicar el mètode respiromètric per tal d'assolir les fites que es proposen.
4. Aplicació del mètode als residus estudiats.
5. Comparació dels resultats obtinguts per respirometria amb els obtinguts en altres assajos ecotoxicològics (lixiviació de metalls, inhibició de la bioluminiscència en *Photobacterium phosphoreum*).
6. Recerca de la representativitat de les dades obtingudes per respirometria i possibilitat de deduir-ne d'elles algun paràmetre útil per a valorar l'efecte sobre el sòl de l'aplicació de residus.





### **3. MATERIAL I MÈTODES**



### 3.1. ORIGEN I CARACTERÍSTIQUES DELS SÒLS

En experiments de respirometria s'han utilitzat com a sòl de referència dues mostres corresponents a horitzons A de dos sòls diferents. Un dels sòls és classificat com a Haploxeroll segons Soil Taxonomy System (S.T.S.), i està ubicat en el terme municipal de Maçanet de la Selva (Girona). L'altre correspon a un Xerorthent (S.T.S.) recarbonatat i procedeix de Sta. Creu d'Olorda (Barcelona). Les mostres han estat anomenades sòl A i sòl B, nomenclatura corresponent als horitzons A de l'Haploxeroll i del Xerorthent, respectivament. En ambdós casos s'ha utilitzat la fracció fina ( $\phi < 2\text{mm}$ ), conservada des del dia del mostreig en recipients tancats i a 6°C.

### 3.2. ORIGEN I CARACTERÍSTIQUES DELS RESIDUS

D'acord amb els objectius establerts s'han utilitzat un conjunt de residus de diversa procedència que són o poden ser importants per la seva producció i necessitat de trobar alternatives d'eliminació.

Els seleccionats són els següents i segons la seva procedència s'han pogut establir cinc grups. A continuació s'indiquen les característiques organolèptiques més destacables que presentaven els residus en el moment de la seva recepció, així com la nomenclatura de referència que s'utilitzarà en aquest treball per cadascun d'ells:

#### Residus ceràmics.

CR. Constituit per restes ceràmiques procedents de la fabricació de sanitaris. És de color blanc, i presenta un aspecte pulverulent i homogeni.

CB. Residu ceràmic procedent de la fabricació de rajoles, es presenta en forma de trossos grans, de color teula, i d'aspecte homogeni malgrat el seu tamany. El residu està exent de colorants i esmalts, pel fet de ser el rebuig de l'etapa de cocció de l'argila.

#### Escòries.

ER. Escòria de foneria en la fabricació de radiadors. Es presenta en forma de masses grises irregulars inferiors a 3 cm, amb aspecte de material que ha estat sotmès a altes temperatures, per la presència d'inclusions vitrificades, i heterogeni.

EC. Escòria de central termoelèctrica, amb combustió de carbó. Aspecte amorf i esponjós de color gris-marronós. Material homogeni i trossejat de mida inferior als 3 cm.

EP. Escòria procedent de l'activitat extractiva del plom. Es presenta en forma de trossos d'aspecte metàl·lic irisat amb trossos marron-verdosos, que desprenen una certa olor sulfurosa. El seu aspecte és malgrat tot homogeni.

EM. Procedeix d'una incineradora de residus sòlids urbans que opera a 900 °C. Els seu aspecte és molt heterogeni, i s'observen restes d'objectes metàl·lics, papers, i matèria orgànica tot inclòs en una matriu tipus cendrós, de color gris i aterrossada.

ES. És un residu d'ídntiques característiques que l'anterior, procedent d'una altra planta d'incineració de residus sòlids urbans. Per a refredar aquest material després de la combustió es mulla amb aigua de mar.

### Residus de mineria.

MV2. Residu heterogeni, de textura sorra fina, i color beige-gris clar, procedent de l'extracció del plom.

MV4. Residu heterogeni de partícula més grollera que l'anterior, color gris, també procedent del procés d'extracció del plom.

MP1. Llot procedent de l'extracció del plom, d'aspecte molt homogeni, amb partícula molt fina, aterrossat i de color beige.

### Cendres volants.

FA. Cendra volant procedent de central tèrmica d'aspecte homogeni, color gris fosc, i textura fina.

FC. Cendra de característiques semblants a l'anterior, procedent d'una altra central termoelèctrica.

### Residus de naturalesa orgànica.

SS. Material (sòl) contaminat procedent d'un antic abocador incontrolat. Té l'aspecte d'un sòl orgànic de color fosc.

LS. Llot originat en la depuració de les aigües sanitàries i de neteja d'una planta industrial del ram de l'automòbil. Aspecte molt homogeni, de partícula fina, aterrossat i amb olor sulfurosa intensa.

PR. Residu de pasta de paper, d'aspecte homogeni i de color gris, que es presenta en agregats humits.



### **3.3. PREPARACIÓ DE LES MOSTRES.**

Les mostres de sòl utilitzades s'han pres a l'humitat de camp en el moment del mostreig, han estat tamisades a 2 mm de diàmetre sense assecar a l'aire prèviament i conservades en nevera en bosses tancades hermèticament per evitar pèrdues d'humitat i alteracions de l'activitat biològica a curt i mig termini.

La totalitat de les mostres de residus seleccionades han estat sotmeses a un procés comú d'adequació, consistent inicialment en un assecat a l'aire i tamisatge a 2 mm de llum. Aquelles mostres de partícula més grollera o que es presentaven en agregats o aterrossades han estat molturades en un molí d'anelles abans de ser tamisades, amb la finalitat d'aconseguir una millor homogeneïtzació. Per a les tècniques que així ho requerien s'ha fet una segona molturació en molí de boles d'àngata, per tal d'aconseguir partícules inferiors a 200 µm de diàmetre.

### 3.4. MÈTODES DE CARACTERITZACIÓ.

La majoria de mètodes utilitzats per determinar les propietats físiques i químiques són els habitualment emprats en els laboratoris d'anàlisi de sòls (Black, 1965).

#### 3.4.1. Anàlisi elemental i mineralògica

*Anàlisi elemental.* Macro i microelements, determinats per espectrometria de fluorescència de raigs X de la mostra polvoritzada en matriu de bòrax. Les determinacions s'han fet en un equip S-MAX/E de Rigaku, utilitzant un tub de Rh a 50 kV i 40 mA.

*Anàlisi mineralògica.* S'ha realitzat l'estudi de mineralogia mitjançant difracció de raigs X en mostra polvoritzada. Per a això s'ha utilitzat un difractòmetre SIEMENS D500 amb monocromador de grafit i detector de centelleig NaI(Tl), utilitzant radiació de Cu K<sub>a</sub> (1.541)

#### 3.4.2. Propietats físiques.

*Humitat residual a 105 °C.* (Gravimetria). Determinació de la pèrdua de pes de les mostres dessecades a 105 °C fins a pes constant.

*Densitat i porositat.* La densitat real ha estat determinada mitjançant un picnòmetre d'heli, l'aparent segons el mètode del cilindre.

La porositat ha estat calculada teòricament a partir de les densitats real i aparent.

*Anàlisi textural.* Mètode de la pipeta Robinson basat en la velocitat de sedimentació segons la llei de Stokes, per les fraccions inferiors a 20 mm, i separació per via humida mitjançant tamisos de les fraccions superiors, de manera que s'aconsegueixi distribuir les partícules en els següents intervals: 2000-200 mm; 200-20 mm; 20-2 mm; i < 2 mm.

Prèviament a la separació s'ha realitzat la dispersió de la mostra agitant durant 12 hores, en presència d'un agent dispersant (hexametafosfat), en quantitats variables segons les característiques de la mostra, descartant sempre el residu sec procedent de la pròpia solució dispersant, tal i com es practica en mostres de sòls.

*Conductivitat hidràulica.* Determinació en medi saturat, basada en la llei de Darcy, de la constant K.

*Retenció hídrica.* Pel mètode d'extracció a pressió a través de membrana de Richards. Les determinacions s'han dut a terme mesurant l'aigua retinguda per les mostres, sotmeses a tensions de 15, 1, 1/3, 1/10 i 0 atmosferes, prèviament saturades.

### **3.4.3. Propietats físico-químiques i químiques**

*pH i Conductivitat elèctrica.* Han estat determinats en un extracte aquós en proporció 1:5 (P/V) obtingut després de 24 hores d'agitació mecànica i posterior filtració mitjançant paper de filtre Whatman nº 42.

*Carbonats.* Determinats mitjançant volumetria del CO<sub>2</sub> després en atacar les mostres amb CIH 1:1 segons el mètode del Calcímetre de Bernard.

*Capacitat d'intercanvi catiònic.* Mètode potenciomètric per desplaçament mitjançant BaCl<sub>2</sub> 1N a pH constant, d'una mostra prèviament saturada mitjançant resina d'intercanvi catiònic fortament àcida (Cruañas i Cardús, 1987).

*Cations extractables.* Na, K, Ca i Mg presents en un extracte del residu en acetat amònic 1N a pH 7, en proporció 1:20 (P/V). Na i K es determinen per fotometria de flama i Ca i Mg per complexometria amb EDTA 0.02N.

*Matèria orgànica.* Es determina la matèria orgànica total per calcinació en mufla a 560°C i la oxidable per oxidació via humida amb  $K_2Cr_2O_7$  en medi sulfúric segons el mètode de Walkey-Black.

*Nitrogen total.* Nitrogen orgànic i amònic, pel mètode Kjeldahl: Digestió catalitzada en medi sulfúric concentrat i calent i posterior determinació del amoniac destil·lat en medi bàsic i recollit sobre solució titulada d'àcid.

*Fòsfor assimilable.* colorimetria de reducció d'un heteropoliàcid fosfo-molibdric a partir d'una solució prèviament extractada segons el mètode d'Osmond.Bray.

#### **3.4.4. Paràmetres ecotoxicològics.**

*Assajos de lixiviació.* Extractes EP i TCLP segons la metodologia establerta per EPA (U.S.EPA, 1980; U.S.EPA 1986).

Extractes EP (Extraction Procedure): Es realitzen barreges en proporció 1:16 dels residus en aigua i s'agiten durant 24 hores. El pH de les barreges s'acidifica, (amb l'afegiment periòdic d'àcid acètic 0.5 N si és necessari durant el temps d'agitació) fins a pH 5 o fins arribar a un màxim de 40 ml d'àcid. Es dilueix amb aigua destil·lada si és necessari per a aconseguir finalment un extracte 1:20. Es filtra la barreja a través de filtre de 0.45  $\mu$ m.

Extractes TCLP (Toxicity Characteristics Leaching Procedure). Segons un protocol preestablert es tria la solució extractant en funció del pH del residu. Per a residus àcids, neutres o lleugerament bàsics s'utilitza una solució tampó acètic-acetat (pH 4.9). Per a residus molt bàsics una solució d'àcid acètic a pH 2.9. Es realitzen barreges 1:20 dels residus en la solució extractant corresponent, que s'agiten durant 18 hores i es filtren a través de filtres de 0.45  $\mu$ m.

Als extractes (prèviament acidificats amb àcid nítric fins a  $pH \leq 2$ ) es determinen els metalls pesats (Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Se, Al, B, Zn, Fe i Mo) per espectrometria d'absorció atòmica i espectrometria d'emissió amb font de plasma inductivament acoblat.

*Bioassaig d'inhibició de la luminiscència de Photobacterium phosphoreum (Microtox®)*. (Beckman, 1982). Assaig d'ecotoxicitat fonamentat en la variació de l'activitat bioluminiscent del bacteri aquàtic *Photobacterium phosphoreum*. Es desenvolupa sobre els extractes EP o TCLP, dels quals es realitza un gama de dilucions que es posen en contacte amb els inòculs de bacteris. El paràmetre ecotoxicològic utilitzat per a valorar la toxicitat dels lixiviats és la CE<sub>50</sub> (concentració efectiva 50) que vé definida com la concentració que inhibeix en un 50% l'emissió de llum per part de la població bacteriana sotmesa a l'assaig i es determina l'efecte a 15°C durant 15 minuts.

### **3.4.5. Respirimetria.**

Donat que un dels objectius d'aquest treball era utilitzar la resposta de l'activitat biològica del sòl com a assaig ecotoxicològic, en cas de que diferents residus es volguéssin reutilitzar a través d'aquest medi, s'han dut a terme diferents experiments tots ells mitjançant respirometria.

La determinació de l'activitat respiratòria del sòl (i si s'escau, l'efecte de l'aport de residus al mateix) consisteix essencialment en la mesura periòdica del CO<sub>2</sub> després durant el procés de mineralització de la matèria orgànica per part de la microflora heteròtrofa. Es porta a terme mitjançant la incubació en el laboratori de les mostres en condicions controlades de temperatura i humitat, i en absència de llum, durant un període de temps determinat (Anderson, 1982).

El protocol experimental consisteix en pesar l'equivalent a 50 g de mostra seca (sòl o barreja sòl-residu) en un recipient, afegir l'aigua necessària per a assolir el 50% de la capacitat de camp i introduir el recipient en un de vidre de 3 L de capacitat i provist de tanca hermètica (respiròmetre) (Figura 3.1). Conjuntament s'ha de col·locar en el respiròmetre un recipient amb 25 ml de NaOH 0.5N i un altre amb aigua destil·lada per mantenir la humitat durant tot el període d'incubació. Finalment introduir els respiròmetres dins la cambra d'incubació on la temperatura es manté a 30± 1 °C

El CO<sub>2</sub> producte de la respiració de les poblacions microbianes del sòl es fixa sobre la solució d'hidròxid sòdic en forma de carbonat sòdic. Periòdicament s'obren els recipients

per tal de realitzar la valoració del  $\text{CO}_2$ . Aquesta es realitza per duplicat prenent 2 ml de la solució d'hidròxid sòdic/carbonat sòdic. El carbonat procedent de la fixació del  $\text{CO}_2$  es precipita amb  $\text{BaCl}_2$  al 10% (5 ml), i l'excés de NaOH es valora per volumetria àcid-base amb HCl 0.05 N en presència de fenolftaleïna com a indicador. Finalment es reposa la solució de sosa i es tanca el respiròmetre per a continuar l'experiment.

Inicialment es valora la respirometria diàriament durant els primers quatre dies per després incrementar el temps paulatinament fins els 30 (1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15, 21 i 30 dies) Paral·lelament es controla una prova en blanc i un control integrat pel sòl sense aport de residus.

Els resultats s'expressen en forma de mg de  $\text{CO}_2$  despresos per 100 g de sòl acumulativament o diàriament durant els temps indicats. Les diferències entre les mostres amb residu i els controls indiquen l'efecte favorable o perjudicial del residu afegit sobre el sòl.

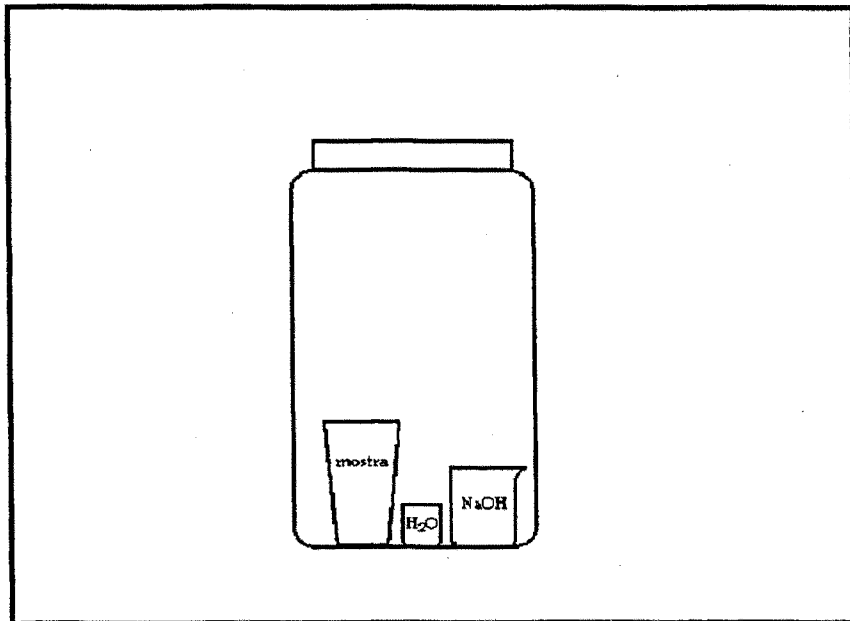


Figura 3.1. Respiròmetre.



## **4. RESULTATS**





## 4.1. CARACTERITZACIÓ

En aquest apartat s'inclouran els resultats experimentals obtinguts en les diverses fases d'aquest treball i s'ha intentat que s'ajusti al màxim a l'esquema indicat en l'apartat 3 d'aquesta memòria.

### 4.1.1. Caracterització dels sòls.

En la següent taula (4.1) es poden observar les principals característiques dels sòls emprats en els assajos de respirometria :

Taula 4.1. Característiques dels sòls emprats en assajos de respirometria.

	A	B
pH	6.8	8.1
CE <sup>25°</sup> dS m <sup>-1</sup>	0.8	0.3
%H <sub>2</sub> O <sub>0 atm</sub>	46.3	75.9
CO <sub>3</sub> Ca %	0	33
N mg kg <sup>-1</sup>	1438	1800
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg kg <sup>-1</sup>	29	146
%C oxidable	1.68	3.53
Na <sub>2</sub> O mg kg <sup>-1</sup>	114	11510
K <sub>2</sub> O mg kg <sup>-1</sup>	146	185
MgO mg kg <sup>-1</sup>	3296	372
CaO mg kg <sup>-1</sup>	12611	11673

### 4.1.2. Caracterització de residus

#### 4.1.2.1. Anàlisi elemental i mineralògica

##### Anàlisi elemental.

a) *Majoritaris*. Els resultats corresponents al contingut en elements majoritaris de les mostres estudiades expressats en % de l'òxid corresponent són indicats en la taula 4.2, de l'anàlisi d'aquests resultats es pot deduir el següent:

Taula 4.2. Anàlisi de fluorescència. Macroelements. PF: pèrdues al foc.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	PF	total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
CR	67.00	26.00	0.80	0.40	0.40	0.20	2.20	2.60	0.10	n.d.	0.90	99.98
CB	68.93	12.73	6.46	0.85	5.33	1.49	0.17	2.93	0.15	n.d.	0.94	81.92
ER	62.42	7.86	<0.01	<0.01	20.73	0.83	2.39	4.76	<0.01	n.d.	0.93	99.93
EC	56.21	10.03	10.42	1.77	11.62	6.08	0.76	1.77	0.36	n.d.	0.91	48.27
EP	10.15	6.35	15.42	2.25	8.09	1.77	0.12	0.24	0.11	n.d.	3.77	99.75
EM	48.36	7.37	4.32	1.01	20.27	0.24	1.23	1.35	2.39	1.40	8.79	99.92
ES	46.88	7.61	4.53	1.05	20.9	1.35	1.25	1.44	2.34	1.50	9.15	99.70
MV2	28.28	7.88	1.12	0.62	21.59	1.44	0.86	0.93	0.10	n.d.	16.05	100.50
MV4	40.07	8.78	2.15	0.79	26.37	0.93	1.86	2.79	0.13	0.17	16.60	99.06
MPI	62.59	12.98	2.73	0.56	3.95	2.79	0.10	5.36	0.14	n.d.	8.21	100.24
FA	43.80	24.87	20.75	1.08	5.79	5.36	0.35	1.43	0.18	0.53	0.52	100.42
FC	40.07	17.71	6.45	0.69	28.66	1.43	0.64	1.58	0.17	3.70	0.61	99.87
PR	6.34	10.77	<0.01	0.12	37.6	1.58	<0.05	0.12	0.15	n.d.	41.27	95.10
LS	11.63	6.54	7.80	0.50	5.38	0.12	0.54	0.56	5.10	5.07	48.79	100.34
SS	32.21	7.03	2.39	0.72	10.37	0.56	2.45	3.12	2.13	0.45	37.63	99.06

Taula 4.3. Anàlisi de fluorescència. Microelements. (\*) : % de l'òxid.

	Ba	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Rb	Sr	Zn	Zr
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/Kg
CR	801	20	41	7	201	15	30	48	158	88	79
CB	768	33	60	24	482	34	110	187	171	127	173
ER	744	<5	<5	17	<10	16	9	24	295	39	230
EC	984	76	130	49	1383	120	<5	70	829	98	199
EP	3.51*	185	114	682	1.85*	124	63.58*	95	1248	3678	46
EM	1216	13	140	659	1227	57	2207	36	396	3172	232
ES	1329	16	156	613	1295	66	3008	40	377	845	236
MV2	21.38*	14	58	156	1443	25	1678	52	3635	1338	516
MV4	3582	9	19	81	1901	14	947	77	287	6506	155
MP1	1588	16	19	35	543	9	3125	171	73	2497	103
FA	639	54	186	70	484	93	69	137	530	278	223
FC	459	17	91	47	343	47	27	127	1263	103	220
PR	162	6	120	46	65	<5	18	48	195	2480	56
LS	3078	26	6311	279	999	99	398	21	635	3.44*	87
SS	585	9	58	204	484	44	292	65	234	403	113

- 1) Silici. És l'element majoritari en la majoria de mostres. En les mostres CR, CB, ER, EC, MP1, les quantitats d'òxid oscil·len entre 56 i 69% del material. Els valors de silici més petits corresponen a les mostres PR, EP, LS, MV2 i SS, situats entre un 6 i 32 %. La resta tenen valors entre 40 i 50
- 2) Alumini. És present en totes les mostres en quantitats inferiors al silici que van de 6 a 26%. CR i FA en ténen un 25-26 %, CB, EC, MP, FC i PR entre un 10 i un 18% i la resta tenen valors una mica inferiors al 10%.
- 3) Ferro. Els continguts són inferiors al 21%. Es poden diferenciar FA (21%), EP (15%) i EC (10%) de la resta, que donen valors inferiors al 10% i entre les quals trobem els residus ER i PR, amb concentracions inferiors a 0.01%.
- 4) Titani. El contingut d'aquest element no va més enllà del 2.25% (mostra EP), la resta de mostres volta l'1% i ER en té menys d'un 0.01%.
- 5) Calci. És un element de valors molt variats i en alguns casos molt alts. En les mostres ER, EM, ES, MV2, MV4, FC i PR, s'inclou en uns percentatges de entre el 20 i el 38%, la resta estan entre 4 i 12%. El valor mínim de Ca correspon a la mostra CR, amb un 0.4%.
- 6) Magnesi. Té un valor màxim del 6% en EC. Els valors mínims per a aquest element corresponen a CR, FC (0.2 i 0.14 respectivament).
- 7) Potasi. Es troba en més quantitat que el sodi, es poden trobar quantitats al voltant del 5% en ER i MP1. EP i PR ostenten els mínims amb 0.1 - 0.2 %.
- 8) Sodi. Oscil·la entre 2.45 i 2.39% (SS, ER) fins a les traces trobades en PR.
- 9) Fòsfor. Les concentracions d'aquest element no sobrepassen mai el 5% (LS), la majoria es troben per sota de l'1% (voltant el 0.1 %). La mostra ER en té concentracions inferiors al 0.01 %:
- 10) Sofre. Expressat en forma de SO<sub>3</sub>. No és detectable en les mostres CB, ER, EC, EP, MV2, MP1 i PR. La quantitat més alta és d'un 5% en LS i un 3.7% en FC. La resta estan prop de l'1%.
- 11) Pèrdues al foc. varien en funció de les mostres. Les dades màximes són per PR (41%), SS (37.63%), MV4 (16.6%) i MV2 (16.05%); entre un 8-9% pel grup LS, MP1, EM i ES; un 4% en EP i inferior a l'1% en la resta.

És evident doncs el predomini de Si, Al i Fe en la majoria de mostres (excepte PR, LS i SS on prenen importància les pèrdues al foc) i els forts continguts en calci en algunes d'elles.

b) *Minoritaris*. Del contingut en elements minoritaris expressats en  $\text{mg kg}^{-1}$  (taula 4.3) es poden fer les següents consideracions :

**Ba:** És present en totes les mostres amb valors superiors a les  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ . Les quantitats més importants són a MV2 amb un 21.38% (expressat com a òxid), i EP (3.5% d'òxid), on el Ba cal considerar-lo element dels majoritaris. En menor quantitat MP1 ( $1600 \text{ mg kg}^{-1}$ ), MV4 ( $3600 \text{ mg kg}^{-1}$ ), ES ( $1300 \text{ mg kg}^{-1}$ ), EM ( $1200 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i LS ( $3000 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Co:** La mostra EP amb  $185 \text{ mg kg}^{-1}$  és la que porta més quantitat d'aquest element, mentre que a l'altre extrem ER en té una concentració inferior als  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ . La majoria són valors inferiors a  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Cr:** Element important en concentració en la mostra LS,  $6311 \text{ mg kg}^{-1}$ . El grup de mostres EC, EP, EM, ES, FA i PR té entre  $100$  i  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ . La resta de valors són inferiors. ER en té menys de  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Cu:** Les mostres ES, EM i EP té uns valors màxims, entre  $613$  i  $682 \text{ mg kg}^{-1}$ , segueixen LS i SS amb  $280$  i  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , MV2 amb  $156$  i la resta amb valors inferiors a  $100$ .

**Mn:** Es troba en concentracions importants a la mostra EP (1.85% de l'òxid) per sota d'aquesta podem trobar EC, EM, MV2, MV4 i LS, amb valors que oscil·len entre les  $1000$  i  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Per sota de les  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  hi ha les mostres CR, MP1, FA, FC, PR i SS. Pràcticament inexistent en ER ( $<10 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Ni:** Entre  $100$  i  $120 \text{ mg kg}^{-1}$  en les mostres LS, EC, EP, són els valors màxims. En trobem quantitats inferiors a les  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  en la resta, essent inferior als  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  en PR.

**Pb:** El valor màxim es troba a EP (55%). De  $2000$  a  $3000 \text{ mg kg}^{-1}$  en EM, ES, MP1. Voltant les  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  de mitja els residus MV2 i MV4 i quantitats inferiors en la resta. EC amb traces ( $<5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Rb:** Entre  $100$  i  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  de Rb poden ser trobades en els residus CB, MP1, FC i FA. La resta estan per sota de  $100$ , però no baixen en cap cas de  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Sr:** Les quantitats més importants d'estronci es poden trobar en la mostra MV2 (3600 mg kg<sup>-1</sup>). EP i FC en ténen prop de 1200 - 1300 i la resta entre 100 i 1000 aproximadament. La mínima és MP1 amb 73 mg kg<sup>-1</sup>.

**Zn:** És un element que pot ser valorat com a majoritari en algunes mostres com en LS (3.44%), apareix bastant concentrat en les mostres MV4 (6500 mg kg<sup>-1</sup>); EP, EM, ES, MP1 i PR (4000-2500 mg kg<sup>-1</sup>); i MV2 (1300 mg kg<sup>-1</sup>). La resta de mostres tenen valors inferiors a 1000 mg kg<sup>-1</sup>.

**Zr:** Totes les mostres estan el marge entre 46 (EP) i unes 230 mg kg<sup>-1</sup> (ER, EM, ES), excepte MV2 (516 mg kg<sup>-1</sup>) que presenta valors màxims.

#### Anàlisi mineralògica.

Els resultats de l'anàlisi mineralògica obtinguts (qualitativament) es mostren en la taula 4.4. El quars és present en la majoria de mostres, excepte EC i EP, així com la calcita o dolomita, de les quals només en són exentes les ceràmiques (CR, CB), dues escòries (EC, EP), el llot de mineria de plom (MP1) i una de les cendres volants (FA). Els casos que s'han de destacar són els següents : En primer lloc la presència de minerals del plom en EP (en forma de sulfats i sulfurs), d'esfalerita (sulfur de zinc) en LS i EP i la de barita en MV2. També és de gran importància en FC la presència de diferents derivats del calci (òxid, hidròxid i sulfat), i en EM i ES la presència d'halita. En general es troben altres derivats silicatats, argiles, etc.

#### 4.1.2.2. Propietats físiques.

En la taula 4.5 s'indiquen els resultats obtinguts en la determinació de les característiques físiques de les mostres estudiades, que són les que segueixen. :

Humitat residual. El fet de treballar amb mostres prèviament assecades a l'aire fa que la humitat residual a 105°C, sigui pràcticament despreciable en la majoria de mostres. Només els residus de tipus orgànic (SS, LS, PR) conserven humitats més apreciables.

Taula 4.4. Composició mineralògica qualitativa de les mostres.

Residus Ceràmics	
<b>CR</b>	Quars $\text{SiO}_2$ Mullita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$
<b>CB</b>	Quars $\text{SiO}_2$ Hematites $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Diòpsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

Escòries	
<b>ER</b>	Quars $\text{SiO}_2$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Anortoclasa $(\text{NaK})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ Magnesita ferroan $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ Sillimanita $\text{Al}_2\text{SiO}_5$
<b>EC</b>	Diòpsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ Forsterita ferroan $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ Albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
<b>EP</b>	Anglesita $\text{PbSO}_4$ Maghemita $\text{Fe}_2\text{O}_3$ Galena $\text{PbS}$ Esfalerita $\text{ZnS}$ Monticellita $\text{CaMgSiO}_4$

Escòries d'incineradora RSU	
<b>EM</b>	Quars $\text{SiO}_2$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Anhidrita $\text{CaSO}_4$ Halita $\text{NaCl}$ Anortoclasa $(\text{NaK})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ Guix $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
<b>ES</b>	Quars $\text{SiO}_2$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Guix/Anhidrita $\text{CaSO}_4 / \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Gehlenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ Halita $\text{NaCl}$ Anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



Taula 4.4. (continuació). Composició mineralògica qualitativa de les mostres.

Residus de mineria	
MV2	Calcita $\text{CaCO}_3$ Quars $\text{SiO}_2$ Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Kaolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$ Barita $\text{BaSO}_4$
MV4	Quars $\text{SiO}_2$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Illita trioctaèdrica $\text{K}_{0,5}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_3(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Clinocloro ferroan $(\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Albita càlcica $(\text{Na},\text{Ca})(\text{SiAl})_4\text{O}_8$ Kalsilita $\text{KAlSiO}_4$ Dolomita ferroan $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})(\text{CO}_3)_2$
MP1	Quars $\text{SiO}_2$ Dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Kaolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$ Sanidina $(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$

Cendres volants	
FA	Quars $\text{SiO}_2$ Mullita $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ Maghemita $\text{Fe}_2\text{O}_3$
FC	Portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Calç $\text{CaO}$ Quars $\text{SiO}_2$ Anhidrita $\text{CaSO}_4$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Gehlenita $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$

Taula 4.4. (continuació). Composició mineralògica qualitativa de les mostres.

Residus orgànics	
LS	Calcita $\text{CaCO}_3$ Quars $\text{SiO}_2$ Guix $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Esfalerita $\text{ZnS}$ Sofre $\text{S}$ Hopeita $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Sepiolita $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
SS	Quars $\text{SiO}_2$ Calcita $\text{CaCO}_3$ Illita $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{Al}_{10}(\text{OH})_2$ Microclina intermitja $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ Albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Kaolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
PR	Calcita $\text{CaCO}_3$ Quars $\text{SiO}_2$ Kaolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Talc $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Taula 4.5. Característiques físiques de les mostres. (\*): no satura. (\*\*): cimentat.

	Humitat 105 °C %	Dr kg/m <sup>3</sup>	Da kg/m <sup>3</sup>	K×10 <sup>-4</sup> cm/min	Porositat %
CR	0.10	2.52	1.34	6.98	46.85
CB	0.20	2.75	1.37	8.84	50.38
ER	0.06	2.70	1.41	106.07	47.74
EC	1.60	2.65	0.89	7.05	66.56
EP	0.50	3.13	1.91	0.72	38.84
EM	1.20	2.59	1.25	*	51.74
ES	1.30	2.59	1.15	*	55.60
MV2	0.10	2.96	1.53	40.72	48.32
MV4	0.09	2.69	1.434	178.20	46.48
MPI	0.55	2.73	1.90	10.08	30.50
FA	0.10	2.53	1.41	**	44.29
FC	1.00	2.66	1.11	**	58.09
PR	2.20	2.06	0.61	35.36	70.29
LS	8.80	1.82	0.62	6.96	65.93
SS	7.20	2.14	0.46	9546.54	78.51

Taula 4.6. Anàlisi textural de les mostres.

	<2µm (%)	2-20µm (%)	20-200µm (%)	200-2000µm (%)
CR	6.55	37.83	55.14	0.48
CB	4.35	28.85	26.65	40.81
ER	0.73	7.41	41.28	50.58
EC	3.48	16.58	39.91	40.03
EP	9.01	30.95	38.10	32.67
EM	6.47	17.46	14.10	61.96
ES	8.55	25.10	31.65	34.70
MV2	2.97	12.95	57.83	26.25
MV4	0.76	1.52	12.45	85.27
MPI	14.28	36.53	31.38	17.8
FA	1.66	26.29	69.71	2.34
FC	33.51	31.32	31.91	3.26
LS	6.79	30.64	40.93	21.64
SS	8.22	21.08	26.49	44.21
PR	12.24	37.99	13.66	36.11

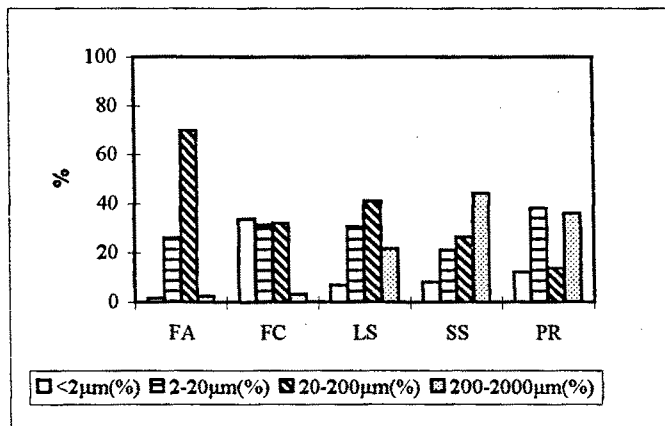
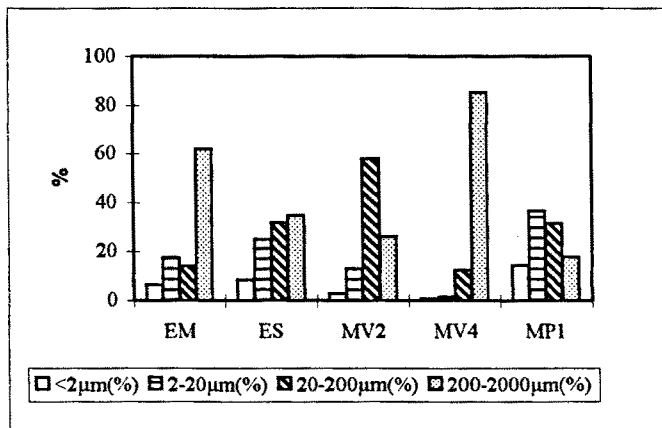
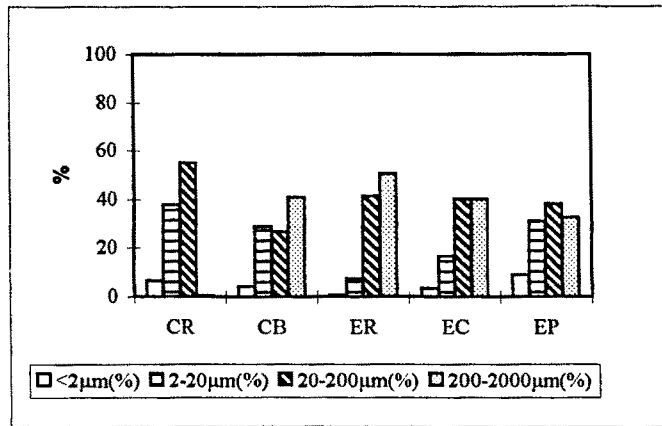


Figura 4.1. Distribució textural de les mostres.

Densitat. Excloent les mostres d'origen orgànic que presenten densitats reals inferiors a 2 la densitat real de la resta de mostres se situa en els 2.5-2.7 Mg m<sup>-3</sup> (propera a la del quars), i a 3 en dos d'aquells residus que són originats en la indústria del plom,(EP, MV2). En el cas de la densitat aparent s'ha de destacar un grup de quatre mostres que posseeixen una densitat aparent inferior a 1, són les tres mostres d'origen orgànic (PR, LS i SS) més una de les escòries (EC). La resta presenta valors entre 1 i 2, essent la més baixa la corresponent a les escòries, amb excepció d'EP, que és la més alta, tal com passa també amb la densitat real, perquè és constituïda en gran part de mineral de plom.

Porositat. Les mostres més poroses són les tres de naturalesa orgànica (PR, LS i SS), amb valors entre un 66 i un 78% de porositat. La majoria de mostres se situen voltant una mitjana del 50%, amb un mínim per la mostra MP1 del 30% i màxim EC amb un 67%.

Anàlisi textural. Les fraccions majoritàries, d'acord amb els resultats mostrats en la taula 4.6 i representats en el gràfic de la figura 4.1 són els següents:

- Sorra gruixuda (200-2000 mm) per les mostres CB, ER, EC, EM, ES, MV4 i SS.
- Sorra fina (200-20 mm) per CR, EP, MV2, FA i LS. Les mostres ER i EC tenen també un contingut important en aquesta fracció (de l'ordre del 40 i 50 % respectivament), tant en relació a la fracció majoritària com a la resta de fraccions.
- Llims (20-2 mm) destaquen com a fracció majoritària només en el cas de les mostres MP1 i PR (aquesta última posseeix també una proporció important de sorra gruixuda ).
- Argila (<2 mm) només és majoritària en FC, tot i estar bastant igualada a llims i sorra fina en aquesta mostra.

Es constata doncs que les textures són en tots els casos sorrenques >20 µm), normalment amb més d'un 50% de sorra i fins i tot el 98%, (MV4, MV2 i ER). Els continguts de llim (2-20 µm) són de l'ordre del 20-40 % i algun inferior al 20%. L'argila està normalment en valors de menys del 10% i només té importància en PR, FC i MP1.

Permeabilitat. Quant a permeabilitat s'ha de destacar una constant extremament elevada en el cas del sòl contaminat (SS). Els valors corresponents a les dues cendres volants no van poder ser determinats perquè al saturar les mostres amb aigua cimentaven, impermeabilitzant-se totalment. Les escòries d'incineradora no permetien la saturació en aigua.

Retenció hídrica. Els resultats corresponents es poden trobar en les taules 4.7 i 4.8, i els gràfics en la figura 4.2. La mostra que té una capacitat de retenció d'aigua màxima a saturació és MP1 amb un 101 % en volum. Segueixen a aquesta en importància els tres residus de naturalesa orgànica (LS, SS i PR), amb valors d'entre un 74 i 78%. Les més baixes corresponen a EC amb un 27.85% i ER amb un 36%. Pel que fa a aigua útil (retinguda a pressions entre 1/3 i 15 atm.) el valor màxim correspon a FC seguida de MP1, CB, EP i FA (entre 38.6 i 34.3 %). És molt destacable el valor d'aigua útil en MV4, que resta en un 1.68%.

#### 4.1.2.3. Propietats fisico-químiques i químiques

En la taula 4.9 s'inclouen els resultats corresponents a aquestes determinacions.

pH. Segons pot observar-se el pH de la majoria de mostres se situa prop de la neutralitat (7-8). Existeixen però dos grups de residus que són de naturalesa bàsica: uns amb pH de entre 8 i 9 que són les escòries i els altres, altament bàsics són les cendres volants, amb pH de 12 i 13. L'escòria procedent de l'extracció del plom (EP) té un valor lleugerament per sota de 7, i és la única amb aquesta característica.

Conductivitat elèctrica. Les mostres tenen en general conductivitats inferiors o voltant 1 dS m<sup>-1</sup>, excepte en els casos següents: escòries d'incineradora de residus sòlids urbans (EM,ES) i la cendra volant (FC), amb CE de 9 a 10 dS m<sup>-1</sup>, i dues de les mostres orgàniques (LS i SS) amb valors de 4.7 i 4.6 respectivament. Els ions predominants en determinació semiquantitativa a les mostres es reflecteix en la taula 4.º10:

Taula 4.7. Aigua retinguda pels residus a diferents pressions. Dades en %V (volum) i en %H (pes).

	0 atm		1/10 atm		1/3 atm		1 atm		15 atm	
	%V	%H	%V	%H	%V	%H	%V	%H	%V	%H
CR	52.60	28.20	42.36	24.03	37.73	21.98	20.90	13.71	10.13	7.03
CB	57.65	29.70	44.59	24.63	38.46	21.99	30.63	18.33	4.13	2.94
ER	36.00	20.33	19.63	12.22	22.30	13.65	23.97	14.52	2.72	1.89
EC	27.85	23.91	19.37	17.94	17.81	16.74	4.01	4.33	3.90	4.22
EP	60.81	24.15	40.18	17.38	42.28	18.13	31.42	14.12	7.74	3.89
EM	44.88	26.42	21.33	14.58	20.46	14.06	14.56	10.43	10.36	7.65
ES	44.21	27.77	20.32	15.02	19.69	14.62	16.19	12.34	9.64	7.74
MV2	43.08	21.98	14.63	8.73	16.24	9.60	7.27	4.54	2.60	1.67
MV4	46.83	24.54	6.86	4.55	2.50	1.71	2.31	1.58	0.82	0.57
MPI	101.09	34.76	59.36	23.83	58.37	23.53	42.58	18.33	19.74	9.42
FA	60.57	30.06	44.57	24.03	39.01	21.68	12.78	8.31	4.41	3.04
FC	63.71	36.37	59.78	34.91	57.54	34.05	50.61	31.23	11.69	9.49
PR	76.23	55.46	53.02	46.42	51.93	45.90	42.00	40.70	23.85	28.04
LS	77.52	55.56	43.97	41.49	40.09	39.27	29.88	32.52	20.50	24.85
SS	74.30	61.76	30.27	39.69	25.47	35.64	22.93	33.27	19.33	29.59

Taula 4.8. Retenció hidrica dels residus. Aigua útil (1/3-15 atm), aigua gravitacional (0-1/3 atm), i aigua retinguda (15 atm).

	<b>Aigua Útil %V</b>	<b>Aigua Gravitacional %V</b>	<b>Aigua Retinguda %V</b>
<b>CR</b>	27.6	14.87	10.13
<b>CB</b>	34.33	19.19	4.13
<b>ER</b>	19.58	13.70	2.72
<b>EC</b>	13.91	10.04	3.90
<b>EP</b>	34.54	18.52	7.74
<b>EM</b>	10.09	24.42	10.36
<b>ES</b>	10.05	24.52	9.64
<b>MV2</b>	13.63	26.85	2.60
<b>MV4</b>	1.68	44.33	0.82
<b>MP1</b>	38.64	42.72	19.74
<b>FA</b>	34.59	21.56	4.41
<b>FC</b>	45.85	6.17	11.69
<b>PR</b>	28.09	24.29	23.85
<b>LS</b>	19.59	37.43	20.50
<b>SS</b>	6.14	48.83	19.33



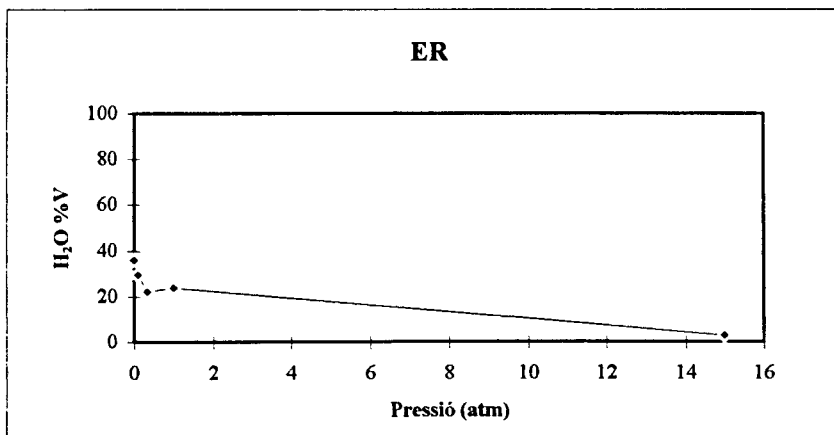
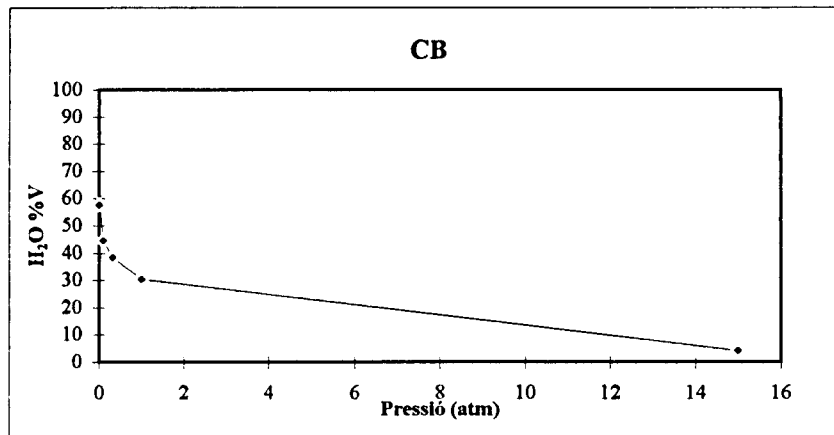
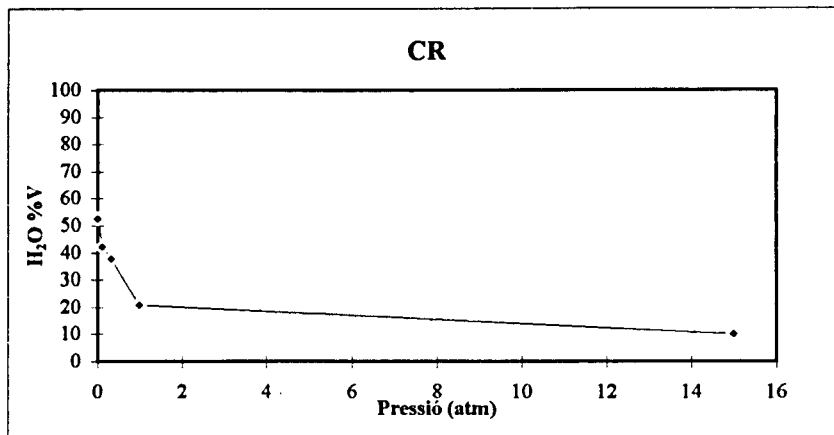


Figura 4.2. Retenció d'aigua dels residus a diferents pressions.

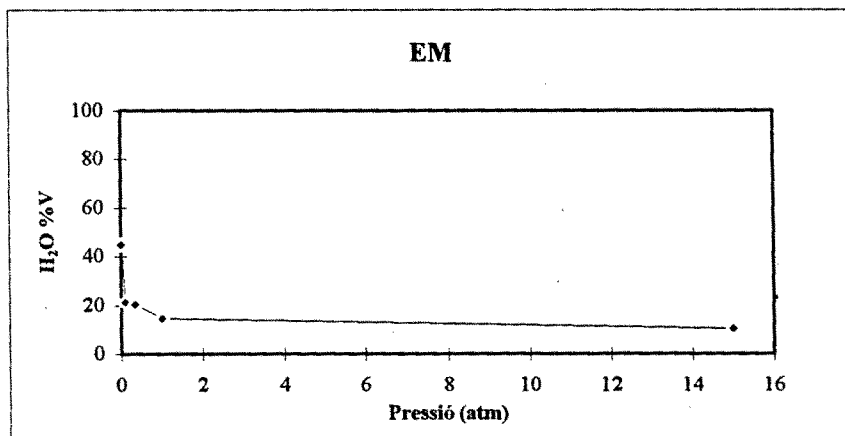
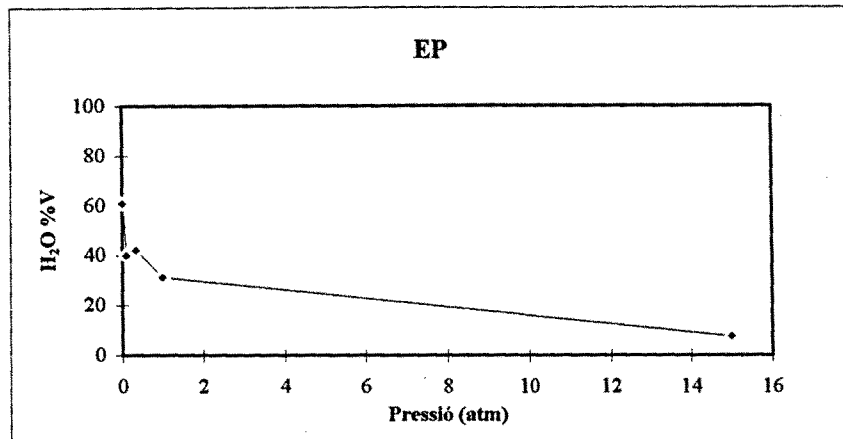
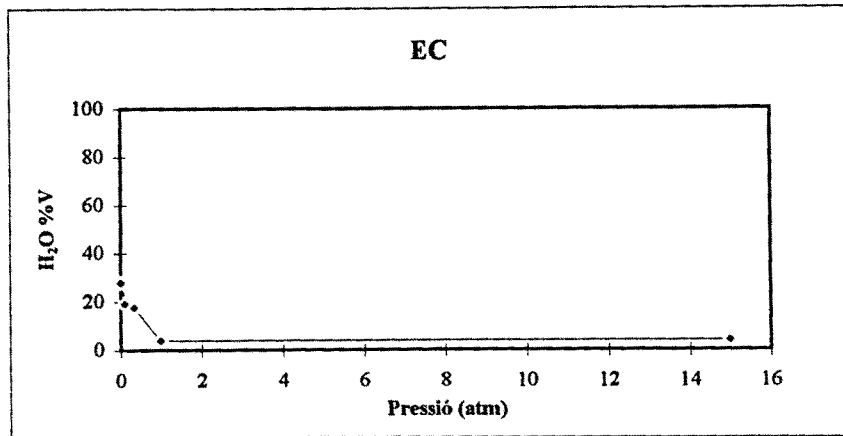


Figura 4.2.(continuació). Retenció d'aigua dels residus a diferents pressions .

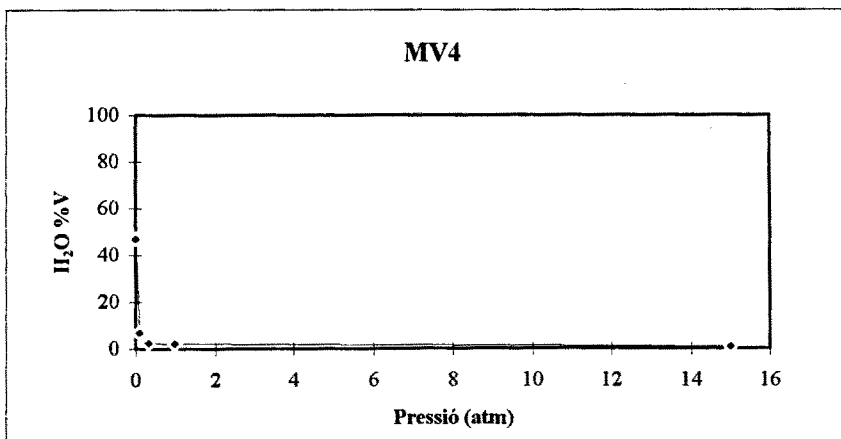
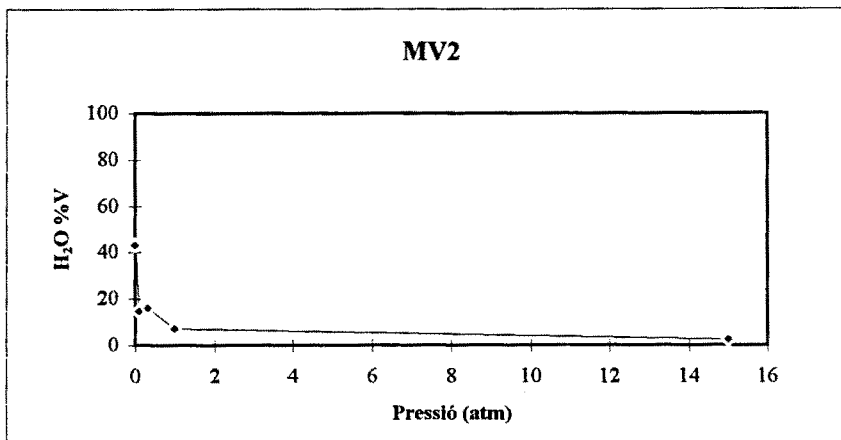
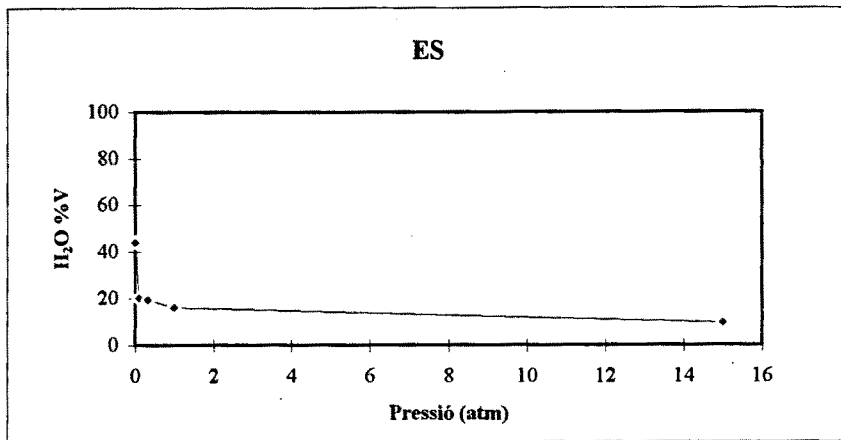


Figura 4.2.(continuació). Retenció d'aigua dels residus a diferents pressions.

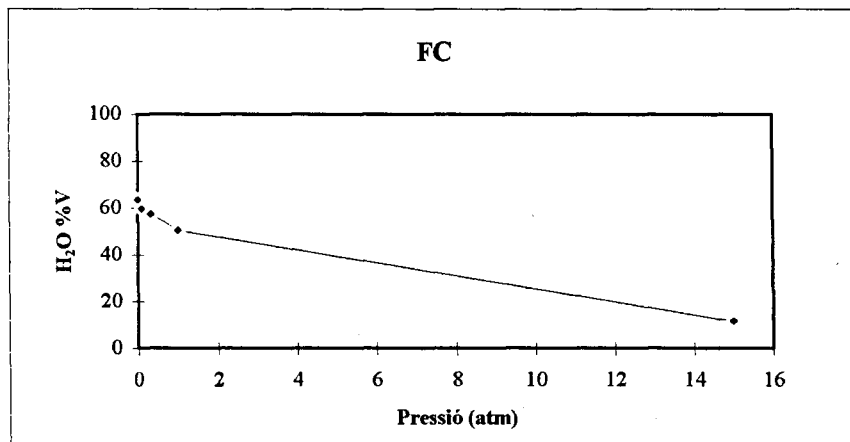
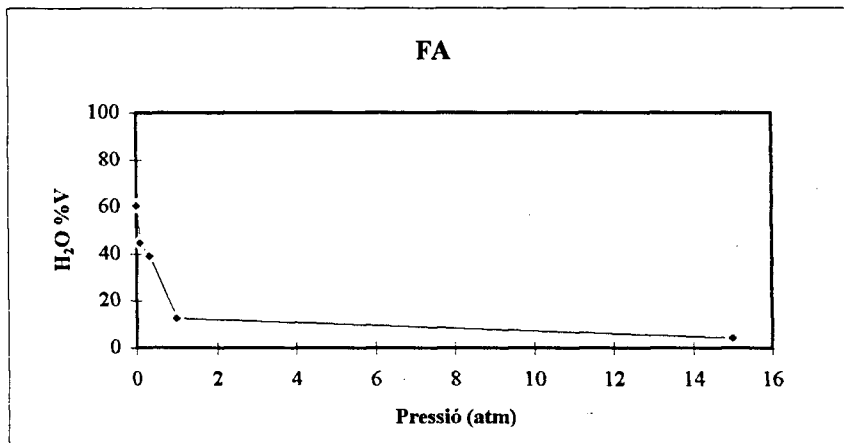
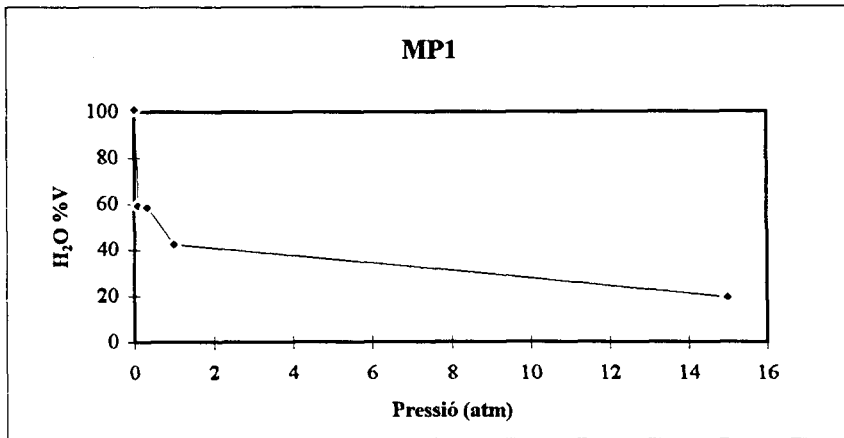


Figura 4.2.(continuació). Retenció d'aigua dels residus a diferents pressions .

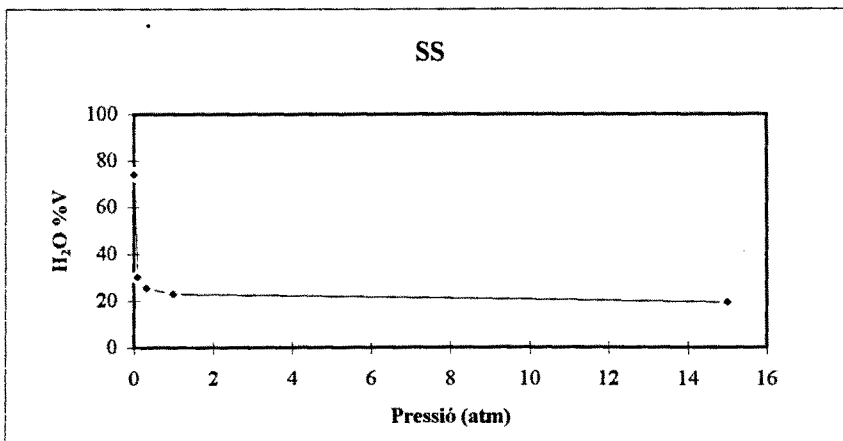
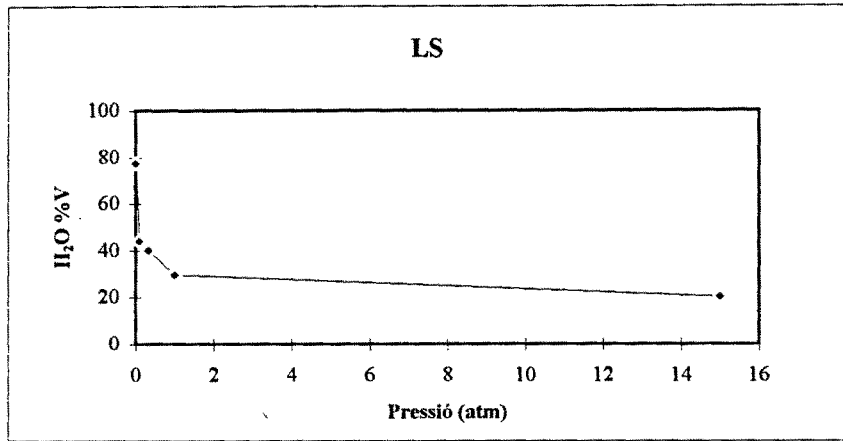
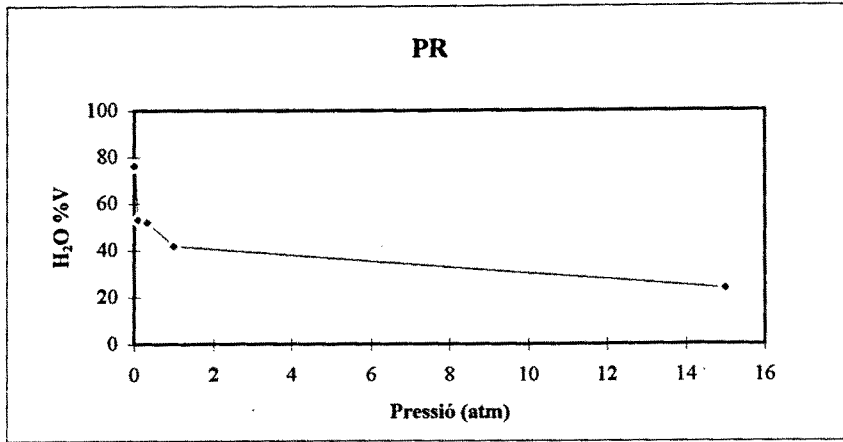


Figura 4.2.(continuació). Retenció d'aigua dels residus a diferents pressions.

Taula 4.9. Característiques físico-químiques i químiques de les mostres. < l.d. : inferior al límit de detecció.

	pH	CE dS/m	m.o. calcinació %	m.o. oxidable %C	N Kjeldahl mg/kg	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> assimilable mg/kg	CaCO <sub>3</sub> %	CIC meq/100g
CR	7.4	0.117	0.59	0.01	<ld	85	1.03	0.1
CB	7.6	0.172	0.41	0.07	<ld	679	2.32	0.9
ER	9.4	0.148	0.10	0.26	<ld	421	4.9	21.72
EC	8.1	0.195	0.78	0.29	<ld	511	3.9	4.9
EP	6.3	0.738	0.25	1.33	<ld	1743	3.6	5.7
EM	8.5	9.975	5.12	1.53	1248	330	12.48	1.98
ES	8.6	8.750	5.67	1.73	1209	768	10.50	1.70
MV2	7.3	0.379	0.50	0.07	<ld	43	33.4	0.3
MV4	7.2	0.184	1.42	0.11	<ld	61	39.9	0.5
MP1	7.6	0.889	4.18	0.50	<ld	27	9.3	3.2
FA	11.9	1.721	0.25	0.03	<ld	363	0.025	0.2
FC	12.9	9.387	0.08	0.02	<ld	320	0.087	5.1
PR	7.9	1.306	37.80	12.53	<ld	112	47.3	12.3
LS	7.4	4.710	45.67	14.23	13319	1937	7.53	68.93
SS	7.5	4.625	33.67	9.83	10310	4581	9.11	68.21

Taula 4.10. Cations solubles predominants en les mostres.

	CR	CB	ER	EC	EP	EM	ES	MV2	MV4	MP1	FA	FC	PR	LS	SS
Na <sup>+</sup>	+	+	+	+	+	+++	+++	+	+	++	++	+++	++	+++	+++
K <sup>+</sup>	+	+	+	+	+	+++	+++	+	+	++	++	+++	++	++	+++
Mg <sup>2+</sup>	+	+	+	+	++	+++	+++	++	+	++	++	+++	++	+++	++
Ca <sup>2+</sup>	+	+	+	+	+	+++	+++	++	+	+	++	+++	++	+++	+++

Capacitat de intercanvi catiònic. La C.I.C. es manté en nivells bastant baixos (considerant com a referència els valors de CIC de mostres de sòl). Respecte als valors generals, inferiors a 6, cal destacar els valors alts de ER (21.72 meq 100g<sup>-1</sup>) i evidentment les tres mostres de procedència orgànica, sobretot són destacables LS i SS amb 68-69 meq 100g<sup>-1</sup>.

Carbonats. Les quantitats de carbonats en les mostres són variables. Les més altes corresponen al fang de la indústria paperera (PR) i a dos dels materials procedents de la mineria del plom: MV2, MV4. Segueixen les dues escòries d'incineració de residus (EM, ES), el llot de mineria MP1 i les dues mostres orgàniques SS i LS. La resta es mantenen totes inferiors al 5%.

Matèria orgànica total. Les tres mostres amb més alta concentració de matèria orgànica total són LS, SS i PR, amb valors d'entre el 34 i el 46 %. Al voltant del 5% es troben les dues escòries d'incineradora (EM i ES) i una mica per sota el llot de la mineria de plom (MP1). La resta de mostres se situen amb valors per sota de l'1% en matèria orgànica total.

Matèria orgànica oxidable. El contingut de carboni oxidable és baix a excepció feta de les tres mostres que pel seu origen sel's suposa una naturalesa més o menys orgànica: PR, LS, SS. En elles la càrrega orgànica és prou important, amb valors respectivament de 12.5, 14.2 i 9.8 %C. Les dues escòries d'incineradora EM i ES posseeixen un 1.5 i 1.7 % de C orgànic i la mostra EP un 1.3%. La resta de mostres es manté per sota o bé molt per sota de l'1%.

Taula 4.11. Cations assimilables, extractats amb acetat amònic 1N pH 7.

	<b>Na<sub>2</sub>O</b> mg/kg	<b>K<sub>2</sub>O</b> mg/kg	<b>CaO</b> mg/kg	<b>MgO</b> mg/kg
<b>CR</b>	218	142	1222	1356
<b>CB</b>	84	411	2702	416
<b>ER</b>	57	46	5355	521
<b>EC</b>	476	444	4771	992
<b>EP</b>	253	210	5363	10356
<b>EM</b>	11862	2564	33038	5353
<b>ES</b>	11456	2564	34718	6038
<b>MV2</b>	34	66	9687	511
<b>MV4</b>	53	172	9021	529
<b>MP1</b>	116	459	8302	2279
<b>FA</b>	20	9	25432	896
<b>FC</b>	243	226	184649	7736
<b>PR</b>	583	168	31016	3452
<b>LS</b>	6320	545	17807	1473
<b>SS</b>	11846	7325	14951	1861



Nitrogen total Kjeldahl. Només s'ha pogut detectar nitrogen orgànic i amoniacal en les mostres EM i ES (al voltant del 0.1%) i en les mostres LS i SS, en aquestes dues els percentatges són de 1.3 i 1 % respectivament. Per les mostres anteriors s'obté unes relacions C/N de 10.7 per LS i 9.5 per SS.

Fòsfor assimilable. Se n'ha trobat en totes les mostres amb valors variables. Les mostres que porten una càrrega d'aquest mineral més important en forma assimilable són l'escòria de mineria del plom, EP, (1743 mg kg<sup>-1</sup> de lòxid), el llot LS, (1937 mg kg<sup>-1</sup>) i el sòl contaminat, SS, (4581 mg kg<sup>-1</sup>).

Cations intercanviables. (Taula 4.11). Cal destacar els alts continguts globals de cations (sobretot sodi i calci) en mostres com EM, ES, i SS, i d'alguns cations en particular en algunes de les mostres, per exemple sodi en LS, calci en FC, PR, FA i LS, i magnesi en EP i FC.

Pel que fa al sodi està en relativament baixos nivells en totes les mostres, excepte escòries d'incineradora (EM i ES) i el sòl contaminat (SS), amb uns nivells d'uns 11000 mg kg<sup>-1</sup> de l'òxid i el llot industrial LS (6000 mg kg<sup>-1</sup>).

La mateixa pauta serveix pel potasi: nivells baixos en general excepte SS 7000 mg kg<sup>-1</sup>, EM i ES amb 2500 mg kg<sup>-1</sup>, LS 500 mg kg<sup>-1</sup>.

Les dades obtingudes pel calci segueixen un comportament diferent per a aquestes mostres. Es troben quantitats importantíssimes en una de les cendres volants (FC): 184 000 mg kg<sup>-1</sup>, segueixen en quantitat, amb valors voltant els 30 000 les mostres EM, ES, PR; per sota d'elles LS i SS, els residus procedents de l'extracció de plom (MV2, MV4, MP1) i finalment la resta de les mostres.

El magnesi es pot extreure quantitativament de totes les mostres, destacant EP (10000 mg kg<sup>-1</sup>), FC (7700 mg kg<sup>-1</sup>), i EM, ES (5000 - 6000 mg kg<sup>-1</sup>). Amb valors més baixos es troben CB, ER, MV2, MV4, oscil·lant entre els 400 i poc més de 500 mg kg<sup>-1</sup>.

## 4.2. ASSAJOS ECOTOXICOLÒGICS

### 4.2.1. Nivells de metalls en extracte E.P.

En la taula 4.12 s'indiquen els continguts de diferents metalls determinats en els extractes EP de les mostres estudiades. En els casos en què és possible, s'indica també el límit de concentració establert per la EPA per a calificar un residu com a tòxic (U.S. EPA, 1980).

Segons es pot observar en la taula, els extractes EP realitzats en les mostres alliberen en general poca quantitat de metalls. La majoria queden per sota fins i tot del límit de detecció de la tècnica. Els que són extrets més eficaçment romanen en general per sota dels límits de toxicitat establerts per EPA., amb determinades excepcions. Per la mostra EM el Cd dona  $1 \text{ mg L}^{-1}$  a l'extracte, essent  $1 \text{ mg L}^{-1}$  el límit establert per E.P.A. La resta de transgressions corresponen totes al mateix metall, el plom. La mostra EP origina en l'extracte una concentració de  $1154 \text{ mg L}^{-1}$  de plom, les mostres EM, ES 12.5 i 6.9 respectivament, MV2 i MV4 33 i 5.1, i MP1 32.5. Totes elles ultrapassen de manera més o menys important el límit de les  $5 \text{ mg L}^{-1}$  establert per EPA per a aquest element.

Als mateixos extractes a més dels metalls considerats per EPA s'hi ha determinat Al, B, Zn, Fe i Mo. D'aquests, les dades que destaquen més són les de Zn en les mostres EP, EM, ES, PR, que són valors considerables i se situen entre les 60 i  $100 \text{ mg L}^{-1}$  i el Fe en ER ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ).

### 4.2.2. Nivells de metalls en extracte TCLP.

El contingut de metalls quantificats en l'extracte TCLP s'indica en la taula 4.13, així com el límit establert per EPA anteriorment esmentat.

Tal com passa amb l'extracte anterior les quantitats de metalls alliberades per aquestes mostres són en general baixes. En alguns metalls les concentracions són a prop de o inferiors al propi límit de detecció. També en aquest cas, pel que fa a límits EPA s'ha de tornar a considerar l'element plom. Com en el cas anterior, són les mateixes mostres (EP, EM, ES, MV2, MV4 i MP1) les que ultrapassen els límits establerts per la



Taula 4.13. Concentració de metalls en mg L<sup>-1</sup> als extractes TCLP i límit dels elements establerts per la EPA. (n.d.) : no detectats.

	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Pb	Se	Al	B	Fe	Mo	Zn
CR	0.140	n.d.	0.26	0.006	0.006	<0.001	n.d.	n.d.	3.83	n.d.	0.45	0.008	0.32
CB	n.d.	n.d.	0.40	0.040	n.d.	<0.001	1.03	n.d.	2.57	0.09	0.09	n.d.	4.56
ER	0.150	n.d.	0.38	n.d.	n.d.	<0.001	n.d.	n.d.	4.11	n.d.	18.39	0.004	0.14
EC	0.088	n.d.	0.61	0.110	n.d.	<0.001	n.d.	n.d.	16.21	n.d.	2.22	0.004	1.29
EP	n.d.	n.d.	16.50	0.040	n.d.	<0.001	980.50	n.d.	30.25	0.17	364.9	n.d.	165.35
EM	n.d.	n.d.	0.08	0.620	0.03	<0.001	7.02	n.d.	3.02	0.74	0.23	n.d.	86.46
ES	n.d.	n.d.	0.46	0.880	n.d.	<0.001	9.16	n.d.	1.35	1.17	0.81	n.d.	129.62
MV2	n.d.	n.d.	0.54	0.140	n.d.	<0.001	22.87	n.d.	0.45	0.12	1.77	n.d.	28.36
MV4	0.049	n.d.	0.99	0.220	n.d.	<0.001	7.91	n.d.	0.81	n.d.	3.94	n.d.	45.36
MP1	n.d.	n.d.	0.69	0.690	n.d.	<0.001	42.81	n.d.	5.90	0.06	80.55	n.d.	84.40
FA	n.d.	0.31	0.09	0.020	0.110	<0.001	0.05	n.d.	8.89	7.18	0.53	0.008	0.47
FC	n.d.	n.d.	0.49	0.030	0.230	<0.001	0.15	n.d.	0.10	0.19	0.14	0.310	5.13
PR	0.102	n.d.	0.29	0.006	0.020	<0.001	n.d.	n.d.	0.51	n.d.	0.12	n.d.	51.29
LS	n.d.	n.d.	0.36	n.d.	0.070	<0.001	0.25	n.d.	0.64	3.56	7.55	n.d.	74.36
SS	0.36	n.d.	0.15	0.008	0.014	<0.001	n.d.	n.d.	0.30	0.23	0.44	0.014	1.32
límit	5	5	100	1	5	0.2	5	1	-	-	-	-	-
EPA													

concentració de plom, no obstant la quantitat en valor absolut és diferent, i coincideix també que la mostra més concentrada és la EP (980 mg L<sup>-1</sup>) i les més diluïdes EM, ES, MV4 (entre 7 i 9 mg L<sup>-1</sup> a l'extracte).

Pels metalls per als quals no hi ha límit establert s'ha de destacar el Fe en EP (365 mg L<sup>-1</sup>) i el Zn en les mostres EP, EM ES, LS i MP1, amb valors que van des de 165 a 74 mgL<sup>-1</sup>.

#### 4.2.3. Assaig d'inhibició de la bioluminiscència de *Photobacterium phosphoreum*. Microtox®.

S'ha realitzat utilitzant una alíquota dels extractes TCLP esmentats anteriorment. D'acord amb aquest assaig es considera que un residu és tòxic si els lixiviats presenten una CE<sub>50</sub> (15', 15°C) inferior o igual a 3000 mg L<sup>-1</sup> (Orden de 13 de octubre de 1989 por la que se determinan los métodos de caracterización de los residuos tóxicos y peligrosos).

Els resultats obtinguts s'indiquen en la taula 4.14 i, segons el criteri esmentat, les mostres CB, EP, MP1 i FA haurien de ser qualificades com a tòxiques. Altres dues mostres se situen per sobre dels 3000 mg L<sup>-1</sup>, però amb valors molt propers a aquest límit ( ER 3200 mg L<sup>-1</sup> i EC 3600 mg L<sup>-1</sup>).

Taula 4.14. Resultats de l'assaig Microtox®: CE<sub>50</sub> en mg L<sup>-1</sup>.

EC <sub>50</sub>			
CR	7720	MV2	21840
CB	920	MV4	43670
ER	3320	MP1	1470
EC	3630	FA	2640
EP	250	FC	5820
EM	4920	PR	31810
ES	28320	LS	16300
		SS	4910

### 4.3. RESPIROMETRIA

Per tal d'optimitzar el mètode respiromètric per a avaluar l'efecte de l'aplicació de residus al sòl, com es proposa en aquest treball s'ha assajat diferents condicions d'incubació en una sèrie d'assajos previs que seran descrits a continuació.

#### 4.3.1. Assajos previs.

Les variables assajades a grans trets inclouen :

- Tipus de sòl en què es realitza la incubació, per tal de trobar aquell en el què l'efecte del residu sobre la seva activitat biològica es mostri d'una manera més evident.
- Aport de nutrients, amb idèntics objectius.
- Temps d'incubació mínim necessari per diferenciar els efectes.

Per començar a veure la influència de l'aport de diferents residus sobre l'activitat biològica del sòl es va fer necessari definir unes condicions determinades de la incubació (30°C, absència de llum, humitat equivalent al 50% de la capacitat de camp del sòl) que s'han mantingut constants en els diferents experiments. Inicialment es va fixar també una dosi d'aport de residus al sòl que és l'equivalent a 500 Mg ha<sup>-1</sup>, dosi elevada que permetria observar millor els eventuais efectes sobre el sòl.

S'assagen dos tipus de sòls. El primer, anomenat sòl A, correspon a l'horitzó superficial d'un Mollisol, sòl de bones característiques (bon contingut orgànic, estructuració i profunditat, amb una bona activitat biològica aparent). El segon, anomenat sòl B, un horitzó superficial d'un Entisol de menor qualitat que l'anterior (més prim, amb menor activitat biològica aparent i pitjor estructuració). En la taula 4.1 de l'apartat 4.1. s'indiquen algunes característiques d'aquestes mostres de sòls.

Per tal de veure si un aport de nutrients millora la claredat dels efectes observats al afegir residus sobre els sòls es va afegir al sòl o a la barreja sòl/residu un aport de nutrients en forma fàcilment disponible que consistia en el següent:

\* 3 mg de glucosa per g de sòl sec a 105°C

\* 0.17 mg de  $\text{NO}_3\text{Na}$  per g de sòl

\* 0.05 mg de  $\text{PO}_4\text{KH}_2$  per g de sòl

aportats en solució aquosa afegida al sòl. La relació C:N:P corresponent és de 45:34:10.

Els experiments previs realitzats es van dur a terme segons les condicions descrites en cada cas i donant els resultats que s'indiquen seguidament, per tantejar les condicions a emprar en els experiments definitius.

### Experiment previ I

#### 1. Condicions:

S'assaja el sòl A, amb afegiment de nutrients, i amb una durada d'incubació de 30 dies. El control en aquest experiment el constitueix el sòl amb afegiment de nutrients i les mostres emprades són: ES, MV2, FC, PR, LS i SS en dosis de  $500 \text{ Mg ha}^{-1}$ . S'incuba també el sòl de referència sense nutrients.

<u>Experiment previ I</u>
* Sòl A
* Aport de nutrients
* Temps d'incubació= 30 dies

#### 2. Resultats:

En l'evolució (figura 4.3) s'observa en primer lloc la diferència de comportament entre el control i el sòl sense aport de nutrients. El sòl amb afegiment de nutrients és capaç de desprendre una quantitat final de  $\text{CO}_2$  acumulat doble que el sòl sol. Al marge d'això les mostres tenen uns comportaments tals que podem fer-ne tres grups diferents. La mostra FC ocasiona un descens del  $\text{CO}_2$  produït pel sòl tal que els valors de respiració donen pràcticament zero des del primer dia. Les mostres d'alt contingut orgànic arriben a altes concentracions de  $\text{CO}_2$  final, són LS i PR (un 220 - 250% sobre el control). De les dues LS evoluciona amb més pendent des del principi que PR

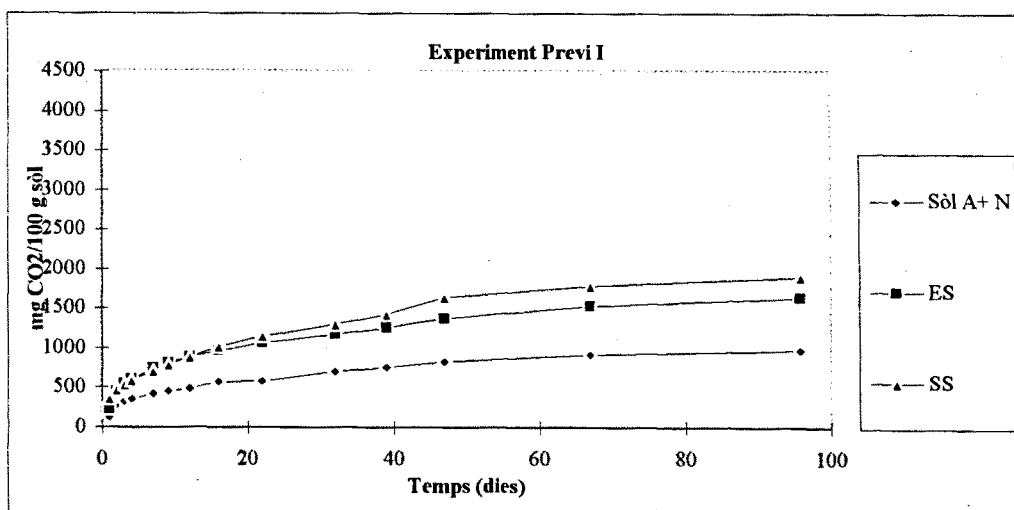
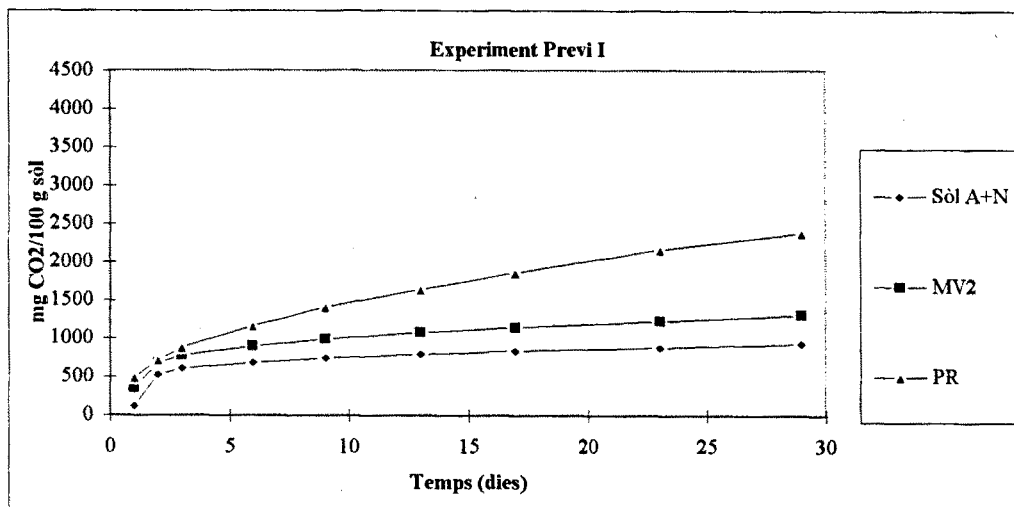
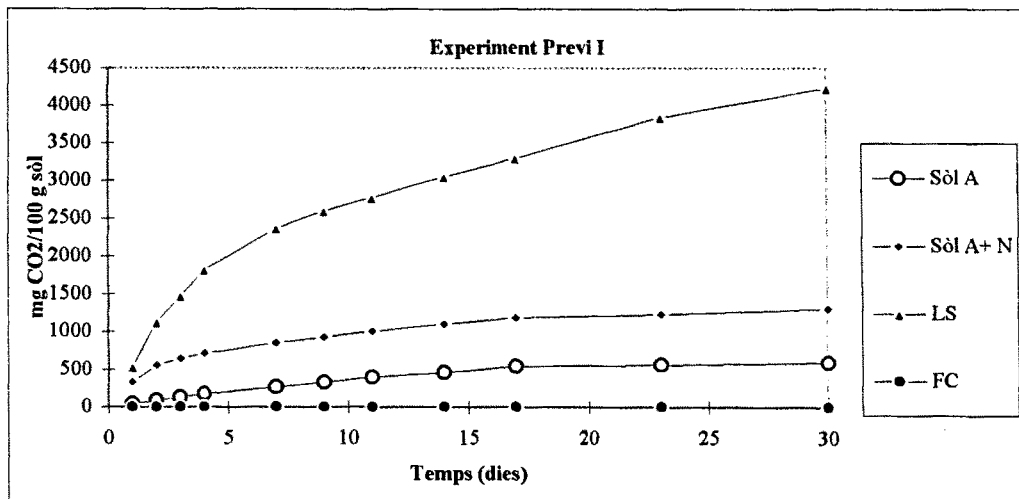


Figura 4.3. Corbes de respiració acumulada. Experiment previ I.



(despreniment de CO<sub>2</sub> per unitat de temps més alta per LS que per PR en el principi de l'experiment), mentre que les pendents cap el final del procés s'inverteixen. MV2 es manté més a prop del control i el CO<sub>2</sub> després resta en un 30 % superior a ell. Les dues mostres restants es corresponen a una situació intermitja en relació als grups anteriors. Aquestes dues mostres ES i SS provoquen en el sòl A un augment important de la respiració. La mostra SS ho fa d'una manera més intensa que ES però ben per sota de la que es donava en les dues mostres LS i PR anteriors (SS té matèria orgànica i ES també).

### Experiment previ II.

El resultat de l'anterior experiment mostra com excepte en un cas l'afegiment de residus al sòl produeix una millora en general en l'activitat respiratòria. Això sorprèn donades les característiques d'alguns dels residus. Per tal de veure si en un altre tipus de sòl (amb respiració basal més baixa) aquestes característiques podrien posar-se de manifest, accentuant-se els efectes, es realitza el següent experiment.

#### 1) Condicions:

S'assaja el sòl B, també amb addició de nutrients, amb barreja dels mateixos residus anteriors: ES, MV2, FC, PR, LS i SS a 500 Mg ha<sup>-1</sup>. Es fa arribar el temps d'incubació a 90 dies.

<p style="text-align: center;"><b><u>Experiment previ II</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>* Sòl B</li><li>* Aport de nutrients</li><li>* Temps d'incubació= 90 dies</li></ul>
--

#### 2) Resultats:

L'evolució del CO<sub>2</sub> acumulat corresponent a l'experiment II es pot veure a la figura 4.4.

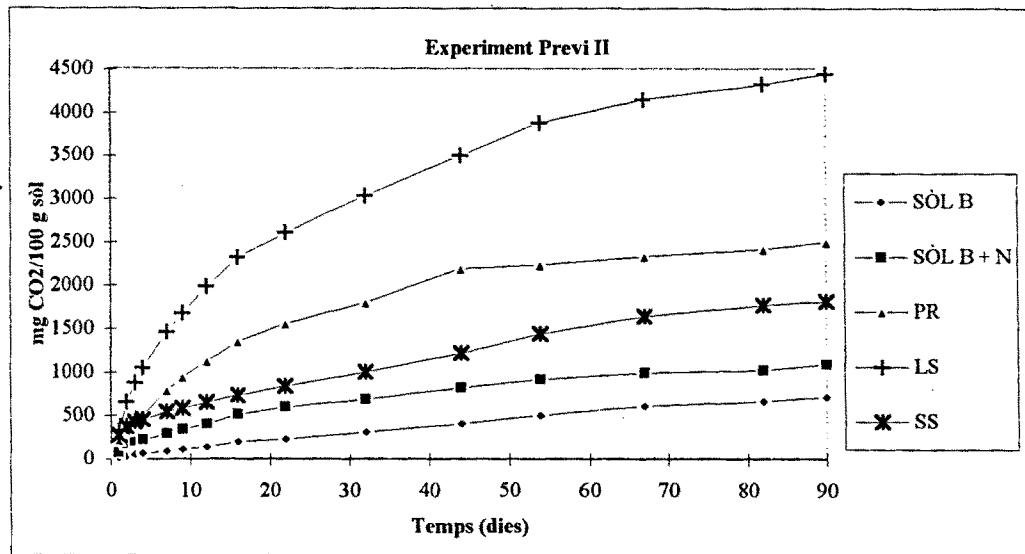
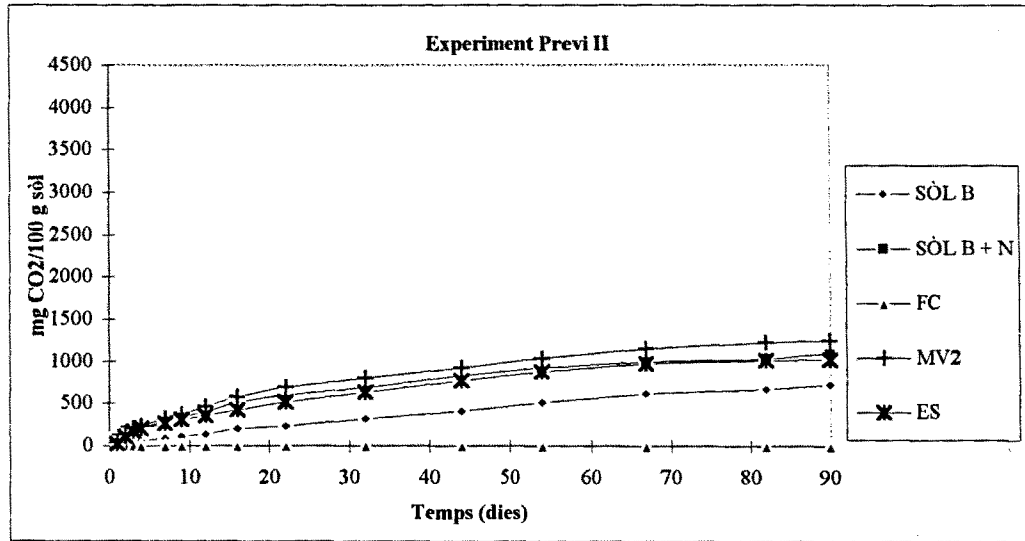


Figura 4.4. Corbes de respiració acumulada. Experiment previ II.

En observar l'efecte dels residus sobre el sòl B s'ha de destacar:

- L'activitat del residu FC que anula els valors de respiració del sòl, tal com feia en el cas del sòl A.

- El mateix que s'observava en el cas del sòl anterior pels mateixos residus però, des del punt de vista quantitatiu, amb més intensitat. S'evidencia una exacerbació dels efectes de la matèria orgànica dels residus, de manera que aquelles mostres amb contingut orgànic que incrementaven la producció de CO<sub>2</sub> respecte el sòl control (A) ara, sobre el sòl B, ténen efectes més exagerats.

- La mostra ES que pel sòl A resultava beneficiosa per a la respiració, en aquest experiment es mostra inhibidora de la mateixa, ocasionant un descens del diòxid de carboni acumulat els 15 primers dies d'un 20 % respecte el sòl control.

Queda clar, per tant com el fet d'utilitzar un sòl amb activitat biològica pitjor exagera els efectes tant positius (cas dels residus rics en matèria orgànica) com negatius (ES passa a situar-se sota el control) dels residus en l'activitat respiratòria del sòl. Per tant, sembla més adient l'ús del sòl B com a indicador de la toxicitat dels residus.

El fet d'utilitzar un sòl més pobre facilita l'apreciació dels efectes dels residus. El pròxim assaig consistirà en veure com afecten les mostres al sòl quan aquest no rep cap tipus d'aport nutricional previ a la incubació, esperant que les diferències anteriorment insinuades adquireixin magnitud en aquestes noves condicions. Amb el mateix motiu es farà arribar el temps d'incubació fins a 90 dies, d'aquesta manera es podria veure si alguns efectes que es donen a curt termini podrien estar emmascarant els efectes reals del residu.

### Experiment previ III.

#### 1) Condicions:

En aquesta ocasió es realitza l'assaig treballant doncs sobre el sòl B, però sense afegiment previ de nutrients. Les mostres segueixen essent les mateixes: ES, MV2, FC, PR, LS i SS, a la mateixa dosi, i també el temps de durada de l'experiment, 90 dies.

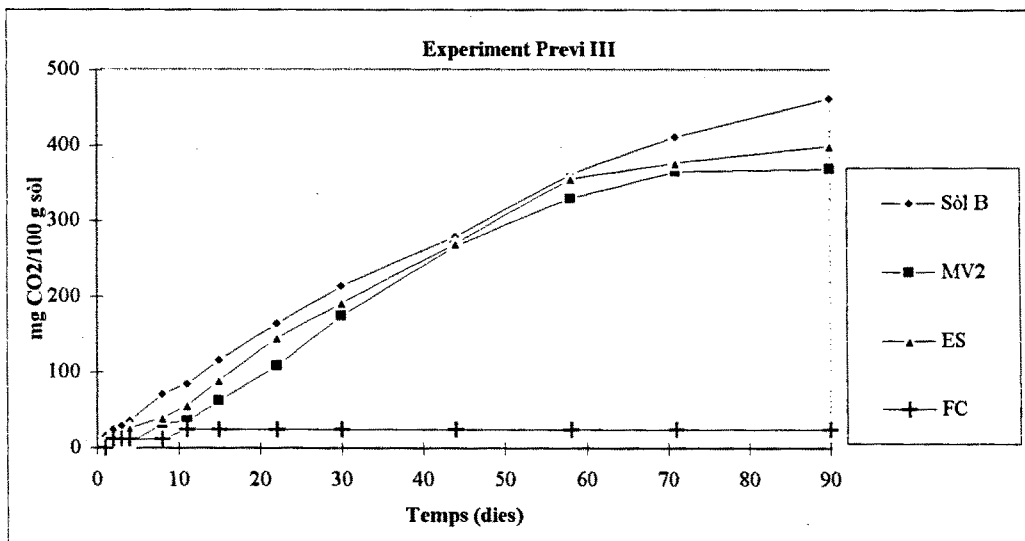
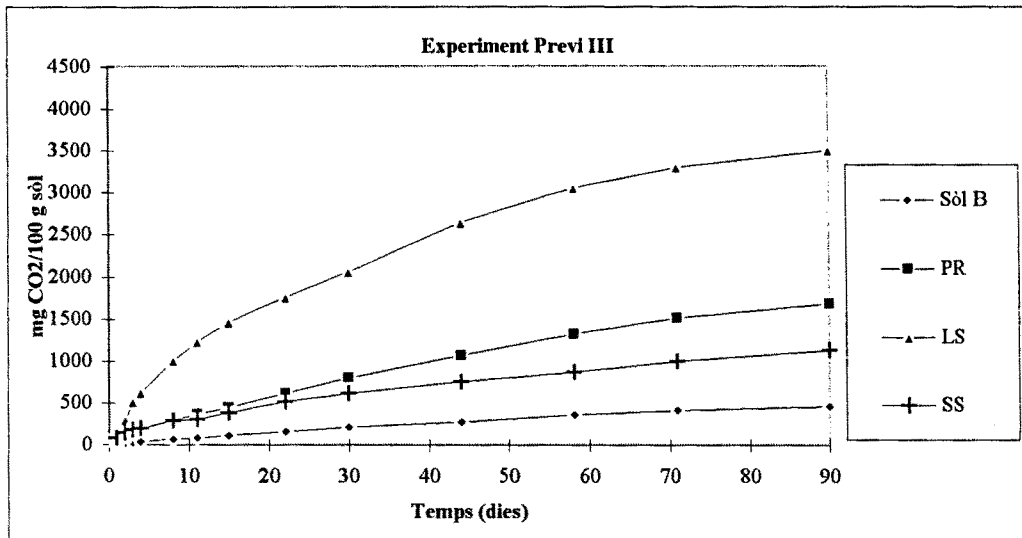


Figura 4.5. Corbes de respiració acumulada. Experiment previ III.

### Experiment previ III

- \* Sòl B
- \* Sense aport de nutrients
- \* Temps d'incubació= 90 dies

## 2) Resultats.

L'evolució de la respiració a l'experiment III es pot observar a la figura 4.5.

Es torna a veure aquí com aquelles mostres que estimulen la producció de diòxid de carboni (mostres d'alt contingut orgànic) segueixen tenint el mateix efecte, però les diferències sobre el sòl control en % CO<sub>2</sub> acumulat els primers 15 dies són molt més patents. En aquest experiment dues mostres de les que en els experiments anteriors (caracteritzats per més activitat inicial del sòl o aport de nutrients) tenien efectes lleugerament milloradors de l'activitat ara es manifesten com a inhibidors, per exemple MV2 i ES, ocasionant una disminució del 46 i 24 % de la respiració acumulada en 15 dies respecte el control. Pel seu cantó FC segueix tenint nivells de respiració pràcticament nuls.

Per tant és recomanable realitzar els assajos en les condicions últimes descrites, perquè són les que donen millor idea dels efectes dels residus. Pel que fa a temps d'incubació el fet d'allargar els experiments fins a 90 dies no aporta quasi cap informació diferent en relació a períodes de temps més curts.

### **4.3.2. Experiments estàndar.**

Per als experiments definitius les condicions d'incubació s'estableixen finalment com segueix:

- Incubació de 50 g de sòl (pes de sòl que sigui equivalent a 50 g de sòl sec) o de sòl més residu en diferents proporcions, i fent sempre la barreja amb la proporció de sòl considerant pes de sòl sec.

- El sòl utilitzat finalment és el sòl de menys activitat, sòl B
- Ajust de la humitat al 50% de la capacitat de camp del sòl. En els casos en què hi ha barreja de residu l'aigua s'aporta en funció del pes de sòl inclòs.
- No es fa aport de nutrients addicionals.
- Temps d'incubació 30 dies, realitzant les valoracions els dies 1, 2, 3, 4, 7, 9, 11, 15, 21, 30.
- Les diferents dosis aportades de residu es fixen en: 50, 100, 250 i 500 Mg ha<sup>-1</sup> que equivalen respectivament a 1.67 %, 3.34 %, 8.35 % i 16.7 % de residu sobre pes de sòl sec a 105°C.

#### 4.3.2.1. Efectes dels residus sobre la respiració del sòl.

Es realitza la incubació del control i de les diferents barreges (500 Mg ha<sup>-1</sup>) constituïdes pel sòl més cadascun dels residus en les condicions abans descrites. La incubació s'organitza en tres diferents sèries consecutives per tal d'obtenir replicats tant dins de la mateixa sèrie com en diferents sèries, el nombre total de repeticions per cada mostra es pot observar en la següent taula (4.15):

Taula 4.15. Nombre de repeticions en cada sèrie en experiments estàndar.

	1ª Sèrie	2ª Sèrie	3ª Sèrie
<b>Controls</b>	5	3	2
<b>CR</b>	1	1	1
<b>CB</b>	1	1	1
<b>ER</b>	1	1	1
<b>EC</b>	1	3	1
<b>EP</b>	1	3	1
<b>EM</b>	1	3	1
<b>ES</b>	1	1	1
<b>FA</b>	1	3	1
<b>FC</b>	1	3	1
<b>MV2</b>	1	1	1
<b>MV4</b>	1	1	1
<b>MP1</b>	1	1	1
<b>PR</b>	1	3	1
<b>LS</b>	1	1	1
<b>SS</b>	1	1	1

Taula 4.16. mg CO<sub>2</sub> per 100 g de sòl acumulats en 30 dies d'incubació pels controls i les mostres. Dosi d'aport de residu: 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

	1ª sèrie	2ª sèrie	3ª sèrie
<b>Controls</b>	605.79 655.14 675.53 633.79 629.78	601.45 605.19 652.71	524.78 567.9
<b>CR</b>	597.32	635.21	585.45
<b>CB</b>	655.37	640.64	515.44
<b>ER</b>	656.1	609.68	519.75
<b>EC</b>	747.23	683.29 640.57 601.1	446.39
<b>EP</b>	777.25	748.25 588.35 757.78	607.25
<b>EM</b>	585.31	522.92 602.74 551.71	493.88
<b>ES</b>	584.18	482.32	476.37
<b>FA</b>	520.88	426.27 464.35 400.25	364.15
<b>FC</b>	121.95	32.1 66.15 51.37	41.66
<b>MV2</b>	648.37	658.21	456.04
<b>MV4</b>	672.33	522.13	494.87
<b>MP1</b>	581.51	601.73	382.74
<b>LS</b>	2968.35	2921.39	2757.51
<b>SS</b>	833.37	708.5	641.71
<b>PR</b>	1418.83	1522.22 1765.33 1593.92	1803.42

Taula 4.17. Valors promig de CO<sub>2</sub> acumulat (mg CO<sub>2</sub> /100 g sòl) per cada sèrie i global per les tres sèries. Dosi d'aport de residu: 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

	1° sèrie	2° sèrie	3° sèrie	global
	promig	promig	promig	promig
<b>controls</b>	640.01	619.78	546.34	602.04
<b>CR</b>	597.32	635.21	585.45	605.99
<b>CB</b>	655.37	640.64	515.44	603.82
<b>ER</b>	656.1	609.68	519.75	595.18
<b>EC</b>	747.23	641.65	446.39	611.76
<b>EP</b>	777.25	698.13	607.25	694.21
<b>EM</b>	585.31	559.12	493.88	546.10
<b>ES</b>	584.18	482.32	476.37	514.29
<b>FA</b>	520.88	430.29	364.15	438.44
<b>FC</b>	121.95	49.87	41.66	71.16
<b>MV2</b>	648.37	658.21	456.04	587.54
<b>MV4</b>	672.33	522.13	494.87	563.11
<b>MP1</b>	581.51	601.73	382.74	521.99
<b>LS</b>	2968.35	2921.39	2757.51	2882.42
<b>SS</b>	833.37	708.5	641.71	727.86
<b>PR</b>	1418.83	1627.16	1803.42	1616.47



A les taules 4.16 i 4.17 es pot observar els valors de CO<sub>2</sub> acumulats en 30 dies per totes les mostres a 500 Mg ha<sup>-1</sup> i els controls, els valors mitjans de cada sèrie i de totes les sèries globalment. A les figures 4.6 i 4.7 es pot trobar exemples dels gràfics que representen valors diaris i acumulats de respiració per tres residus, com a exemple dels tipus d'evolució més representatius de l'assaig.

Els controls evolucionen bastant paral·lelament, originant una mitjana de 602 mg CO<sub>2</sub> acumulats per 100g de sòl al final de la incubació, amb un coeficient de variació d'un 8.2%.

En aquest experiment queden en termes de CO<sub>2</sub> acumulat als 30 dies una mitjana de 602 mg CO<sub>2</sub> per 100 g de sòl aproximadament. Les mostres CR, CB i ER es manifesten pràcticament iguals que el control, les dades de CO<sub>2</sub> queden incloses en el marge dels controls. Les escòries EC i EP fetes per triplicat en una de les sèries situen la concentració de CO<sub>2</sub> final mitja per sobre dels controls, tot i que les dades individualment considerades tenen alguns valors inclosos en el marge dels controls i altres que no hi són.

Les escòries d'incineradora EM i ES tenen valors de CO<sub>2</sub> total respirat per sota dels valors de l'interval corresponent als controls.

Les cendres volants FA i FC redueixen la concentració final de CO<sub>2</sub> respecte els controls de manera clara, situant-se el valor mig de FA en només un 73% del CO<sub>2</sub> mig després pels controls. El descens és, però, dràstic en FC per al qual la mitja de respiració és només un 12% de la dels controls.

Els residus MV2, MV4 i MP1 no provoquen modificacions importants respecte el control en termes de CO<sub>2</sub> final.

Els residus d'alt contingut orgànic donen concentracions superiors de CO<sub>2</sub> final, com és lògic. LS és el que assoleix nivells més alts, seguit de PR i la mostra SS dona en aquesta ocasió uns valors de respiració poc elevats en relació a l'esperable.

A continuació es considerarà l'evolució diària del diòxid de carboni després en funció del temps, això s'il·lustra a la figura 4.6.

Primer tram. Quan es representa gràficament els mg CO<sub>2</sub> per 100 g de sòl en funció del temps les gràfiques resultants tenen aspectes similars, amb determinades excepcions. El CO<sub>2</sub> s'allibera segons una dinàmica que es descriu a continuació. En els tres primers dies d'incubació el volum de CO<sub>2</sub> és màxim. En

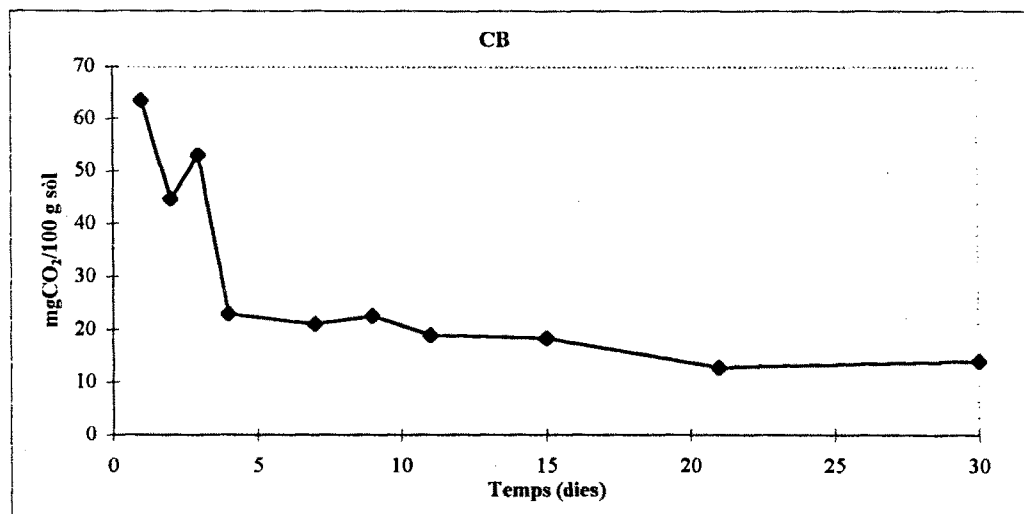
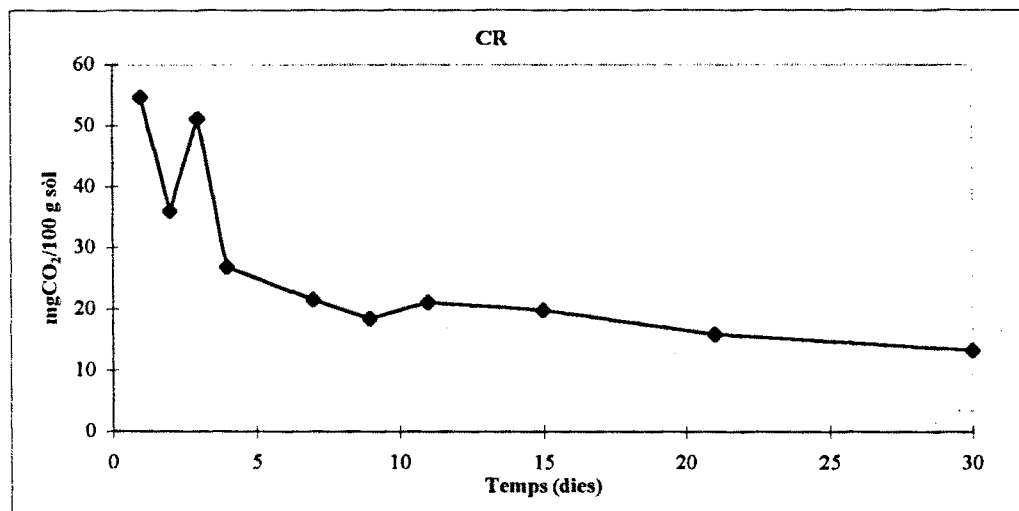
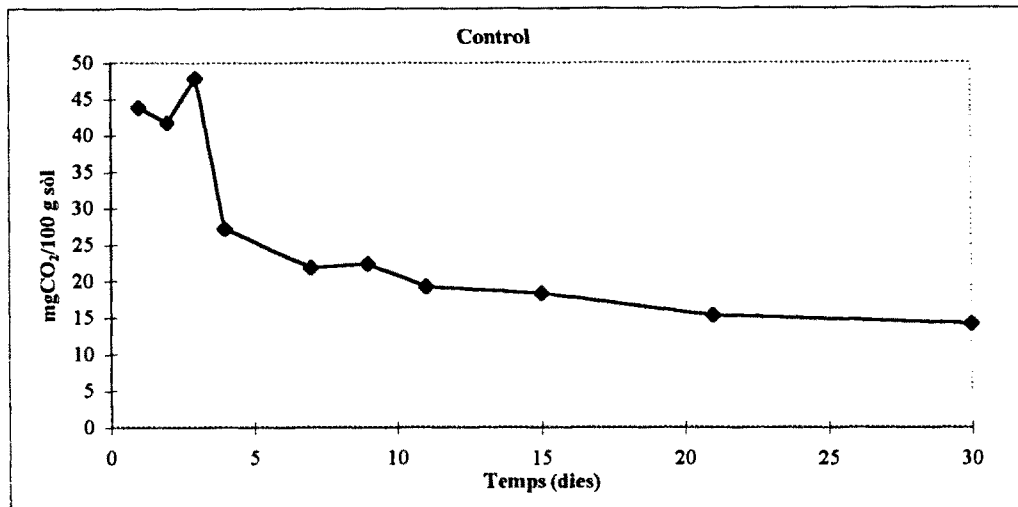


Figura 4.6. Gràfics de respiració diària del control i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

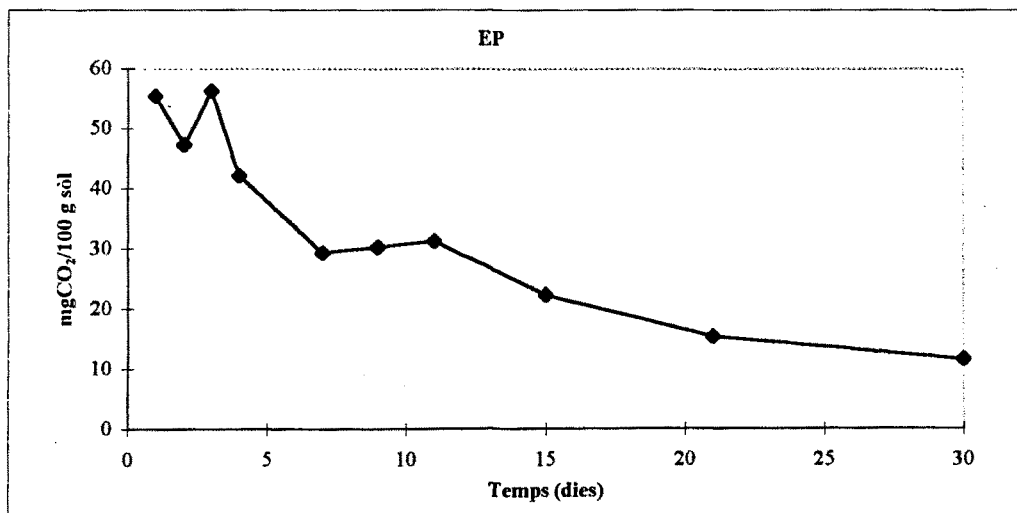
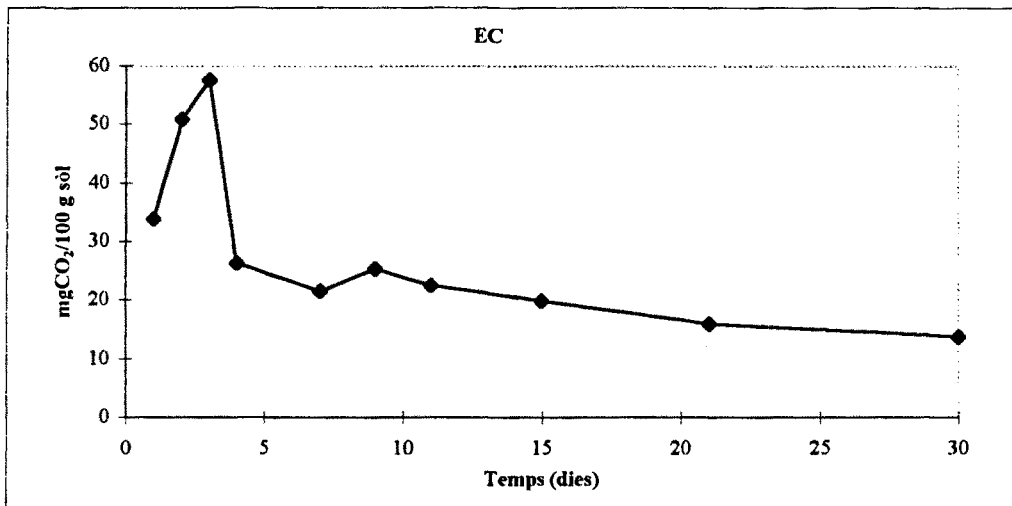
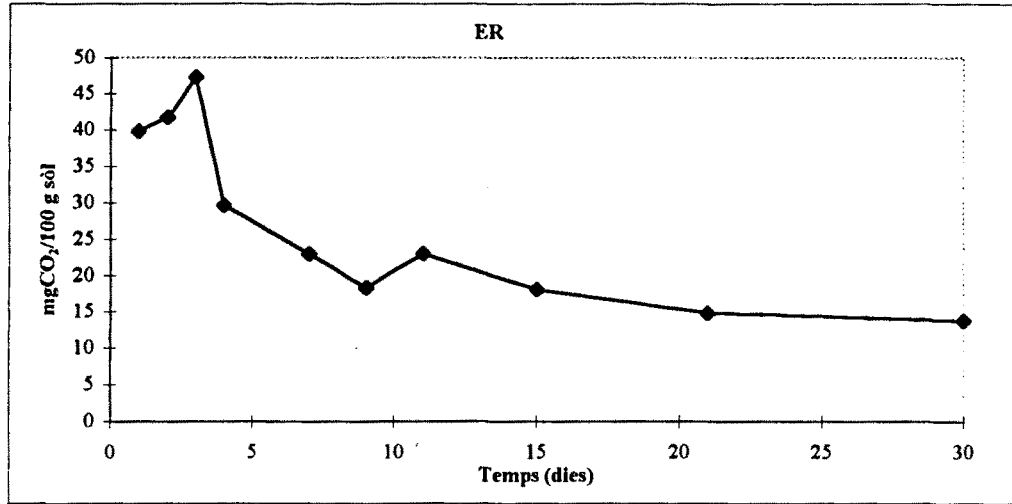


Figura 4.6.(continuació). Gràfics de respiració diària del control i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

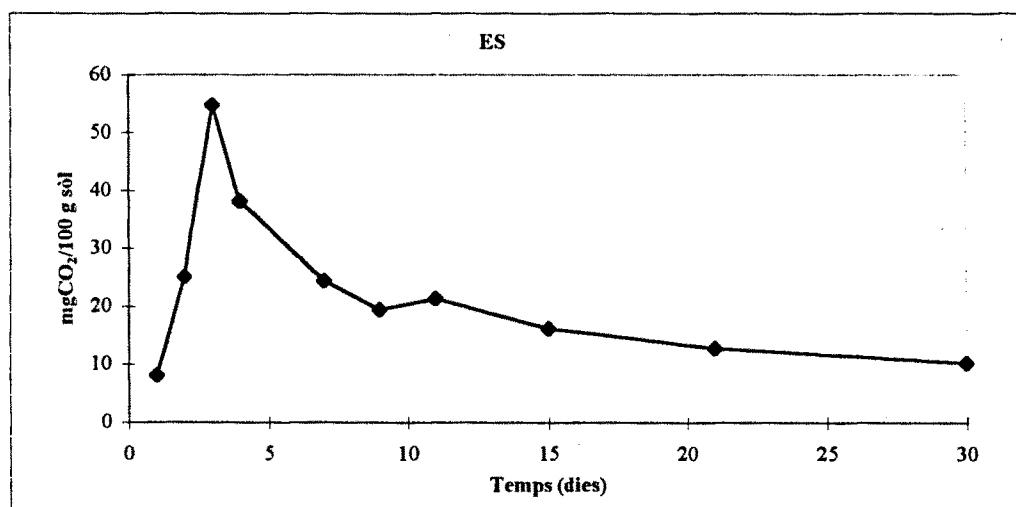
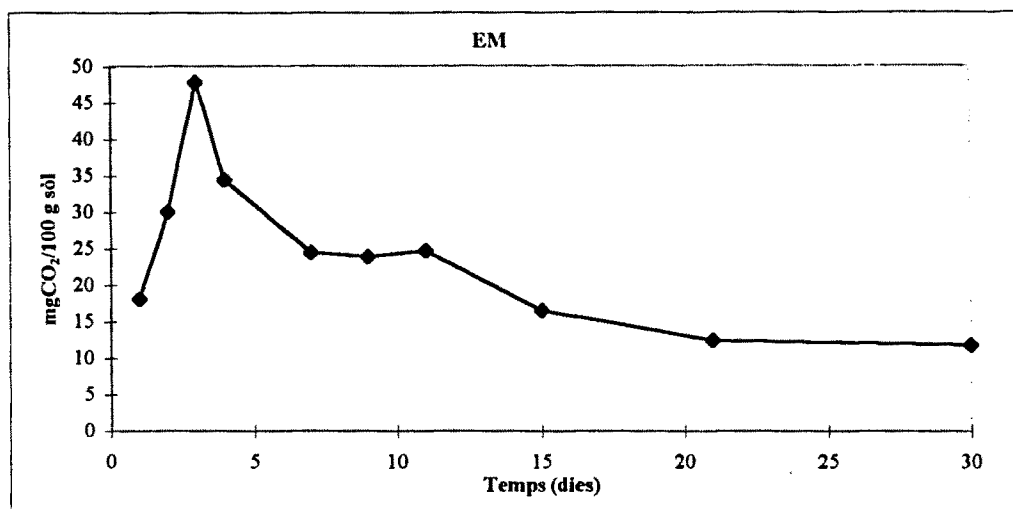


Figura 4.6.(continuació). Gràfics de respiració diària del control i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

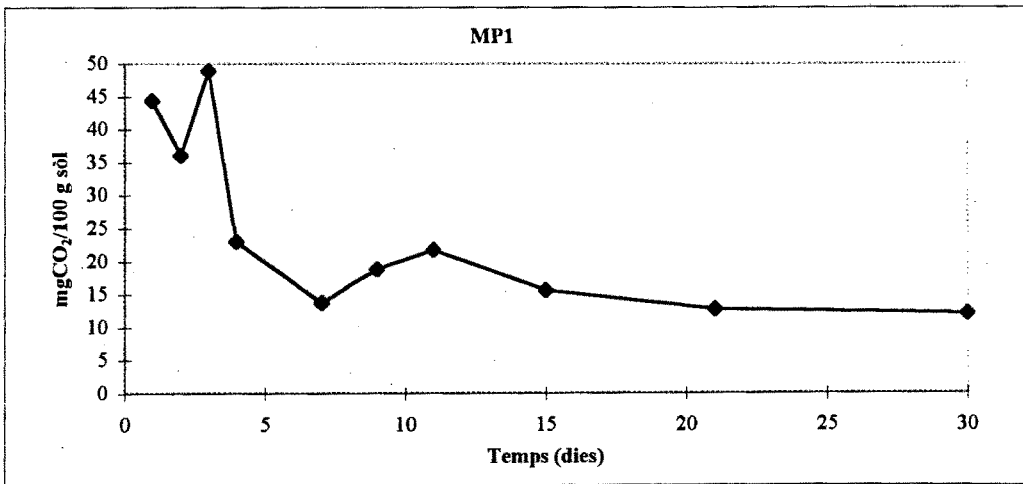
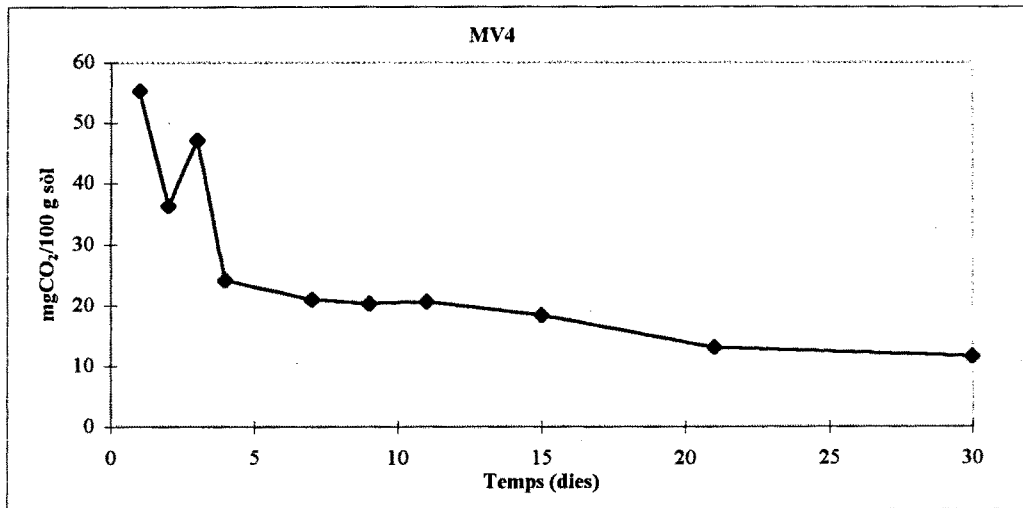
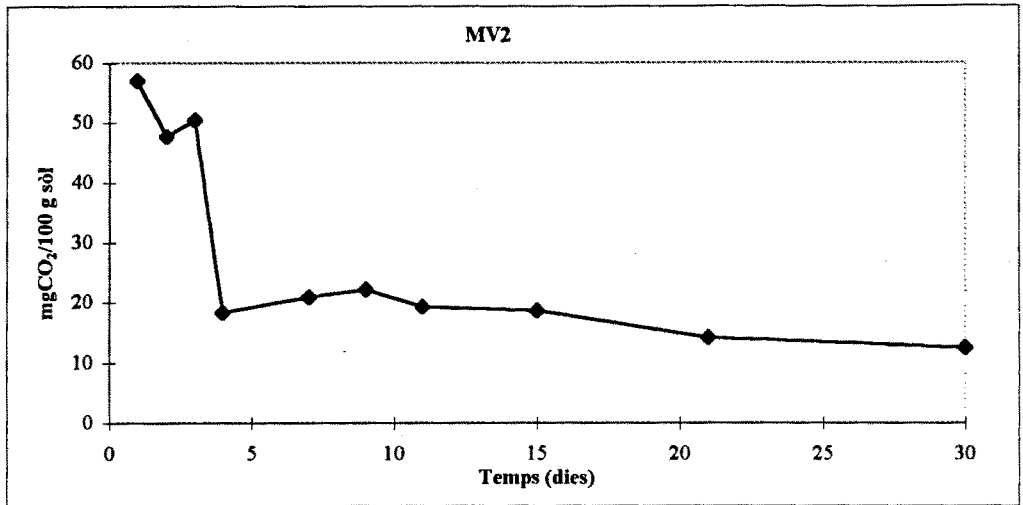


Figura 4.6.(continuació). Gràfics de respiració diària dels controls i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

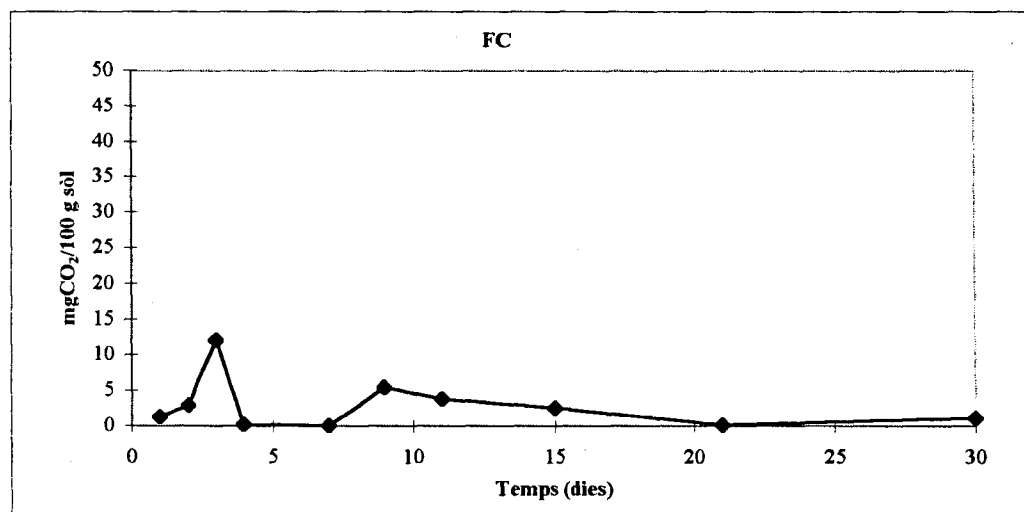
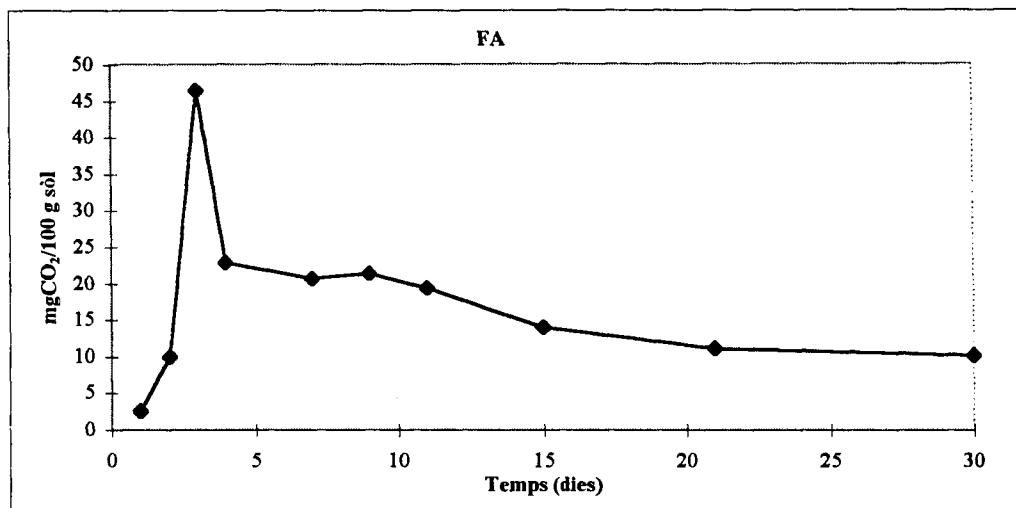


Figura 4.6.(continuació). Gràfics de respiració diària del control i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

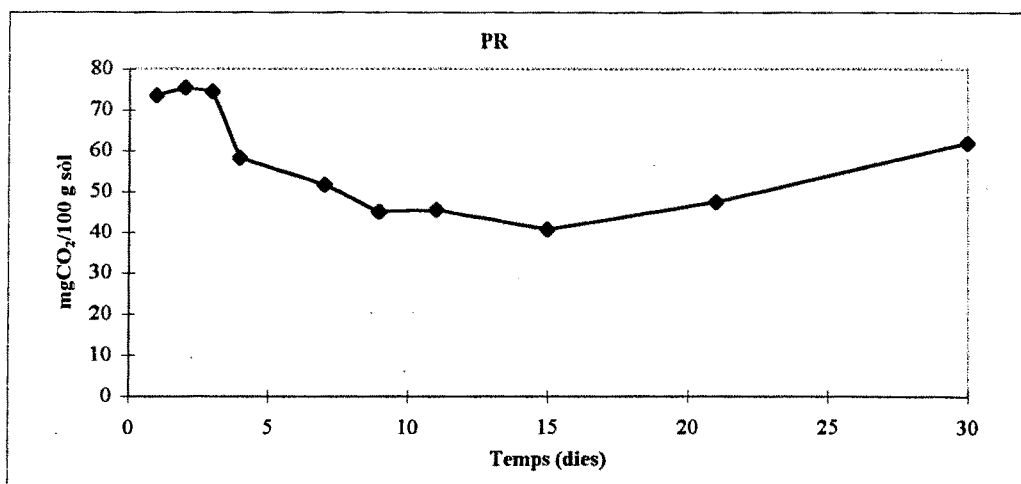
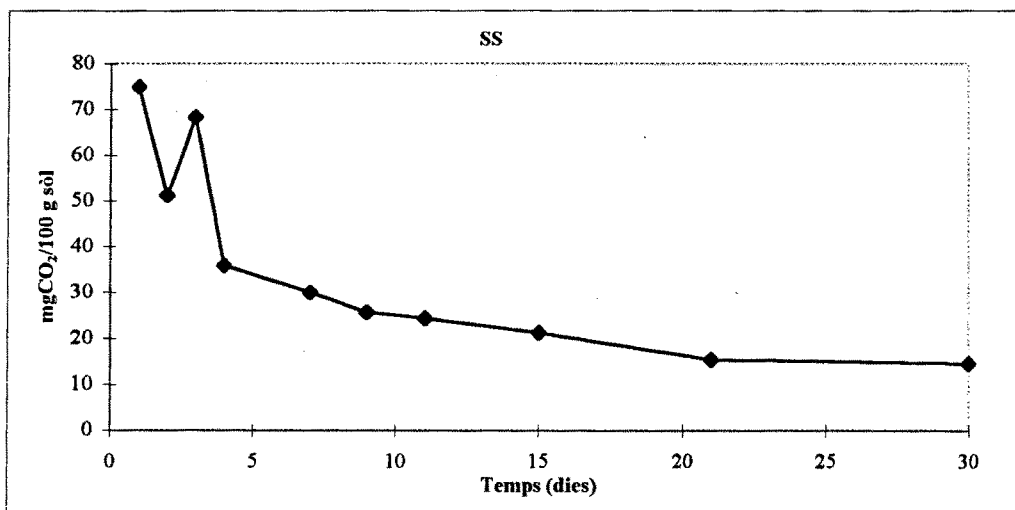
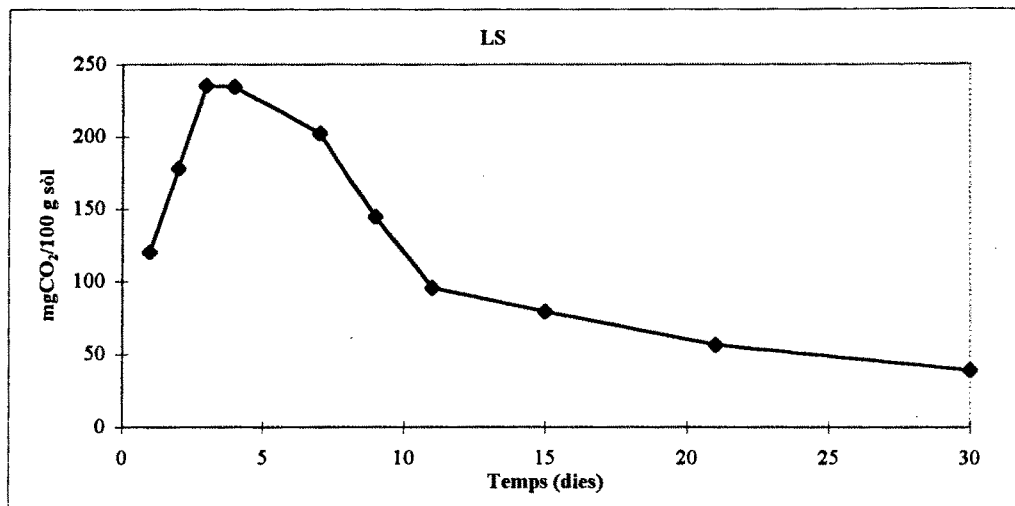


Figura 4.6.(continuació). Gràfics de respiració diària del control i les mostres en dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

general el pic més important s'assoleix el tercer dia tot i que en determinats casos és en el primer o segon. A partir del tercer dia s'inicia un descens de tipus exponencial que fa tendir a un valor de CO<sub>2</sub> constant al final del període (Arthur et al., 1983). Aquesta evolució de la respiració es relaciona amb l'activitat microbiològica de la següent manera: la microflora del sòl té un estat d'equilibri del qual parteix, amb determinades condicions de temperatura, humitat, concentració de nutrients, etc. Quan aquest sòl es sotmet a l'experiment d'incubació s'estableixen noves condicions que afavoreixen un desenvolupament d'aquesta flora, que ocasiona l'increment de respiració observat en els tres primers dies (Alexander, 1977; Wong, 1986 Pichtel, 1989), a partir d'aquí el que condiciona l'evolució del CO<sub>2</sub> és l'esgotament de matèria orgànica fàcilment degradable (Pichtel, 1989), de manera que les taxes de respiració baixen de forma exponencial per a aproximar-se a un valor de CO<sub>2</sub>, en funció del temps, constant. En aquest punt el sòl s'ha estabilitzat en una nova situació d'equilibri en les noves condicions.

Segons el que s'acaba d'explicar quan el que es vol valorar és com afecta l'afegiment de residus a aquesta dinàmica de respiració es pot tenir en compte diferents paràmetres. En primer lloc la intensitat del pic de respiració, que normalment té lloc en els tres primers dies. Hi ha residus que incrementen de forma important el volum de CO<sub>2</sub> alliberat en aquests tres primers dies, per exemple el llot LS, en dosis de 500 Mg ha<sup>-1</sup> arriba en un dia a respirar més de quatre cops el màxim diari del control. Els residus de naturalesa orgànica tenen aquest comportament (Pichtel, 1989), a més el contingut en nitrogen que s'aporta millora la relació C/N de la barreja. Altres residus no orgànics, com per exemple l'escòria EP, ocasionen lleugers increments del CO<sub>2</sub> diari, comportant-se com inductors.

Es pot observar a més quin és el comportament durant els tres primers dies, és a dir com es forma aquest pic. En els controls i mostres de tipus inert el volum de CO<sub>2</sub> tendeix a un màxim el tercer dia però els valors dels dos dies precedents se situen molt a prop dels del pic, és a dir des del primer dia el CO<sub>2</sub> adquireix valors prop del màxim per culminar en el tercer i iniciar el descens.



Algunes mostres ofereixen un cert comportament inhibitori, creixent en funció de la dosi aplicada, són per exemple les dues cendres d'incineradora i les dues cendres volants. En les escòries d'incineradora (EM, ES) s'observa un volum màxim de CO<sub>2</sub> diari que augmenta en funció de la dosi, malgrat això per 250 i 500 Mg ha<sup>-1</sup> els nivells són similars als del control. El comportament inhibitori es manifesta per un retard als dos dies anteriors a l'assoliment del pic. Quan més concentrat està el residu més baix és el CO<sub>2</sub> emès el primer dia i quant més baix és el primer dia més agut és el pic en el dia 3. Aquesta rallentització del màxim podria ser fruit de la adaptació de la població microbiana a les noves condicions físico-químiques creades pel residu (Cornfield, 1977; Wong, 1986; Pichtel, 1989). Un cop aquesta flora s'ha seleccionat és capaç d'oxidar la matèria orgànica sense les competències pel sustrate d'altres microorganismes (Wong, 1986; Cornfield, 1977). Quan la dosi és baixa, però, les condicions creades no són prou dràstiques per seleccionar espècies, però sí són suficients per impedir el metabolisme normal del sòl. En el cas de les cendres volants la cendra FA, que té unes condicions menys limitants que FC té un comportament similar a les escòries EM i ES. El pic es rallentitza els primers dies i es recupera en certa manera el dia tercer. En la dosi més alta (500 Mg ha<sup>-1</sup>) el volum de CO<sub>2</sub> mesurat al primer dia és nul. La cendra FC té un comportament més extrem: la rallentització del pic es converteix aquí en uns nivells de respiració nuls els dies primer i segon, un pic de respiració el dia tercer. L'evolució posterior del CO<sub>2</sub>, com es veurà més endavant ratifica la gravetat de les condicions d'aquest residu envers l'activitat microbiològica del sòl.

En relació a les mostres inductores, que ja s'ha esmentat que identifiquen els pics de respiració entre els dies u i tres es pot observar a més el que seria el fenomen contrari a la rallentització del pic. Hi ha uns quants casos en què el màxim de CO<sub>2</sub> s'assoleix ja el primer dia i a partir d'aquí s'inicia el descens. Això és el que passa en el sòl contaminat (SS) a dosis de 500 Mg ha<sup>-1</sup>. Aquest avançament del pic és conseqüència de la facilitat d'adaptació per l'existència de matèria orgànica molt fàcilment oxidable.

Descens i estabilització. Un cop assolit el pic de CO<sub>2</sub> en els tres primers dies s'inicia un descens que acaba en l'estabilització de la producció diària de CO<sub>2</sub> en

determinats valors. Independentment de la intensitat de respiració inicial aquests valors als quals s'arriba vénen a ser semblants als dels controls. Les excepcions a això les trobem en dues de les tres mostres orgàniques LS i PR en les quals la respiració s'estabilitza en valors clarament superiors als controls i en la cendra FC, per la qual aquest volum final se situa pràcticament a zero des del quart dia d'incubació.

La interpretació de les dades respiromètriques mitjançant l'estudi del CO<sub>2</sub> diari en funció del temps ofereix alguns inconvenients. Les lectures que s'ha fet amb el mètode emprat són mesures de CO<sub>2</sub> discretes, en intervals de temps variables, de tal manera que s'obté CO<sub>2</sub> total alliberat entre lectura i lectura. Les lectures del final del període són fetes en intervals de temps prou amplis i per tenir dades en aquest període de CO<sub>2</sub> diaris s'han d'adjudicar valors mitjans del CO<sub>2</sub> del període considerat al punt de temps meitat del període (Hess 1994). Seria més adequat d'utilitzar aquest sistema d'interpretació en mètodes que determinin CO<sub>2</sub> en períodes constants o facin una monitorització constant en petits intervals de temps. Tot i així algun autor considera més apropiat aquest tipus de tractament de les dades perquè observa que aporta millores pel que fa a anàlisi estadística (Hess 1994).

No obstant això s'abordarà seguidament una alternativa per a la interpretació de resultats en respirometria, que és l'habitualment utilitzada en aquests tipus d'estudis.

#### Estudi del CO<sub>2</sub> acumulat en funció del temps

Consisteix en la representació gràfica dels valors de CO<sub>2</sub> després que es van acumulant en el transcurs del temps, de manera que per un temps final el valor de CO<sub>2</sub> correspon al volum total de CO<sub>2</sub> emès per la mostra. És de fet la integral de la corba dels valors diaris, i en ella es pot diferenciar les etapes que es podien observar en el cas anterior. En la figura 4.7 es poden trobar les corbes acumulades corresponents.

En el principi (entre un i tres dies) els increments de CO<sub>2</sub> acumulat augmenten en funció del temps. Això es reflecteix en un pendent elevat en el gràfic acumulat. Si existeix retard en el principi els increments de CO<sub>2</sub> són encara més pronunciats respecte els anteriors, el pendent és molt alt, però el CO<sub>2</sub> acumulat en el tercer dia sol quedar per

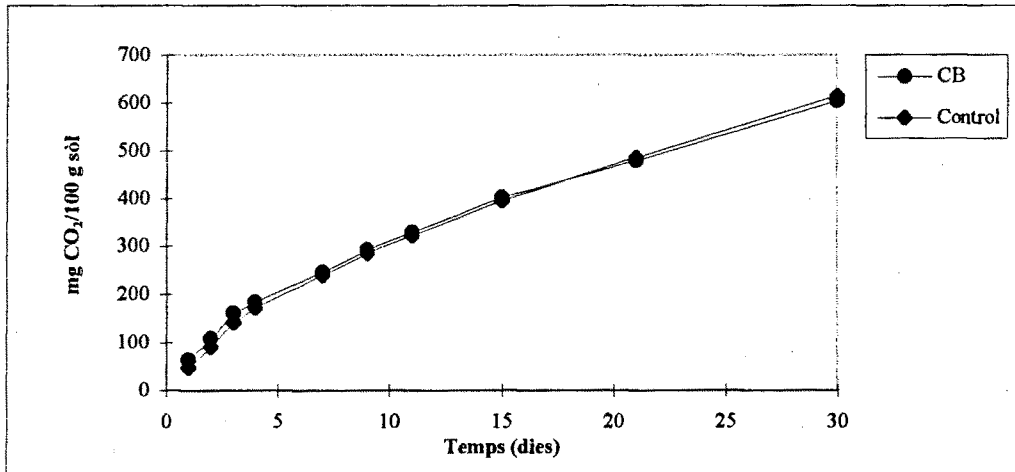
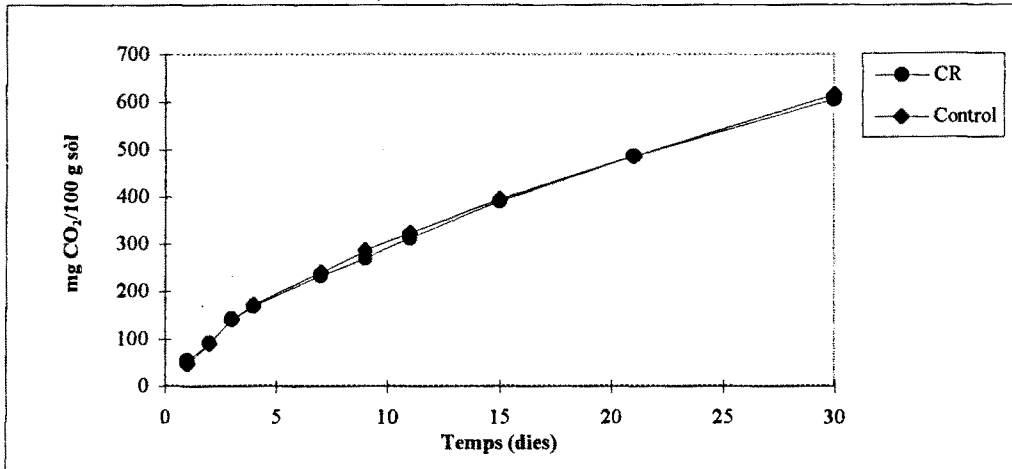


Figura 4.7. Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndar i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

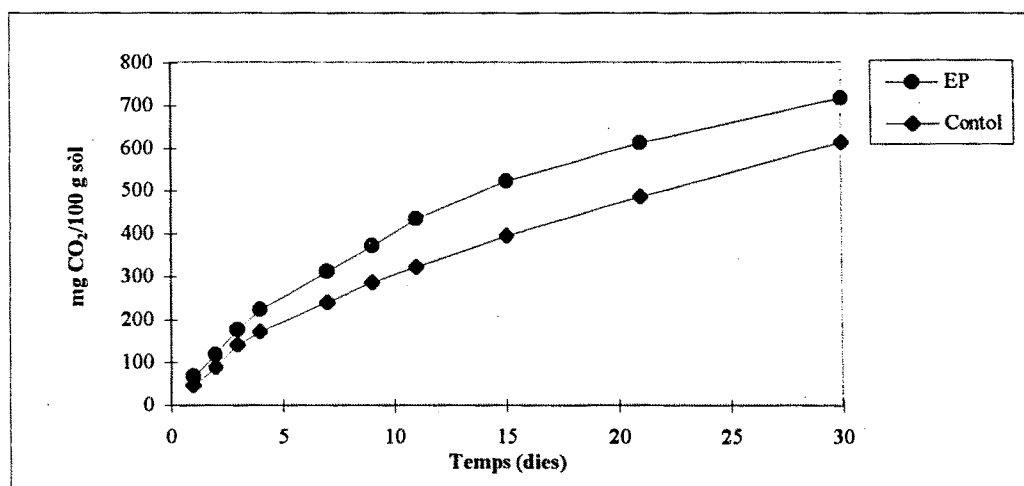
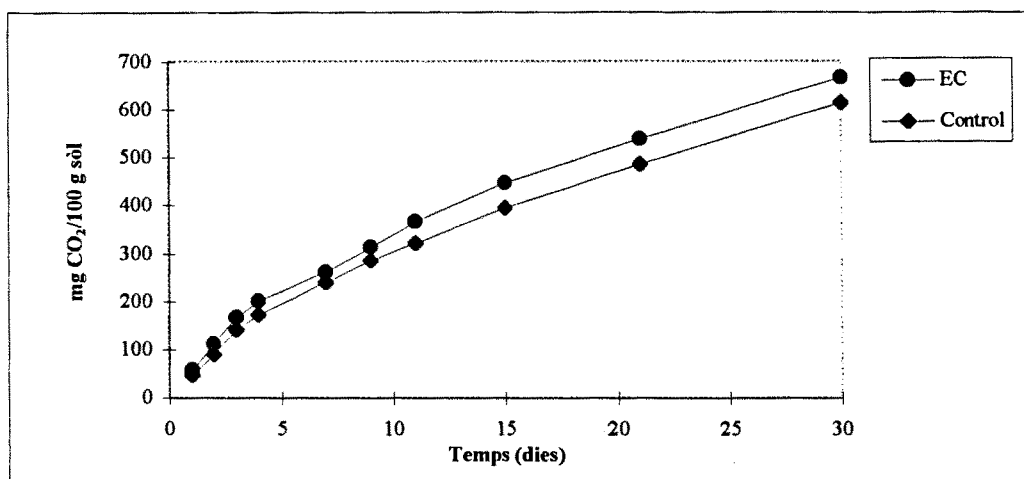
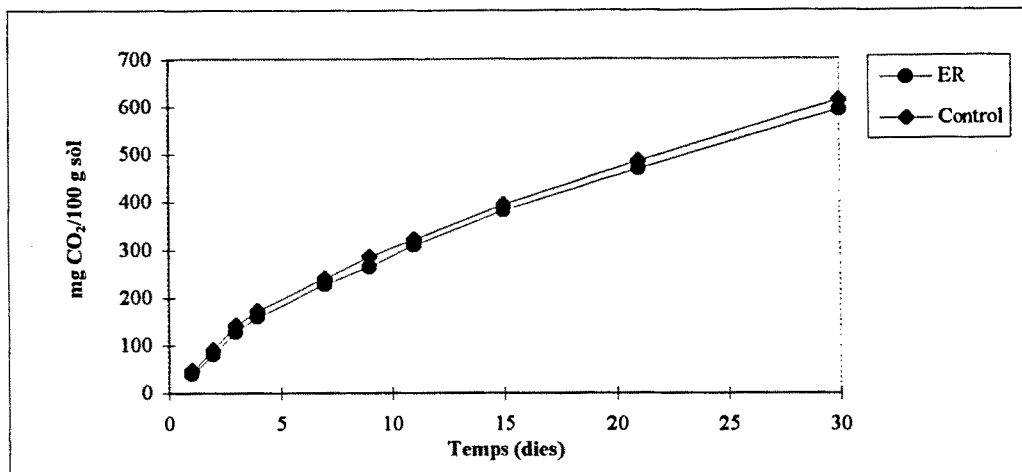


Figura 4.7.(continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndar i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

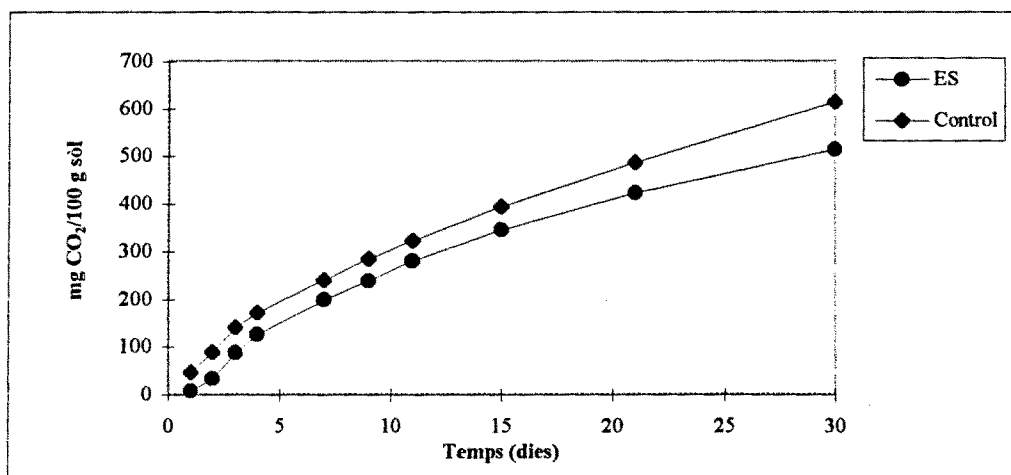
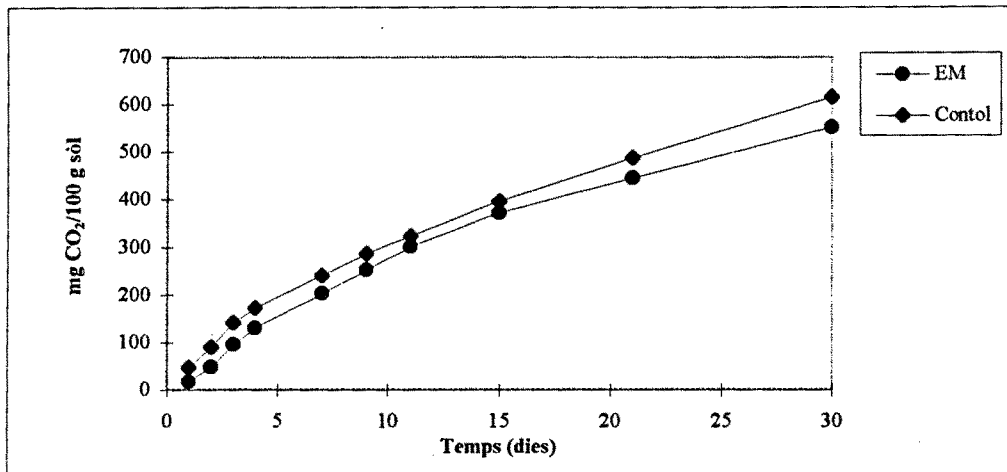


Figura 4.7.(continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndar i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

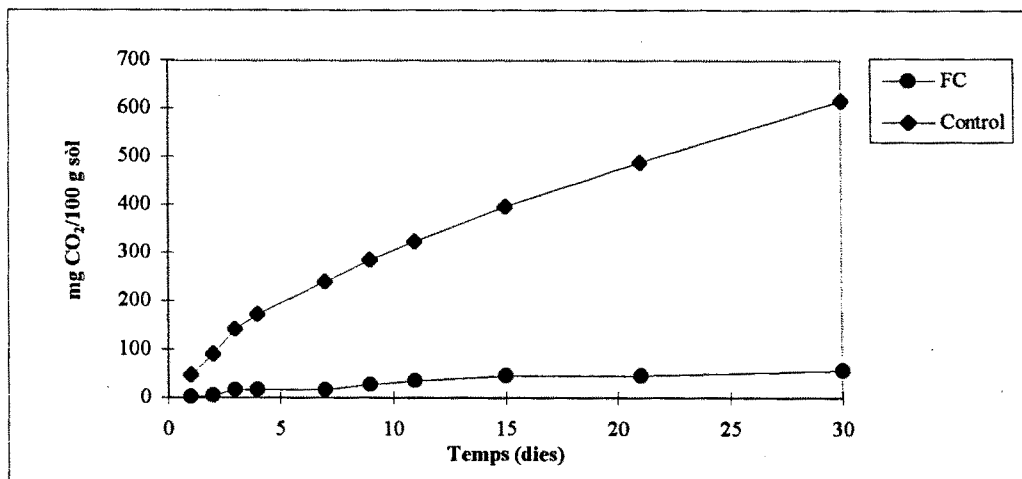
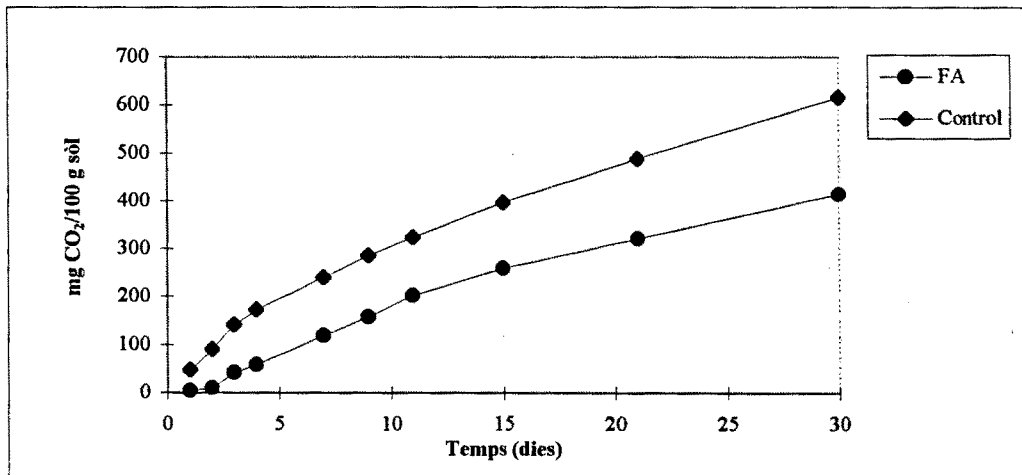


Figura 4.7. (continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndard i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

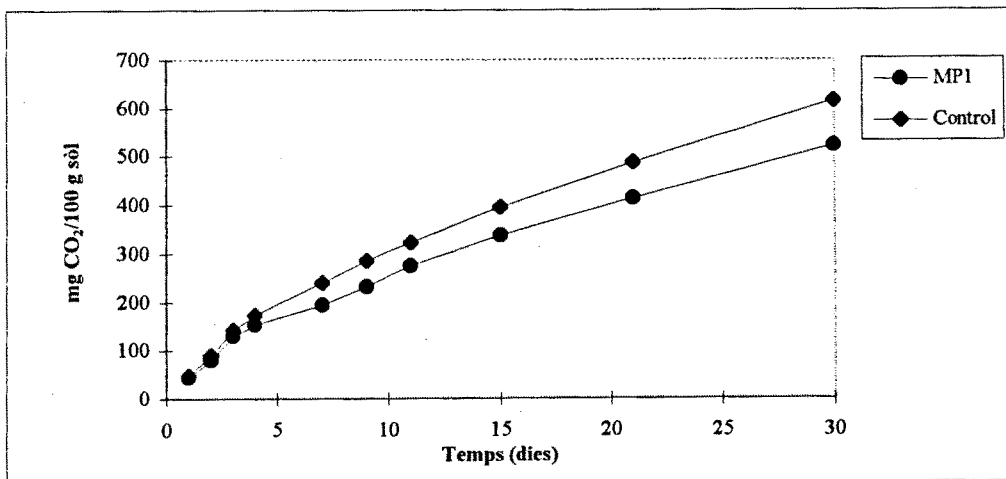
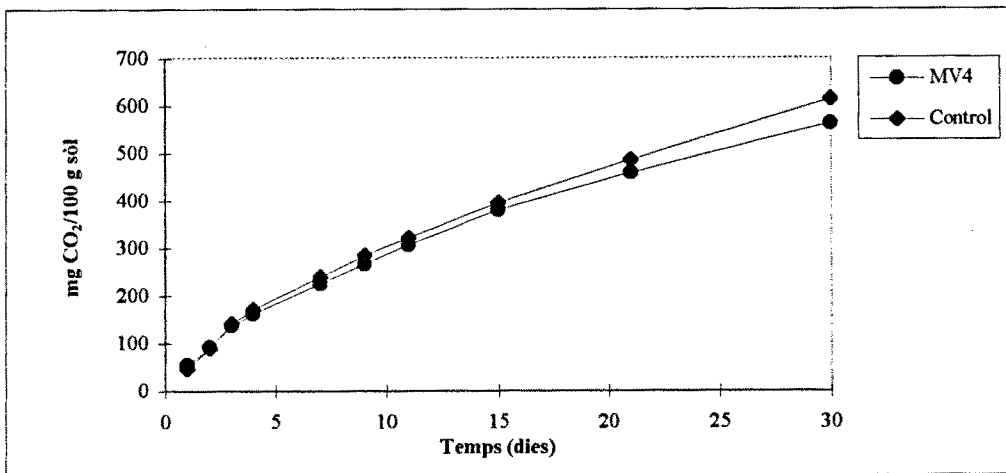
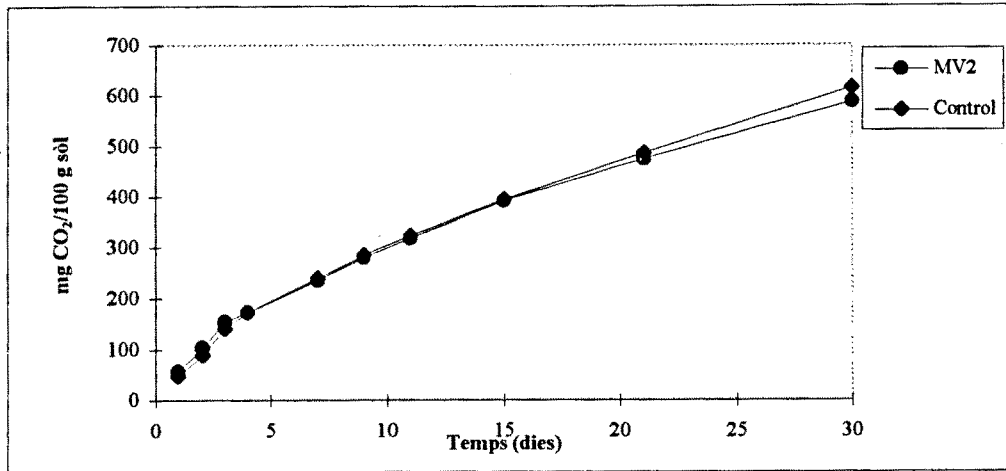


Figura 4.7.(continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndar i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

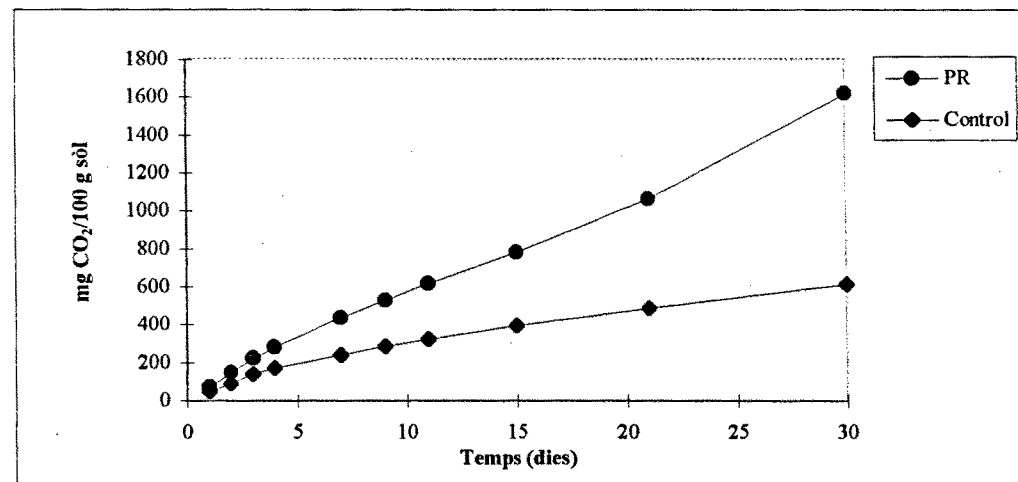
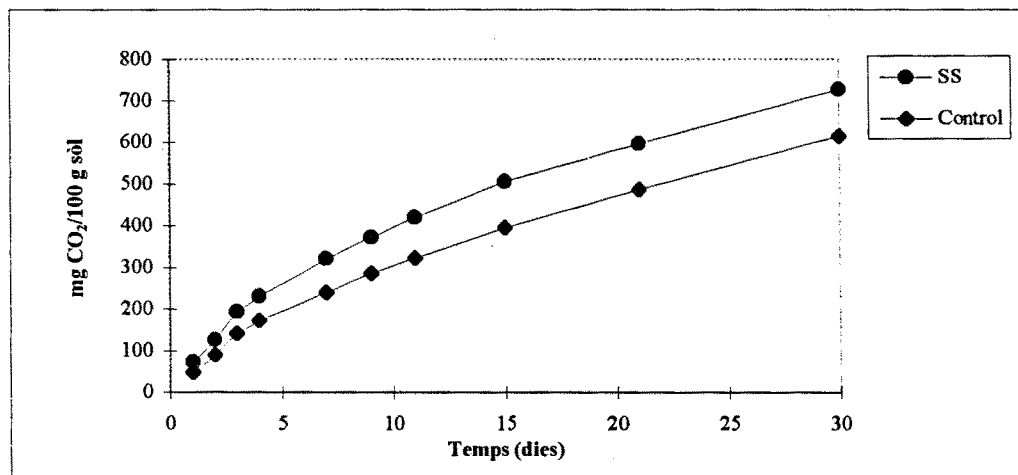
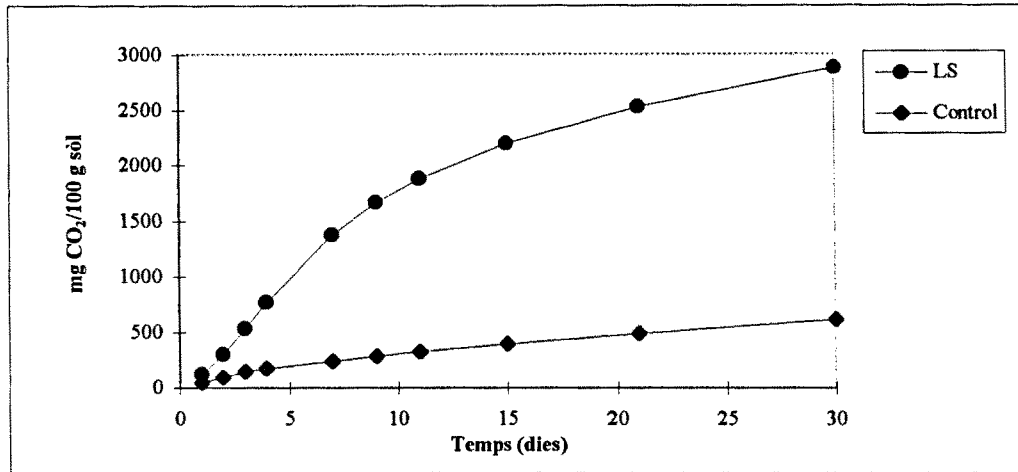


Figura 4.7.(continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en condicions estàndar i dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.



sota la mitjana del dels controls. En aquests casos, la tendència de la corba en els trams finals no aconsegueix anivellar les taxes de CO<sub>2</sub> total dels controls.

Si s'observa l'evolució de la gràfica de CO<sub>2</sub> acumulat no observem diferències respecte el control en les tres primeres mostres (CR, CB i ER). Les diferències particulars dels punts per EC són deguts tant a una modificació de l'origen de la gràfica (en sentit descendent) com dels pendents (més elevades que el control). No és així per la següent escòria EP, per la qual les diferències es veuen sobretot en un augment dels pendents, essent l'inici de la corba pràcticament igual que als sòls control. Les escòries d'incineradora tenen efecte inhibidor lleuger de la respiració del sòl control. En els dos casos els efectes són més importants pel que fa al pendent, que no pels punts inicials, que es troben molt lleugerament per sota dels controls.

L'efecte de les cendres volants s'observen tant en la incidència sobre els orígens, molt importants, com sobre els pendents, que també aquí són pràcticament de 0 en FC.

El grup de mostres MV2, MV4 i MP1 té comportament molt semblant als dels controls. Les mínimes diferències poc aparents són degudes sobretot a un efecte en el pendent.

El grup de residus que modifiquen la respiració del sòl en sentit positiu ho fan segons pautes diferents de comportament. LS té influència tant sobre el punt inicial que queda augmentat, com durant tota la incubació, oferint pendents incrementades respecte el control, majoritàriament en els primers trams de gràfic (s'aplana una mica cap el final), amb origen igual o poc per sobre el control el que actua és amb un petit augment del pendent i PR, d'origen igual pràcticament que el control, ofereix pendents augmentades, i a més progressivament més inclinades amb el transcurs de la incubació.

#### 4.3.2.2. Efectes dels residus segons les dosis d'aplicació.

Per a valorar els efectes sobre la respiració del sòl en funció de la dosi es farà referència només a la primera de les sèries, tenint en compte, per tant, només els controls inclosos en ella. D'aquesta manera es facilita la comparació entre les diferents dosis i els controls.

Si es consideren els valors de CO<sub>2</sub> acumulat final en un temps de 30 dies (taula 4.18) les dades obtingudes queden com segueix:

Hi ha un grup de mostres (CR, CB, ER i MV2) que té un comportament general per a totes les dosis similar al dels controls.

Un altre grup de mostres es comporta també de manera semblant al sòl però amb certes excepcions en determinades dosis :

- EC, que a dosis de 500 Mg ha<sup>-1</sup> provoca un increment en el CO<sub>2</sub> produït que representa un 17% respecte la mitjana dels controls.
- MV4, a dosis de 50 Mg ha<sup>-1</sup> inhibeix en un 13% el CO<sub>2</sub> total respecte la mitjana dels controls.
- MP1, també desprèn CO<sub>2</sub> en valors inferiors a les dosis de 50 i 500, mantenint la respiració en les dosis intermitges dins uns marges d'un ±6% de la mitjana dels controls, per sota d'ells.
- EP, és una mostra que té comportament diferent segons la dosi d'aplicació. En valor absolut les dades de CO<sub>2</sub> són creixents en funció de la dosi, però mentre que a 50 i 100 el CO<sub>2</sub> és inferior als controls a 250 és aproximadament igual i a 500 és superior (un 20%)

El següent grup de mostres es caracteritza per un descens general en totes les dosis de la producció final de CO<sub>2</sub>, són les mostres EM,ES, FA i FC, de les quals només FA i sobretot FC estableixen diferències importants evidenciant els efectes de les diferents dosis.

L'últim grup de mostres provoquen un augment de la mitjana de CO<sub>2</sub> després respecte als controls, les mostres, en ordre creixent de la magnitud de l'efecte, són SS, PR i LS. Totes elles estableixen diferències respecte el control en relació clara a les dosis d'aplicació.

Si el que s'observa és el tipus d'evolució (figura 4.8), a partir de la forma de la gràfica es pot diferenciar tipus de comportament en funció del paràmetre que es vegi modificat. Un residu pot fer variar el comportament respiratori del sòl control fent que sigui diferent el punt de partida en la gràfica, que pot quedar igual, superior o inferior al del control. Una altra manera de diferenciar-se del control seria fent-ho en l'evolució posterior, influint en el pendent del gràfic acumulat, que pot ser inferior o superior

Taula 4.18. mg CO<sub>2</sub> /100 g de sòl acumulats als 30 dies per les mostres incubades amb residus en diferents dosis d'aplicació.

	Dosi de residu Mg ha <sup>-1</sup>			
	50	100	250	500
CR	559	646	642	597
CB	603	634	667	655
ER	696	604	641	656
EC	632	662	633	747
EP	566	594	634	777
EM	585	521	525	585
ES	570	544	545	585
FA	575	559	534	521
FC	461	470	36	122
MV2	657	639	618	648
MV4	559	670	635	672
MP1	559	606	635	582
LS	813	1037	1639	2968
SS	575	601	682	833
PR	813	987	1193	1419
Controls mitjana		640		

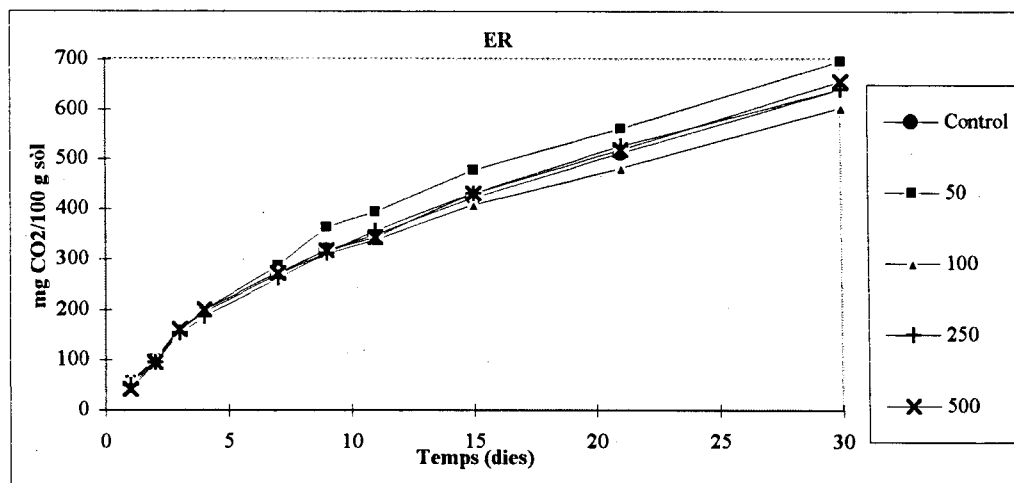
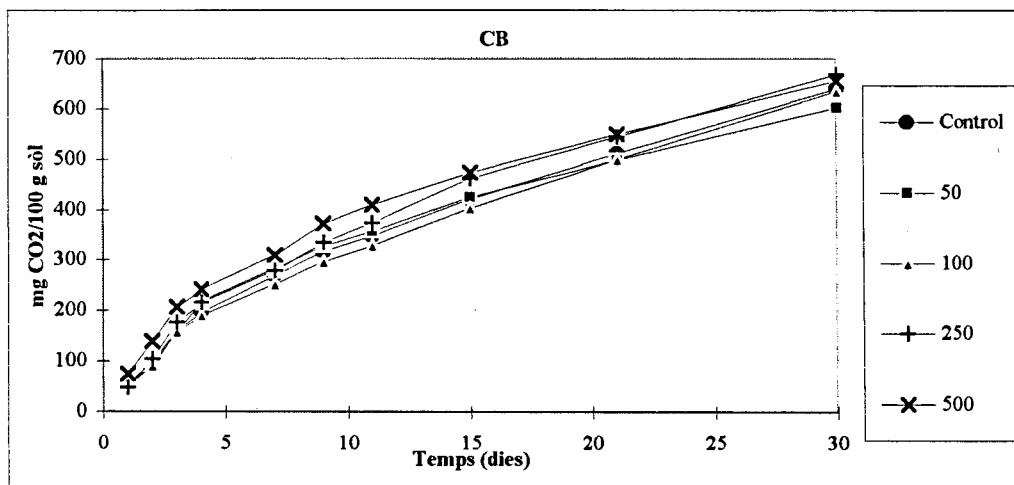
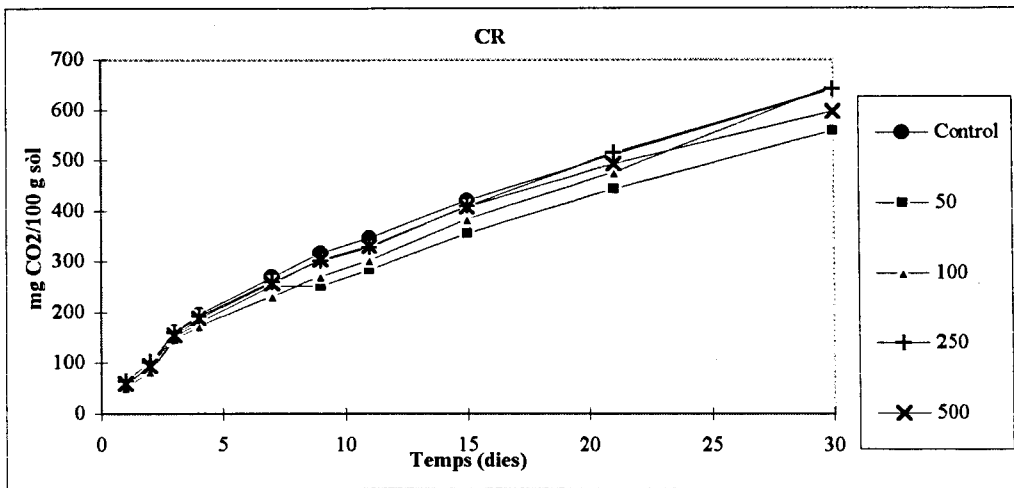


Figura 4.8. Gràfics de respiració acumulada per les mostres en diferents dosis.

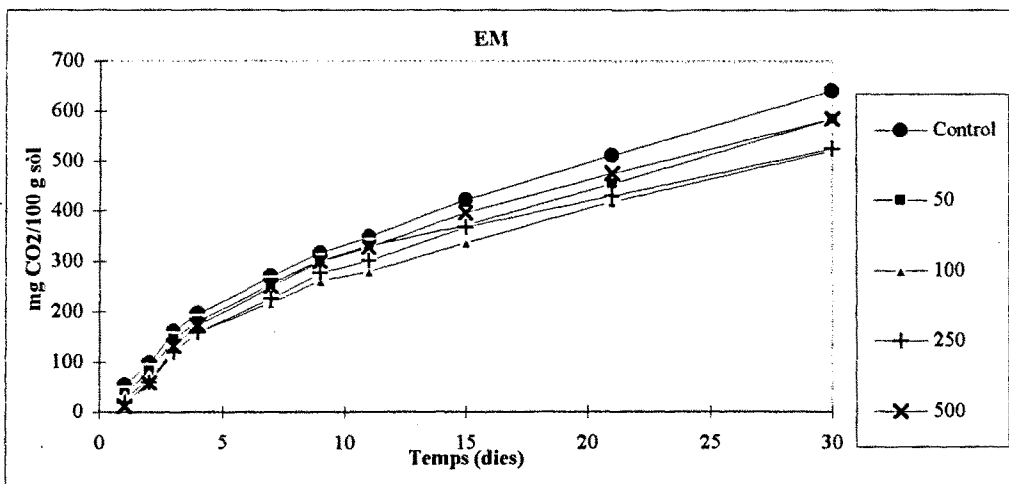
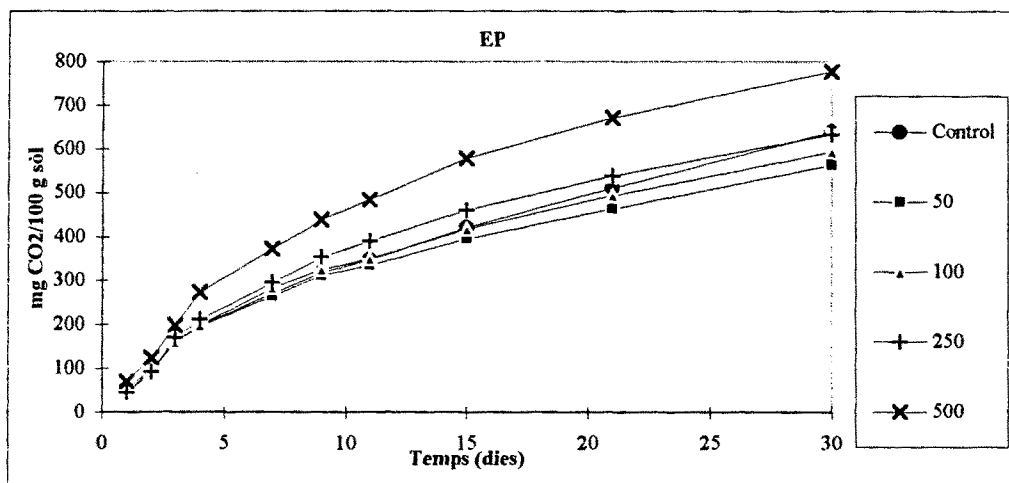
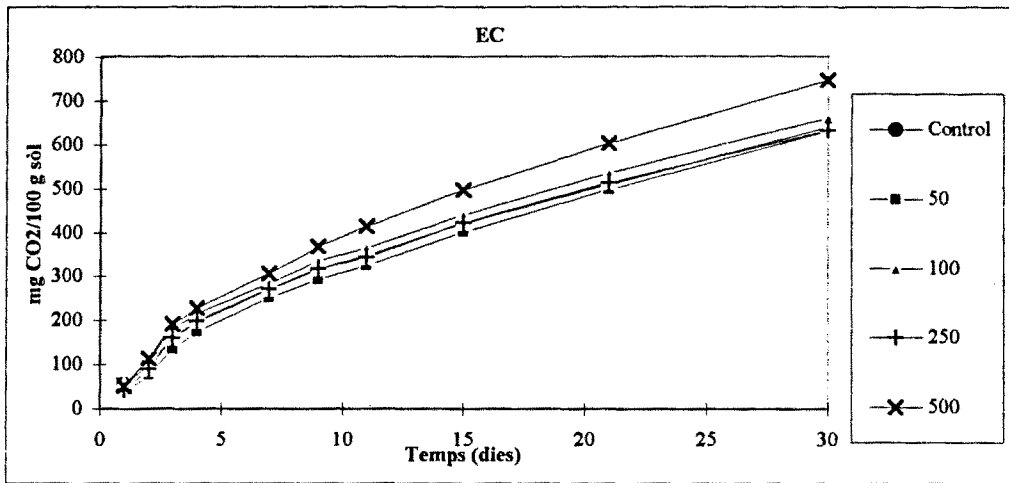


Figura 4.8 (continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en diferents dosis.

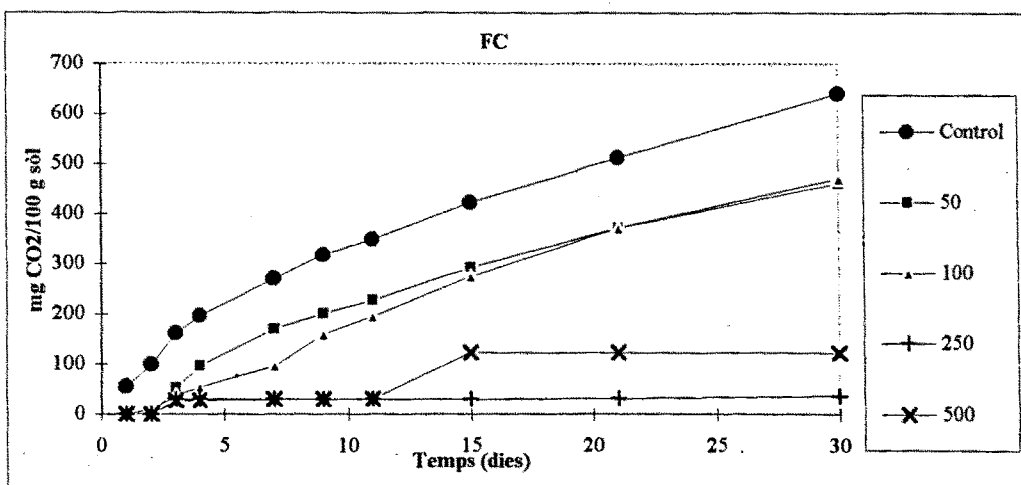
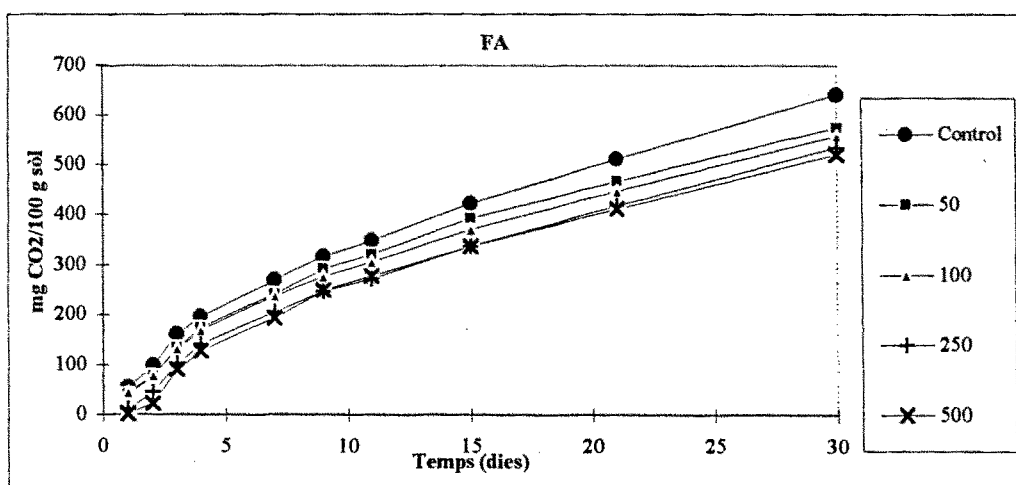
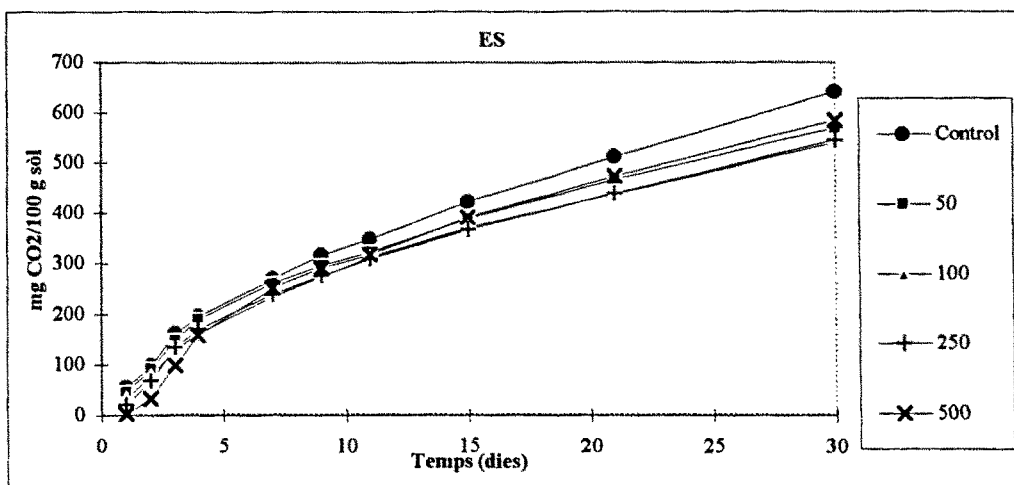


Figura 4.8 (continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en diferents dosis.

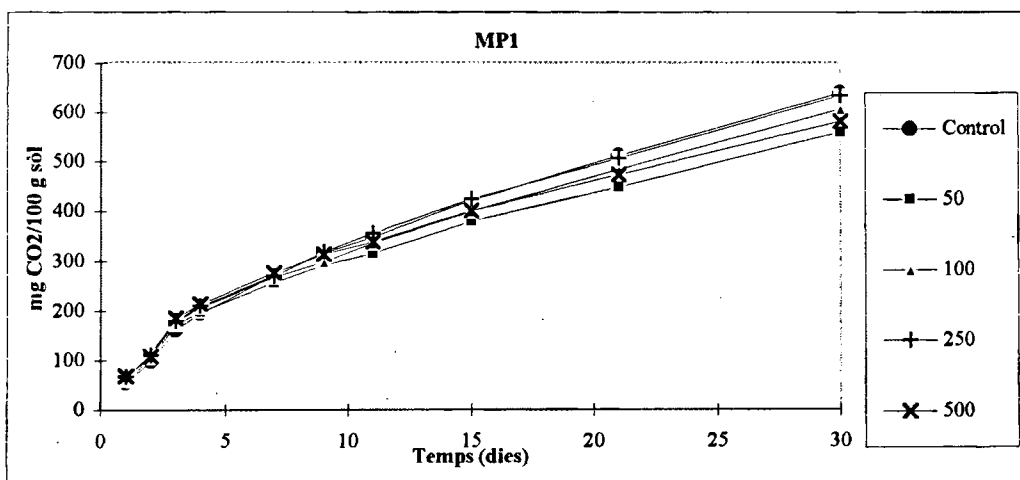
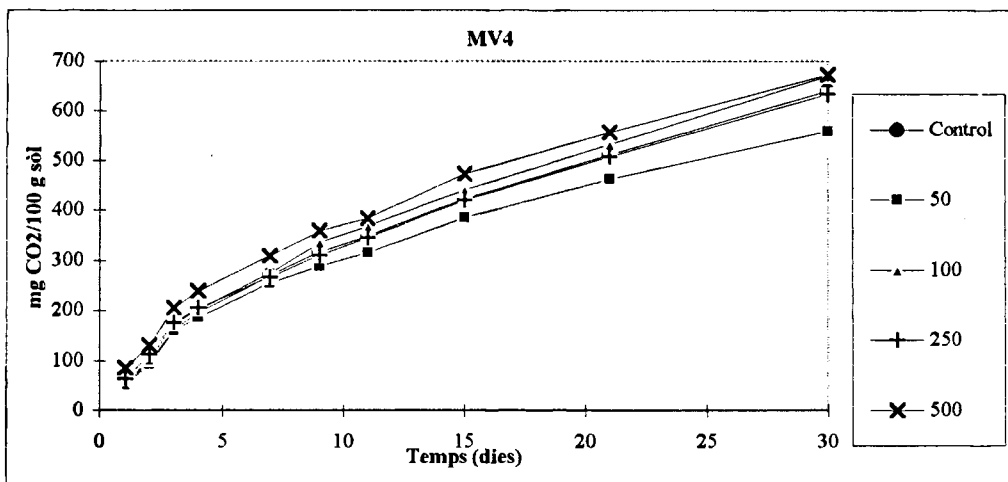
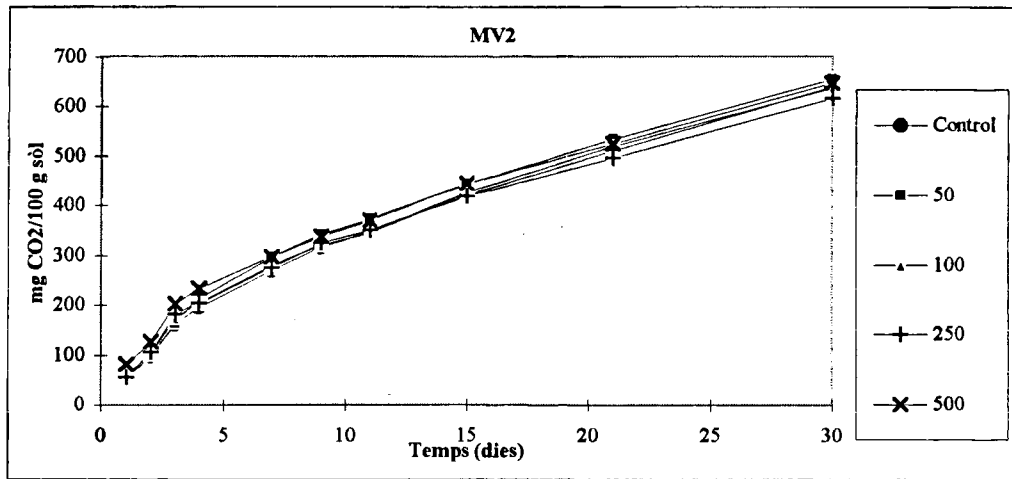


Figura 4.8 (continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en diferents dosis.

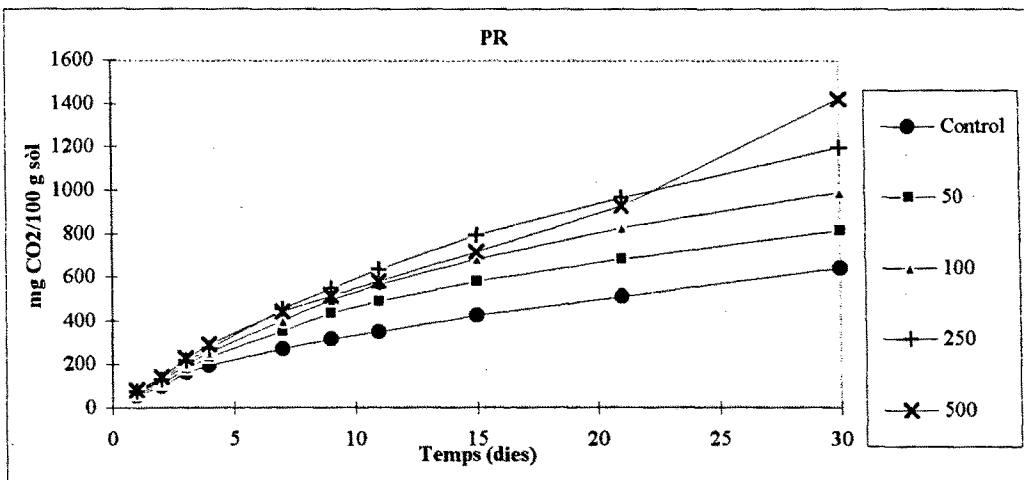
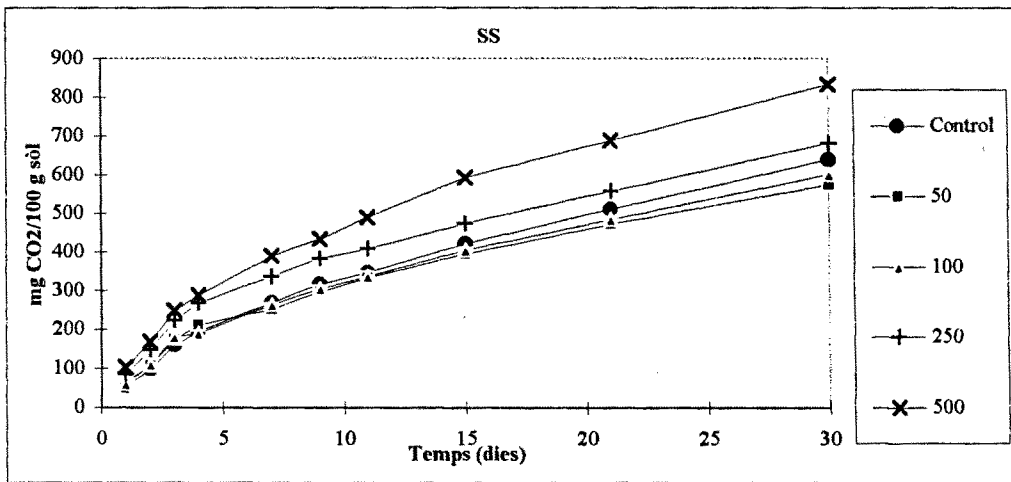
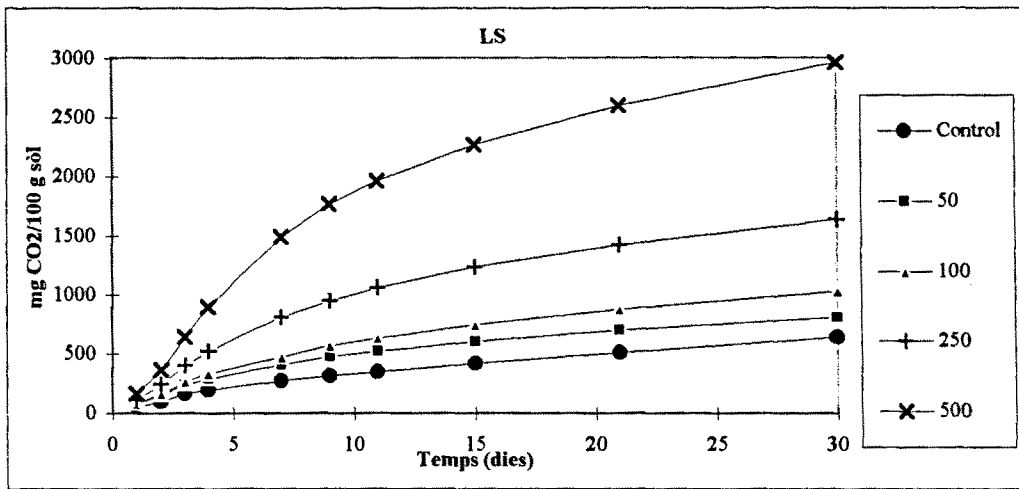


Figura 4.8 (continuació). Gràfics de respiració acumulada per les mostres en diferents dosis.



al pendent del control. Tenint en compte els dos factors alhora s'obté tot el ventall de comportaments possibles:

Observant aquest comportament en les mostres tenim, pel cas de les ceràmiques i una escòria (ER) que tenen un CO<sub>2</sub> final equiparable al dels controls, una evolució pràcticament idèntica que aquests. L'escòria EC en dosis de 500 Mg ha<sup>-1</sup> es distancia dels controls entre el dia 4 i l'11, té origen igual i es veu modificat el pendent (més alt que el control. L'escòria restant (EP) parteix del mateix punt que els controls i la modificació del CO<sub>2</sub> final és deguda al canvi dels pendents per excés (dosis altes) o per defecte (dosis baixes). Les escòries d'incineradora EM i ES ténen en relació al control diferències tant en l'origen com en el pendent que es desenvolupa, sempre menor que els controls, tot i que els efectes esmentats es donen en petita escala. Els dos següents casos sí que tenen un efecte inhibitor molt més clar, són les dues cendres volants FA i FC, sobretot aquesta última. En els dos casos es parteix d'un CO<sub>2</sub> inicial (dia 1) més baix o molt més baix que els controls, a més el pendent en els trams següents són inferiors o molt inferiors (pràcticament nula en FC) que el control.

Les mostres procedents de l'activitat extractiva del plom tenen comportaments poc diferents del sòl. MV2 assoleix un volum de CO<sub>2</sub> similar al del sòl, però l'evolució és lleugerament diferent, posseint un origen més alt que els controls i proporcional a la dosi (tot i així poc important), i això queda compensat per la diferència amb els pendents, la que tenia l'origen superior adquireix una forma més aplanada i viceversa, de manera que l'efecte global és pràcticament com els dels controls. MP1 té lleugeres diferències en els pendents (més baixos) per les dosis de 50 i 500 que motiven el lleuger dèficit de CO<sub>2</sub> final en aquestes dosis.

Les tres mostres restants LS, SS i PR es caracteritzen pels alts volums de CO<sub>2</sub> despresos, que és conseqüència de la composició orgànica. Per LS la modificació es dona tant a nivell d'origen, més alt quant més concentrat el residu, com de pendent, també més alta en les concentracions altes. En el cas de SS els efectes, com en els anteriors són més manifestos a dosis superiors a 250. Per 50 i 100 el despreniment és lleugerament reduït tot i restar per sobre del control. Per la mostra PR els efectes sobre la modificació dels orígens del gràfic són poc notables o no massa dependents de la dosi però l'evolució es diferencia dels controls oferint pendents molt inclinades i de intensitat proporcional a la dosi.

#### 4.3.2.3. Modificació dels efectes dels residus mitjançant tractaments d'adequació dels mateixos.

A partir de les dades de caracterització i dels resultats obtinguts als assajos previs es va poder deduir en certa manera el comportament que tindrien els residus al ser aplicats al sòl. En funció d'això es va programar dins una de les sèries d'incubacions la inclusió de determinades mostres (les que en principi podrien tenir un comportament més característic donades les seves propietats) prèviament sotmeses a diferents tractaments amb la finalitat de modificar alguna característica. L'objectiu en plantejar aquests experiments estava en trobar quin era el paràmetre més influent en el comportament d'algunes mostres, i si n'existia algun a priori que pogués emmascarar possibles efectes tòxics en elles.

A la taula 4.19.s'indiquen les mostres que han estat sotmeses a adequació i el paràmetre corresponent que ha estat modificat.

Taula 4.19. Tractaments als quals han estat sotmeses les mostres :

Tractament	PR	SS	LS	FA	FC	EM	ES	EP	MV2
m.o. oxidació (1)	-	-	X	-	-	-	-	-	-
m.o. calcinació (2)	-	-	X	-	-	-	-	-	-
esterilització (3)	X	X	X	-	-	-	-	-	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (4)	-	-	X	-	-	X	X	X	X
pH (5)	-	-	-	X	X	X	X	-	-
CE (6)	-	-	-	X	X	-	-	-	-
pH/CE (8)	-	-	-	X	X	X	X	-	-

(1) Oxidació de la matèria orgànica per via humida amb peròxid d'hidrogen a 50°C.

(2) Eliminació de la matèria orgànica per calcinació.

(3) Esterilització en autoclau.

(4) Destrucció dels carbonats amb àcid clorhídric al 20% fins desaparició d'efervescència.

(5) Rentat de sals solubles mitjançant extraccions successives en aigua en proporció 1 :5 i separació per centrifugació fins aconseguir conductivitats de l'ordre de  $0.5 \pm 0.1$  dS m<sup>-1</sup> al sobrenedant.

(6) Descens del pH per afegiment d'àcid clorhídric al 20% fins aconseguir pH de  $7 \pm 0.5$  en condicions de pasta saturada.

(7) Descens del pH segons (6) i posterior rentat de sals solubles segons (5).

Aquests residus després d'ésser tractats com s'ha indicat van ser sotmesos a un experiment d'incubació en les condicions estàndar descrites anteriorment (apartat 4.3.2.). En qualsevol cas s'aporta el residu en dosi equivalent a 500 Mg ha<sup>-1</sup> de la forma original.

Per facilitar les comparacions es va incloure en la sèrie també les motres sense sotmetre-les a cap tractament

Els resultats obtinguts en aquest experiment en termes de CO<sub>2</sub> acumulat es mostren a la taula 4.20 i són els que segueixen:

El volum de CO<sub>2</sub> alliberat pels controls és d'una mitjana de 546 mg per 100 g de sòl.

La mostra EP s'ha barrejat amb el sòl en el seu estat inicial i després d'haver-li rebaixat la concentració de carbonats. La mostra sense tractar dona un petit augment del CO<sub>2</sub> alliberat en relació al control. Un cop tractada la mostra dona una disminució del mateix.

Les següents mostres tractades, EM i ES, de característiques molt semblants, tenen un comportament similar: incubades sense tractament redueixen el volum de CO<sub>2</sub> després respecte el del sòl control. El fet de reduir la concentració de carbonats no modifica el comportament en relació a la mostra sense tractar tot i que ES redueix lleugerament més la taxa de CO<sub>2</sub> que EM amb aquest tractament.

Quan el que es fa amb les mostres és reduir el pH fins a 7 la respiració per la barreja es redueix bastant més que amb l'afegiment del residu sense modificar. Les mostres EM i ES es caracteritzen per l'alta concentració de sals solubles. El fet de rebaixar el pH fa que aquella augmenti més, així el tractament últim realitzat consisteix en un rentat de les mostres un cop reduït el pH. En aquestes condicions les mostres EM i ES recuperen el volum de CO<sub>2</sub> acumulat normal per als controls, que és superior al que s'havia alliberat en el cas de les mostres sense tractar.

Les cendres volants FA i FC incubades en el seu estat inicial tornen a tenir el comportament que les venia caracteritzant, ocasionant una inhibició alta (FA) o total (FC) de la respiració del sòl. El tractament per a reduir el pH no millora la respiració del sòl per la cendra FA però sí per FC, que queda en uns nivells que volten el 40% dels acumulats pel control. Si el que es fa és un rentat per reduir la conductivitat la resposta de la mostra FA millora lleugerament en relació a les condicions inicials del residu i també FC però queda encara en només un 20% de la respiració del control. El següent tractament, que consisteix en un rentat previ descens del pH de les mostres (pH 7), resulta el més efectiu per a recuperar aquestes mostres, tot i que no arriben cap de les dues a assolir els nivells de respiració propis del control i la mostra FC segueix donant

Taula 4.20. mg de CO<sub>2</sub>/100 g de sòl total acumulat als 30 dies d'incubació de diferents residus sense tractar i sotmesos a diversos tractaments abans de la incubació. s.t.: sense tractar.

Tractament		mg CO <sub>2</sub> /100 g sol acumulats		
				promig
<b>CONTROL</b>		525	568	546
<b>EP</b>	s.t.	607		607
	eliminació carbonats	512	480	496
<b>EM</b>	s.t.	494		494
	eliminació carbonats	460	451	455
	descens pH	459	431	445
	descens pH i CE	559	489	524
<b>ES</b>	s.t.	491		491
	eliminació carbonats	504	358	431
	descens pH	413	535	474
	descens pH i CE	657	476	567
<b>FA</b>	s.t.	364		364
	descens pH	310	346	328
	descens pH i CE	487	445	466
	descens CE	369	420	394
<b>FC</b>	s.t.	41		41
	p descens pH h	238	216	227
	descens pH i CE	296	320	308
	descens CE	114	139	126
<b>MV2</b>	s.t.	456		456
	eliminació carbonats	263	272	268
<b>LS</b>	s.t.	2758		2758
	eliminació carbonats	2850	2680	2765
	oxidació v.h.	1272	1190	1231
	calcinació	469	419	444
	esterilització	2823		2823
<b>SS</b>	s.t.	642		642
	esterilització	868		868
<b>PR</b>	s.t.	1803		1803
	esterilització	1329		1329

resultats més baixos que l'altra cendra. En aquestes condicions es pot aconseguir fins a un 56% del CO<sub>2</sub> després pel control per FC i fins un 72% per a FA.

La mostra MV2 dona en aquest experiment una lleugera inhibició de la respiració respecte el control, però empitjora dràsticament quan se li rebaixa la concentració de carbonats que era considerable en la mostra original. Passa a desprendre aproximadament només un 50% del CO<sub>2</sub> que s'allibera per part dels controls.

En el grup de mostres d'alt contingut orgànic el que s'ha fet pel que fa tractaments d'adequació ha estat incidir sobre aquesta matèria orgànica. La mostra LS a 500 Mg ha<sup>-1</sup> provoca en el sòl un augment de la respiració d'un 500%. El fet de destruir el carbonat no provoca canvis apreciables en aquest comportament. Quan es realitza una oxidació per via humida de la matèria orgànica del residu es veu disminuïda la respiració a taxes aproximadament del 220% respecte el control. Si l'oxidació es realitza de forma total per via seca els valors de CO<sub>2</sub> que apareixen resulten lleugerament inferiors als dels controls (disminució d'un 20%). S'assaja també un tractament d'esterilització que no provoca canvis espectaculars respecte la mostra sense esterilitzar. Els residus SS i PR s'assagen també després d'un tractament d'esterilització. Aquest provoca un augment de la respiració en el cas de SS en relació al residu no tractat i a l'inrevés en PR, en la qual queda disminuït el volum final de CO<sub>2</sub>, respecte el residu no tractat, però situant-se molt per sobre dels controls.

Si s'analitza la dinàmica d'alliberament de CO<sub>2</sub> (figura 4.9) en funció del temps s'observa que la mostra EP deu l'augment de respiració a un increment del pendent del gràfic més que no pas a un moviment de l'origen. Els efectes inhibitoris de la mostra tractada s'observen també sobre el pendent i no sobre l'origen, tant si comparem amb la mostra original com amb els controls.

La mostra MV2 evoluciona pràcticament com el control només es veu un aplanament del pendent els últims dies, que provoca el lleuger dèficit de CO<sub>2</sub> observat. La mostra decarbonatada, conservant el mateix origen en la gràfica, evoluciona amb un pendent inferior, tant respecte la pròpia mostra com el control.

Les escòries d'incineradora ofereixen un comportament tal com segueix: el lleuger decrement respiratori de les mostres sense tractar (EM, ES) obeeix tant a un descens del punt origen com del pendent, però molt petits. El fet de destruir-los els carbonats no produeix efectes destacables respecte el comportament de les mostres inicials.

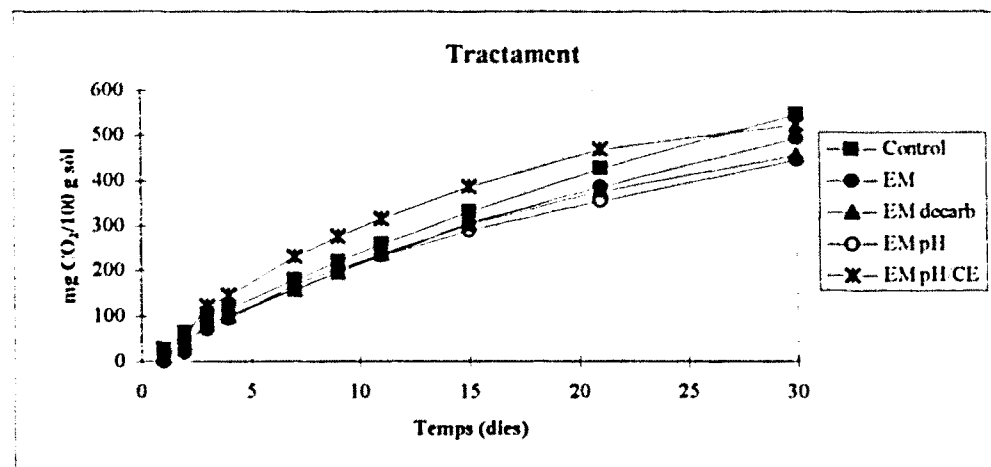
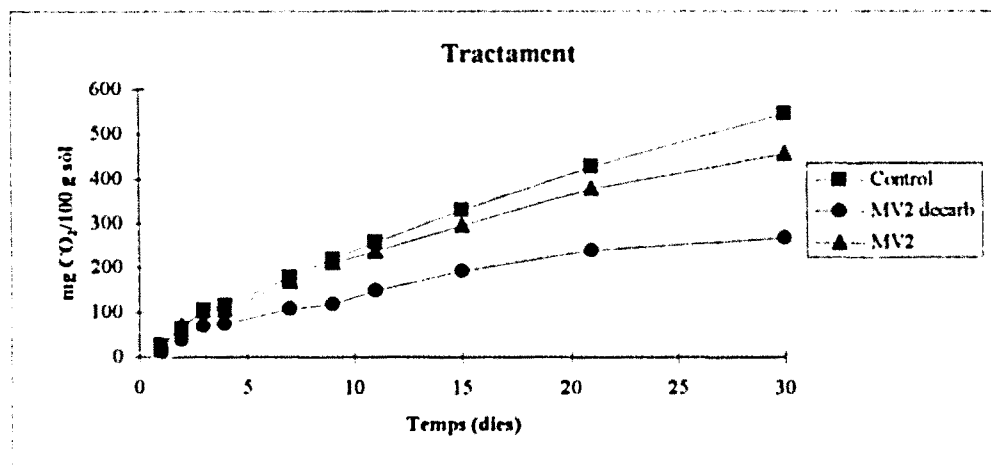
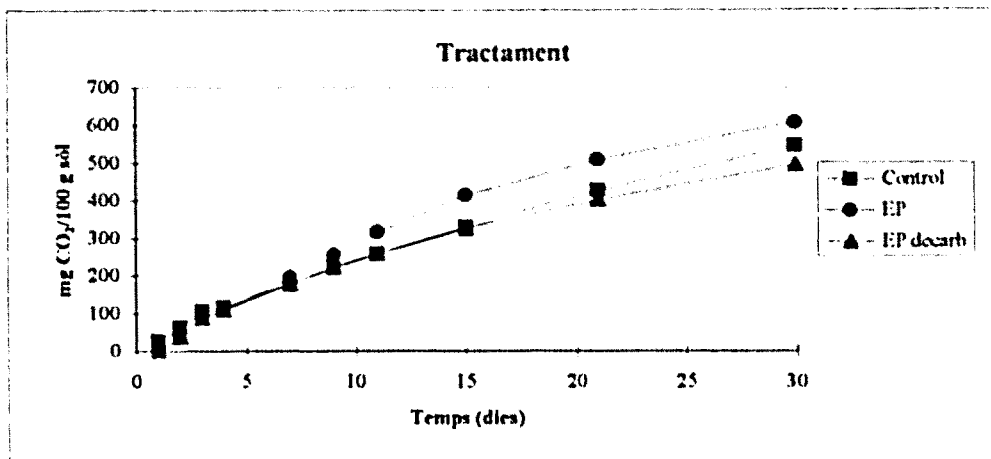


Figura 4.9. Gràfics de respiració acumulada de diferents mostres sotmeses a diferents tractaments i sense tractar, amb els controls respectius.

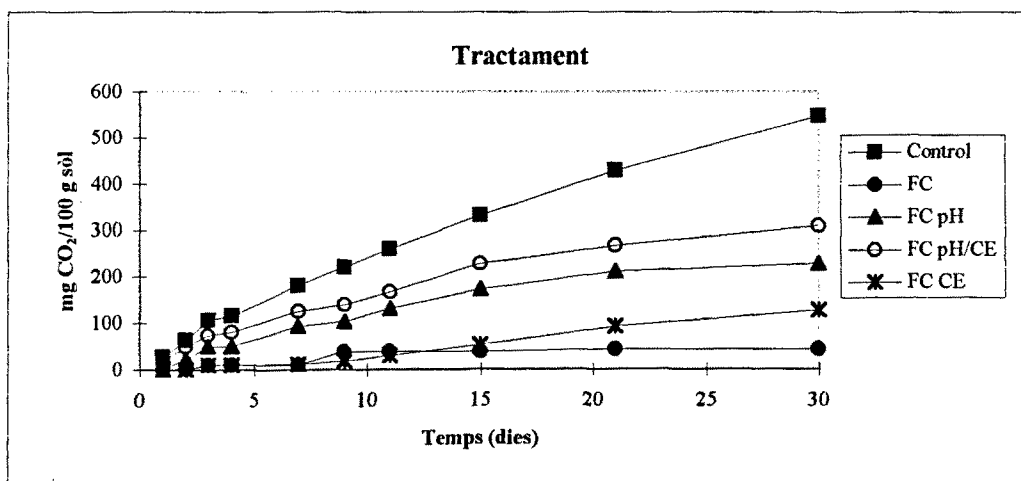
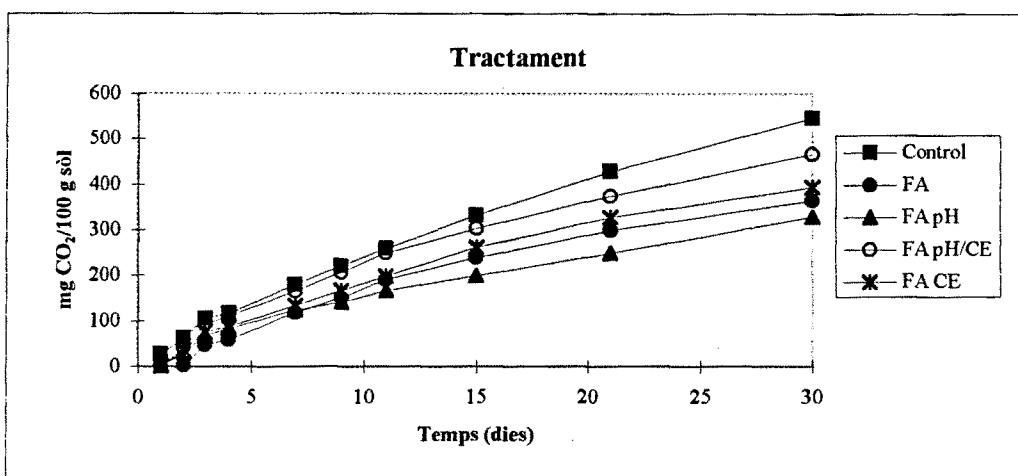
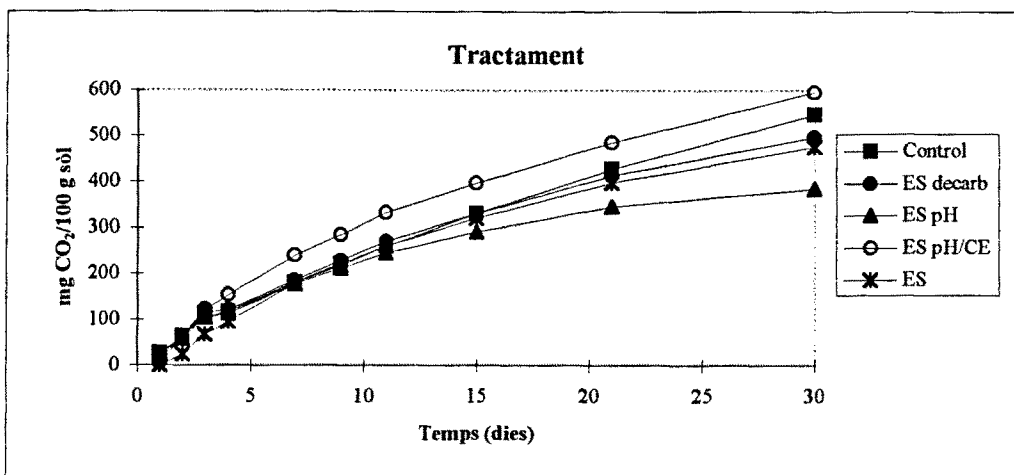


Figura 4.9.(continuació). Gràfics de respiració acumulada de diferents mostres sotmeses a diferents tractaments i sense tractar, amb els controls respectius .

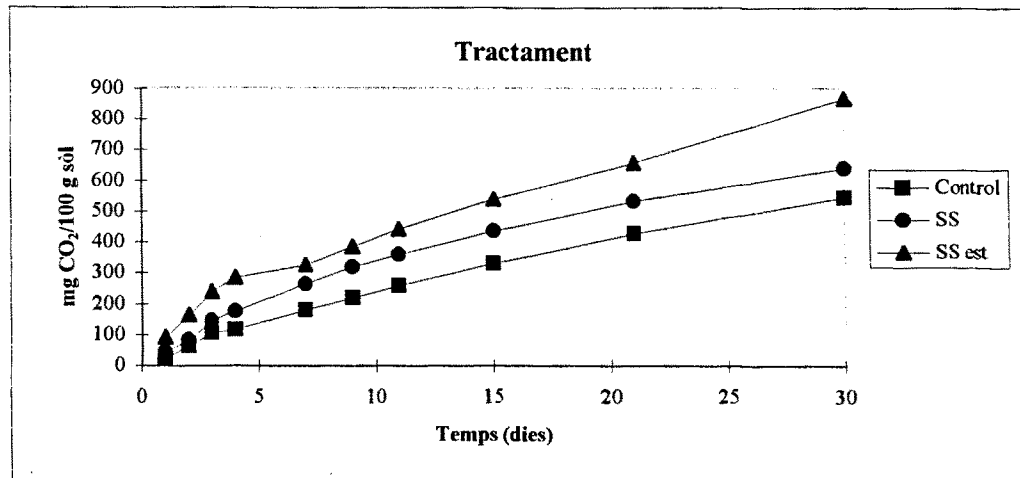
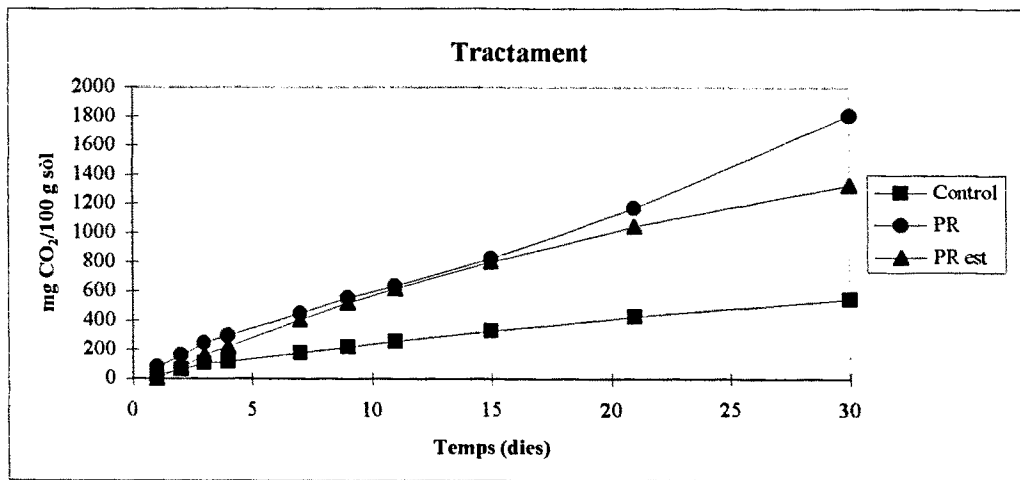
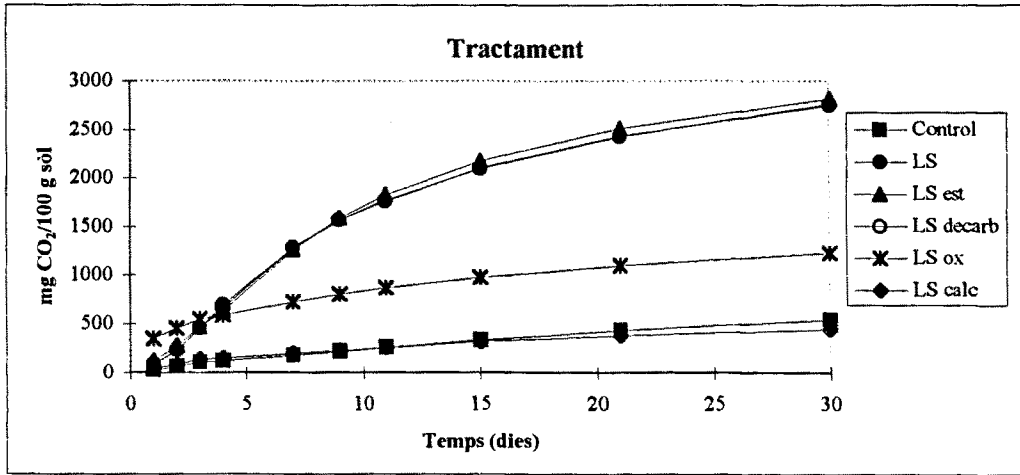


Figura 4.9.(continuació). Gràfics de respiració acumulada de diferents mostres sotmeses a diferents tractaments i sense tractar, amb els controls respectius .



Quan es provoca un descens del pH la mostra EM disminueix mínimament el punt origen del gràfic, i rebaixa el pendent de manera més clara. En ES es rebaixa també el pendent però l'efecte sobre l'origen és encara més petit. Els efectes dels tractaments sobre pH i conductivitat es reflecteixen com un increment en la taxa de respiració, ocasionant un augment del pendent sense que s'observi modificació del punt origen respecte el control.

Les cendres volants FA i FC manifesten la seva influència sobre la respiració del sòl desplaçant el gràfic a zones inferiors, a base de fer disminuir el punt de l'origen i rebaixant de forma important els pendents, que en FC queda gairebé a 0. El descens del pH del residu té una influència en la gràfica com segueix. Respecte el control l'origen es modifica i també el pendent per FA, però respecte la pròpia mostra l'origen queda igual i el que fa és baixar el pendent. Per FC un descens del pH provoca tant descens de l'origen com del pendent comparant amb el control, però comparant amb la mostra no tractada el que s'observa és que l'origen no es mou però el pendent augmenta apreciablement. El rentat de sals solubles no provoca efectes apreciables en FA (comparant amb la mostra no tractada) però sí sobre FC, la qual cosa augmenta lleugerament el pendent. Comparant amb controls segueix tenint per sota tant l'origen com el pendent. Els tractaments de rentat previ descens del pH ja provoquen efectes més clars sobre les mostres. FA se situa al mateix origen que sense tractar però augmenta el pendent, per sobre de qualsevol dels tractaments i també de la mostra no tractada. Tot i així tant l'origen com el pendent segueixen essent inferiors als dels controls. FC, respecte la pròpia mostra no tractada, experimenta un notable descens del pendent, per sobre de la que s'observava al fer descendir el pH, mentre que el punt d'origen se situa aproximadament al mateix lloc que la mostra. Si es compara al control segueix quedant per sota del seu punt origen i pendent.

Per les mostres orgàniques la respiració del sòl incubat amb el llot LS evoluciona amb un augment del pendent i també de l'origen. No s'observa cap modificació de l'anterior quan s'eliminen els carbonats, però sí al eliminar la matèria orgànica. Quan s'oxida per via humida s'observa un increment de la respiració inicial (origen) molt important en relació al llot sense tractar però el pendent s'aplana força. Respecte el control ambdós paràmetres segueixen augmentats. Si s'oxida per via seca hi ha un decrement del CO<sub>2</sub> acumulat pel sòl que respon a un descens petit del pendent només. La

mostra esterilitzada conserva en la gràfica el mateix origen que el control, i augmenta bastant el pendent.

El sòl contaminat SS evoluciona amb lleuger increment del pendent que s'afegeix a un increment de l'origen del gràfic en el cas de la mostra esterilitzada, tant comparant amb la mostra inicial com amb els controls.

El residu de paperera PR es caracteritza per un augment gran del pendent als trams finals de la incubació. Als temps inicials el pendent no es veu tant augmentat i tampoc es desplaça massa l'origen de la gràfica. Quan s'esterilitza la mostra s'observa augment del pendent i no de l'origen comparant amb els controls. Però es veu disminuït el  $\text{CO}_2$  inicial i el pendent si es compara amb la mostra sense tractar, sobretot a partir del dia 20.

### **4.3.3. Tractament matemàtic i estadístic dels resultats.**

Un cop executats els experiments i obtingudes les dades de  $\text{CO}_2$  alliberat per pes sec de sòl és el moment de considerar de quina manera s'han de tractar aquestes dades perquè d'elles es pugui treure el màxim d'informació d'acord amb els objectius que es pretenen.

#### 4.3.3.1. Ajustament matemàtic de les corbes.

D'acord amb els objectius del treball interessa utilitzar aquells model d'anàlisi de dades a partir del qual es pugui obtenir el millor rendiment quant a paràmetres significatius que puguin explicar els efectes dels diferents residus en el sòl. Es treballarà a partir d'aquí amb les gràfiques de  $\text{CO}_2$  acumulat en funció del temps. Es fa necessari en primer lloc caracteritzar matemàticament els models gràfics esmentats de cara a poder-ne extreure el màxim d'informació, tant pel que fa a validesa dels experiments com pel que fa possibilitat de diagnòstic quant a efectes sobre el sòl de les aplicacions de residus efectuades.

Partint de les dades de  $\text{CO}_2$  acumulat tot seguit es fa una valoració del model matemàtic al qual s'ajusten de manera més adequada els resultats obtinguts. Es fa una

anàlisi de regressió i s'assagen dos models de regressió a corbes, el logarítmic i el d'equació de potència:

1. Logarítmic:

$$\text{mg CO}_2 / 100 \text{ g sòl} = a + b \text{ Ln } t$$

2. Equació de potència:

$$\text{mg CO}_2 / 100 \text{ g sòl} = m t^n$$

aquest es pot expressar també com:  $\text{Ln} (\text{mg CO}_2 / 100 \text{ g sòl}) = \text{Ln } m + n \text{ Ln } t$ , essent  $t$  el temps d'incubació i  $a$ ,  $b$ ,  $n$  i  $m$  les constants de les rectes corresponents.

S'assagen aquests models amb les dades procedents de la totalitat de controls (tres sèries) i de les mostres, només per les dosis de  $500 \text{ Mg ha}^{-1}$ . Les dades de  $\text{CO}_2$  que s'utilitzen són les acumulades mitjanes en cada punt de temps. En la taula 4.21 es poden trobar els valors de  $R^2$  obtinguts de cada un dels models, així com les constants corresponents a cada tipus d'equació. En la figura 4.10 es troben els gràfics corresponents.:

Es pot observar com en la majoria de casos la millor adequació s'aconsegueix amb el model de potència. Hi ha algunes excepcions com són LS, per a la qual  $R^2$  és inferior, però molt propera a l'obtinguda amb el model logarítmic, i FC que empitjora molt. Aquesta mostra resulta altament inhibidora de l'activitat respiratòria del sòl, i en tots els casos el comportament que manifesta resulta totalment distorsionat en relació a la resta de mostres i controls.

Un cop decidit el model matemàtic s'estableixen les equacions de les corbes corresponents, això es pot observar en la mateixa taula.

La constant  $m$  correspon al pendent inicial de la corba, i la seva intensitat reflecteix l'estat metabòlic inicial del sòl. La constant  $n$  dona idea de la ral·lentització de la respiració a mida que s'acosta el final del període estudiat. Si el ritme de respiració fos constant (en la corba de diòxid de carboni acumulat increments de respiració constants)  $n$  seria igual a 1.

Taula 4.21. Paràmetres corresponents a les regressions logarítmica i de potència de les mostres.  
 $\text{CO}_2$  : mg  $\text{CO}_2$  / 100 g sòl. t: temps.

	$\text{CO}_2 = a + b \text{Ln } t$			$\text{CO}_2 = m t^n$		
	$R^2$	a	b	$R^2$	m	n
Control	0.9279	-23.452	160.6	0.9880	55.905	0.72750
CR	0.9158	-20.579	156.79	0.9941	59.026	0.6973
CB	0.9313	-0.473	152.34	0.9922	70.647	0.6417
ER	0.9253	-31.798	157.76	0.9858	48.234	0.7672
EC	0.9290	-24.063	164.57	0.9845	56.761	0.7315
EP	0.9494	-28.639	193.05	0.9864	64.197	0.7464
EM	0.9405	-56.845	158.2	0.9621*	26.27	0.9754
ES	0.9504	-59.873	151.34	0.9170*	16.276	1.1428
MV2	0.9290	-6.7459	150.72	0.9910	65.000	0.6624
MV4	0.9297	-11.805	146.73	0.9946	59.881	0.6767
MP1	0.9172	-14.575	033.88	0.9871	51.459	0.6947
FA	0.9149	-70.701	128.29	0.9322	6.877	1.365
FC	0.9226	-4.737	16.527	0.8823	2.530	1.0263
LS	0.9696	-236.2	879.77	0.9510	169.78	0.9399
SS	0.9510	-1.6402	189.9	0.9877	83.694	0.6628
PR	0.8194	-175.17	398.67	0.9964	79.647	0.867

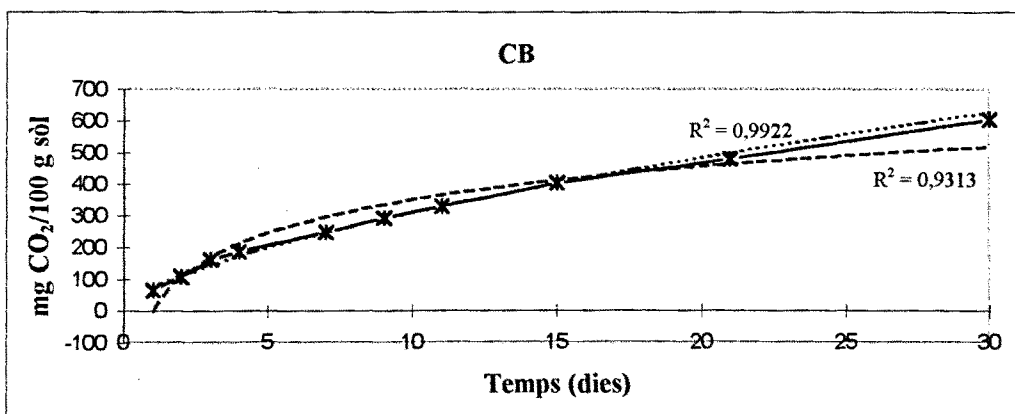
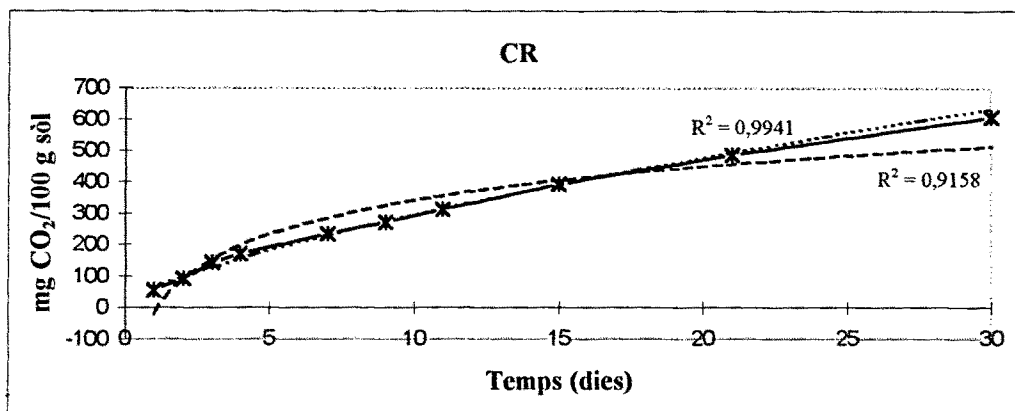
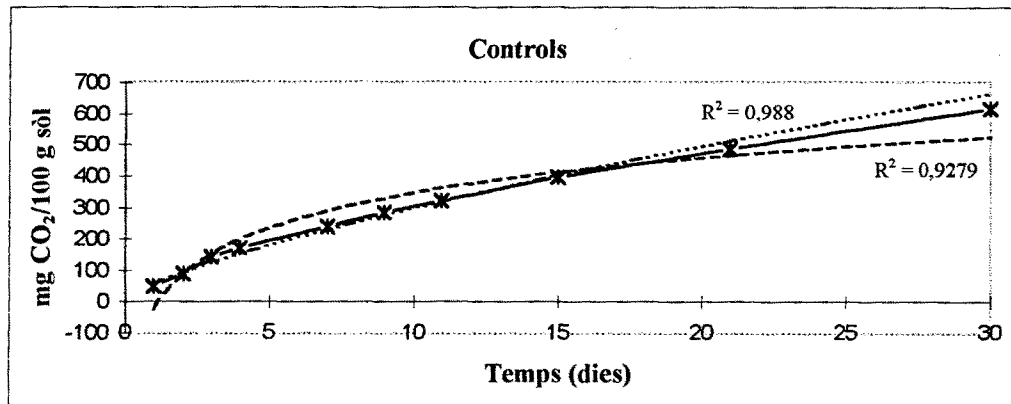


Figura 4.10. Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarítmic i potencial dels controls i les mostres.

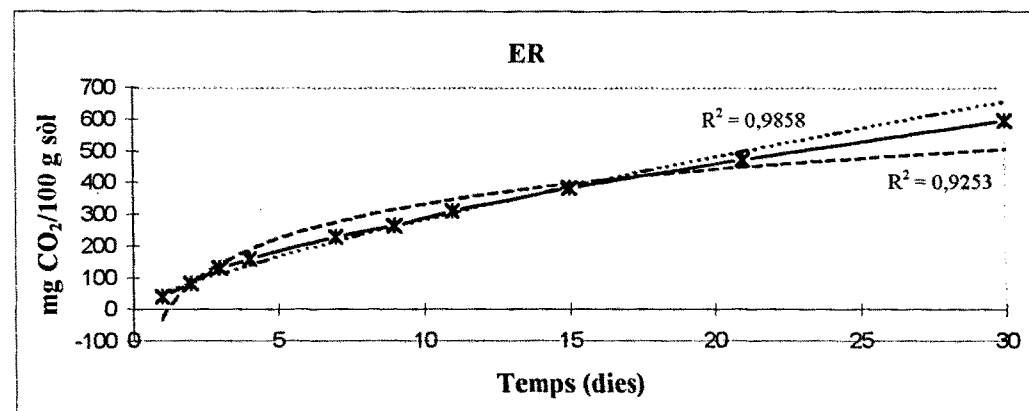
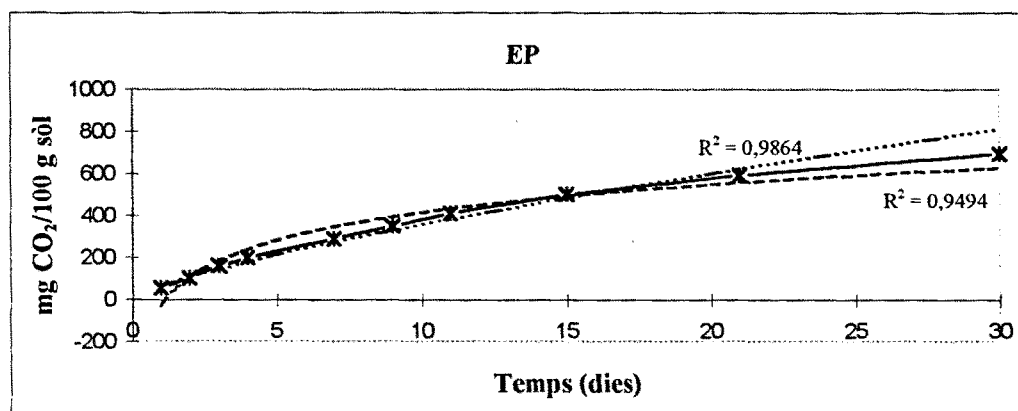
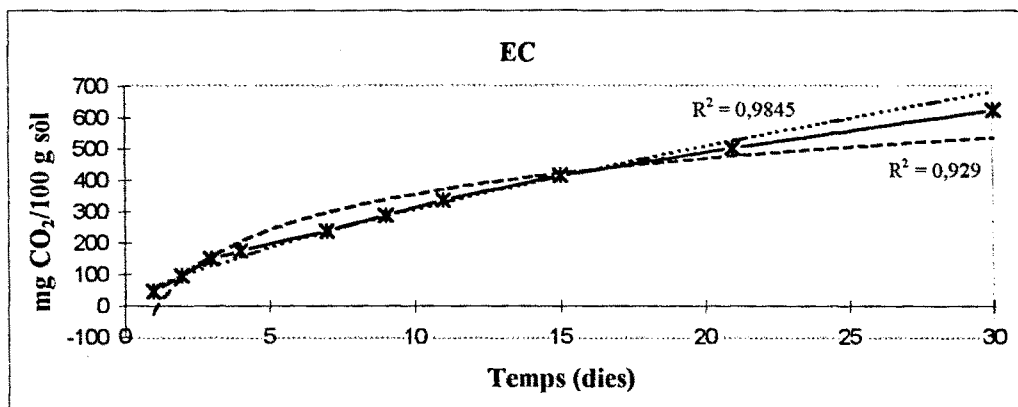


Figura 4.10.(continuació). Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarímic i potencial dels controls i les mostres .

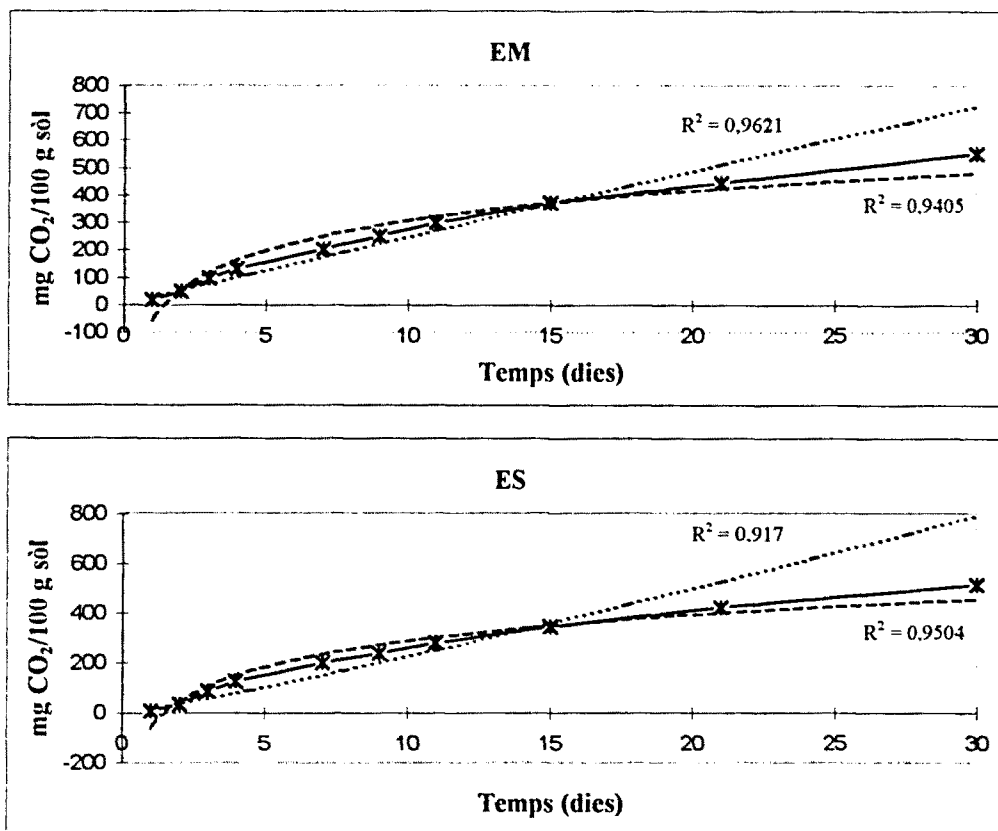


Figura 4.10.(continuació). Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarítmic i potencial dels controls i les mostres .

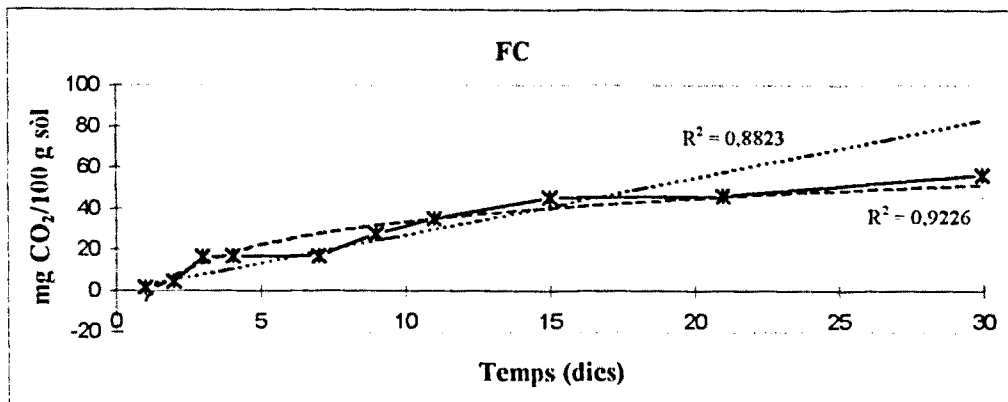
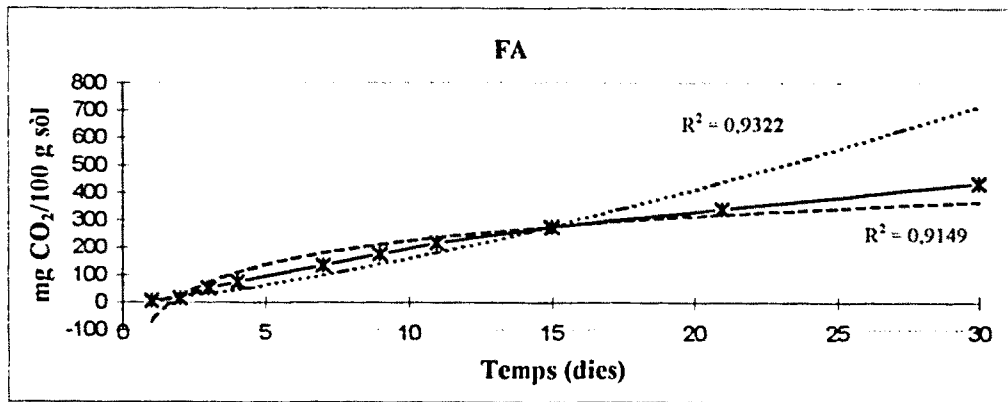


Figura 4.10.(continuació). Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarítmic i potencial dels controls i les mostres .



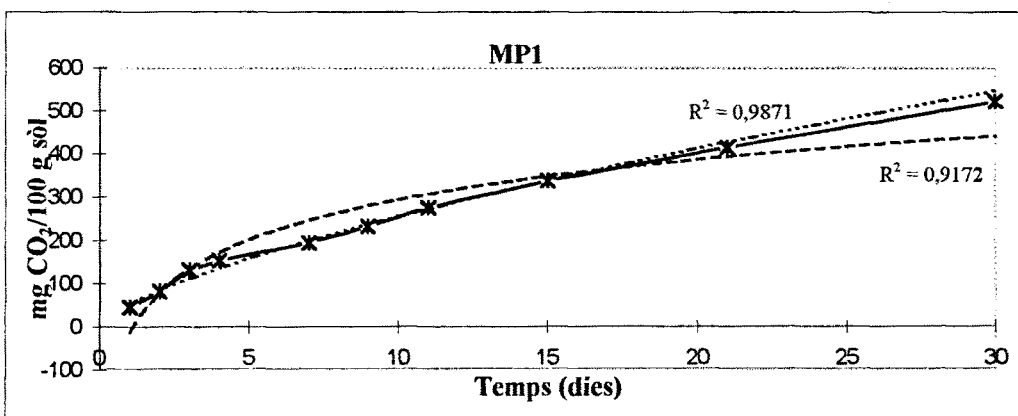
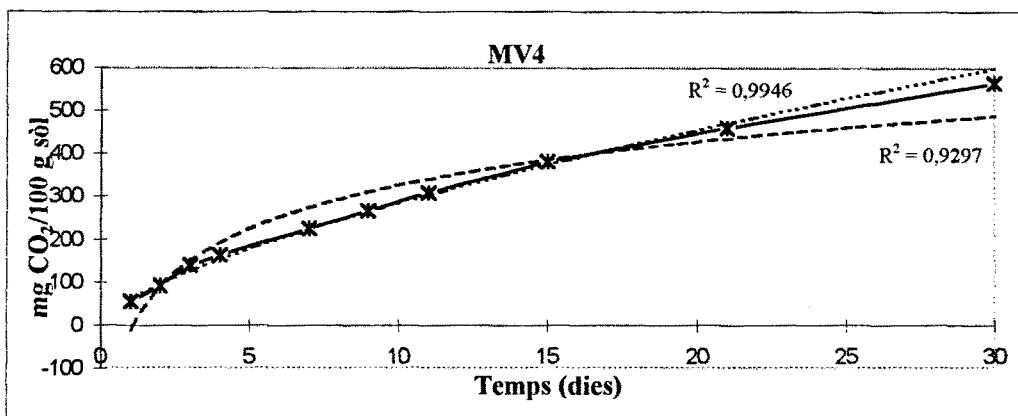
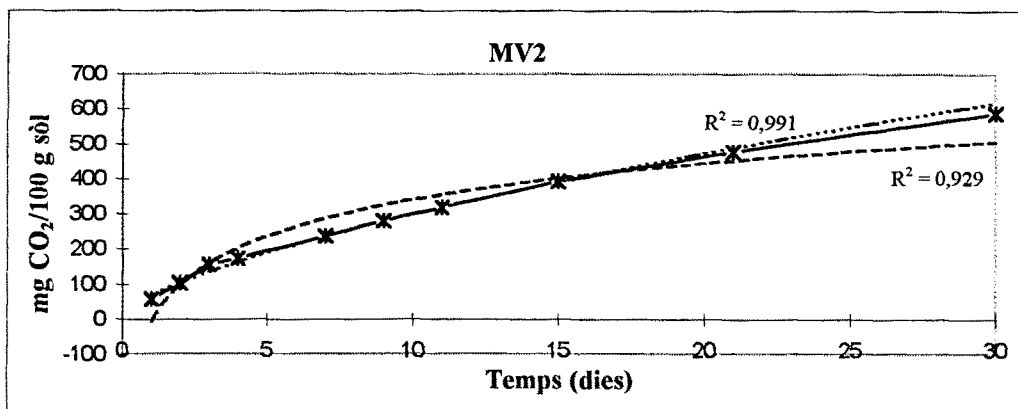


Figura 4.10.(continuació). Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarítmic i potencial dels controls i les mostres .

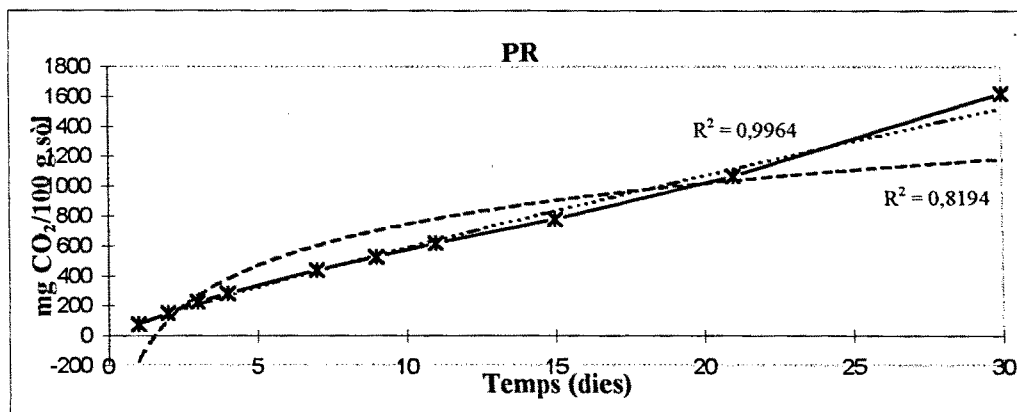
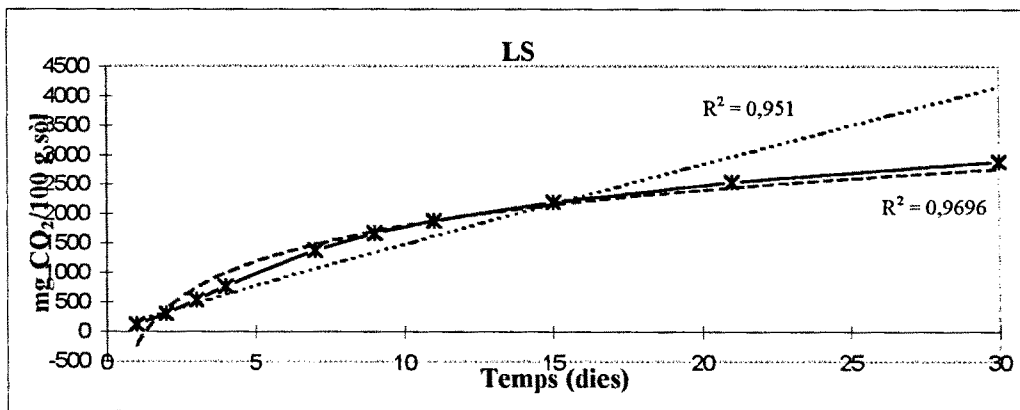
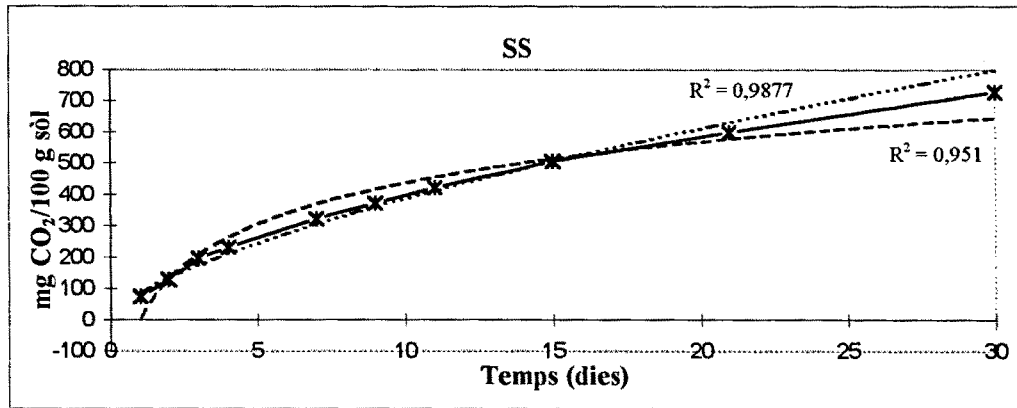


Figura 4.10.(continuació). Corbes de respiració acumulada: Ajustaments logarítmic i potencial dels controls i les mostres .

#### 4.3.3.2. Variabilitat.

La respirometria és un mètode de tipus biològic en el qual l'eina que s'utilitza és l'activitat d'un conjunt de sers vius. El tipus de tècniques que tenen aquesta característica mostra una variabilitat intrínseca que fa necessari prendre precaucions en aquest sentit per a assegurar la fiabilitat del resultat. Quan es fa diferents experiments separats en el temps amb mostres iguals els resultats solen ser a simple vista lleugerament diferents, inclús pot passar que algun dels replicats dins una mateixa sèrie dongui resultats diferents en relació als altres. Seria possible pal·liar aquest problema a base d'incloure gran nombre de replicats tant en el mateix experiment com en experiments en temps diferents. Per tal d'avaluar aquesta variabilitat s'ha fet un estudi estadístic, que permetrà veure si és possible prescindir d'un gran nombre de replicats i d'haver d'incloure en un mateix experiment tot el que s'hagi de comparar entre sí, de manera que s'agilitzi en general tot el procés.

Aquest estudi ha consistit en la comparació de totes aquelles rectes de regressió obtingudes en la forma de potència de la mateixa mostra (controls i barreges de residus a 500 Mg ha<sup>-1</sup>), això vol dir replicats tant en la mateixa sèrie com entre les tres sèries d'incubacions realitzades.

De les comparacions se n'obté uns valors de F de Fischer i de p, (taula 4.22) que donen idea de l'existència de diferències significatives entre cadascuna de les rectes calculades corresponents al mateix cas.

Els controls ofereixen un resultat de variabilitat. Les dades de CO<sub>2</sub> donen per al control diferències significatives pel que fa a replicats entre experiments diferents. Això vol dir que en cada experiment s'ha d'utilitzar per a realitzar les comparacions els controls propis de la sèrie amb la que s'ha treballat. Pel cas de les mostres només CR, ER, PR i LS es comporten de manera repetitiva en tots els replicats de les diferents sèries establertes.

A l'hora de decidir sobre els efectes dels residus es triarà el grup més gran de replicats per als quals es pugui dir que no hi ha diferències significatives entre ells, de manera que en fer la mitjana es globalitzi el comportament general entre les sèries. S'ha comprovat que en algunes mostres existeix alguna de les sèries que es distancia de manera important de les altres dues. Són les mostres EC, EP i FA, en elles el valor de F

se situa molt més amunt que en la resta. La variabilitat en aquestes disminueix notablement en extraure les dades corresponents a l'esmentada sèrie: EC, EP: sèrie 3<sup>a</sup>, FA: sèrie 1<sup>a</sup>.

Taula 4.22. Significació de les diferències existents entre les diferents sèries en els assajos de respirometria. Es considera significatiu (\*) per  $F > 1$  ( $p < 0.05$ ).

	F	p
Controls	8.2 *	0.0001
CR	0.36	>0.05
CB	6.31 *	0.001
ER	3.19	0.03
EC	19.22 *	<< 0.05
EP	18.51 *	<< 0.05
EM	4.15 *	0.006
ES	5.65 *	0.0257
MV2	9.75 *	0.00008
MV4	11.26 *	<<0.05
MP1	15.11 *	<<0.05
FA	6.12 *	0.0054
FC	-	-
SS	8.49 *	0.0002
LS	1.29	0.3
PR	0.49	>0.05

Un segon grup inclou mostres en les quals cap de les repeticions en el temps dona resultats iguals, són MV4, MV2 i MP1. Per elles els valors de F són també elevats. Aquesta característica podia ser esperable perquè dues d'elles són materials extraordinàriament heterogenis en composició. Per a tenir en compte els resultats no es podrà considerar un comportament globalitzat de les tres sèries ni tampoc de dues d'elles, sino que es tindrà en consideració cadascuna d'elles per separat.

La mostra FC és difícilment qualificable com s'ha fet amb la resta perquè no respon gaire bé al model potencial. Es comporta de manera absolutament estranya en tot els experiments, provocant inhibicions notables en tots els casos, en aquest sentit doncs, no pot existir dubte pel que fa a la repetitivitat del seu comportament i es consideraran totes els resultats de les repeticions efectuades.

La resta de mostres: CR, CB, ER, EM, ES, LS, SS, PR, seràn considerades utilitzant totes les dades, la variabilitat entre sèries és nula (diferències no significatives entre sèries) o bé acceptable, no existint cap sèrie en cap d'elles que es distingeixi de les

altres dues de manera important.

A partir dels resultats de la respirometria, i per tal de conèixer els efectes dels residus sobre el sòl es realitzarà una valoració de les diferències que s'ha trobat entre el comportament de la respiració de les barreges i la dels controls. Per als casos de les dosis de 500 Mg ha<sup>-1</sup> es tindrà en compte la variabilitat dels resultats en el sentit de considerar el màxim nombre de replicats possible. D'aquesta manera s'estableix com segueix la selecció de sèries per cada mostra.

Per als residus CR, CB, ER, EM, ES, LS, SS i PR es compararan el comportament de cada residu en relació als controls amb totes les dades obtingudes, tant de la mostra en qüestió com dels controls (les tres sèries d'incubacions).

Per als residus EC, EP i FA s'exclourà les dades tant de la mostra com dels controls corresponents a una de les sèries, quedaran per tant dues sèries en cada cas.

Les mostres MV2, MV4 i MP1 es consideraran en cada sèrie per separat, és a dir es farà la comparació dins cada sèrie de les mostres amb els controls corresponents, i s'obtidran per tant tres resultats diferents per cada una.





## 5. DISCUSSIÓ





## 5.1. CARACTERITZACIÓ

Dels resultats obtinguts en els apartats anteriors es pot observar el següent :

### Residus Ceràmics.

Els dos residus de tipus ceràmic CR i CB, tenen en la seva composició importants quantitats de silici i alumini, segons es dedueix de l'anàlisi per fluorescència. L'anàlisi de difracció mostra la presència important de silicats i especialment de quars en ambdues mostres i mullita en CR. La mostra CB posseeix a més ferro, calci i magnesi en quantitats més importants que CR. La organització d'aquests elements és fonamentalment en forma d'hematites, feldspat càlcic (anortita) i diòpsid pel que fa silicats i dolomita com a carbonat. Aquesta composició observada es correspon amb la dels materials argilosos (aluminosilicats) sotmesos a processos de cocció, amb diferències importants pel que fa a òxid de ferro, absent en els materials procedents de la fabricació de sanitaris i abundant en les argiles utilitzades en la fabricació de terrissa i rajola clàssica.

Si s'analitzen les propietats fisicoquímiques com pH (neutre) i conductivitat elèctrica (baixa) s'observa que són conseqüents amb la composició anteriorment descrita, doncs són compostos insolubles i amb nul·la capacitat hidrolítica.

Essent aquestes mostres residus d'origen mineral i resultat de sotmetre a altes temperatures de cocció els productes respectius és d'esperar no trobar capacitat d'intercanvi iònic, ni pràcticament matèria orgànica, nitrogen, fósfor i evidentment les pèrdues per calcinació són mínimes.

Quant a les propietats físiques la textura és fonamentalment sorrenca fruit de la molturació posterior al tractament de cocció. Per altra banda la seva densitat real és de l'ordre de la del quars (material majoritari) i l'aparent és alta degut a la pèrdua de porositat en l'estructura original durant el tractament tèrmic. La permeabilitat és baixa per la mateixa raó, malgrat la porositat macroscòpica generada com a conseqüència de la molturació del residu per a homogeneïtzar-lo. Aquestes mostres posseeixen una capacitat de retenció d'aigua mitjana, encara que en relació a aquesta el percentatge d'aigua útil resulta prou adequat. El volum d'aigua corresponent a gravitacional és, però, excessivament baix en relació a l'anterior, es pot pensar que això generarà deficiències pel que fa a airejació de la mostra.

### Escòries

El conjunt de mostres corresponents a escòries: ER, EC, EP, no comparteixen gaires característiques, donada la diferència dels processos industrials que les originen i no obstant tractar-se totes elles d'escòries. ER i EC ténen una part important de silici en la composició, en forma de diferents tipus de silicats, això no és així en EP, en ser escòria del procés de tractament de plom concentrat. El calci és present en totes en quantitats variables i també l'alumini, incorporats als silicats o bé, en el cas de ER, el calci en forma de carbonat i probablement com a resultat de l'addició d'òxid càlcic durant el procés de fundició per a millorar l'escorificació. S'ha de destacar també la presència del ferro de la mostra EC i de EP. L'escòria EP, originada en el tractament del mineral de plom té unes característiques prou diferents de les anteriors, i el més destacable és en la fracció minoritària la presència de quantitats macroscòpiques de bari (3.51%) i sobretot de plom (63.58%), a més de manganès, estronci i zinc.

Mineralògicament es corroboren els fets anteriors pel desplaçament dels silicats (quars i feldspats) dels llocs primers essent substituïts per minerals de plom, ferro i zinc, en forma de sulfurs i sulfats en EP.

Les característiques físiques a destacar en les mostres són l'elevada densitat real (comparant amb altres mostres) de EP, per la presència important de minerals de plom. La predominància en les tres mostres de fraccions texturals més aviat gruixudes, molt evident en ER i en menor grau en EC determina la molt baixa capacitat de retenció d'aigua per aquestes mostres (retenció a pressió 0 atm), i òbviament l'elevada permeabilitat. Contràriament la mostra EP posseeix una baixíssima permeabilitat i una capacitat de retenció d'aigua mitjana en relació a la resta de residus, a banda de que la fracció d'aigua útil resulta bastant alta en relació a l'aigua total retinguda (aproximadament un 60 % d'aquesta). Es pot observar en ella el relatiu augment de les dues fraccions més fines respecte casos anteriors i especialment la altíssima densitat aparent. S'ha de destacar el cas de l'escòria EC en la qual es pot veure un valor de densitat aparent baix, que coincideix amb una alta porositat. En altres mostres es dona també aquesta circumstància, són les mostres de naturalesa orgànica, però a diferència d'alguna d'aquestes l'escòria no és capaç d'efectuar retenció d'aigua de manera important. L'explicació està en el tipus de porositat, que és tancada, fruit del tractament tèrmic del producte que origina el residu. Els porus són observables a simple vista i

determinen la baixa densitat aparent, però no influeixen sobre la retenció d'aigua, per ser de gran volum, de manera que tant les corbes de pF com les dades de permeabilitat resulten semblants a aquelles mostres de densitat aparent més alta.

Pel que fa a propietats físico-químiques és de destacar la relativament alta basicitat de ER i EC, que inclouen en la seva composició òxid càlcic i carbonats, i l'acidesa lleugera de EP, com a conseqüència de la presència de sulfurs. Els valors corresponents a conductivitat no són rellevants (només es pot esmentar en aquest sentit EP, que inclou en la seva composició ions sulfat i sulfur) però sí que ho és la capacitat d'intercanvi catiònic, extraordinàriament elevada, del residu ER, atenent a l'origen del residu i a la seva naturalesa no orgànica. Els valors de matèria orgànica oxidable, a priori massa alts, però clarament en desacord amb les dades de calcinació són evidentment dubtosos i segurament fruit de la presència de metalls reductors en la mostra, sobretot pel cas de EP. No es troba tampoc en aquest grup de mostres nitrogen ni fòsfor i les pèrdues al foc són també mínimes.

#### Escòries d'incineradora

Es comentarà seguidament, separades de les anteriors, les escòries de incineradora de residus sòlids urbans EM i ES, per la seva similitud entre elles i diferència de les altres.

Quant a la composició, segons anàlisi de fluorescència, és de destacar el paral·lelisme entre ambdós residus, que es dona en la totalitat de paràmetres determinats. Els elements destacables per elles són silici, calci, quantitats mitjanes de d'alumini i ferro i presència en les dues de fòsfor i increment de les pèrdues al foc respecte als casos anteriorment comentats. Dels microelements es poden destacar la presència de plom, zinc, bari i manganès en quantitats importants. destaquen en aquestes mostres els minerals de calci (sulfats, carbonats i silicats) i la presència de sals solubles. El residu està constituït de cendres i escòries d'incineradora, fruit del sotmetiment del residus sòlids urbans a temperatures teòricament de fins a 700 °C i refredats posteriorment amb aigua de mar. Els residus cremats són en aquest cas productes altament heterogenis, d'aquí la presència apreciable o alta d'un àmplia gama d'elements.

A destacar l'alta conductivitat elèctrica per la presència de sals solubles i la presència quantitativa de cations extractables amb acetat amònic.

Es troben quantitats destacables de matèria orgànica oxidable, la qual cosa demostra que la temperatura teòrica d'incineració no és tal, o existeixen problemes d'homogeneïtzació i efectivitat del tractament tèrmic. De fet, a simple vista al residu, i abans de molturar s'hi pot apreciar restes orgàniques no calcinades tals com trossos de paper, llavors de fruites, etc.

Quant a propietats físiques mereix esment en primer lloc la impossibilitat de determinar la permeabilitat pel mètode emprat, perquè va ser impossible saturar amb aigua la mostra a les columnes en les condicions requerides per la metodologia. Cap de les dues mostres no es mullava al contacte amb aigua. És destacable la baixa capacitat de retenció d'aigua de les mostres, tot i que existeix un cert equilibri entre aigua gravitacional i aigua útil, tot i ser aquesta última molt baixa en valor absolut.

#### Residus de mineria.

S'agrupen aquí els tres residus originats en l'extracció de plom procedents de diferents llocs (MV2, MV4, MP1), exceptuant aquell en el qual ha ocorregut un procés tèrmic i que s'ha inclòs en el grup de les escòries (EP).

Quant a la composició elemental es diferencien MV2 i MV4 de MP1. Les dues primeres posseeixen silici, alumini i importants quantitats de calci per la presència de minerals aluminosilicatats i carbonats, aquests motiven les pèrdues al foc d'aquestes mostres, que són també importants, tot i no observar-se presència de matèria orgànica. En el llot MP1 el silici té una presència més destacable, així com l'alumini, quedant reduïdes respecte a les altres dues la presència de calci i les pèrdues al foc. La part de microelements té aquí força importància donat el tipus de residus de què es tracta. Destaca, evidentment, la presència de plom, sobretot en el llot MP1, tot i que molt inferior en quantitat al que es trobava a l'escòria EP. És molt destacable la presència de bari (21.38% expressat com a òxid) en MV2, la de zinc en MP1 i MV2 sobretot, i manganès (MV2 i MV4) i silici (MV2).

Mineralògicament s'observa la diferent presència del mineral calcita, existent en MV2 i MV4, i no quantitativament en MP1, com s'observava en les diferents quantitats de calci. Les argiles són presents en les tres mostres i la barita en MV2, això respon a les quantitats de bari determinades per fluorescència.

De les propietats físiques és necessari comentar la textura extraordinàriament grollera de MV4, amb un 85% de fracció sorra gruixuda que condiciona com és normal una mínima capacitat de retenció d'aigua a 15 atmosferes i d'aigua útil (1.7%) i una bona permeabilitat. El cas contrari es dona amb el llot MP1, en el qual pràcticament la meitat de la mostra posseeix un diàmetre particular corresponent a argila i llims i això es reflecteix en una bona retenció hídrica (la millor) i permeabilitat relativament baixa, i baixa porositat (té una de les més altes densitats aparents) la més baixa trobada entre totes les mostres.

Les densitats reals comparant amb les altres mostres de naturalesa mineral estudiades tendeixen a ser altes, sobretot MV2, cosa poc estranya si s'observen els resultats de fluorescència que mostren els continguts en plom i bari del residu.

Les dades de pH, conductivitat i capacitat d'intercanvi catiònic en aquestes mostres no són destacables, i pel que fa a paràmetres químics destaquen els percentatges de carbonats en MV2 i MV4 (s'ha de recordar les quantitats de calci i pèrdues al foc d'ambdues). En els cations extractables amb acetat amònic s'observa una certa pobresa en sodi i potasi però bones quantitats de calci i magnesi en les tres.

### Cendres volants.

El següent grup de mostres és el format per les dues cendres volants de central termoelèctrica. Aquestes mostres reuneixen unes certes característiques en comú però també es diferencien en altres propietats la qual cosa fa que entre elles existeixi una discordança de comportaments no esperable a priori. Quant a composició s'ha de ressaltar la presència important de silici en les dues en quantitat semblant, destacables també són l'alumini, ferro i calci, amb diferències entre les dues. La mostra FC inclou molta més quantitat de calci i menys d'alumini i ferro que la mostra FA, segurament degut als tractaments realitzats per a la millora del residu. Encara que en poca quantitat és una dada important el contingut en sofre en FC perquè aquest és un element implicat en la qualitat final d'aquests tipus de residus. Les diferències mineralògiques entre ambdues mostres són clau per adonar-se de la diferència entre aquests dos residus que a priori havien de ser molt més semblants. Mentre que FA inclou silicats i òxids de ferro i

poca cosa més d'importància la mostra FC inclou una munió de diferents compostos, tots ells originats en els tractaments anteriorment esmentats, en relació directa amb l'afegiment d'òxid càlcic per a neutralitzar l'acidesa del material de combustió (carbó ric en sofre). Per aquest motiu es pot trobar una varietat de compostos de calci (òxids, hidròxids, sulfats, carbonats i silicats), a part de silicats (quars, omnipresent a les mostres).

Aquestes composicions són les responsables immediates de les agressives condicions fisicoquímiques dels residus, molt exagerades en FC respecte FA. Els pH de 12 i 13 i sobretot en la conductivitat és on es veu la diferència: de 1.7 a 9.4 dS m<sup>-1</sup>.

Les textures són lleugerament diferents entre les dues, essent FA una mostra més grollera (70 % sorra fina) i FC més fina (60% són fraccions llim i argila). Un altre cop aquí hi ha hagut problemes per determinar la constant de permeabilitat, en aquest cas el problema és que un cop saturada la mostra l'aigua no és capaç de travessar-les, degut a la composició puzolànica de les dues més que no pas a la seva textura. La barreja amb aigua d'aquests productes, un cop es deixa en repòs, cimenta. Això és el que passa dins la columna, produint un bloqueig del pas del'aigua al cap d'una estona de saturar, sobretot més acusat en el residu FC, el sistema queda d'aquesta manera impermeabilitzat.

Quant a paràmetres químics no s'evidenciava obviament res de matèria orgànica, nitrogen ni fòsfor orgànics. Dels cations extractables destaca, en tot cas, l'escassetat en sodi i potassi de la cendra FA. De calci i magnesi les taxes evidentment són molt elevades, sobretot en FC, en la qual s'observa quantitats de calci extractable desmesurades per solubilització al tractar les mostres amb acetat amònic a pH 7.

### Residus orgànics.

Grup de mostres en els quals apareix una fracció orgànica important, ja esperable a priori per l'origen del residu. No obstant es tracta de mostres que tenien una procedència molt diferent i això farà que tinguin comportament divers en funció de les seves característiques.

De l'anàlisi de fluorescència es pot observar ja aquí dues coses importants, per un cantó el descens de les taxes de silici respecte altres mostres, amb excepció de SS que té origen en part mineral. Per l'altre l'augment de la fracció pèrdues al foc. Les altres dades

de macroelements són variables en funció de la mostra, a destacar el calci i alumini en PR, el ferro en LS, etc. Dels microelements s'observa la presència relativament important de zinc en PR i de bari i manganès i sobretot zinc i crom en LS. S'ha de recordar l'origen del llot LS, industrial, i que tot i tractar-se en principi d'un residu de tractament d'aigües domèstiques procedeix d'un lloc on es processa metalls i rep altres aigües de neteja general.

La mineralogia corrobora la naturalesa de les mostres d'una manera bastant clara. Mentre que LS aporta alguns minerals amb constituents metàl·lics PR i SS no ho fan. Destaquen en PR minerals com carbonat càlcic i talc, que s'utilitzen com a càrrega en la fabricació del paper, mentre que en SS domina el quars, feldspats i argila, en provenir d'un sòl.

Dels paràmetres físics s'ha d'observar, en primer lloc les densitats, relativament baixes, sobretot en LS. D'aquesta mostra es pot observar a simple vista que duu en la seva composició una fracció oliosa o greixosa (altre cop aquí s'ha de recordar l'origen del residu, en l'activitat industrial del qual procedeix es realitza tractament de superfícies metàl·liques, que requereix d'uns lubricants; és inevitable que una mínima fracció d'aquests vagi a parar a les aigües residuals). Aquesta fracció, a més de la orgànica habitual de les aigües fecals és la responsable de la baixa densitat.

Aquestes mostres tenen les més baixes densitats aparents de totes les estudiades i les més altes porositats. Les textures són en LS i SS predominantment grolleres, no així en PR, que té una distribució de partícules de llim i argila del 50% del total. En aquestes mostres sí que es pot correlacionar les baixes densitats aparents amb les porositats i alhora amb uns importants efectes sobre la retenció d'aigua en les pressions més altes. S'ha de destacar la molt baixa proporció d'aigua útil de la mostra SS. En aquest cas es tracta de porositat oberta, que condiciona tant una baixa densitat aparent com la retenció d'aigua, perquè és porositat apta per a tal finalitat.

La diferència entre permeabilitats de les mostres ve donada aquí conjuntament per l'estructura i la textura. A pesar de les porositats i densitats aparents observades només es troba un cas en què la permeabilitat sigui francament elevada, és la mostra SS, que a part d'una textura adequada posseeix una certa estructura que manté els espais. No és el cas de les altres dues, amb l'agreujament de que el llot LS per la seva composició al ser saturat amb aigua (un cop superada la seva hidrofobicitat) les partícules col·loïdals es



dispersen i sedimenten donant com a resultat una disposició massiva que disminueix la permeabilitat.

El pH de les tres mostres se situa prop de la neutralitat, però la salinitat és bastant important en les mostres LS i SS ( donada la seva procedència caracteritzada per l'aport d'hidròxid càlcic com a floculant en la primera i substàncies diverses en el sòl de l'abocador incontrolat (SS) ; la de PR és moderada.

A destacar la composició en carbonats de PR i la composició orgànica de les tres mostres. Tant les dades de matèria orgànica total com oxidable mostren uns materials amb alta concentració de matèria orgànica. Pel que fa a la qualitat d'aquesta és precis esmentar per la mostra PR la pràctica inexistència de nitrogen total Kjeldahl, es tracta d'una matèria orgànica de baixa qualitat, en concordància amb el seu origen, no s'ha d'oblidar que la major part d'aquesta matèria orgànica serà cel.lulosa. Per les altres dues mostres (LS i SS) el nitrogen és present, originant relacions C/N de 10.67 i 9.54 respectivament i el fòsfor apareix de manera important, sobretot en SS.

Donades les altes conductivitats que sortien als extractes aquosos és normal observar bones concentracions de cations extractables en general en aquestes mostres.

## 5.2. PARÀMETRES ECOTOXICOLÒGICS

Els resultats dels assajos de lixiviació establerts per la EPA realitzats segons els dos procediments diferents TCLP i EP donen resultats lleugerament diferents en els nivells de metalls. Tot i això no existeixen pràcticament desacords quant a toxicitat d'una mostra per un metall. En els dos tipus d'extractes realitzats les mostres EP, EM, ES, MV2, MV4 i MP1 són capaces d'alliberar plom en quantitat suficient com per sobrepassar els límits establerts per EPA ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Tot i així els valors assolits ténen diferències entre els extractes. Existeix un metall, el cadmi, que es troba en els dos extractes realitzats en les mostres EM i ES en quantitats molt properes al límit ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) i només en un cas (mostra EM, extracte EP) la concentració és exactament d'un  $\text{mg L}^{-1}$ , essent les altres de diferents valors per sota d'u. En aquest cas existiria el dubte de l'existència de toxicitat per cadmi en aquestes mostres donat que la variabilitat dels resultats fa que aquests es moguin al voltant del límit. Aquestes dues mostres són de fet d'una alta heterogeneïtat de composició. El fet que situin els valors de cadmi extractables tant a prop dels límits EPA ha d'alertar sobre la possibilitat que en algun moment els valors els sobrepassin amb més claredat. De la mostra MP1 s'obtenen valors de cadmi per sota d'1, molt semblants a EM i ES però és una mostra tan homogènia que en principi donaria molts menys motius de suspita que les anteriors.

Per la resta de mostres no s'observa cap problema possible de toxicitat per metalls, no només per trobar-se en concentracions inferiors al límit sino perquè de fet molts dels metalls en qüestió estan per sota dels límits de detecció de la tècnica.

Quan es compara els nivells d'extracció dels dos tipus d'extracte s'observa (taula 5.1) que en general no s'extrau més del 10 % dels metalls en relació al contingut total. Les excepcions a això són els elements plom i zinc. Tant en un procés d'extracció com en l'altre el zinc s'extraure's més efectivament que el plom, i per a ells en general l'extracte TCLP sol ser més eficaç. Per a altres elements, com alumini i ferro TCLP sol extraure més que EP, pel bari existeixen alternàncies i pel crom en general és l'extracte EP el més efectiu. En els dos residus de pH més extrem, com són FA i FC s'aconsegueix millors nivells d'extracció (plom, zinc) utilitzant l'extracte TCLP.

En referència a l'assaig de Microtox<sup>®</sup>, es compararà els resultats amb els dels assaigs de lixiviats, considerant que els mateixos extractes han estat utilitzats per a realitzar els

Taula 5.1. Percentatges d'extracció de cadascun dels extractes EPA en relació als continguts totals :

	% extracció TCLP							% extracció EP						
	Al	Fe	Ba	Cr	Pb	Zn		Al	Fe	Ba	Cr	Pb	Zn	
CR	0.06	0.16	3.15	0.29	0.00	7.27		0.09	0.13	1.85	0.49	6.67	4.55	
CB	0.08	0.00	1.04	0.00	18.73	71.81		0.10	0.02	1.56	0.33	5.27	7.09	
ER	0.20	525.43	1.08	0.00	0.00	7.18		0.00	709.43	11.02	4.00	22.22	46.15	
EC	0.61	0.06	1.22	0.00	0.00	26.43		0.05	0.10	4.98	0.15	36.00	3.88	
EP	1.80	6.76	1.04	0.00	3.56	89.91		0.00	0.00	0.41	0.88	4.19	34.74	
EM	0.15	0.02	0.13	0.43	6.36	54.51		0.00	0.00	0.64	0.71	11.28	50.38	
ES	0.07	0.03	0.75	0.00	6.09	67.42		0.00	0.00	0.39	0.64	4.59	53.00	
MV2	0.02	0.45	0.01	0.00	27.26	42.39		0.00	0.16	0.01	0.34	39.57	45.92	
MV4	0.03	0.52	0.56	0.00	16.71	13.94		0.01	0.58	0.60	1.05	10.56	9.11	
MPI	0.17	8.43	0.88	0.00	27.40	67.60		0.01	0.00	0.04	10.53	20.80	40.05	
FA	0.14	0.01	0.31	1.18	1.51	3.38		0.03	0.00	0.53	1.72	2.61	1.80	
FC	0.00	0.01	2.18	5.05	11.11	99.61		0.00	0.01	1.83	4.18	7.41	1.55	
PR	0.02	3.43	3.70	0.33	0.00	41.36		0.01	0.00	3.21	1.67	85.56	61.69	
LS	0.04	0.28	0.23	0.02	1.26	6.69		0.01	0.00	0.03	0.03	1.01	1.25	
SS	0.02	0.05	1.50	0.48	0.00	6.55		0.00	0.00	0.41	1.72	9.93	2.23	

dos tipus d'anàlisi (determinació de metalls i Microtox<sup>®</sup>). Es considera ecotòxica una mostra la qual l'extracte EPA dongui toxicitat, ocasionant una disminució d'almenys un 50% en la bioluminiscència d'un cultiu de *Photobacterium phosphoreum* en concentracions de l'extracte inferior o iguals a 3000 mg L<sup>-1</sup>.

Segons això les mostres EP i MP1 es mostren com a bastant tòxiques. Si s'observen les concentracions de metalls extractats amb TCLP és precisament en aquestes mostres on el plom assoleix les concentracions màximes i per sobre del límit permès per l'EPA. Segons això l'assaig Microtox<sup>®</sup> no resulta capaç de detectar concentracions tòxiques de plom segons TCLP i EP, situades entre 7 i 23 mg L<sup>-1</sup> del metall. Encara que s'estableixen els 3000 mg L<sup>-1</sup> de dilució de l'extracte com a límit per establir la toxicitat es pot pensar que les concentracions lleugerament per sobre correspondrien a un comportament de certa toxicitat per al bacteri, sobretot si es compara a altres concentracions molt més elevades dels extractes que és capaç de suportar. Les mostres amb plom extractable excepte EP i MP1 ni tan sols tenen aquesta proximitat a les 3000 mg L<sup>-1</sup> en l'anàlisi de bioluminiscència.

D'altra banda hi ha dues mostres que donen resultats de toxicitat amb Microtox<sup>®</sup> tot i que els seus extractes no contenen metalls pesats en nivells tòxics segons EP i TCLP. El residu CB és un d'ells i no existeix a priori cap motiu per sospitar un comportament tal, no és així el que passa amb FA, que es diferencia de tota la resta de mostres perquè és l'únic amb nivell de bor destacable. Tot i així el bor no és un element inclòs entre els considerats per la EPA, de manera que no es pot tenir una referència de toxicitat en aquest cas.

### 5.3. RESPIROMETRIA

Tal i com s'ha vist en apartats precedents els residus que des d'un principi afavoreixen el metabolisme del sòl per aport de matèria orgànica o altres factors que milloren l'estat del sòl (LS, SS, PR, EP) provoquen l'alliberament per part d'aquest de taxes importants de CO<sub>2</sub> des del primer moment, creixents des del dia u fins el tres, en el qual culminen. Això es reflecteix en els gràfics de CO<sub>2</sub> acumulat en un origen alt, pendent important i alt volum de CO<sub>2</sub> acumulat en el tercer dia.

Quan el residu provoca en el sòl algun tipus d'estrès (FA, FC, EM, ES) hi ha un temps de latència més o menys important (en el qual es produeix l'adaptació) i s'observa el corresponent retard en el pic de CO<sub>2</sub> en les corbes diàries (Parkinson i Coleman, 1991). Si aquesta s'aconsegueix el sòl allibera un volum de CO<sub>2</sub> important provenent dels microorganismes adaptats (seleccionats) que es desenvolupen sense competència. Això de manera global es reflecteix en un descens de la ordenada respecte el control, i com a conseqüència amb un augment important de pendent entre el primer i tercer dia, però el retard en la producció de CO<sub>2</sub> es fa sentir en el volum de CO<sub>2</sub> acumulat al tercer dia, que no pot recuperar-se en relació al control tot i les pendents que s'assoleixen.

A partir del dia tercer els volums de CO<sub>2</sub> descendeixen paulatinament, això vol dir que els volums acumulats de CO<sub>2</sub> augmenten cada cop menys, això es reflecteix en un aplanament del pendent fins a pendent constant.

Si s'observen els models logarítmics (equació de potència) explicats en l'apartat 4.3.3. aquells residus que provoquen retard inicial per toxicitat posseeixen una constant  $m$  inferior a la del sòl control. Per exemple EM, ES, FA i FC (Tenint sempre en consideració l'atipicitat d'aquest últim residu). Els residus que aporten matèria orgànica o aquells que per algun motiu incrementen l'activitat respiratòria inicial posseeixen valors per  $m$  més elevats per exemple LS, SS. Hi ha un grup en el qual només s'observa lleugeres modificacions de  $m$  en relació al control: CB, EP, ER, PR:

La constant  $n$  dóna idea de la ralentització de la respiració a mida que s'acosta el final del period estudiat. Si el ritme de respiració fos constant, és a dir que en la corba de CO<sub>2</sub> acumulat els increments des del principi fossin constants,  $n$  seria igual a 1. Els factors que modulen aquest creixement que seria de tipus linial són, en els controls, l'esgotament de sustrate. Aquest és el responsable dels valors menors d'un. En aquells residus de

comportament semblant al control els valors de  $n$  regulen la pendent final de manera que globalment el que es veu és un comportament similar al del control. Si un residu posseeix un valor de  $m$  més petit que el control el valor de  $n$  compensa l'efecte global i queda per sota del del control, i viceversa.

Això queda més clar quan es considera els residus amb diferències més importants, per als quals es pot afirmar que el comportament global no es pot considerar igual al del control, tant en el cas que quedi per sota com per sobre. Per exemple LS i PR no només incrementen el valor  $m$  si no també el de  $n$ . Això cal interpretar-ho com que no només hi ha increment de respiració inicial sino que el ritme en avançar el temps es manté per sobre del del control.

Altres mostres : ES, FA, FC, en les quals el descens de  $m$  és considerablement important, posseeixen valors de  $n$  estranys ( $n > 1$ ). Són residus inhibidors, amb volums de  $\text{CO}_2$  inicial molt baixos que amb el temps poden refer la seva activitat (excepte en el cas de FC), amb la qual cosa es produeix un pendent pronunciat per causa de la recuperació. Quan es té en compte la totalitat dels punts el pes del retard inicial marca de manera important la forma final del model, ocasionant aquest tipus de constant  $n$ . En aquests casos aquesta constant  $n$  no té més valor que el d'emfatitzar el retard que la constant  $m$  descriu. La interpretació d'un gràfic amb valors de  $n$  com aquests descriuria un comportament no real, fent tendir els valors de  $\text{CO}_2$  final a infinit en lloc d'a una constant.

S'ha de fer constar que els residus que presenten aquest comportament són com es podria esperar aquells per als quals les  $R^2$  donen més baixes.

Es veurà ara quins són els valors de  $n$  en aquelles mostres de comportament intermig com EP i SS. EP té un valor de  $m$  molt elevat, i comparativament amb d'altres el valor de  $n$ , tot i ser inferior al control no és excessivament baix. En aquest cas és clar que hi ha una inducció en el creixement inicial que s'aconsegueix mantenir sense que quedi massa compensat en el període final (valors de  $n$ ). En el cas de SS el que observem és un augment considerable de  $m$  sense que  $n$  tendeixi massa fortament a 1, com passa en altres residus de naturalesa orgànica. En aquest cas hi ha inducció inicial per l'aport de matèria orgànica i seria la qualitat d'aquesta que decidiria sobre aquest decrement final d'activitat.

### 5.3.1. Efectes del residus sobre la respiració del sòl

El següent propòsit és aconseguir valorar de manera més precisa les aplicacions efectuades pel que fa a incidència sobre l'activitat microbiològica. Amb l'ajut dels resultats estadístics es tria els experiments que es poden tenir en compte, o bé la manera de fer-ho (globalment o cas per cas, en funció dels residus de què es tracti). Un cop fet això es consideren quantitativament els paràmetres que descriuen el procés de la respiració en les incubacions per tal d'establir quins residus produeixen inhibició de l'activitat metabòlica i quins produeixen una millora d'aquesta. Aquests paràmetres pels quals s'ha optat són la pendent i la ordenada a l'origen en les equacions de potència corresponents (constants  $m$  i  $n$ ).

Aquest diagnòstic global es farà per als casos d'aplicacions de  $500 \text{ Mg ha}^{-1}$ .

Ja s'ha vist en algun moment les variacions dels paràmetres  $m$  i  $n$  entre els residus i el control. Ara es tracta de veure quines d'aquestes diferències són significatives i quines no i en quin sentit són. Es compararan doncs, totes les rectes de regressió de cadascun dels residus amb els del sòl control, excloent en els casos que sigui necessari les rectes que dins el conjunt de les de la mostra hagin resultat ser significativament diferents (Els paràmetres  $m$ ,  $n$  i els nivells de significació es mostren en la taula 5.2.

Un cop fet això s'obtenen els resultats següents.

- Els residus que no mostren un comportament diferent en relació al control són: CR, CB, ER, EC. Per aquests residus per tant es pot considerar que una aplicació de  $500 \text{ Mg ha}^{-1}$  no produeix efectes de cap tipus en el sòl control pel que fa a respiració.

- Els residus que sí produeixen efectes significatius en la respiració del sòl assajat són els següents: EP, EM, ES, FA, FC, LS, SS, PR. En ells les diferències que s'obtenen són les següents:

1) EM, ES, FA, FC: - $m$  descendeix de manera important

- $n$  ascendeix, influïda pel descens de  $m$ .

2) EP, SS: - $m$  augmenta

- $n$  descendeix molt lleugerament de manera que no compensa l'increment de  $m$  ni la respiració global.

Taula 5.2. Constants m i n de l'equació de potència per cadascuna de les mostres (500 Mg ha<sup>-1</sup>) i els controls respectius; amb els valors de F i p corresponents a la comparació de cada parella mostra/control.

(\*) : Diferències significatives (p<<0.05). (-) : No determinat.

	m mostra	m control	n mostra	n control	F	p
CR	59.74	52.98	0.69	0.74	0.64	>>0.05
CB	67.36	52.98	0.66	0.74	2.417	0.090000
ER	46.99	52.98	0.77	0.74	0.933	>>0.05
EC	68.72	62.18	0.69	0.70	5.92	0.004000
EP	78.26	62.18	0.69	0.70	37.53*	0.000000
EM	21.12	52.98	1.06	0.74	24.68*	0.000000
ES	12.43	52.98	1.25	0.74	39.44*	0.000000
FA	6.11	43.38	1.37	0.79	79.65*	0.000000
FC	-	-	-	-	-	-
MV2(1ª sèrie)	92.76	65.37	0.59	0.70	11.54*	0.000000
MV2(2ª sèrie)	68.03	57.40	0.67	0.71	7.38	0.002060
MV2(3ª sèrie)	36.97	28.50	0.77	0.91	0.65	0.520000
MV4(1ª sèrie)	65.37	65.37	0.59	0.70	15.6*	0.000000
MV4(2ª sèrie)	57.40	57.40	0.686	0.71	9.37*	0.000530
MV4(3ª sèrie)	34.81	28.50	0.8034	0.91	0.4	0.670000
MP1(1ª sèrie)	79.84	65.37	0.6	0.70	3.33	0.040000
MP1(2ª sèrie)	52.46	57.40	0.73	0.71	1.9	0.160000
MP1(3ª sèrie)	25.28	28.50	0.7938	0.91	3.93	0.032200
LS	167.34	52.98	0.95	0.74	395.15*	0.000000
SS	80.64	52.98	0.67	0.74	15.35*	0.000000
PR	79.84	52.98	0.86	0.74	141.21*	0.000000



3) LS, PR: -m augmenta

-n augmenta, resultant en un increment global del volum de CO<sub>2</sub> alliberat respecte els controls.

4) En un grup a part estudiarem els residus que mostres comportament diferent quant a respiració en els diferents experiments. Són els residus que han de ser comparats amb el control corresponent del mateix experiment:

- MP1: En cada experiment s'observen valors de m i n lleugerament diferents de les pròpies del control:

\* m augmenta n disminueix

\* m disminueix i n augmenta

\* m i n disminueixen.

però en tot cas les diferències no són significatives: , de manera que el residu MP1 s'haurà d'incloure en el grup de residus sense efectes sobre la respiració del sòl.

- MV2 i MV4: En aquest parell de mostres s'obtenen variacions entre els experiments tant pel que fa a sentit (augment o disminució) de les constants m i n com en la significació d'aquesta diferència. És clar que no es pot fer un diagnòstic clar d'aquests residus amb les dades que es tenen però sí preveure un cert grau de toxicitat. Aquests residus tenen una composició altament heterogènia i granulometria grollera. La composició final de la barreja es veu molt influenciada per aquest factor, i per tant també s'hi veu l'efecte final del residu, que origina comportaments tant diversos com els que s'exposa:

MV2 modifica la respiració del sòl fent augmenta el valor de m en relació al control i disminuint del de n. Dels tres casos només un adquireix significativitat.

MV4: es donen tres casos diferents:

m augmenta i n disminueix de manera significativa

m i n disminueixen de manera significativa

m augmenta i n disminueix de manera no significativa.

La interpretació que caldria fer a partir d'això és que MV2 tendeix a incrementar la respiració del sòl, amb una intensitat que és funció de la

composició qualitativa de la barreja. Pel que fa a MV4 es veuen clares contradiccions en els efectes observats, de les dues és la mostra de més gran heterogeneïtat.

En qualsevol cas els resultats d'aquest últim grup no permeten emetre un diagnòstic fiable sobre els efectes de l'afegiment al sòl en l'evolució de la respiració d'aquest, almenys en les condicions en què s'ha realitzat l'experiment.

### 5.3.2. Efectes segons les dosis

Seguidament es considerarà com afecten les dosis dels residus en els casos en què s'hagin vist efectes sobre la respiració a la dosi màxima de 500 Mg ha<sup>-1</sup> (taula 5.3).

EM i ES: mostren diferències significatives, en sentit negatiu (inhibició de la respiració) a partir de 100 Mg ha<sup>-1</sup> i de manera proporcional a la dosi emprada. A dosis de 50 Mg ha<sup>-1</sup> no hi ha diferències significatives en relació al control o són de significació dubtosa.

FA i FC: Són de comportament inhibitori significatiu, ja a partir de la dosi més baixa (50) i de forma proporcional en funció de la dosi.

LS i PR: Estimulen significativament la respiració del sòl, a partir de la dosi més baixa i de forma proporcional.

SS: Provoca un augment significatiu de l'activitat respiratòria en el seu ritme inicial sobretot, però en aquest cas a partir de la concentració de residu de 250 Mg ha<sup>-1</sup>.

EP. Provoca un augment significatiu de la respiració només en la dosi de 500 Mg ha<sup>-1</sup>.

En general doncs els comportaments tant inhibitoris com estimuladors dels residus són proporcionals a les dosis, i en funció del residu de què es tracti els efectes comencen a ser significatius a partir d'una dosi concreta.

Taula 5.3 Valors de F i p per a les diferents mostres, en diferents dosis, resultat de la comparació amb els controls. Significatiu per  $p < 0.05$ .

	Dosi	F	p
<b>CR</b>	50	5.39	0.007240
	100	3.44	0.039020
	250	0.62	0.543720
	500	0.56	0.575880
<b>CB</b>	50	0.00	0.996770
	100	0.66	0.523240
	250	0.95	0.392310
	500	13.50	0.000020
<b>ER</b>	50	2.20	0.119990
	100	0.33	0.721920
	250	0.48	0.620580
	500	1.10	0.340100
<b>EC</b>	50	8.20	0.000750
	100	1.41	0.252630
	250	1.06	0.351780
	500	5.76	0.005320
<b>EP</b>	50	0.95	0.392870
	100	0.24	0.784380
	250	1.05	0.355640
	500	23.89	0.000000
<b>EM</b>	50	4.97	0.010320
	100	22.74	0.000000
	250	24.65	0.000000
	500	21.49	0.000000
<b>ES</b>	50	1.89	0.161150
	100	12.22	0.000040
	250	16.46	0.000000
	500	38.86	0.000000
<b>FA</b>	50	6.85	0.002180
	100	8.12	0.000000
	250	46.01	0.000000
	500	49.16	0.000000
<b>FC</b>	50	184.21	0.000000
	100	562.00	0.000000
	250	6040.85	0.000000
	500	424.00	0.000000

Taula 5.3 (continuació). Valors de F i p per a les diferents mostres, en diferents dosis, resultat de la comparació amb els controls. Significatiu per  $p < 0.05$ .

	<b>Dosi</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
<b>MV2</b>	50	0.74	0.483090
	100	0.64	0.532340
	250	0.51	0.604700
	500	11.37	0.000070
<b>MV4</b>	50	1.97	0.149420
	100	0.52	0.599850
	250	1.55	0.221230
	500	15.36	0.000000
<b>MP1</b>	50	2.23	0.117340
	100	2.19	0.121010
	250	2.34	0.106150
	500	3.28	0.044980
<b>LS</b>	50	45.94	0.000000
	100	85.83	0.000000
	250	260.06	0.000000
	500	552.19	0.000000
<b>SS</b>	50	2.82	0.068330
	100	1.25	0.294610
	250	23.65	0.000000
	500	58.62	0.000000
<b>PR</b>	50	18.82	0.000000
	100	47.65	0.000000
	250	83.55	0.000000
	500	89.11	0.000000

### 5.3.3. Coeficients de respiració i respiració acumulada relativa

Amb l'objectiu de visualitzar de manera més gràfica els efectes dels residus en la respiració del sòl control s'ha fet el càlcul del que anomenarem respiració acumulada relativa i de diferents coeficients de respiració.

Coeficients de respiració. A partir de les dades de CO<sub>2</sub> acumulat en 30 dies per les mostres (500 Mg ha<sup>-1</sup>) i els controls s'ha procedit a fer diversos càlculs que relacionen la respiració de les mostres amb la dels controls en alguns casos i també amb els continguts de matèria orgànica del sòl en altres. El propòsit és intentar aconseguir algun paràmetre senzill que pugui servir per a valorar i quantificar els efectes dels residus sobre el sòl. Els diferents coeficients que s'han provat corresponen a les següents fórmules :

$$\frac{CO_{2mostra} - CO_{2control}}{C_{sol}} \times 100 \quad (1)$$

$$\frac{CO_{2mostra} - CO_{2control}}{CO_{2control}} \times 100 \quad (2)$$

$$\frac{CO_{2mostra}}{CO_{2control}} \quad (3)$$

Es pot observar en la taula 5.4 els valors d'aquests coeficients. Els efectes s'evidencien amb més claredat utilitzant l'expressió número 1. S'obtenen uns valors que adquireixen signe positiu per als residus que provoquen un augment de la respiració dels controls i negatius per als que provoquen una inhibició. En ambdós casos el valor absolut del coeficient augmenta quan més intens és l'efecte. Les mostres d'efectes poc clars en la respiració tenen valors voltant el zero.

Taula 5.4. Coeficients de respiració de les mostres calculats segons les fórmules anteriorment descrites. Per tres de les mostres es donen valors per cada sèrie.

	(1)	(2)	(3)
<b>CR</b>	-0,31	-1,50	0,99
<b>CB</b>	-0,39	-1,85	0,98
<b>ER</b>	-0,68	-3,26	0,97
<b>EC</b>	2,82	13,10	1,13
<b>EP</b>	4,43	20,61	1,21
<b>EM</b>	-2,17	-10,39	0,90
<b>ES</b>	-3,43	-16,40	0,84
<b>FA</b>	-6,01	-29,92	0,70
<b>FC</b>	-18,79	-89,82	0,10
<b>MV2(1ªsèrie)</b>	0,28	1,31	1,01
<b>MV2(2ªsèrie)</b>	1,31	6,20	1,06
<b>MV2(3ªsèrie)</b>	-3,07	-16,53	0,83
<b>MV4(1ªsèrie)</b>	1,10	5,05	1,05
<b>MV4(2ªsèrie)</b>	-3,32	-15,76	0,84
<b>MV4(3ªsèrie)</b>	-1,75	-9,42	0,91
<b>MP1(1ªsèrie)</b>	-1,99	-9,14	0,91
<b>MP1(2ªsèrie)</b>	-0,61	-2,91	0,97
<b>MP1(3ªsèrie)</b>	-5,56	-29,94	0,70
<b>LS</b>	77,12	368,53	4,69
<b>SS</b>	3,83	18,31	1,18
<b>PR</b>	34,20	163,45	2,63

Respiració acumulada relativa. Consisteix aquesta en el càlcul per cada fracció de temps del volum de CO<sub>2</sub> acumulat per la barreja sòl-residu dividit per l'acumulat pel sòl control. (vegeu figura 5.1). D'aquesta manera es clarifica el comportament de la barreja i es pot observar directament en un gràfic que ja té en compte implícitament el comportament de referència del sòl control. Els valors que s'indiquen en gràfic són el volum de CO<sub>2</sub> acumulat per la barreja dividit per l'acumulat pel control, en funció del temps. El comportament de referència del sòl seria una recta:  $y = 1$ . Les comparacions es poden establir en veure per cada punt com s'allunya o s'apropa els valors de CO<sub>2</sub> acumulats a aquesta recta de referència. Es veuen diferències de diferent ordre de magnitud en funció de les tendències de cada barreja en particular.

En aquests gràfics es veu amb molta precisió els efectes dels residus sobre el sòl. La rallentització o estimul inicial i en l'últim període la tendència final del residu i volum de CO<sub>2</sub> acumulat final, que, per a determinats residus se situa en un nivell en el qual sembla estabilitzar-se.

Els residus CR, CB, ER i EC que anteriorment han estat classificats com residus que no influeixen en l'activitat microbiològica del sòl es pot observar com se situen al gràfic

prop del nivell  $y = 1$ . Les úniques diferències (petites) s'observen en l'inici i no es mantenen més enllà del dia 5.

El grup de mostres d'efectes estimuladors tenen unes taxes de  $\text{CO}_2$  acumulat tals com:

LS: parteix d'una taxa del 2.5 (250%), que va pujant fins prop del 6 en el dia 7. A partir d'aquí inicia un descens lleuger arribant a valors de 5 al final del període.

PR: parteix del valor 1.5 aproximadament i s'incrementa constantment assolint un 2.5 el dia 30.

SS: parteix d'al voltant de 1.5 i descendeix (sobretot al principi) per arribar a una situació pràcticament estable prop del 1.2.

EP: se situa pel voltant del punt 1.2, tot i que sembla que tendeix a descendir, cap el final del període.

Pel que fa a residus inhibidors (segons dades anteriors):

EM, ES: comencen inhibint, amb una taxa de 0.2-0.3, i ascendeixen ràpidament estabilitzant-se cap el dia 10 en nivells del 0.8-0.9, amb una lleugera tendència a descendir cap el final.

FA: parteix del 0.1, ascendeix i s'estabilitza cap el dia 10 en el nivell 0.7

FC: parteix de voltant el 0 i pràcticament en el dia 3 ja assoleix el nivell final, al voltant del 0.1.

El grup de mostres de comportament variable (MV2, MV4 i MP1) no són objecte en aquest punt de comentari precisament per la variabilitat del seu comportament.

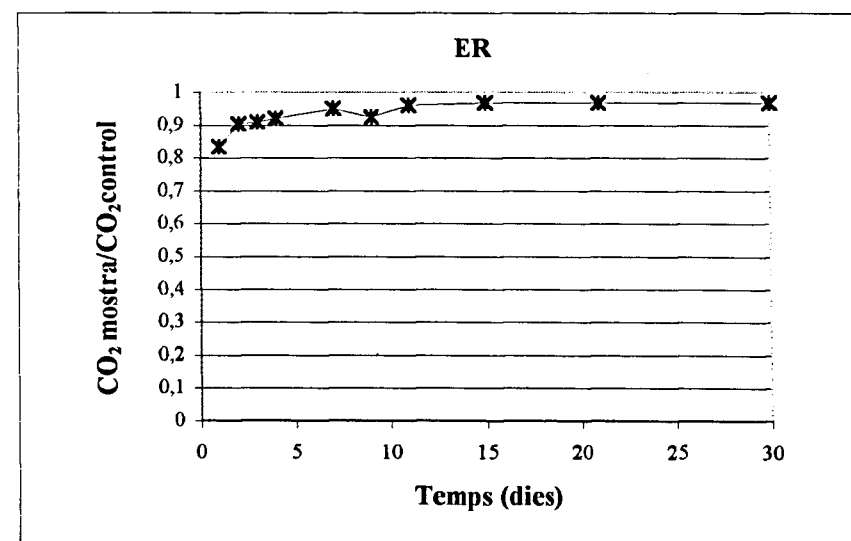
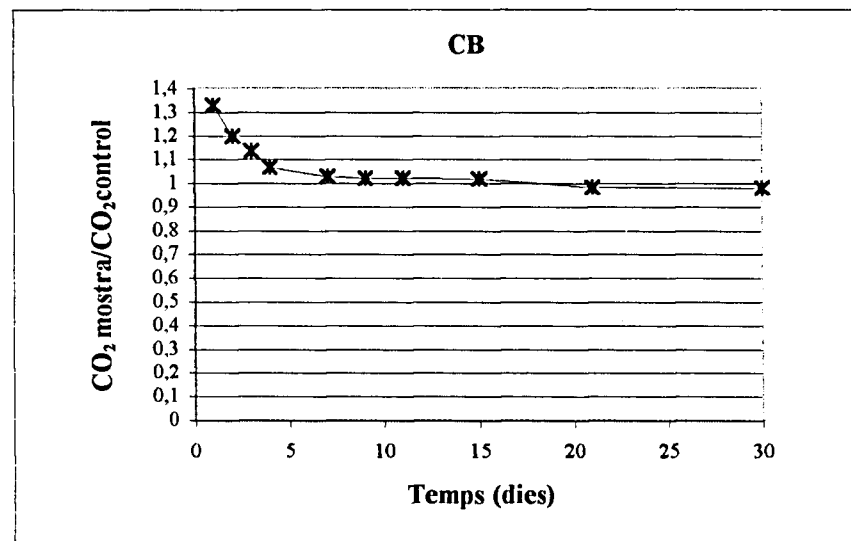
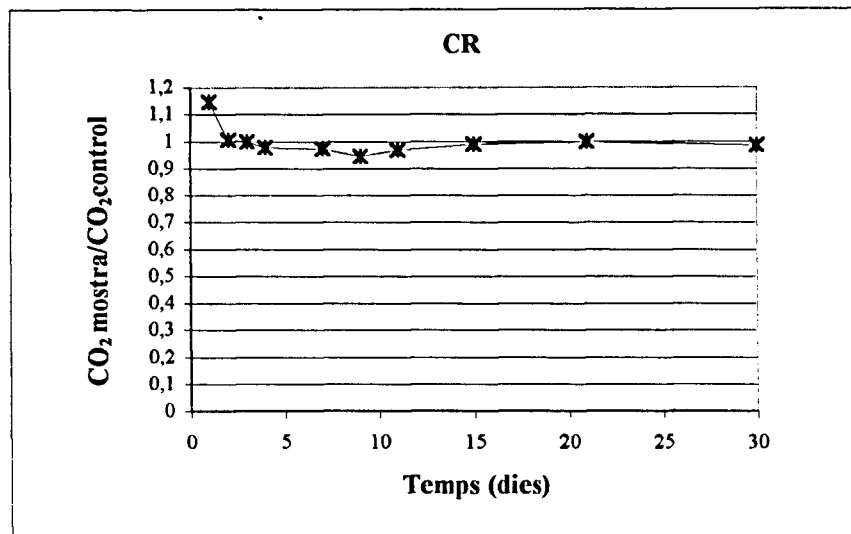


Figura 5.1. Respiració acumulada relativa :  
 (CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).



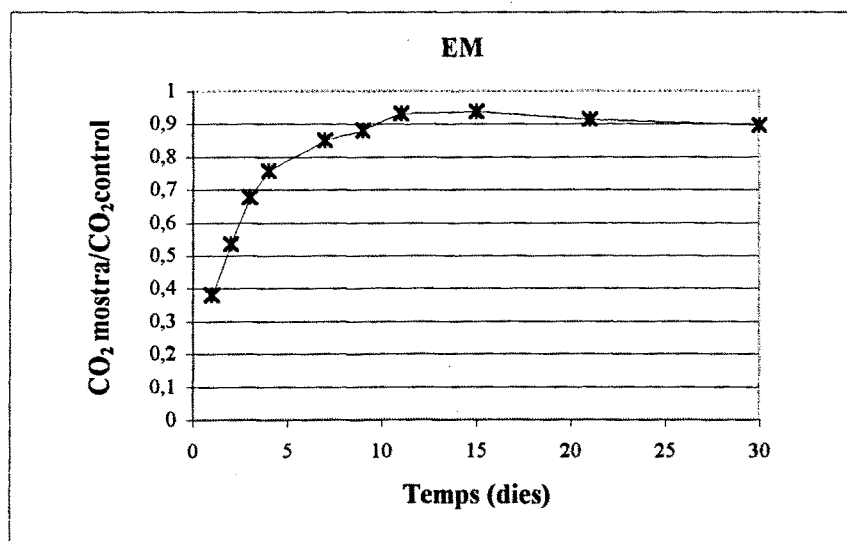
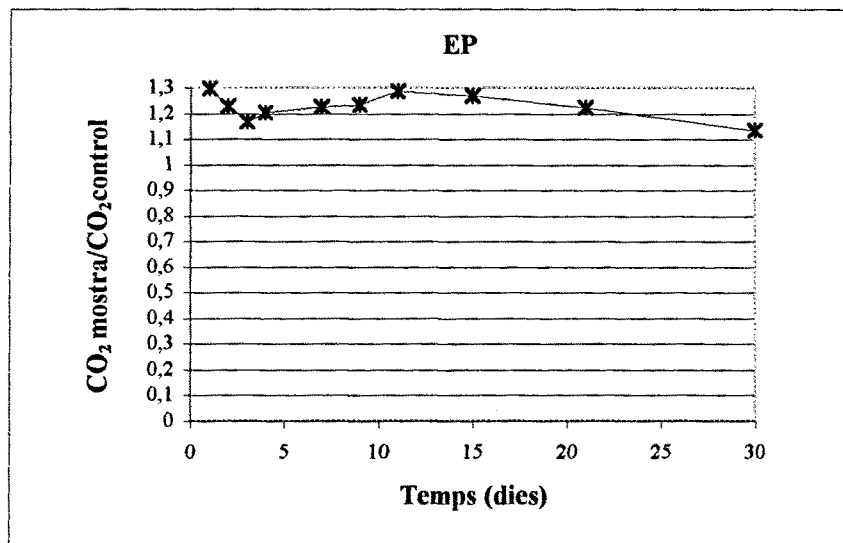
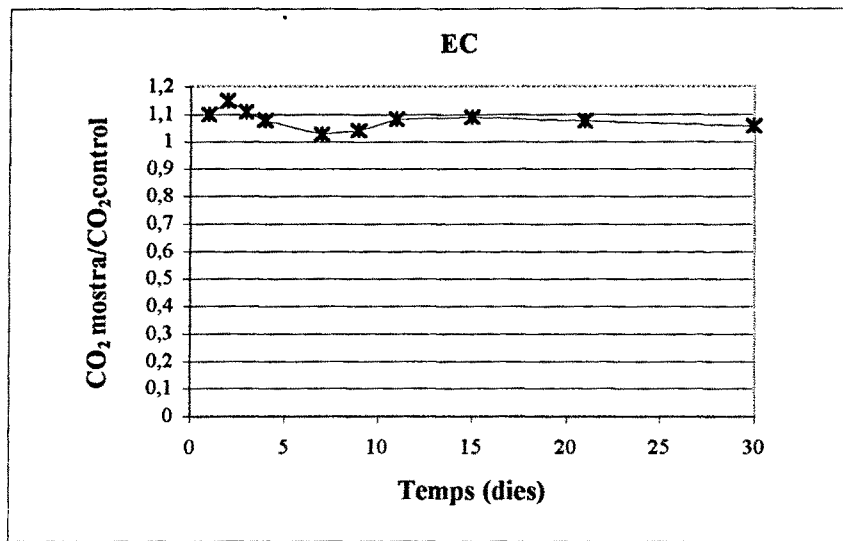


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 ( CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

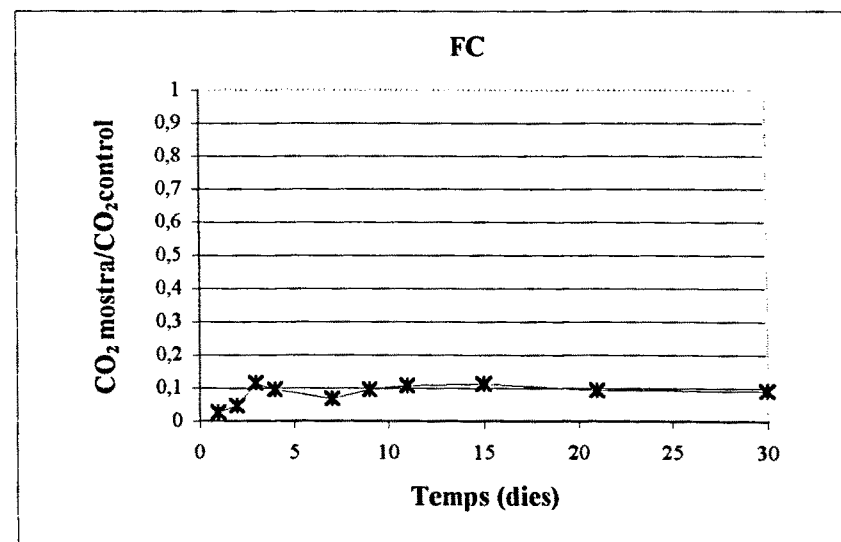
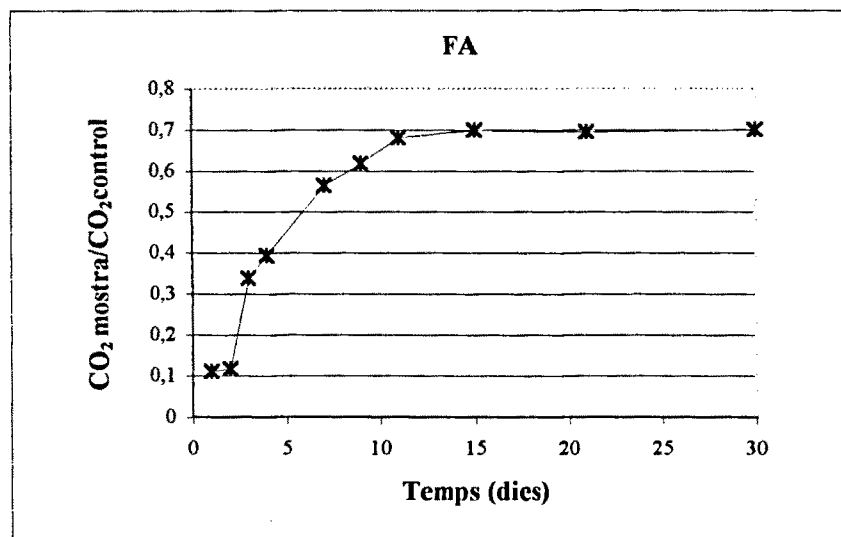
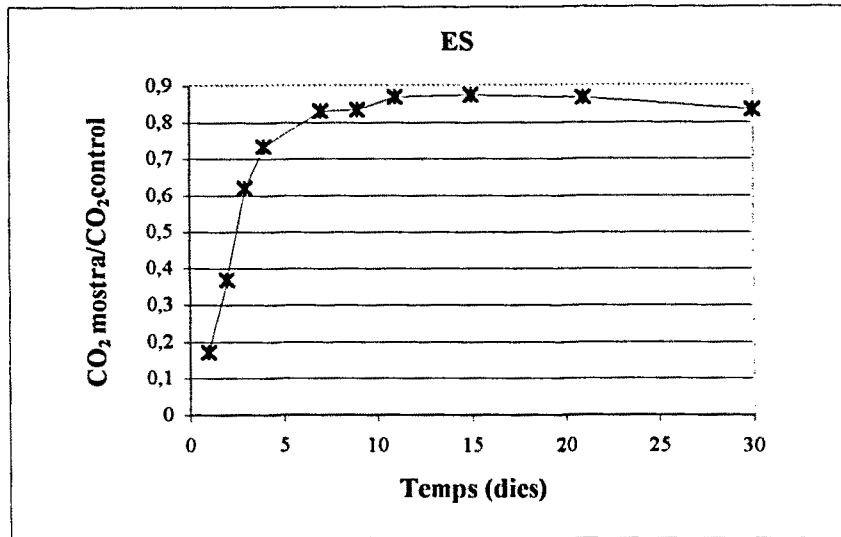


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 (CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

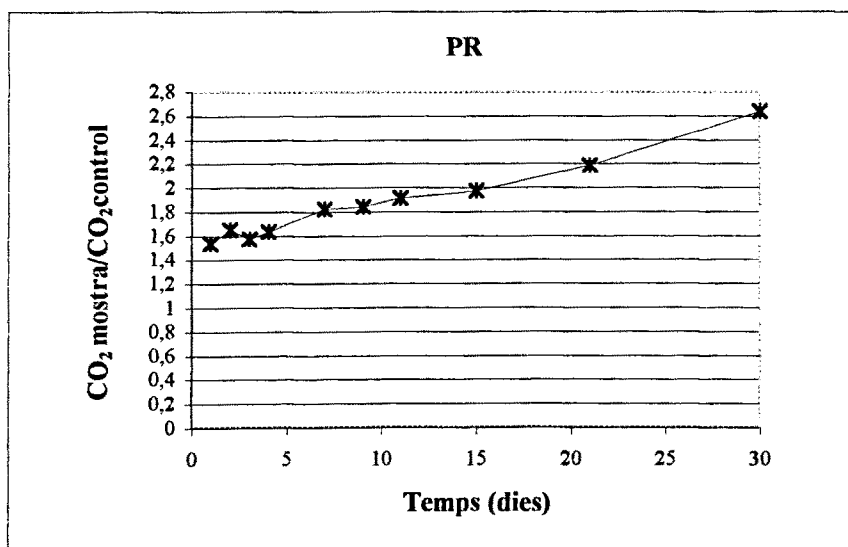
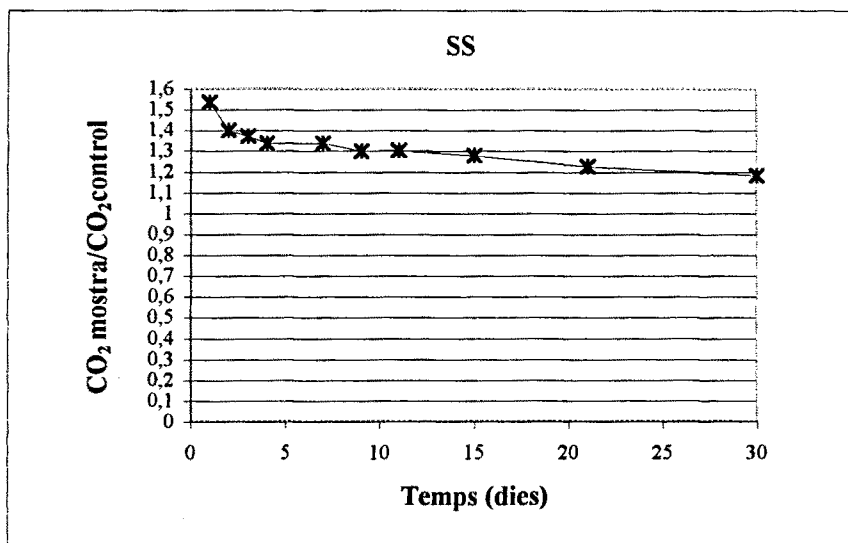
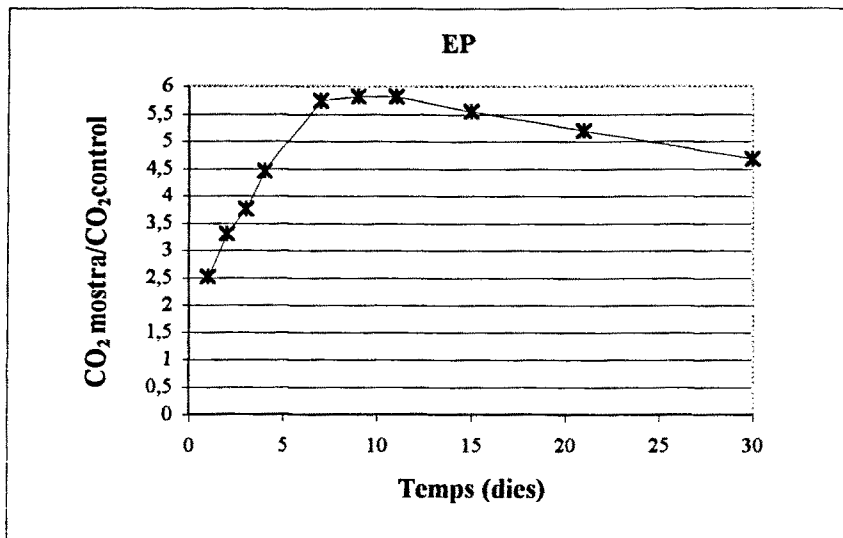


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 (CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

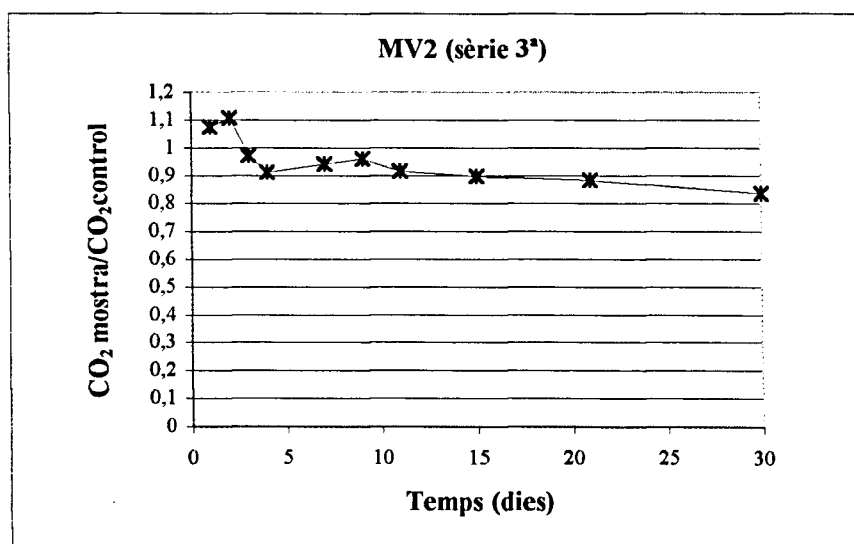
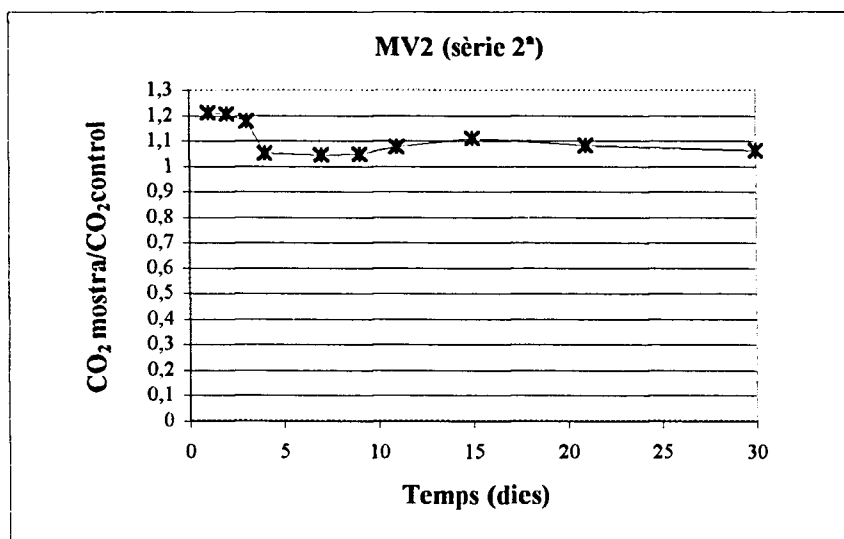
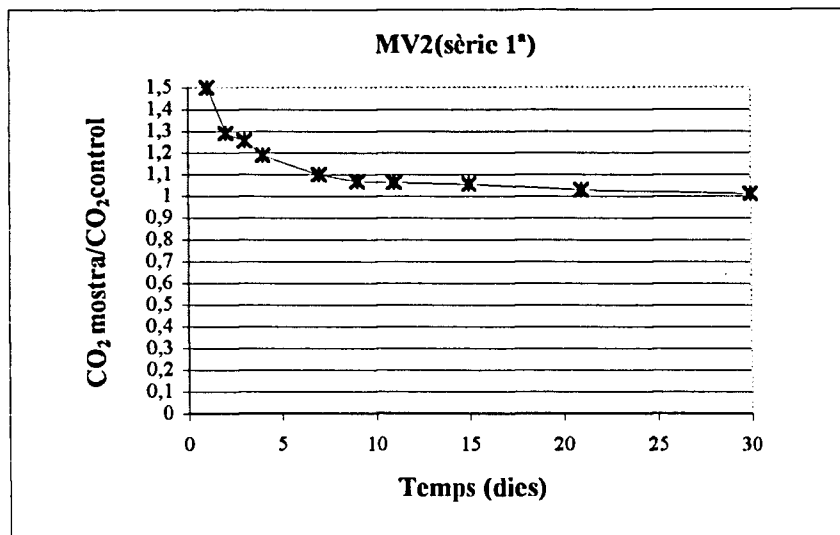


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 ( CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

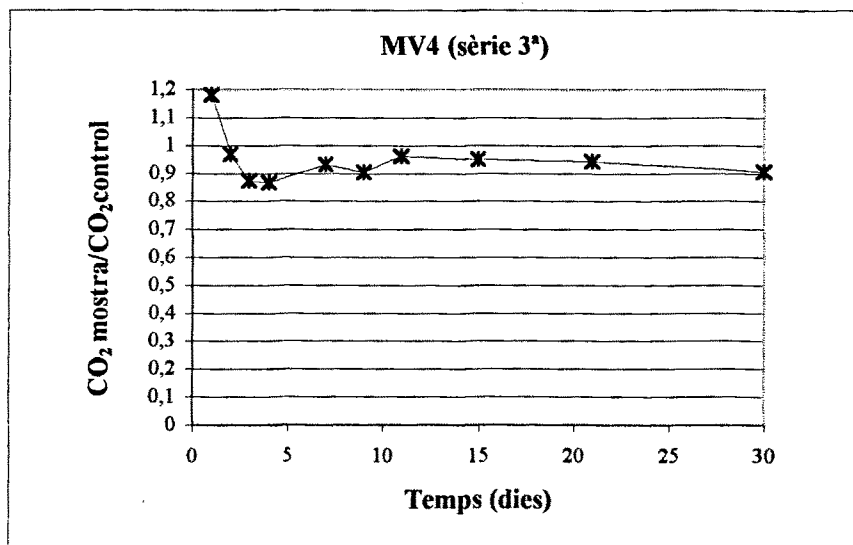
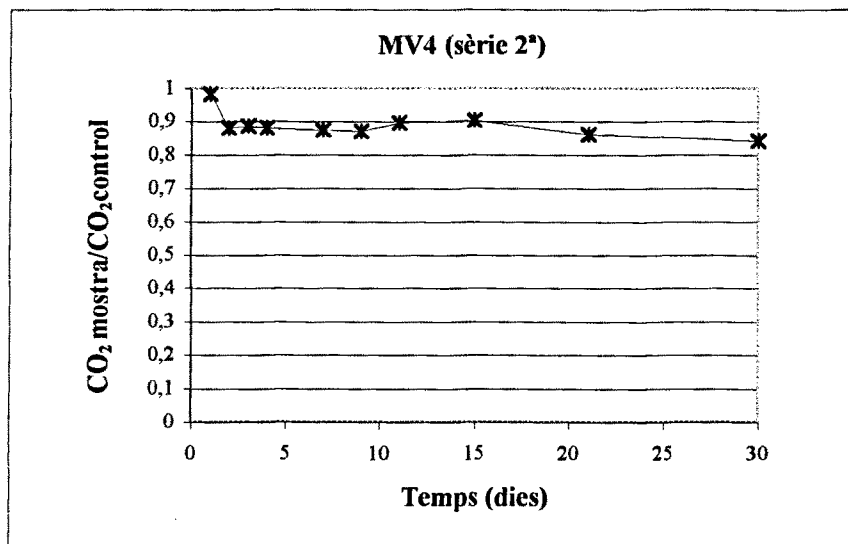
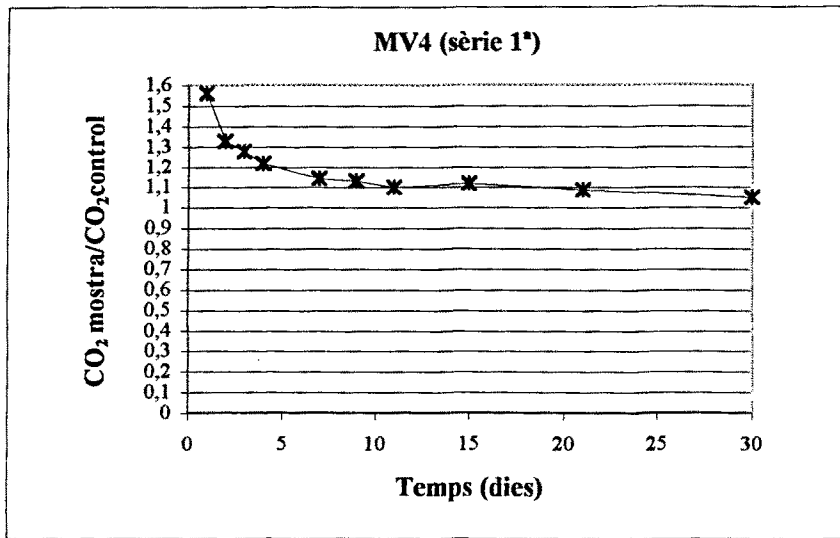


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 (CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

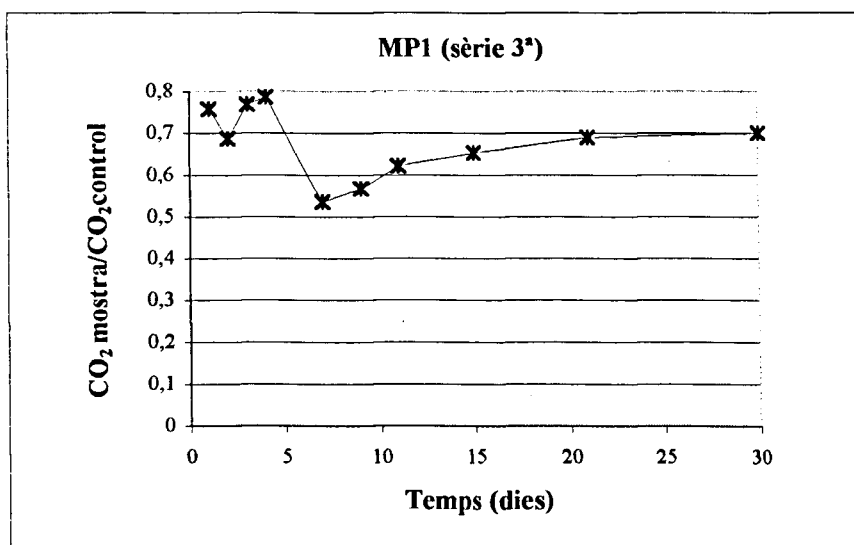
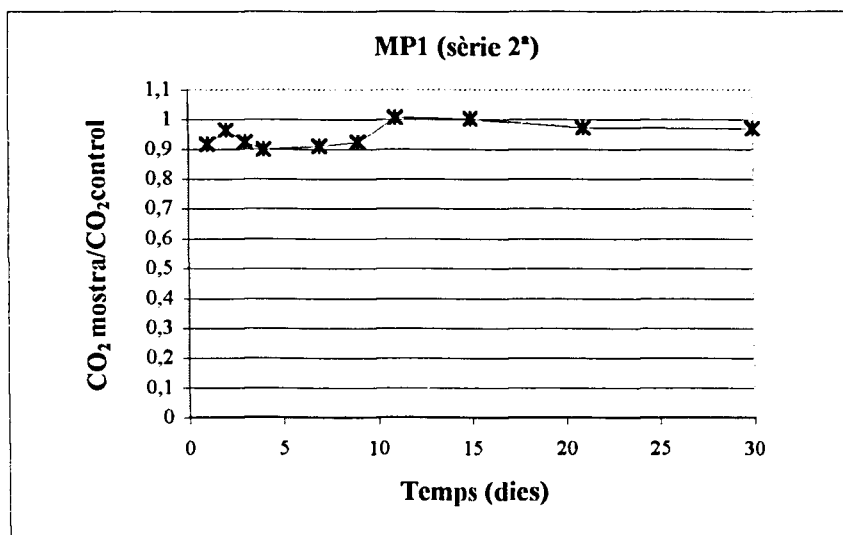
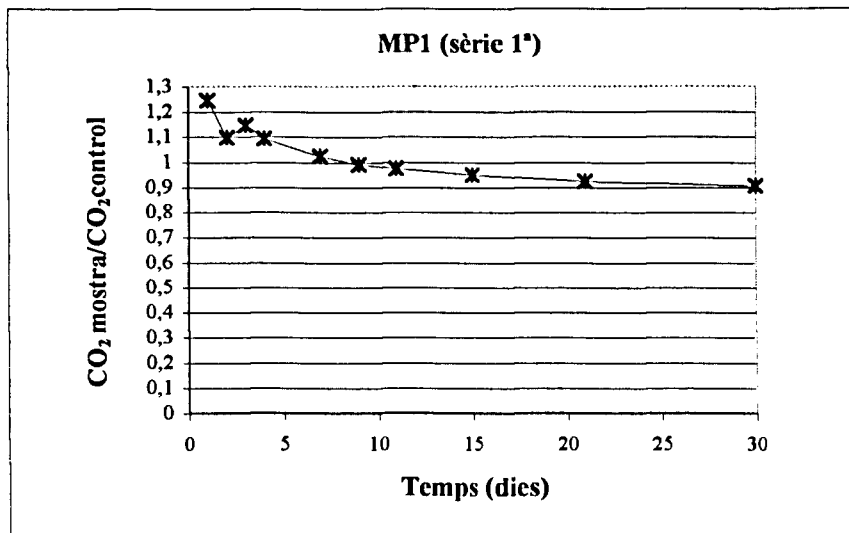


Figura 5.1. (continuació). Respiració acumulada relativa :  
 ( CO<sub>2</sub> acumulat per la mostra/ CO<sub>2</sub> acumulat pel control).

## 5.4. DISCUSSIÓ GENERAL

### *Residus ceràmics.*

Pel que fa a la seva influència sobre l'activitat metabòlica ja s'ha vist com aquestes dues mostres es poden calificar com a inerts, doncs l'afegiment al sòl no provoca ni augments ni descensos significatius de l'activitat respiromètrica. Això està d'acord amb els resultats de caracterització prèviament tinguts en compte (pH i CE moderats, absència de metalls o matèria orgànica, etc.). Pel que fa als assajos ecotoxicològics els metalls obtinguts en l'extracte EP/TCLP són també dins els límits considerats correctes. No és així el que passa amb el test de luminiscència en el qual ja s'ha vist que els resultats mostren un important nivell de toxicitat de l'extracte TCLP del residu CB. No passa el mateix amb l'extracte EP del mateix residu i a més el resultat es troba francament allunyat del primer. Per tant la informació provinent de la respirometria casa amb els resultats de caracterització i Microtox<sup>®</sup> (en aquest cas amb excepció de la mostra CB).

### *Escòries*

Les mostres d'escòries ER i EC no ténen efectes sobre l'activitat respiratòria del sòl. Cap dels paràmetres de caracterització és destacable. Pel que fa a ecotoxicitat tant els assajos EP com TCLP no mostren signes de toxicitat, ni tampoc en l'assaig de bioluminiscència. No obstant s'ha de fer constar que els valors de concentració limitant del Microtox<sup>®</sup> es troben en aquestes mostres molt a prop del límit dels 3000 mg L<sup>-1</sup> de dilució. Concordeu per tant també aquí respirometria amb assajos ecotoxicològics.

Una altra consideració mereix el residu EP. És una escòria procedent de la transformació del plom. Arrossega una càrrega important d'aquest i altres elements, i això es pot comprovar en les proves de caracterització: (concentracions de plom, bor, manganès i ferro, amb alta densitat del material com a conseqüència). L'esperable seria per tant una important ecotoxicitat, si es dóna el cas que les formes d'aquests contaminants són mobilitzables. Els assajos ecotoxicològics acompleixen les expectatives. Els extractes TCLP i EP superen unes 200 vegades el límit de plom establert per EPA. Pel que fa a altres com el bari surten bastant concentrats però no ultrapassen el límit.

Es veurà seguidament com es reflecteix aquesta toxicitat en els assajos de respirometria. En l'aplicació del residu EP a 500 Mg ha<sup>-1</sup> el que s'observa és un efecte de millora de la respiració del sòl, en dosis inferiors no existeixen efectes significatius. Aquesta concentració en metalls pesants, tot i ser important correspon a formes poc mobilitzables (extractables a pH 5) i amés es produeix al barrejar-los al sòl (pH bàsic, alta concentració de carbonats) un bloqueig important. La concentració eficaç de metalls s'assoleix a partir de 500 Mg ha<sup>-1</sup> de residu. En aquestes condicions s'alliberen traces de metalls que el que fan és incrementar la respiració del sòl. Altres autors (Enserink i Van der Hoeven, 1993) han descrit aquest comportament dels tòxics en l'activitat biològica del sòl, és l'anomenat fenomen de la hormesi. L'esperable és que en augmentar la concentració de 500 Mg ha<sup>-1</sup> i per tant la concentració de formes lliures eficaces comenci a donar-se un augment de la inhibició en funció de la dosi.

En concentracions de 500 Mg ha<sup>-1</sup> quan es realitza un tractament d'acidificaió prèvia del residu (destrucció de carbonats i sulfurs) es troben diferències significatives ( $p < 0.05$ ) del nivell de respiració en relació al control, però en lloc d'augmentar aquella el que fa és situar el seu nivell per sota del control. És fàcil concloure d'això que el responsable d'aquesta activitat és la proporció de formes mòbils existents en el residu, quan aquestes hi són en petites quantitats es veu afavorit el metabolisme però a partir de certa concentració l'efecte que es produeix és d'inhibició.

Si es compara amb els resultats del test de bioluminiscència es troba que hi ha concordància en certa manera. El Microtox<sup>®</sup> posa de manifest un elevat grau d'ecotoxicitat evidentment ocasionada pels metalls, plom en particular. S'ha de tenir en compte que l'assaig es realitza amb l'extracte TCLP en el qual s'ha alliberat altes taxes de plom. El fet de barrejar amb sòl el residu modifica en cert grau aquesta toxicitat, tamponant-la mitjançant un bloqueig químic en les aplicacions menys concentrades (tot i així bastant elevades) de residu. A part d'això és evident la diferència entre la receptibilitat d'un sol organisme altament sensible i la d'una població complexa amb possibilitat d'adaptació del comportament als canvis que es donen en el seu medi.

#### *Escòries d'incineradora de residus sòlids urbans.*

Les característiques destacables d'aquests són l'elevada conductivitat i la gama àmplia d'elements que els constitueixen, sobretot important per les taxes altes d'alguns



metalls pesants com són plom, zinc, manganès i cadmi, i també el bor. Plom i cadmi són importants en aquests residus per situar-se les seves concentracions en extracte TCLP prop o per sobre els límits establerts per EPA. Pel que fa a Microtox<sup>®</sup>, però, no poden considerar-se com a tòxics.

S'ha observat com l'aplicació d'aquests residus al sòl genera una inhibició de la respiració que és funció de la dosi. A priori la responsabilitat d'aquest efecte es podria atribuir al contingut en metalls o bé a l'elevada conductivitat produïda per l'alta quantitat de sals solubles de la mostra. En el supòsit que els metalls es trobessin en formes solubles part de l'excés de conductivitat seria ocasionada per aquells, llavors, tots dos factors alhora intervindrien en l'efecte tòxic. Els nivells de metalls en extracte TCLP són bastant inferiors als obtinguts en el residu EP, anteriorment considerat i també les concentracions totals de metalls. Cal pensar doncs que les sals solubles de metalls pesants formen una part despreciables del total. Els ions quantitativament importants en l'extracte soluble són sodi, potassi, calci i magnesi. Tot això indueix a pensar que la toxicitat per al sòl d'aquests dos residus es deu sobretot al nivell excessiu de sals solubles. Quan es realitza el rentat del residu per reduir la conductivitat previ a l'aplicació al sòl es restitueixen els nivells de respiració propis del control. Si el problema radiqués en la solubilització de metalls presents en l'extracte TCLP, aquells incidirien en la toxicitat en l'assaig de bioluminiscència, tal com fan en EP, i això no és així. Es pot pensar que el nivell de metalls no és prou alt. A més d'això es va veure en el final del període d'incubació que les conductivitats de les barreges sòl residu es veien molt modificades en relació a les conductivitats pròpies del sòl. Per la majoria de residus la conductivitat al final del període quedava molt semblant a la del control ( $0.3 \text{ dS m}^{-1}$ ), mentre que en les escòries d'incineradora quedava en  $2.3 \text{ dS m}^{-1}$ .

### *Residus mineria del plom*

El llot MP1, que manifesta toxicitat al test de Microtox<sup>®</sup> i en l'assaig de lixiviats, no ocasiona efectes observables de cap tipus en la seva aplicació al sòl, pel que fa a influència sobre l'activitat respiratòria. Les diferències respecte el control són en els tres casos no significatives. Es pot pensar doncs que la toxicitat d'aquesta mostra, responsabilitat de la qual caldria atribuir en principi al plom, no es manifesta en ser barrejada al sòl.

El pH elevat i el contingut en carbonats de la barreja amb el sòl efectuen un bloqueig dels metalls dificultant així la seva mobilitat. Els baixos pH del test de lixiviació sí que permeten el desplaçament d'aquest element, reforçat pel contingut en ions acetat, que són capaços també de solubilitzar el metall.

Així, la toxicitat d'aquesta mostra queda compensada quan es posa en contacte amb un sòl de les característiques del que s'ha emprat, gràcies als mecanismes que aquest pot posar en funcionament i que aconseguen encerta manera disminuir els efectes tòxics dels contaminants en relació al propi sòl.

Pel que fa a les mostres MV2 i MV4 el plom alliberat en l'extracte TCLP supera el límit establert per la EPA però és insuficient per donar toxicitat segons Microtox<sup>®</sup>. En la respirometria aquestes mostres no tenen un efecte clar, ofereixen comportaments contradictoris i això fa que no pugui arribar-se a cap conclusió respecte els efectes sobre el sòl. La seva composició heterogènia sembla que és la causa d'aquest comportament, perquè afecta a la concentració efectiva de tòxics i altres característiques que podien influir en l'activitat final del residu sobre el sòl, per exemple la taxa de carbonats. Quan s'ha assajat el residu decarbonat mitjançant àcid clorhídric s'observa una inhibició de la respiració d'aproximadament un 50% en relació al control, en la mostra MV2. És evident doncs que la inèrcia del plom que està contingut en els residus es dona ja a la pròpia mostra inicial perquè possiblement es troba en forma de carbonats (són mostres altament carbonatades), la qual cosa dificulta l'accés del plom a les fases líquides i actives per al sòl.

Si hom es fixa en l'escòria anteriorment tractada EP es pot observar com per l'extracte TCLP totes les mostres procedents de l'activitat minera del plom superen els límits per a aquest element. Pel test de bioluminiscència només MP1 i EP produeixen toxicitat (extractes contenint a partir de 40 ppm de plom). En el cas de la respirometria només EP es manifesta amb diferències en l'activitat metabòlica i tot i l'elevada concentració en plom d'aquesta (63.58% del total) en l'aplicació al sòl que ens ocupa només aconseguen concentracions útils tan baixes que l'efecte en l'activitat metabòlica és de millora. Per obtenir inhibició de l'activitat s'haurien d'aplicar dosis encara més grans.

### *Cendres volants*

En els assajos de respirometria aquest parell de mostres és el que mostra uns efectes més clarament inhibitoris. Comparant amb els altres assajos ecotoxicològics s'observa com són poc relacionables. FC i FA no són residus que puguin ser considerats tòxics pel que fa a nivells de metalls lixiviables però en l'assaig de bioluminiscència una d'elles resulta tòxica (FA). Al tenir en compte l'activitat respiratòria del sòl afegit d'aquests residus és en FC on s'observen els efectes més dràstics, mentre que FA rep una influència important però més lleu. En tots els casos són efectes proporcionals a la dosi.

Els causant d'aquests efectes hem de buscar-los entre els paràmetres fisicoquímics dels residus. Ja s'ha vist com en determinades mostres on la conductivitat elèctrica era elevada s'observava certa inhibició (EM,ES). En el cas que ens ocupa es troba que el pH de FC i FA és una condició molt limitant, voltant en ambdues els 12 o 13 . Pel que fa a conductivitat és FC qui assoleix valors semblants als que es donaven en EM i ES, no així FA. A simple vista la mostra FC és la que limita pràcticament del tot la respiració del sòl, en ella el pH i la conductivitat són els factors determinants d'aquest comportament. L'altra cendra FA només es veu limitada pel factor pH, caldria comprovar però fins a quin punt el bor extractable tindria algun paper en aquesta inhibició.

S'ha realitzat una sèrie de pretractaments per tal de comprovar l'abast de la influència d'aquests paràmetres fisicoquímics en l'activitat biològica del sòl. Quan es prova de rebaixar la conductivitat mitjançant rentats (fins aconseguir una conductivitat a l'extracte 1:5 de 0.6-0.7 es produeix millora de la respiració, situant-se el CO<sub>2</sub> final en aquestes condicions en un 70% del control (cas de FA) o un 20% (FC). S'observa com aquesta manipulació resulta més efectiva per la cendra FA que per a FC. Quan el que es duu a terme és una rebaixa del pH (procurant aconseguir pH de 7-7.5 en pasta saturada) la millora respecte el control es xifra en un 60% per FA i un 40% per FC. Si es combinen ambdós tractaments es recupera respectivament un 85 % de l'activitat per FA i un 55% per a FC.

	Percentatge aproximat de respiració respecte del control		
	pH = 7	CE extracte= 0.6 dS m <sup>-1</sup>	pH = 7 + rentat H <sub>2</sub> O
FA	60%	70%	85%
FC	40%	20%	55%

El primer que s'ha d'observar és la diferent incidència dels dos paràmetres en funció de la cendra. Per a FA la conductivitat resulta més limitant que el pH. Cal tenir en compte que la rebaixa de pH tal com ha estat realitzada provoca un augment de la conductivitat deguda a la solubilització de les bases. Per FC resulta més interessant un tractament per rebaixar el pH que per la conductivitat fins i tot tenint en compte que la compensació del pH provoca l'alliberament de sals solubles, i fins i tot això és preferible que eliminar sals solubles sense modificar el pH.

En combinar els dos tractaments millora la respiració sobretot en FA (85%) i també en FC (55%).

### *Residus orgànics*

Pel que fa a respirometria els tres residus incrementen el volum de CO<sub>2</sub> que allibera el sòl i en cap cas mostren toxicitat ni en el test de bioluminiscència ni en el de lixiviats.

Quan es té en compte el tipus d'activitat respiratòria es pot diferenciar tres casos. El llot LS produeix l'increment més important i perdurable d'activitat respiratòria. Això es deu a un aport de matèria orgànica quantitativa i qualitativament important, de bona relació C/N (11). Quan el residu es posa a incubar després d'una oxidació de la matèria orgànica els nivells que s'assoleixen baixen de manera important a part de que el màxim de CO<sub>2</sub> diari s'adquireix molt ràpidament al principi de la incubació, per l'existència de restes de matèria orgànica molt fàcilment oxidable que queden a l'abast dels microorganismes. Quan la destrucció es fa per via seca els volums de CO<sub>2</sub> queden situats per sota dels del control, per la destrucció total de la matèria orgànica i aparició de gran quantitat d'òxids dels metalls que conté el residu, amb elevació de pH i conductivitat elèctrica.

El residu PR incrementa l'alliberament de CO<sub>2</sub> normal del sòl i ho fa paulatinament a mida que transcorre el temps, el ritme de respiració no tendeix a rallentitzar-se cap el final, tal i com passa en les altres dues mostres d'aquest grup (vegeu figura 4.9 i figura 5.1). Aquest comportament caldria atribuir-lo a l'altíssima relació C/N (N total és pràcticament nul)

Per al cas del sòl contaminat (SS) es veu millorada la respiració en els moments inicials, però a mida que transcorre el temps alenteix la seva dinàmica, amb ritmes de respiració que acaben per sota dels propis del control.





## **6. CONCLUSIONS**





De l'anàlisi i la interpretació dels resultats obtinguts en aquest treball es pot concloure el que segueix:

1. A partir de la caracterització dels residus es pot deduir que l'aport al sòl d'alguns d'ells pot implicar un risc potencial per:

- a) Deteriorament de les propietats físiques com a conseqüència de la naturalesa puzolànica de les cendres volants (FA, FC).
- b) Modificació de les propietats físico-químiques (augment de pH, CE) en el cas de cendres volants (FA, FC) i d'escòries d'incineradora de residus sòlids urbans (EM., ES).
- c) Toxicitat per la presència de metalls pesats en els residus de mineria (MP1, MV2, MV4), escòria de mineria (EP) i escòries d'incineradora de residus sòlids urbans (EM, ES).

2. Les condicions experimentals de la tècnica respiromètrica utilitzada que permeten detectar millor i comparar els efectes dels residus sobre el sòl ha estat la utilització d'un sòl de referència de baixa activitat biològica, sense aport addicional de nutrients i amb aport de residu equivalent a  $500 \text{ Mg ha}^{-1}$ , en un període d'incubació de 30 dies.

3. Les corbes respiromètriques acumulades, obtingudes al representar gràficament la quantitat de  $\text{CO}_2$  despresa en funció del temps, s'ajusten a un model potencial ( $y = mx^n$ ). Les constants corresponents (m i n) indiquen respectivament el ritme inicial de respiració i la modificació d'aquest a mesura que transcorre el temps d'incubació. Valors de  $n > 1$  i de m molt inferior al del control indiquen un comportament inicial fortament inhibidor.

4. L'anàlisi estadística dels resultats de respirometria posa de manifest la variabilitat pròpia dels assajos biològics. No obstant les diferències observades respecte el control corresponent es mantenen. Per tant es constata la necessitat d'incloure un control en cada experiment a realitzar.

5. Els residus estudiats presenten comportaments diferents que es posen de manifest també amb els coeficients de respiració obtinguts a partir del CO<sub>2</sub> total acumulat (500 Mg ha<sup>-1</sup>). Segons això es pot diferenciar entre tres tipus de residus:

- a) Residus que ocasionen un augment de la respiració en relació al sòl control, (EP, LS, SS i PR), i presenten coeficients de respiració superiors a +3.
- b) Residus que ocasionen una disminució de la mateixa, (EM, ES, FA, FC), i presenten coeficients de respiració inferiors a -2 i n > 1.
- c) Residus que no causen diferències en el comportament respiratori del sòl control o que, per raons inherents al tipus de material, la diferència no pot ser avaluada, (CR, CB, ER, EC, MV2, MV4, MP1).

6. S'ha observat clarament l'efecte de diferents dosis de residus. A dosis baixes (equivalents a 50 Mg ha<sup>-1</sup>) només han manifestat efecte negatiu les mostres FA i FC. Els efectes, tant positius com negatius, són proporcionals a les dosis de residus aportades.

7. Els efectes observats depenen de la naturalesa dels residus, els positius del contingut en matèria orgànica i els negatius de paràmetres físico-químics com pH i CE. La presència de metalls pesats no s'ha manifestat com un efecte inhibidor en cap mostra, probablement degut a la capacitat immobilitzadora del sòl utilitzat (carbonats, pH, matèria orgànica, etc.)

8. Els resultats de toxicitat obtinguts dels tests de lixiviació i del d'inhibició de la bioluminiscència (Microtox®) són coincidents només pel cas de les mostres EP i MP1, amb altes concentracions de plom. En altres casos no hi ha acord en la valoració segons un o altre assaig. Residus amb concentració de plom a l'extracte EPA inferior a 40 mg L<sup>-1</sup> (MV2, MV4), considerats tòxics segons EPA no són valorats com a tòxics segons Microtox®.

9. Els resultats de respirometria per a l'avaluació de la toxicitat dels residus no són coincidents amb els obtinguts pels tests de lixiviació i Microtox®. La respirometria aparentment resulta menys sensible per a detectar la toxicitat causada pels elements potencialment tòxics, probablement degut a les característiques del sòl utilitzat.

Contràriament, s'ha mostrat més adequada per a detectar els efectes dels residus que posseeixen propietats fisicoquímiques adverses.

10. La tècnica respiromètrica es pot considerar un test ecotoxicològic adequat quan es vol aportar residus al sòl, per determinar els efectes sobre aquest. No obstant això aquesta tècnica, en les condicions utilitzades no ha resultat adequada en el cas de residus de naturalesa molt heterogènia (MV2, MV4), ni tampoc per a detectar toxicitat per metalls. Com a conseqüència caldrà recomanar l'ús de mostres amb adequació prèvia del tamany de partícula i sòls control de baixa capacitat immobilitzadora de metalls. En qualsevol cas, però, el més adequat seria emprar com a sòl de referència el que s'hagi d'utilitzar com a receptor dels residus, i cal tenir en compte que els sòls amb alta capacitat bloquejadora són els predominants a Catalunya.



## **7. BIBLIOGRAFIA**



## 7.1. REFERÈNCIES

- ADRIANO, D.C. ; PAGE, A.L.; ELSEEWI, A.C. CHANG, A.C. i STRAUGHAN, I. "Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: A review". A: *Journal of Environmental Quality*: 1980, vol. 9, núm. 3, pàg. 333-344.
- ALCAÑIZ, J.M.; COMELLAS, L. i PUJOLÀ, M. *Manual de Restauració d'Activitats extractives amb fangs de depuradora. Recuperació de terrenys marginals*. Barcelona: Generalitat de Catalunya, Junta de Sanejament, 1996.
- ALEXANDER, M. "Most probable number method for microbial populations". A: PAGE A.L. (ed). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological properties*. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy Inc., 1982, pàg 827-871.
- AL-OMAR, M.A ; FAIQ, S.Y.;KITTO, A.M.N.; ALTAIE, F.A. i BADER, N. "Impact of sanitary landfill on air quality in Baghdad". A: *Water, Air and Soil Pollution*: 1987, vol. 32, núm. 1-2, pàg 55-61.
- ANDERSON, J.P.E. "Soil respiration". A: PAGE, A.L.(ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological properties*. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy Inc., 1982, pàg 827-871.
- ANDERSON, J.P.E. i DOMSCH, K.H. "A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1987, vol. 10, pàg. 215-221.
- ASSOCIATION GÉNÉRALE DES HYGIENISTES ET TECHNICIENS MUNICIPAUX. *Les résidus urbaines*. Vol. II: Traitement et valorisation. 2<sup>a</sup> ed. Paris - Lavoisier: 1985. (Technique et Documentation).
- ARTHUR, M.F.; ZWICK, T.C.; TOLLE, D.A. i VAN VORIS, P. "Effects of fly ash on microbial CO<sub>2</sub> evolution from an agricultural soil". A: *Water, Air and Soil Pollution*: 1984, vol. 22, pàg. 209-216.
- ATWATER, J.W.; JASPER, S.; MAVINIC, D.S. i KOCH, F.A."Experiments using *Daphnia* to mesure landfill leachate toxicity". A: *Water Research*: 1983, vol. 17, núm. 12, pàg. 1855-1861.
- BAEDECKER, M.J. i BACK, W. "Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill". A: *Ground Water*: 1979, vol. 17, núm. 5, pàg. 429-437.



- BAGCHI, A. "Natural attenuation mechanisms of landfill leachate and effects of various factors on the mechanisms". A: *Waste Management and Research*: 1987, vol. 5, pàg.453-464.
- BARSHAD, I. "Factors affecting the interlayer expansion of vermiculite and montmorillonite with organic substances". A: *Soil Science Society of America Proceedings*: 1952, vol.16, núm. 2, pàg. 176-182.
- BASS, E.S.; CALDERON, R.L. i KHAN, M.E. "Household hazardous waste: A review of public attitudes and disposal problems". A: *Journal of Environmental Health*: 1990, vol.52, núm 6, pàg. 358-361.
- BECK, T. "Mikrobiologische und biochemische Charakterisierung landwirtschaftlich genutzter Böden. I. Die ermittlung einer Bodenmikrobiologischen Kennzahl". Z.A: *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*: 1984, vol.147, pàg. 456-466.
- BECKMAN,"Microtox® System Operating Manual". A: *Beckman Instructions 015-555879*. Carlsbad, CA: Beckman Instruments Inc., 1982.
- BLACK, C.A. (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part I*. Madison: American Society of Agronomy Inc. 1965
- BLACK, C.A. (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part II*. Madison: American Society of Agronomy Inc. 1965
- BLAKEY, N.C. i TOWLER, P.A. "The effect of unsaturated/saturated zone property upon the hydrogeochemical and microbiological processes involved in the migration and attenuation of landfill leachate components". A: *Water Science and Technology* : 1988, vol.20, núm.3, pàg.119-128.
- CASIDA, L.E., KLEIN, D.A. i SANTORO, S. "Soil deshidrogenase activity". A: *Soil Science*:1964, vol. 98, pàg.371-376.
- CAMERON, R.D. i KOCH, F.A. "Toxicity of labdfill leachates". A: *Journal of Water Pollution*: 1980, vol. 52, núm. 4, pàg. 760-769.
- CAPP, J.P. A: SCHALLER, F.W. i SUTTON, P. (Eds.), *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*. Madison: Soil Science Society of America, 1978, pàg. 329.
- COE, J.J. "Effect of solid waste disposal on ground water quality". A: *Journal of American Waters Works Association.*: 1970, Vol. 62, pàg. 776-783.

- COLENTT, B.A. "The sampling and gas chromatographic analysis of fatty acids from landfill sites"- A: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*: 1979, vol. 7, núm. 1, pàg. 71-77.
- CORNFIELD, A.H. "Effects of addition of 12 metals on carbón dioxide release during incubation of an acid sandy soil". A: *Geoderma*: 1977, vol. 19, pàg. 199-203.
- CRUAÑAS R i CARDÚS J, "Cation Exchange Capacity determination in soil: study of a new potentiometric method for calcareous, gipsiferous and saline soils". A: *Soil Science*: 1987, vol. 144, pàg. 311-318.
- CHANG, A.C.; LUND, L.J.; PAGE, A.L. i WARNEKE, J.E. "Physical properties of fly ash-amended soils". A: *Journal of Environmental Quality*: 1977, vol. 6, núm. 3, pàg. 267-270.
- CHAPMAN, S.J. i GRAY, T.R.G. "Importance of cryptic growth, yield factors and maintenance energy in models of microbial growth in soil". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1986, vol. 18, pàg. 1-4.
- CHU, L.M. i WONG, M.H. "Heavy metal contents of vegetable crops treated with refuse compost and sewage sludge". A: *Plant and Soil*: vol. 103, pàg. 191-197.
- DERNBACH, H. "Landfill gas utilization in Braunschweig- quality of gas and damages due to corrosion". A: *Waste Management and Research*: 1985, vol. 3, núm. 2, pàg 149-159.
- DeWALLE, F.B. i CHIAN, E.S.K. "Detection of trace organics in well water near a solid waste landfill". A: *Journal of American Water Works Association*: 1981, vol. 73, núm. 4, p`ag. 206-211.
- DOELMAN, P: "Microbiology of soil and sediments". A: SALOMONS, W. I STIGLIANI, W.M. (eds.), *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments*. Nova York: Springer, 1995
- DONNELLY, J.A. ; SCARPINO, P.V. i BRUNNER, D. "The survival of bacterial indicators in lysimeters and landfills". A: *Water Science and Technology*: 1982, vol. 14, pàg. 1558-1559.
- EMBERTON, J.R. i PARKER, A: "The problems associated with building on landfill sites". A: *Waste Management and Research*: 1987, vol.5, núm. 4, pàg. 473-482.

- ENSERINK, L. i VAN DER HOEVEN, N.: "Reliability of quantitative toxicity tests results: from experimental control to data processing". A: *The Science of the Total Environment: Supplement* 1993, pàg. 699-704.
- ETTALA, M.O. "Revegetating industrial waste disposal sites". A: *Waste Management and Research* : 1991, vol. 9, pàg. 47-53.
- FAIL, J.L. i WOCHOK, Z.S. "Soybean growth on fly-ash amended strip mine spoils". A: *Plant and Soil*: 1977, vol. 48, pàg. 472-484.
- GARLAND, G.A. i MOSHER, D.C. "Leachate effects of improper land disposal". A: *Waste Age*: 1975, vol.6, pàg. 42-48.
- GERBER, H.R.; ANDERSON, J.P.E.; BÜGEL-MOGENSEN B.; CASTLE, D.; DOMSCH, K.H.; MALKOMES, H.P.; SOMERVILLE, L.; ARNOLD, D.J.; VAN DE WERF, H.; VERBEKEN, R. i VONK, J.W. "1989 revision of recommended laboratory tests for assessing side-effects of pesticides on the soil microflora" A: *Toxicological and Environmental Chemistry*: 1991, vol. 30, pàg. 249-261.
- GIUSQUIANI, P.L.; MARUCCHINI, C. i BUSINELLI, M. "Chemical properties of soils amended with compost of urban waste". A: *Plant and Soil*: 1988, vol. 109, pàg. 73-78.
- GORDON, A.M.; McBRIDE, R.A. i FISKEN, A.J. "The effect of landfill leachate spraying on foliar nutrient concentrations and leaf transpiration in a northern hardwood forest, Canada. A: *Forestry*: 1989a, vol. 62, núm. 1, pàg. 19-28.
- GORDON, A.M.; McBRIDE, R.A.; FISKEN, A.J. i BATES, T.E. "Effect of landfill leachate irrigation on red maple and sugar maple seedling growth and on foliar nutrient concentration". A: *Environmental Pollution*: 1989b, vol. 56, núm.4, pàg. 327-336.
- HANSEN, J.F.; THINGSTAD, T.F. i GOKSOYR, J. "Evaluations of hyphal lengths and fungal biomass in soil by a membrane filter technique". A: *Oikos*: 1974, vol. 25, pàg. 102-107.
- HERTZMAN, C.; HAYES, M.; SINGER, J. i HIGHLAND, J. "Upper Ottawa street landfill site health study.". A: *Environmental Health Perspectives*: 1987, vol.75, pàg. 173-195.
- HESS, T.F. i SCHMIDT, S.K. "Improved procedure for obtaining statistically valid parameter estimates from soil respiration data". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1995, vol. 27, núm. 1, pàg. 1-7.

- IHOBE. *Plan director para la protección del suelo*. Ed: Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco, 1994.
- JAGER, E.; XANDER, L. i RÜDEN, H: "Hospital wastes I. Communication: Microbiological investigations of hospital wastes from various wards of a big and of a smaller hospital in comparison to household refuse". A: *Zentralbl. Hyg.*: vol. 188, pàg. 343-364.
- JENKINSON, D.S. "Studies on the decomposition of plant material in soil. II. Partial sterilization of soil and the soil biomass". A: *Journal of Soil Science*: 1966, vol. 17. pàg. 280-302.
- JENKINSON, D.S. "Determination of microbial biomass carbón and nitrogen in soil.". A: WILSON, J.B. (ed.) . *Advances in Nitrogen Cycling*. Wallingford: CAB International, 1988, pàg. 368-386.
- JENKINSON, D.S. i LADD, J.M. "Microbial biomass in soil: movement and turnover". A: PAUL, E.A. i LADD, J.M. (eds.), *Soil Biochemistry*. Nova York: Marcel Dekker, 1981, pàg. 415-471.
- JENKINSON, D.S. i POWLSON, D.S. "The effects of biocidal treatments on metabolism in soil. V. A method for mesuring soil biomass". A: *Soil Biology and Biochemistry*, 1976, vol. 8, pàg. 209-213.
- JOKELA, E.J.; SMITH, W.H. i COLBERT, S.R. "Growth and elemental content of slash pine 16 years after treatment with garbage composted with sewage sludge". A: *Journal of Environmental Quality*: 1990, vol. 19, pàg. 146-150.
- JONES, P.C.T. i MOLLISON, J.E. "A technique for the quantitative estimation of soil microorganisms". A: *J. Gen. Microbio.*: 1948, vol. 2, pàg. 54-69.
- JUNTA DE RESIDUS. *Programa de gestió dels Residus Especials a Catalunya*. Ed: Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya, 1994.
- KANNAN, K. i OBLISAMI, G: "Influence of irrigation with pulp and paper mill effluent on soil chemical and microbiological properties". A: *Biology and Fertility of Soils*: 1990, vol. 10, pàg. 197-201.
- KEEFER, R.F.; SINGH, R.N.; DOONAN, F.; KHAWAJA, A.R. i HORVATH, D.J.A: SPENCER, J.D. i WHIELDON, C.E. (eds.) . *Proceedings of the Fifth International Ash Utilization Symposium*. Morgantown: U.S. Department of Energy, Morgantown Energy Technology Center, DOE/METC/823-52 (vol. 2) UC-90i, 1980.

KING, L.D.; LEYSHON, A.J. i WEBBER, L.R. "Application of municipal refuse and liquid sewage sludge to agricultural land: II Lysimeter study". A: *Journal of Environmental Quality*: 1977, vol.6, núm. 1, pàg.67-71.

KÜSTER, E. I SCHMITTEN, I. "On the occurrence of antimicrobial substances in the course of composting of municipal garbage" A: *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*: 1981, vol. 11, pàg. 248-252.

LaBAUVE, J.M.; KOTUBY-AMACHER, J. i GAMBRELL, R.P. "The effect of soil properties and a synthetic municipal landfill leachate on the retention of Cd, Ni, Pb and Zn in soil and sediment materials". A: *Journal of Water Pollution and Control Federation*: 1988. Vol. 60, núm. 3, pàg. 379-385.

LENHARD, G. "Die dehydrogenase-aktivität des Bodens als mass für mikroorganismen-tätigkeit im Bodens. A:*Pflanzernernaehr. Bodenkd.*: 1956, vol. 73, pàg. 1-11.

LISK, D.J. " Environmental effects of landfills". A: *The Science of the Total Environment* : 1991, vol.100, pàg. 415-468.

MARTENS, D.C. "Availability of plant nutrients in fly ash". A: *Compost Science*: 1971, vol. 12, pàg. 15-18.

MARTINEZ ORGADO, C. *Los residuos tóxicos y peligrosos*. Madrid: MOPU, 1988. (Unidades temáticas ambientales de la Dirección General del Medio Ambiente) .

McBRIDE, J.R.; DONALDSON, E.M. i DERKSEN, G: "Toxicity of landfill leachate to underyearling rainbow trout". A: *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*: 1979, vol.23, pàg. 806-813.

McFARLANE, D.S.; CHERRY, D.A.; GILLHAM, R.W. i SUDICKY, E.A. "Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study: 1.Groundwater flow and plume delineation.". A: *Journal of Hydrology*: 1983, vol. 63, núm 1-2, pàg 1-29.

MENSER, H.A."Irrigating with landfill leachate". A: *BioCycle*: 1981, vol.22, p`g. 39-41.

MENSER, H.A. i WINANT, W.M. "Landfill leachate as nutrient source for vegetable crops". A: *Compost Sci./Land Util.*: 1980, vol.21, núm. 4, pàg. 48-55.

MENSER, H.A.; WINANT, W.M. ; BENNETT, O.L. i LUNDBREG, P.E."The utilisation of forage grasses for decontamination of spray-irrigated leachate from a municipal sanitary landfill". A: *Environmental Pollution*: 1979, vol. 19, núm. 4, pàg. 249-260.

- MILLER, W.N. i CASIDA, L.E. "Evidence for muramic acid in soil" A: *Can. J. Microbiol.*: 1970, vol. 16, pàg. 299-304.
- MOPT. *Medio ambiente en España 1990*. Madrid: Secretaria General Técnica, Centro de Publicaciones, 1992.
- MOPTMA, *Medio ambiente en España 1992*. Madrid: Secretaria General Técnica, Centro de Publicaciones. 1993. (Serie Memorias).
- MOPTMA, *Medio ambiente en España 1995*. Madrid: Secretaria General Técnica, Centro de Publicaciones. 1996.
- MOPU. *Medio ambiente en España 1989*. Madrid: Secretaria General Técnica, Centro de Publicaciones, 1990. (Monografías de la Secretaria General de Medio Ambiente).
- MORRIS, P.J.; BRYAN, R.J. i LORAN, B.I. "Environmental consequences of municipal solid waste disposal practices". A: *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*: 1988, vol. 84, núm 265, pàg. 107-114.
- MORTENSEN, U.; NOREN, B. i WADSÖ, I. "Microcalorimetry in the study of the activity of microorganisms". A: *Bull. Ecol. Res. Comm.*, vol. 17, pàg. 189-197.
- MURPHY, T.J.; FORMANSKI, B.; BROWNAWELL, B. i MEYER, J.A. "Polychlorinated biphenyl emissions to the atmosphere in the Great Lakes region. Municipal landfills and incinerators". A: *Environmental Science and Technology*: 1985, vol. 19, núm. 10, pàg. 942-946.
- MURRAY, J.P.; ROUSE, J.V. i CARPENTER, A.B. "Groundwater contamination by sanitary landfill leachate and domestic wastewater in carbonate terrain: Principal source diagnosis, chemical transport characteristics and design implications". A: *Water Research*: 1981, vol.15, núm. 6, pàg. 131-176.
- NEWMAN, A.S. i NORMAN, A.G. "An examination of thermal methods for following microbiological activity in soil" A: *Soil Science Society of America Proceedings* : 1943, vol. 8, pàg. 250-253.
- NICHOLSON, R.V.; CHERRY, J.A. i REARDON, E.J. "Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case of study: 6 Hidrogeochemistry". A: *Journal of Hydrology*: 1983, vol. 63, núm. 1-2, pàg. 131-176.
- NOGALES, R.J.; ROBLES, J. i GALLARDO-LARA, F. "Boron release from town refuse compost as mesured by sequential plant uptake". A: *Waste Management and research*: vol. 5, pàg. 513-520.

NORDSTED, R.A.; BALDWIN, L.B. i RHODES, L.M. "Land disposal of effluent from a sanitary landfill". A: *Journal of Water Pollution and Control Federation*: 1975, vol. 47, núm. 7, pàg. 1961-1970.

ORTIZ, O. i ALCANIZ, J.M. "Respiration potential of microbial biomass in a calcareous soil treated with sewage sludge". A: *Geomicrobiology Journal*, 1994, vol. 11, pàg. 333-340.

OTERO del PERAL, L. *Residuos sólidos urbanos*. Madrid: MOPU, Centro de Publicaciones, 1988. (Unidades temáticas ambientales de la Dirección General de Medio Ambiente).

OTERO del PERAL, L. *Residuos sólidos urbanos*. Madrid: MOPT, Centro de Publicaciones, 1992. (Unidades temáticas ambientales de la Secretaria General de Estado para las políticas de agua i medio ambiente).

PAHREN, H.R. "Microorganisms in municipal solid waste and public health implications". A: *CRC Crit. Rev. Environ. Contam.*: 1987, vol. 17, núm. 3, pàg 187-228.

PARKER, A. "Landfill gas: A potential environmental hazard". A: *Emerg. Preparedness Dig.*: vol. 14, núm. 2, pàg. 24-27.

PARKINSON, D. i COLEMAN, D.C. "Microbial communities, activity and biomass". A: *Agriculture, Ecosystems and Environment*: 1991, vol. 34, pàg. 3-33.

PARKINSON, D.; GRAY, T.R.G. i WILLIAMS, S.T. *Methods for studying the ecology of soil microorganisms*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1971. (IBP Handbook núm. 19).

PARKINSON, D: "Filamentous fungi" A: PAGE (ed.). *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological properties*. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy Inc., 1982, pàg 949-968.

PAUL, E.A. i CLARK, F.E. *Soil Microbiology and Biochemistry*. San Diego: Academic Press Inc., 1989.

PAUL, E.A. i JOHNSON, R.L. "Microscopic counting and adenosine 5'-triphosphate measurement in determining microbial growth in soils". A: *Applied and Environmental Microbiology*: 1977, vol. 34, pàg. 263-269.

PHUNG, T. ; ROSS, D. i LANDRETH, R. "Land cultivation of municipal solid waste". A: BANERJI S.K. (ed.). *Management of Gas and Leachate in Landfills*: EPA 600/9--77-026: 1977, pàg. 259-267.

- PETERSON, M.L. "Soiled disposable diapers: a potential source of viruses." A: *Am. J. Public Health Assoc.*: 1974, vol. 64, núm. 9, pàg. 912-914.
- PICHTEL, J.R. "Microbial respiration in fly ash/sewage sludge-amended soils". A: *Environmental Pollution*: 1990, vol.63, pàg. 225-237.
- PLOTKIN, S. I RAM, N.M. "Multiple bioassays to assess the toxicity of a sanitary landfill leachate". A: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*: 1984, vol. 13, núm. 2, pàg 197-206.
- RAHKONEN, P.; ETTALA, M; i LOIKKANEN, I. "Working conditions and hygiene at sanitary landfills in Finland". A. *Am. Occup. Hyg.*: 1987, vol. 31, núm 4A, pàg. 505-513.
- RIDE, J.P. i DRYSDALE, R.B. "A rapid method for the chemical estimation of filamentous fungi in plant tissue". A: *Physiol. Plant. Pathol.* : 1972, vol. 2, pàg. 7-15.
- ROSS, D.J. "Some enzyme and respiratory activities of tropical soils from New Hebrides". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1973, vol. 5, pàg. 559-584.
- RULE, J.H.. "Municipal landfill leachate in the ground and surface water, Chesapeake, Virginia: Heavy metals". A: *Journal of Environmental Health*: vol. 42, núm. 2, pàg. 60-63.
- SALCEDO, R.N.; CROSS, F.L. i CHRISMON, R.L. *Environmental Impacts of Hazardous Waste. Treatment, Storage and Disposal Facilities*. Lancaster: Technomic Publishing Comp. Inc., 1989.
- SAÑA, J. i SOLIVA, M. *El compostatge. Procés, sistemes i aplicacions*. Barcelona: SERVEI DE MEDI AMBIENT DE LA DIPUTACIÓ DE BARCELONA, 1987.(Quaderns d'ecologia aplicada nº 11).
- SAWHNEY, B.L. i RAABE, J.A. "Grounwater contamination: Movement of organic pollutants in the Granby landfill". A: *CT. Agric. Exp. Stn. Bull.*: 1986, vol. 833, pàg. 9.
- SEAKER, E.M. i SOPPER, W.E. "Municipal sludge for minespoil reclamation: II. Effects on organic matter." A: *Journal of Environmental Quality*: 1988, vol. 17, núm. 4, pàg. 598-602.
- SHRIVE, S.C.; McBRIDE, R.A. i GILLESPIE, T.J. "Physiological and spectral responses of sugar maple to MSW leachate spray irrigation". A: *Waste Management and Research*: 1990, vol. 8, pàg. 3-9.



- SPARLING, G.P. "Microcalorimetry and other methods to assess biomass and activity in soil". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1981, vol. 13, pàg. 93-98.
- STEUBING, L. "Soil flora: studies of the number and activity of microorganisms in wood-land soils". A: REICHLER, D.E. (ed.). *Analysis of Temperate Forest Ecosystems*. Nova York: Springer, 1970.
- SUDICKY, E.A.; CHERRY, J.A. i FRIND, E.O. "Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study: 4. A natural-gradient dispersion test" A: *Journal of Hydrology* : 1983, vol. 63, pàg. 81-108.
- TATE, R.L.. *Soil Organic Matter*. Nova York: Wiley, 1987.
- TATE, R.L. *Soil Microbiology*. Nova York: Wiley, 1991.
- THOMAS, A.; NICHOLAS, D.P. i PARKINSON, D. "Modifications of the agar film technique for assaying lengths of mycelium in soil". A: *Nature*: 1965, vol. 205, pàg. 105.
- TOLLE, D.A.; ARTHUR, M.F. i VAN VORIS, P. "Evaluation of terrestrial microcosms for environmental studies of utility wastes" *Third Annual Progress Report to the Electric Power Research Institute*. Columbus: Battelle-Columbus Laboratories, 1982.
- VANCE, E.D.; BROOKS, P.C. i JENKINSON, D.S. "An extraction method for measuring soil microbial biomass carbon." A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1987, vol. 19, pàg. 703-707.
- WALSH, J.J.; CONRAD, E.T.; STUBING, H.D. i VOGT, W.G.. "Control of volatile organic compound emissions at a landfill site in New York: A community perspective". A: *Waste Management and Research*: 1988, vol. 6, pàg. 23-34.
- WEST, A.W.; GRANT, W.D. i SPARLING, G.P. "Use of ergosterol, diaminopimelic acid and glucosamine contents of soils to monitor changes in microbial populations". A: *Soil Biology and Biochemistry*: 1987, vol. 19, pàg. 607-612.
- WONG, M.H. "Toxicity test of landfill leachate using *Sarotherodon mossambicus* (freshwater fish)". A.: *Ecotoxicological and Environmental Safety*: 1989, vol. 17, núm. 2, pàg. 149-156.
- WONG, M.H. i LEUNG, C.K. "Landfill leachate as irrigation water for tree and vegetable crops". A: *Waste Management and Research*: 1989, vol. 7, pàg. 311-324.
- WONG, M.H. i WONG, J.W. "Effects of fly ash on soil microbial activity". A: *Environmental Pollution*: 1986, vol. 40, pàg. 127-144.

YOUNG, P.J. i PARKER, A. "Origin and control of landfill odours" A: *Chem. Ind.*:  
1984, vol. Maig, pàg. 329-333.

## 7.2. ANNEX NORMATIU

### COMUNITAT ECONÒMICA EUROPEA

Directiva 75/442/CEE de 15 de juliol, relativa als **residus** (DOCE n° L194, de 25 de juliol de 1975).

Directiva 78/319/CEE de 20 de març, relativa als **residus tòxics i perillosos** (DOCE n° L84, de 31 de març de 1978).

Directiva 91/156/CEE de 18 de març relativa als **residus** (DOCE n° L78, de 26 de març de 1991).

Directiva 91/689/CEE de 12 de desembre relativa als **residus perillosos** (DOCE L377, de 31 de desembre de 1991).

Directiva 94/31/CE de 12 de desembre (DOCE n° L168, de 2 de juliol de 1994 ).

Decisió del Consell amb data 22 de desembre de 1994 (DOCE n° L356, de 31 de desembre de 1991)

Ressolució del Consell de 7 de maig de 1990 sobre la política en matèria de residus,( DOCE n° C122, de 18 de maig de 1990).

Decissió de la Comissió 96/350/CEE de 24 de maig per la qual s'adapten els annexes IIA i IIB de la Directiva 75/442/CEE relativa als residus (DOCE n° L135, de 6 de juny de 1996).

Decisió de la Comissió de 20 de desembre de 1993, per la qual s'estableix un llistat de residus de conformitat amb la lletra a) de l'article 1 de la Directiva 75/442/CEE del Consell relativa als residus (DOCE n° L5 de 7 de gener de 1994).

### ESTAT ESPANYOL

Llei 42/1975, de 15 de novembre, sobre "**recogida y tratamiento de desechos y residuos sólidos urbanos**" (BOE n° 280, de 21 denovembre 1975).

Llei 20/1986, de 14 de maig, "**básica de residuos tóxicos y peligrosos**" (BOE n° 120, de 20 de maig 1986).

Plan Nacional de Recuperación de Suelos Contaminados (BOE nº 114, de 13 de maig de 1995)

Reial Decret 833/1988, de 20 de juliol, *pel que s'aprova el Reglament per a l'execució de l'anterior Llei* (BOE nº 284, de 30 de juliol de 1988).

Reial Decret 1310/1990 de 29 d'octubre "**por el que se regula la utilización de lodos en el sector agrario**" (BOE nº 262, d'1 de novembre de 1990).

Reial Decret legislatiu, 1163/1986 de 13 de juny (BOE nº 149, de 23 de juny 1986).

Ordre de 13 d'octubre 1989 (BOE nº 270, de 10 de novembre de 1989).

Ressolució de 28 d'abril 1995 (BOE nº 114, de 13 de maig de 1995).

#### COMUNITAT AUTÒNOMA DE CATALUNYA

Llei 6/1983 de 7 d'abril, de **residus industrials** (DOGC nº 321, de 20 d'abril de 1983).

Llei 15/1987 de 9 de juliol (DOGC nº 869, de 27 de juliol de 1987).

Llei 2/1991 de 18 de març, amb **mesures urgents per a la reducció i gestió de residus industrials** (DOGC nº 1424, de 27 de març de 1991).

Llei 6/1993 de 15 de juliol **reguladora dels residus** (DOGC nº 1776, de 2 d'agost de 1993).

Decret 142/1984 d'onze d'abril sobre **residus especials** (DOGC nº 440, de 6 de juny de 1984),

Decret 34/1996 de 9 de Gener, **pel que s'aprova el Catàleg de residus de Catalunya** (DOGC nº 2166, de 9 de febrer de 1996).

Decret 1/1997, de 7 de gener, sobre la **disposició del rebuig dels residus en dipòsits controlats** (DOGC nº 2307, de 13 de gener de 1997)

Decret Legislatiu 2/1986 de 4 d'agost **per a l'adequació de la Llei 6/1983** (DOGC nº 734, d'1 de setembre de 1986).

**Decret Legislatiu 2/1991 de 26 de setembre pel que s'aprova la refosa dels textos legals vigents en matèria de residus industrials (DOGC nº1498, de 27 de setembre de 1991),**

**l'Ordre de 15 de febrer de 1996 sobre valorització d'escòries (DOGC nº 2181, de 13 de Març de 1996).**

**l'Ordre de 17 d'octubre de 1984 sobre classificació de residus industrials (DOGC nº 495, de 19 de desembre de 1984).**

**i l'Ordre de 17 d'octubre de 1984 sobre normes tècniques per als abocadors controlats de residus industrials (DOGC nº501, de 4 de gener de 1985).**

**l'Annex III a l'Ordre de 17 d'octubre sobre classificació de residus industrials (DOGC nº 515, de 22 de febrer de 1985).**