

APROXIMACIÓ QUÍMICA AL TRACTAMENT DE RESIDUS

per

*M. AGUILAR, I. CASAS, J.L. CORTINA, A. FARRAN, A. FLORIDO,
M. MARTÍNEZ, N. MIRALLES, J. DE PABLO I A. SASTRE*

Dep. Enginyeria Química
Unitat de Química Inorgànica i Analítica
Universitat Politècnica de Catalunya
E-08028 Barcelona

RESUM

En aquesta comunicació es resumeixen alguns dels treballs realitzats en la caracterització, tractament i estudi de propietats físico químiques de diferent tipus de residus industrials: orgànics, metàl·lics i radioactius.

INTRODUCCIÓ

Qualsevol activitat humana genera una certa quantitat de residus, però és a partir de la revolució industrial quan es comença a agreujar aquesta problemàtica. L'aglomeració de gent a les grans ciutats i el desenvolupament de nous productes no degradables fan que el problema sigui cada cop més important. Inicialment, va semblar que el mar podria ser un abocador gegant on tot s'hi podia llençar, però ben aviat es va veure que no era així. Només cal recordar la moratòria actual sobre l'abocament de deixalles radioactives de baixa activitat a les foses marines. Per tant la ciència i la tecnologia tenen el repte de trobar nous camins per intentar disminuir el risc que comporta per a la salut humana i per el medi ambient en general un tractament no adequat dels residus.

Els residus, en general, es poden dividir en tres grans grups: a) Residus Urbans o assimilables (RU); b) Residus tòxics i perillosos (RTP); c) Residus radioactius (RR). Sense cap dubte, l'esforç més gran s'ha d'aplicar als dos úl-

tims grups (RPT i RR) donat que una fallida en el seu tractament por tenir unes conseqüències imprevisibles. Un dels aspectes més importants per trobar les millors solucions es fonamenta en el coneixement de la química d'aquests residus.

En aquesta comunicació, es comentaran alguns treballs desenvolupats en el nostre laboratori durant els últims anys, que volen ser una aportació des del punt de vista químic bàsic al tractament de residus.

AASPECTES QUÍMICS BÀSICS PER EL TRACTAMENT DE RESIDUS

Els nostres estudis han estat enfocats des de tres perspectives diferents:

Caracterització

La caracterització dels residus fa referència tant al moment del abocament control·lat o del tractament com al coneixement dels tipus de residus que es poden trobar en el medi ambient. Evidentment aquesta tasca és complexa per la gran quantitat de compostos químics orgànics i inorgànics implicats que poden ser catalogats de tòxics i perillosos [1]. Per tant, és molt important tant el desenvolupament de noves tècniques instrumentals com el millorament de les ja existents, com ara, els acoblaments entre diversos detectors i la utilització de sistemes en continu, que possibilitin el control analític en el propi lloc on es troba l'abocament.

Una aplicació d'aquestes tècniques, portada a terme en el nostre laboratori, ha estat l'acoblament entre sistemes de tractament de mostres en continu i un cromatògraf líquid d'alta eficàcia per a l'anàlisi de contaminants orgànics [2]. Concretament, entre d'altres, s'ha utilitzat l'extracció líquid-líquid en continu i la detecció tant per espectrometria de masses com per UV [3].

A la figura 1 es mostra un esquema de l'acoblament que ha estat utilitzat per dur a terme l'anàlisi de plaguicides en mostres aquoses ambientals. Aquest sistema ha estat emprat, en concret, per caracteritzar el plaguicida tetraclorvinfos sembrat en aigua del riu Besós. El resultat obtingut es pot veure a la figura 2, on es mostra l'espectre d'aquest plaguicida així com el cromatograma corresponent.

D'altra banda s'han desenvolupat nous elèctrodes de ió selectiu [5], com és el cas de l'elèctrode de cianur de tipus tubular que acoblat a un sistema en continu, ha permès el seguiment en aigües d'aquest ió d'elevada toxicitat. La figura 3 mostra l'esquema del sistema emprat, en el qual, dos elèctrodes selectius situats un a l'entrada i l'altre a la sortida d'una càmera de diàlisi, permeten la determinació del CN^- lliure i del CN^- total respectivament [4].

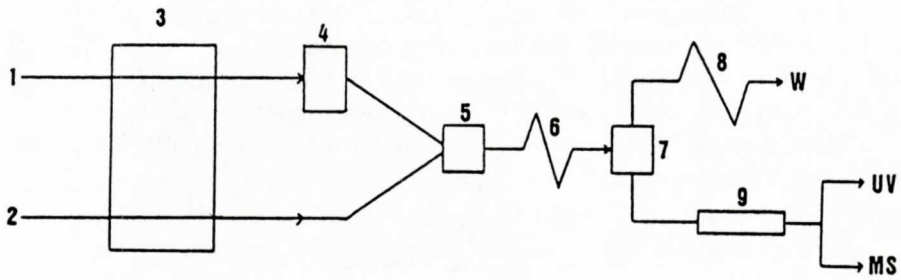


Fig. 1. Esquema de l'acoblament extracció líquid-líquid en continu i cromatografia: 1) dissolvent orgànic, 2) mostra aquosa, 3) bomba peristàtica, 4) segmentador, 5) tub d'extracció, 6) separador de fases, 7) sistema cromatogràfic.

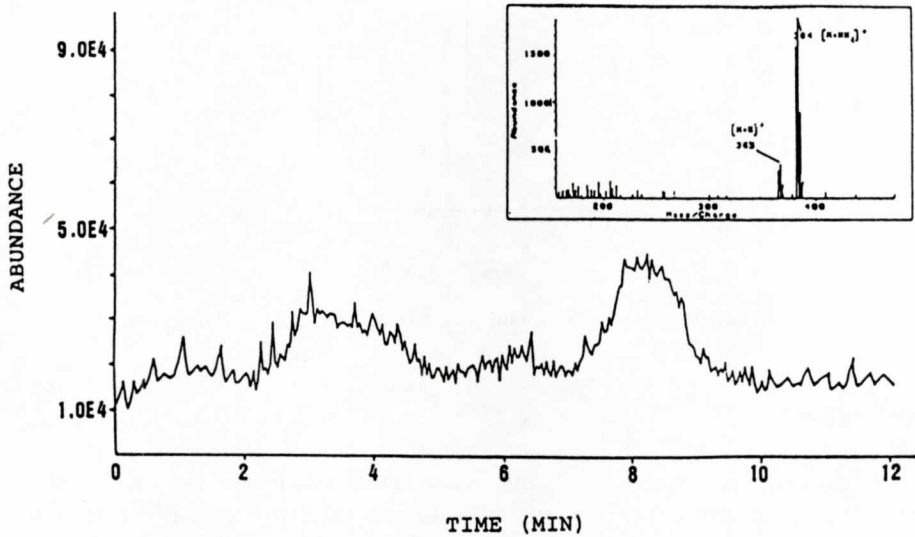


Fig. 2. Cromatograma i espectre de masses del plaguicida tetraclorvinifos obtingut a partir d'una mostra d'aigua del riu Besòs.

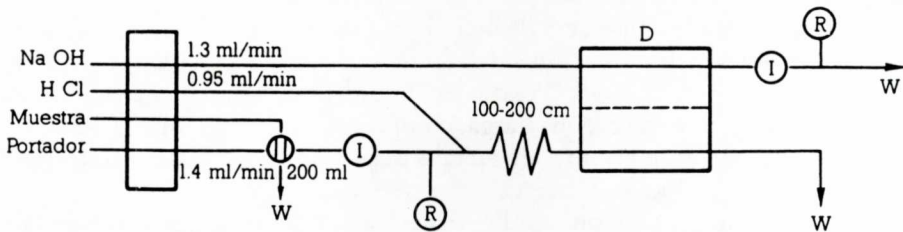


Fig. 3. Esquema del sistema FIA per a la determinació de cianur lliure i total en continu. I-èlectrode tubular, R-èlectrode de referència, D- unitat de diàlisi.

La problemàtica de la toxicitat del cianur ha fet que també s'intentés estudiar per altres tècniques que permetessin la quantificació dels diferents complexos, mitjançant la electroforesi capil·lar d'alta eficàcia, tècnica molt recent que emprant una font d'alta tensió permet separar ions depenent del flux electroosmòtic [6], s'aconsegueix la determinació del ferrocianur i ferricianur, com es pot veure en la figura 4.

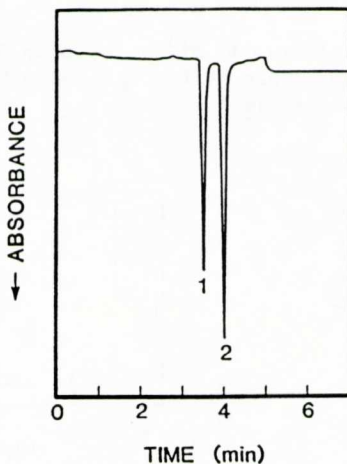


Fig. 4. Electroferograma d'una mostra que conté ferrocianur (pic 1) i ferricianur (pic 2).

Tractament

Un altre aspecte important un cop caracteritzats els residus és, evidentment, el seu tractament. Deixant de banda els tractaments d'eliminació de residus com la incineració o els processos físico-químics i biològics, la seva recuperació presenta els avantatges de l'estalvi de matèries primeres i la protecció del medi ambient, sent un dels processos a tenir en compte, sobretot en productes d'alt cost com és el cas de molts metalls.

L'estudi de la recuperació de metalls ha estat un dels temes de més tradició en el nostre laboratori, on s'han fet diversos estudis de recuperació de metalls utilitzant tècniques d'extracció líquid-líquid. Com a extractants s'han emprat amines de cadena llarga, compostos organofosforats [7-9] etc, i s'ha estudiat un gran nombre de metalls dels anomenats de base no fèrrics com Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Co, etc.

Ajustant les condicions de l'extracció es poden recuperar separatament diversos metalls provinents, per exemple, d'aigües de mines, d'efluents d'indústries de tractament de superfícies, etc.

Els inconvenients principals que presenten aquests processos són la pèrdua d'extractant, la dificultat de separació de les fases i el disseny de l'equip, el que fa que sigui poc rentable quan es tracta de processos on intervenen grans volums de dissolucions.

Actualment, també s'estudia la recuperació de metalls emprant tècniques d'extracció sòlid-líquid. En aquest cas l'extractant s'impregna en un suport polimèric i el metall queda retingut a la resina, d'on posteriorment pot ser recuperat. Els avantatges principals són la menor pèrdua de reactiu i la facilitat de separació de fases, però són necessaris temps d'operació més grans ja que la transferència de massa és més petita.

En la figura 5 es compara la recuperació de Zn, Cu i Cd utilitzant l'àcid bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínic.

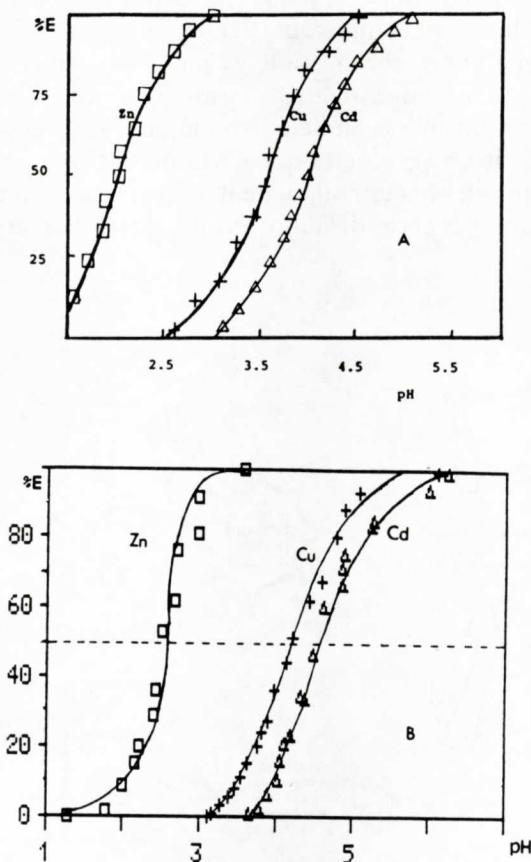


Fig. 5. Percentatge d'extracció en funció del pH per a l'extracció de Zn(II), Cu(II) i Cd(II), utilitzant A) Cyanex 272 dissolt en Isopar H i B) Cyanex impregnat en XAD-2.

ESTUDIS FÍSICO-QUÍMICS

Hi ha una part important de residus que no poden ser tractats de forma eficaç per cap dels mètodes tecnològicament viables. L'única solució actual és el seu aïllament de la biosfera en dipòsits de seguretat. El coneixement de les seves propietats físiques i químiques és imprescindible a l'hora del disseny dels emplaçaments.

No hi ha dubte que, de tots els residus generats per l'activitat humana, els residus radioactius d'alta activitat, com per exemple el combustible gastat de les centrals nuclears són els que presenten una major controversia.

Després d'algunes solucions proposades amb no massa rigor científic sembla ser que la única solució factible és l'enterrament d'aquests residus en un entorn geològic escaient. A la figura 6 es mostra el possible camí de retorn dels radionuclids a la biosfera, que com es pot veure depèn fonamentalment de la dissolució del combustible per efecte de les aigües subterrànies. Tenint en compte que el combustible gastat és basicament diòxid d'urani $UO_2(s)$, és importantíssim entendre la termodinàmica i la cinètica de la dissolució d'aquest sòlid en les condicions geològiques que es poden preveure. Actualment els entorns geològics que s'han pensat com probables són els que presenten una elevada estabilitat geològica i un baix contingut d'aigües subterrànies, aquest és el cas del dipòsits salins, granítics, argil·losos, basàltics i de turba.

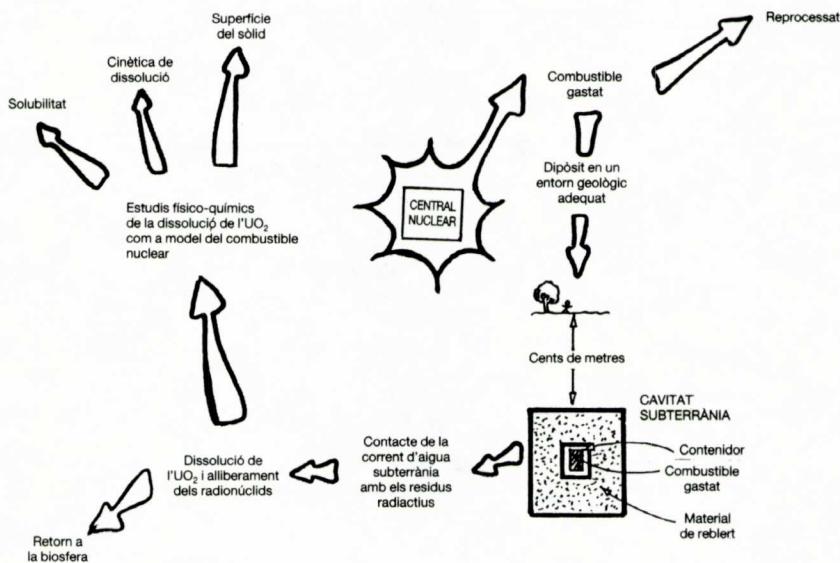


Fig. 6. Esquema del possible retorn dels radionuclids a la biosfera després del seu enterrament.

En el nostre laboratori es porten a terme aquest tipus d'estudis bàsics: Càlculs de constants termodinàmiques d'interès geoquímic, estudis de solubilitat de diferents tipus de UO_2 (s) (amorf, cristal·lí, pulveritzat, en pastilla, etc.), estudis sobre el mecanisme de dissolució, etc. Actualment tota aquesta informació s'esta modelant tenint en compte un entorn salí, es a dir, a altes concentracions de Cl^- .

Aquest treball forma part evidentment d'un projecte més general, on intervenen diferent especialistes de diversos camps: geòlegs, geoquímics, físics, químics, enginyers etc.. Però, és important comentar que el coneixement bàsic és fonamental a fi de preveure quines han de ser les variables i paràmetres que s'han de modelar en un problema tant complex. Com exemple d'aquests estudis bàsics es presenta a la figura 7, la solubilitat d'un diòxid d'urani cristal·lí [10] en condicions reductores en funció del pH, en un medi fortament salí.

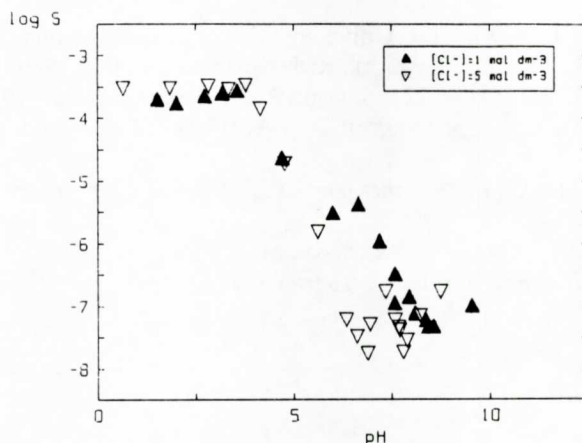


Fig. 7. Solubilitat del diòxid d'urani en funció del pH a diferents concentracions de clorur.

CONCLUSIONS

En aquest treball s'ha volgut donar una visió general de quins són alguns dels aspectes químics que tenen una incidència gran en la ciència dels residus i el seu tractament.

Els estudis bàsics aplicats a problemes complexos i concrets són de gran importància donat que permeten aprofundir en temàtiques que, moltes vegades, són difícils d'assolir d'una manera senzilla. Amb els projectes que actualment es porten a terme en el nostre laboratori, intentem aportar el nostre gra de sorra a la problemàtica plantejada pels residus a una societat com la nostra.

AGRAÏMENTS

Els autors volen agrair la financiació d'aquests projectes a: CICYT, UPC i ENRESA.

BIBLIOGRAFIA

1. SANS R. i DE PABLO, J.. "Ingenieria Ambiental: Contaminación y Tratamientos" Marcombo, Boixareu Ed., Barcelona 1989.
2. FARRAN, A., FIGUEROLA, E., DE PABLO, J. i HERNÁNDEZ, S. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* **33** (1988) 245.
3. FARRAN, A., CORTINA, J.L., DE PABLO J. i BARCELÓ, D. *Anal. Chim. Acta* **234** (1990) 119.
4. FIGUEROLA, E., FLORIDO, A., AGUILAR i DE PABLO, J. *Anal. Chim. Acta* **215** (1988) 283.
5. FLORIDO, A. Tesi Doctoral, Universitat Autònoma Barcelona, 1987.
6. AGUILAR, M., HUANG, Z., ZARE, R. *J. Chromatogr.* **480** (1989) 427.
7. AGUILAR, M., MIRALLES, N. i SASTRE, A. *Rev. Inorg. Chem.* **10** (1989) 93.
8. CASAS, I., MIRALLES, N., SASTRE, A. i AGUILAR, M. *Polyhedron* **21** (1989) 2535.
9. SASTRE, A., MIRALLES, N. i FIGUEROLA, E. *Solvent Extr. Ion Exch.* **8** (1990) 597.
10. TORRERO, M.E., CASAS, I., AGUILAR, M., DE PABLO, J., GIMÉNEZ, J. i BRUNO, J. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Series* **212** (1991).