

# PROCESSOS GEOQUÍMICS EN ABOCADORS D'ESCOMBRARIES

per

*MONTSERRAT FILELLA I MONER*

Département de Chimie Minérale, Analytique et Appliquée,  
Université de Genève, Ginebra (Suïssa)  
i Societat Catalana de Química

## ABSTRACT

In a densely populated industrialized country, waste disposal must be compatible with the requirements of the environment. This is one of the indispensable requirements to guarantee an effective protection of the environment. While in the past, waste disposal performance was more or less evaluated in terms of short-term costs, there is at present a reorientation in the direction of a science-based waste disposal industry. These new tendencies are taking into account ecological factors as well as the long-term consequences of waste disposal methods. This field confronts science with an urgent challenge and calls for close collaboration between many different specialized disciplines. In this light, an overview of the geochemical processes taking place in landfills is presented in this paper.

Un abocador està generalment situat en un indret ben localitzat geogràficament, sovint una depressió natural o artificial, on hom acumula els residus urbans més diversos.

Un abocador és un sistema extraordinàriament heterogeni que reuneix, en un espai molt limitat, un nombre quasi infinit de compostos químics amb propietats molt diverses. En un sistema com aquest existeix, per raons termodinàmiques, una probabilitat molt elevada que es produeixin una gran quantitat de reaccions químiques entre els diferents constituents. Si bé aquesta forta reactivitat potencial es veu frenada pel fet que la majoria dels constituents són sòlids i que per tant és difícil que entrin en contacte entre

ells i reaccionin, aquest aspecte cinètic no constitueix en la realitat un factor limitant. I això per dues raons: 1) l'aigua de la pluja —o del subsòl— que travessa l'abocador d'una manera contínua constitueix un dissolvent que accelera fortament les reaccions químiques; 2) l'escala temporal que cal considerar no són pas els anys durant els quals es forma l'abocador, sinó algunes generacions, aquelles que hauran de vetllar perquè els productes que puguin desprendre's de l'abocador no atentin contra el medi.

És essencial de construir els abocadors de manera que s'accelerin al màxim les reaccions que hi tenen lloc i que es faciliti el control dels productes que se n'alliberen. Aquest doble objectiu només pot ésser plenament atès si hom posseeix un coneixement aprofundit dels fenòmens geoquímics que s'hi produeixen. Malauradament, el nostre coneixement actual d'aquests processos és molt limitat i, com és habitual en molts problemes ambientals, roman fragmentat entre diferents disciplines (microbiologia, enginyeria ambiental, geoquímica), cosa que fa encara més difícil la seva aplicació pràctica. El present treball pretén de presentar d'una manera global quins són els principals processos químics que tenen lloc als abocadors tot subratllant la interrelació existent entre ells.

## 1. COMPOSICIÓ QUÍMICA DELS ABOCADORS

És habitual de considerar un abocador com un reactor químic (figura 1) on els reactius d'entrada serien:

- el conjunt dels residus sòlids la natura química dels quals cal conèixer per tal de poder estimar les reaccions que hi tindran lloc,
- l'aigua que pot provenir de la hidratació dels residus, aigua de pluja, escorrentia i infiltracions,
- l'oxigen de l'aire que es difon a través de la part superior de l'abocador,
- els microorganismes (bacteris i fongs) incorporats als residus i que, en rigor, hom no pot considerar com a reactius sinó com a catalitzadors de certes reaccions.

Normalment els residus s'acumulen en un abocador a un ritme constant. La càrrega específica de l'abocador (massa de residus per  $m^2$  de superfície de sòl) augmenta, per tant, d'una manera aproximadament lineal amb el temps fins que l'abocador és ple. La càrrega específica arriba aleshores a un valor màxim (normalment 20 tones/ $m^2$ ) després d'una desena d'anys.

Des del punt de vista de la reactivitat química, la quantitat d'aigua per massa de residus té un paper fonamental. La quantitat d'aigua introduïda amb els residus (aigua d'hidratació) varia segons els països, però acostuma a ésser al voltant del 25-30% en pes. Les precipitacions específiques (pluges anuals per massa de residus) disminueixen amb el temps perquè, si bé la quantitat de pluja anual és constant, la massa de residus augmenta amb el

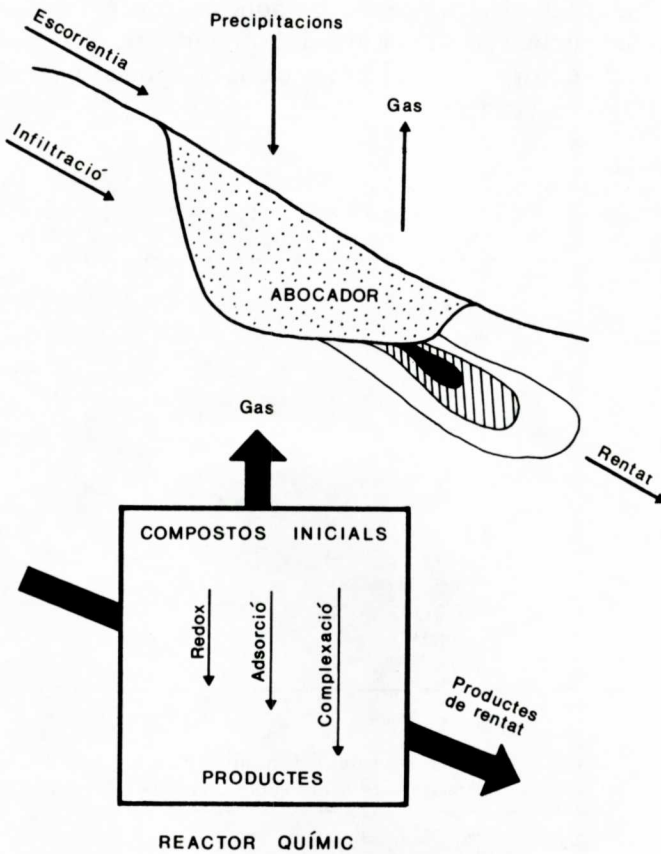


Fig. 1. Esquema d'entrades-sortides d'un abocador.

temps. L'aigua produïda per les reaccions químiques a l'abocador és poca (menys del 10% de l'aportació de les precipitacions).

L'extremada manca d'homogeneïtat física i química dels abocadors i el nombre infinit de compostos diferents que hi són presents fan que sigui impossible d'analitzar de forma rigorosa llur composició química. A causa de la manca d'homogeneïtat, és molt difícil d'obtenir una mostra representativa del conjunt de l'abocador fins i tot si hom en recull una quantitat de mostra molt elevada (algunes desenes de quilos). Però, fins i tot en el cas que hom disposi d'una mostra convenientment homogeneïtzada, és impossible d'analitzar tots els compostos químics presents. Actualment només es poden analitzar alguns compostos específics, i això és generalment insuficient per tal de poder predir l'evolució general de l'abocador. Les úniques determinacions útils de cara a aquest objectiu són les anàlisis globals d'elements químics (vegeu exemple de composició elemental mitjana dels abocadors a

la taula 1). Els estudis dels principals components, com el recollit a la taula 2, poden ajudar també a donar una idea de la importància que tenen les fraccions més reactives (orgàniques) i les fraccions que poden exercir un paper amortidor (calcàries i ciments).

Taula 1. Composició elemental mitjana dels residus sòlids urbans a Suïssa ( $C_{RSU}$ ) i contribucions de les escombraries d'origen vegetal i animal ( $P_{EVA}$ ) i dels papers, cartrons i tèxtils ( $P_{PCT}$ ).[1]

Element	$C_{RSU}$ (g/kg)	$P_{EVA}$ (%)	$P_{PCT}$ (%)
H <sub>2</sub> O	250	60	26
C <sub>org</sub>	290	25	45
N	4	40	
F	0,2		
P	1	40	
S	2	15	30
Cl	7,2	6	8
Fe	50	0	0,2
Cu	0,4	5	5
Zn	1,2	4	8
Cd	0,011	3	10
Hg	0,004	3	3
Pb	0,4	4	6

Taula 2. Principals fraccions dels residus sòlids urbans. Continguts característics de dos abocadors suïssos.[2]

Fracció	Quantitat (g/kg)
Metall	23 - 25
Pedres i ceràmiques	230 - 311
Vidre	8 - 37
Plàstic	32 - 88
Fusta i paper	45 - 34
Fracció residual	662 - 505

## 2. REACCIONS QUÍMIQUES ALS ABOCADORS I A LLURS SUBSÒLS

Des del punt de vista de les reaccions químiques que tenen lloc als abocadors i a llurs subsòls i de l'impacte dels productes que se'n generen, és útil de distingir tres categories de compostos (taula 3): els compostos orgànics biògens, els orgànics xenobiòtics i els inorgànics. Com que els primers són components majoritaris, llurs reaccions controlen les condicions químiques

Taula 3. Classificació dels compostos presents en una abocador en funció de llur reactivitat.

Categoria	Elements principals	Característiques principals	Efectes negatius principals
Compostos orgànics naturals (biògens) (polisacàrids, proteïnes, lípids, DNA, etc.)	C,H,O,N,P	constituents majoritaris "ràpidament" degradables microbiològicament per hidròlisi i oxidació  processos coneguts  productes emesos pels gasos i aigües d'infiltració	consumeixen els oxidants (O <sub>2</sub> ) i produeixen un medi reductor (p. ex. H <sub>2</sub> S)  eutrofització de les aigües (per a N i P)
Compostos orgànics xenobiòtics (p. ex. pesticides, PCB, hidrocarburs)	C,H,O,N, (Cl,S,P,..)	constituents minoritaris  difícilment o gens degradables (absència de bacterias específics)  reaccions molt nombroses mal conegudes i, per tant, imprevisibles  productes emesos per les aigües d'infiltració	efectes tòxics possibles
Compostos inorgànics	tots els elements de la taula periòdica (≅ 100)	constituents minoritaris  no "degradables" pero combinacions químiques modificables  reaccions nombroses però teòricament previsibles. Principals reaccions: redox, complexació, adsorció  productes emesos per les aigües d'infiltració	efectes tòxics possibles  eutrofització de les aigües (per a N i P)

de l'abocador o del subsòl, en concret l'estat d'oxidació i àcid-base (en aquest cas conjuntament amb els sòlids inorgànics, com les calcàries i les argiles).

Els compostos orgànics xenobiòtics (sintetitzats per l'home i sovint tòxics) i els ions inorgànics són constituents minoritaris i sofreixen reaccions que depenen ensem de llur reactivitat i de les condicions fixades pels compostos biògens.

L'evolució d'un abocador depèn essencialment dels *quatre tipus de reaccions* següents, que tenen influència sobre les tres categories de compostos abans esmentades:

- reaccions d'oxidació-reducció (després d'hidròlisi en el cas dels compostos biògens),
- reaccions d'adsorció sobre els sòlids dels compostos dissolts,
- reaccions de complexació (i manteniment en solució de compostos dissolts o inicialment fixats sobre els sòlids),
- reaccions àcid-base que influeixen en el sentit dels tres tipus de reaccions anteriors.

Cal conèixer tots aquests processos per tal de preveure si un compost orgànic (figura 2) o un ió inorgànic (figura 3) donat:

- romandrà fixat sobre els sòlids de l'abocador o del subsòl,
- es dissoldrà i serà arrossegat per les aigües intersticials,
- es transformarà en gas i serà evacuat a l'atmosfera.

Hom distingeix *dues fases* ben diferenciades en l'existència d'un abocador: un primer període d'activitat química intensa (10-20 anys) i un segon període sensiblement menys reactiu però molt més llarg (alguns segles).

### 2.1. Reaccions d'oxidació-reducció

En un abocador la matèria orgànica oxidable és composta, en la seva major part, de macromolècules que han d'escindir-se en petites molècules per hidròlisi abans d'oxidar-se. Com que els valors de  $pE^0(w)$  dels compostos orgànics són dels més negatius, [3] tots tenen una forta tendència a oxidar-se, reduint en particular  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , per a donar  $H_2O$ ,  $NO_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ,  $S^0$  i  $H_2S$ . En un abocador, on la concentració de matèria orgànica és normalment superior a la concentració d'oxidants, el medi tendeix inicialment a evolucionar de forma natural cap a condicions reductores i, com que

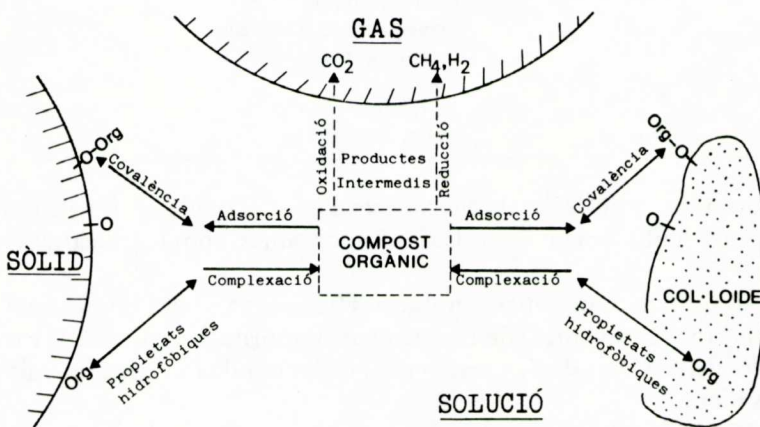


Fig. 2. Balanç de les principals reaccions que influeixen en la retenció sobre els sòlids o l'eliminació en estat dissolt o gasós dels compostos orgànics d'un abocador.

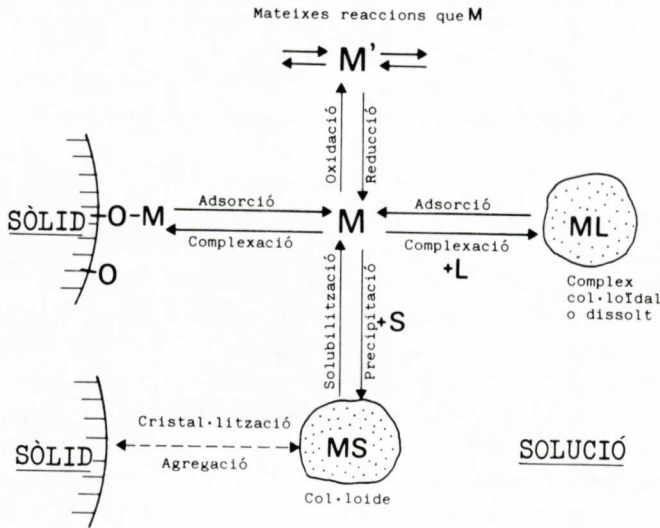


Fig. 3. Balanç de les principals reaccions que influeixen en la retenció sobre els sòlids o l'eliminació en estat dissolt dels ions minerals d'un abocador.

l'aportació d'O<sub>2</sub> per difusió des de la superfície és lent, el medi esdevé ràpidament anaerobi.

Els compostos més fàcilment reduïbles són els de  $pe^0(w)$  més elevat. Els compostos reduïts es formaran, per tant, en ordre de  $pe^0(w)$  decreixents, i com més petita sigui la "reserva" inicial d'oxidants (és a dir, la concentració de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, etc. en els residus), més ràpidament hom arribarà a un medi molt reductor.

Tenint en compte la immensa reserva d'O<sub>2</sub> present a l'atmosfera, no hauria d'existir sobre la terra cap compost orgànic, ni, en conseqüència, cap organisme vivent: l'O<sub>2</sub>, que té un  $pe^0$  més elevat, hauria d'haver-los oxidat tots. Si existeixen compostos orgànics a la natura és perquè la major part de les reaccions redox són molt lentes. Cal, per tant, considerar que l'estat d'oxidació completa per O<sub>2</sub> és l'estat termodinàmicament estable cap al qual tendeix la biosfera a molt llarg termini, però al qual no s'arriba per raons cinètiques. Això implica també que, en un abocador, les reaccions redox són lentes, fins i tot si la diferència de  $pe^0$  entre els compostos oxidants i reductors és molt gran. De fet, la majoria de les reaccions que s'hi produeixen no serien observables a escala humana si no fossin catalitzades per microorganismes (en particular els bacteris). Així, la velocitat d'evolució de les condicions químiques d'un abocador és en gran part controlada pels microorganismes introduïts inicialment amb els residus o desenvolupats *in situ*.

En un medi complex, com ara un abocador, els bacteris no exerceixen accions individuals, ans al contrari, interaccionen entre ells, de vegades de

forma negativa però sovint de forma positiva, tot formant associacions mutualistes. Això és especialment cert en el cas de l'associació metanogènica, que degrada la majoria de la matèria orgànica de l'abocador en condicions anaeròbiques (figura 4) i és l'associació activa corresponent al clímax d'aquest ecosistema.

Els microorganismes presenten necessitats molt precises pel que fa a llurs condicions de supervivència (temperatura, pH, pressió osmòtica, concentració de sals) i llurs compostos nutritius (natura dels compostos orgànics que poden oxidar i dels compostos orgànics o inorgànics que poden reduir). Totes aquestes condicions canvien en el transcurs de l'evolució d'un abocador i, en conseqüència, les poblacions bacterianes són substituïdes contínuament per d'altres de noves, més ben adaptades al medi. Aquesta evolució continua fins que les característiques del medi són tals que els compostos orgànics residuals són molt difícils de degradar (o que la probabilitat de trobar organismes capaços de transformar-los és molt petita) i les condicions (en concret pH massa àcid) no permeten el creixement dels organismes adequats. L'abocador ateny llavors un estat que pot ésser considerat químicament estable àdhuc si no és el més estable termodinàmicament. Cal

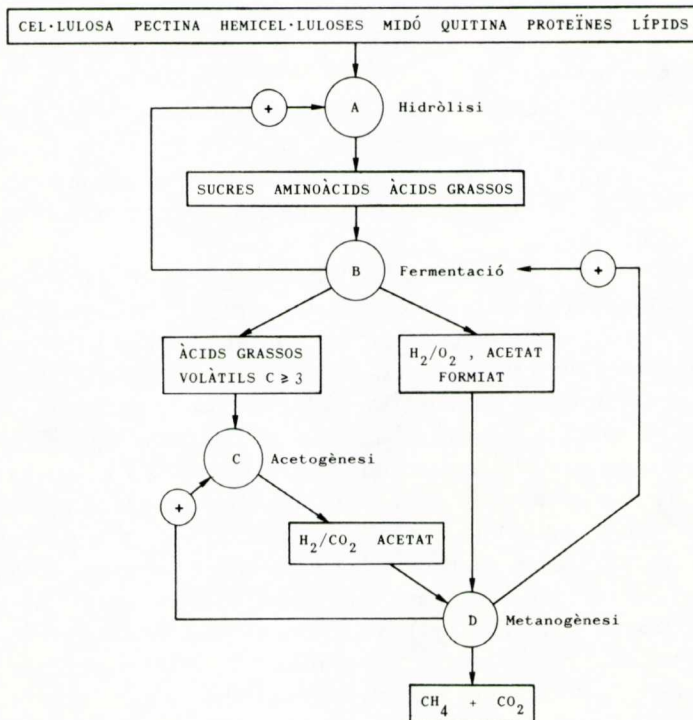


Fig. 4. Esquema de la degradació dels compostos orgànics amb metanogènesi.[4]



assenyalar que a escala geològica es dona el mateix tipus de fenomen amb la formació de dipòsits de torba, carbó i petroli, que cal considerar “abocadors naturals d'emmagatzemament definitiu”.

De manera general l'evolució d'un abocador inclou les fases següents:

– *Fase inicial transitòria.* Es produeixen compostos volàtils pudents juntament amb una gran quantitat de gasos combustibles (figura 5). Les aigües d'infiltració estan fortament carregades d'àcids grassos volàtils i altres compostos orgànics, així com de metalls pesants. Aquesta primera fase és la pitjor des d'un punt de vista ambiental.

– *Fase metanogènica.* Durant aquesta fase el pH augmenta i la concentració de compostos orgànics volàtils disminueix. Els compostos orgànics són convertits sobretot en  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$  (figura 5). Hi ha poques emissions de gasos odorants i de metalls pesants. El gas produït pot ésser utilitzat com a biogàs.

– *Fases postmetanogèniques.* L'activitat química disminueix molt. El medi, que havia esdevingut molt anòxic durant la segona fase, es reoxigena a poc a poc per difusió de l'oxigen des de la superfície. La matèria orgànica que resta és del tipus “húmic” i, per tant, molt difícilment transformable. Finalment, al cap de segles, cal suposar que l'abocador es comportarà com un sòl orgànic de tipus torbós, per bé que cal més informació sobre l'evolució postmetanogènica dels abocadors i les conseqüències de llur evolució cap a condicions òxiques per tal de poder fer prediccions vàlides.

*Degradació microbiana dels compostos orgànics xenobiòtics*

Els compostos xenobiòtics es troben normalment en molt poca quanti-

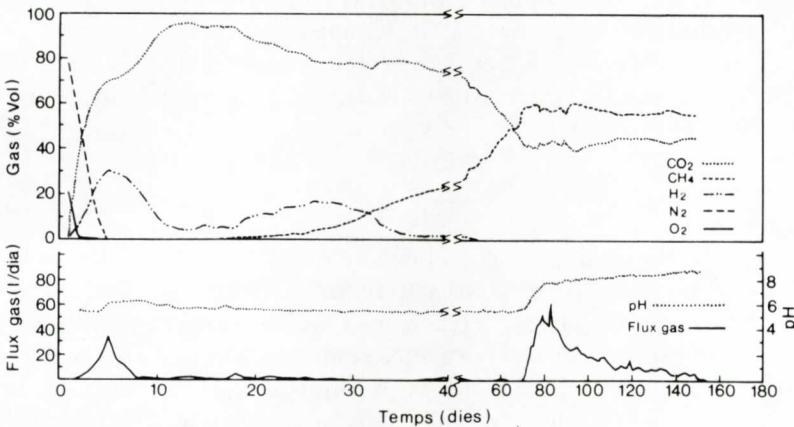


Fig. 5. Evolució dels gasos i del pH en una barreja de residus orgànics. (Estudi a petita escala –443 kg de residus urbans– que dona lloc a una evolució 10-20 vegades més ràpida que en un abocador normal).[5]

tat en un abocador municipal i sofreixen les condicions químiques i microbiològiques creades pels compostos biogènics. Com que llur natura i llurs propietats són molt variables, és molt difícil d'establir normes generals sobre llur comportament. Segons llur natura, les condicions i els microorganismes presents en el medi, els compostos xenobiòtics degradables podran actuar bé (comportament similar al dels compostos biogènics) com a reductors i ésser oxidats per  $O_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , etc. (cas dels fenols i de les anilines), bé com a oxidants (cas dels organoclorats i del nitrobenzè).

En general hom pot dir que els compostos xenobiòtics més fàcilment degradables són aquells que més s'assemblen als compostos naturals. En els altres casos cal una adaptació dels microorganismes, per mutacions successives, per tal de generar els sistemes enzimàtics adequats. Es poden produir adaptacions d'aquest tipus al laboratori, però els microorganismes així creats rarament sobreviuen en el medi natural perquè són massa especialitzats i resulten poc competitius en comparació amb les poblacions simbiòtiques naturals.

Hom pot distingir diferents tipus de compostos en funció de llur grau de *xenobioticitat*: [6]

- Compostos degradables pels microorganismes naturals després de sofrir mutacions naturals. Aquest procediment demana molt de temps i requereix fortes concentracions del producte a degradar.

- Compostos degradables fàcilment, però només de forma parcial. Produeixen una acumulació de productes finals no degradables. És el cas del DDT i del tetracloroetilè, que s'acumula sota la forma de clorur de vinil molt més tòxic que el producte inicial.

- Compostos degradables pels microorganismes naturals, però solament si hi són presents alguns compostos biogènics d'estructura semblant per tal d'induir els enzims necessaris per a la degradació.

- Polímers no degradables naturalment a causa de l'absència de la despolimerasa adequada. Poden esdevenir degradables si es produeix una despolimerització abiòtica.

## 2.2. Reaccions àcid-base

Hom distingeix dues fases en l'evolució de l'acidesa d'un abocador, les quals són determinades per la situació redox existent:

- *A curt termini* (anys) les reaccions s'efectuen en un medi anòxic perquè hi ha un excés de matèria orgànica respecte als compostos oxidants, el  $pE^0(w)$  és baix i l'oxidació dels compostos inorgànics incompleta. En aquestes condicions, els productes d'oxidació formats són poc àcids (alcohols, aldehids, cetones) i es consumeixen més protons per a la reducció que no se n'alliberen a la reacció d'oxidació. En conseqüència, *el medi té tendència a alcalinitzar-se*.

– A llarg termini (segles), el contingut de matèries reductores disminueix fortament, l'oxigen pot penetrar un altre cop a la massa de l'abocador i el medi esdevé fortament oxidant. Ara la matèria orgànica pot oxidar-se completament (a  $H_2CO_3$ ) o quasi completament (a àcids orgànics, com per exemple,  $H-COOH$ ,  $CH_3-COOH$ ). En qualsevol cas els productes d'oxidació formats són àcids i hom pot preveure que *el medi tendirà a acidificar-se*.

Els canvis sobtats de l'acidesa en un abocador són generalment nefastos per a la seva evolució ja que els microorganismes no tenen temps d'adaptar-se a les noves condicions i no resisteixen el canvi. A més, si el medi esdevé massa àcid, existeixen menys organismes capaços de desenvolupar-s'hi i les oxidacions sovint es deturen a la fase d'àcids orgànics.

La repercussió de les variacions del pH depèn de la capacitat amortidora del medi:

– En el sòl i el subsòl són els constituents minerals alcalins (per exemple, calcaris) i les argiles els que absorbeixen l'excés de protons i exerceixen una acció amortidora.

– En l'abocador pròpiament dit és pràcticament impossible de conèixer la funció àcid-base de cadascun dels diferents constituents, a causa de llur extrema varietat. De tota manera, sempre és possible de determinar l'alcalinitat global dels residus per valoració amb àcid fort d'una certa quantitat homogeneïtzada de residus. A partir de les corbes així obtingudes (figura 6) hom pot determinar la capacitat de neutralització de l'abocador per tal que el pH no baixi mai de 7.

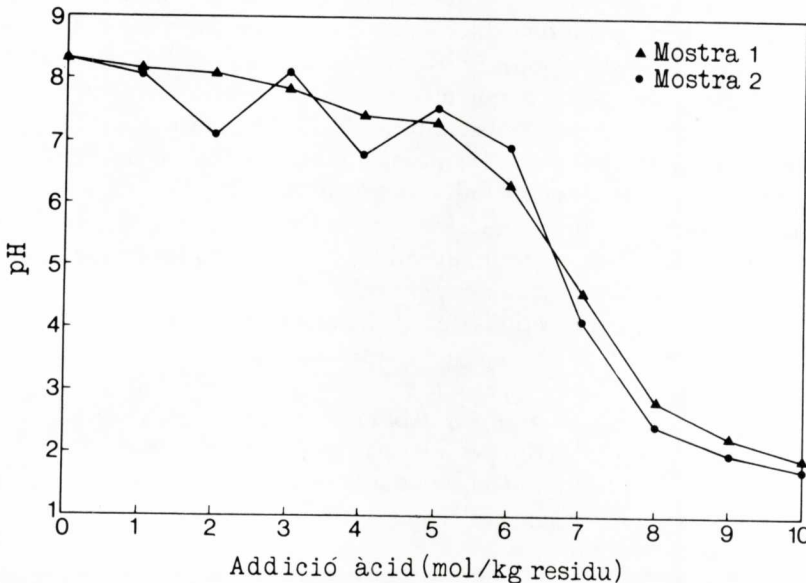


Fig. 6. Valoració amb àcid d'una mostra homogeneïtzada d'un abocador municipal.[2]

### 2.3. Reaccions d'adsorció i de complexació

Les reaccions d'adsorció i de complexació tenen un paper essencial en els abocadors car controlen en gran part l'avenir dels productes formats, és a dir, la natura i la proporció dels compostos inorgànics retinguts a la massa sòlida de l'abocador i del subsòl i la natura i la concentració dels compostos alliberats en les aigües d'infiltració.

Per a comprendre les reaccions de complexació i d'adsorció, cal conèixer amb detall la natura molecular dels compostos que formen la massa de l'abocador o del subsòl i la dels productes formats. Malauradament, l'extrema heterogeneïtat dels abocadors no ho permet, però, de tota manera, hom pot preveure algunes regles generals de comportament tot basant-se en les propietats dels sistemes naturals.

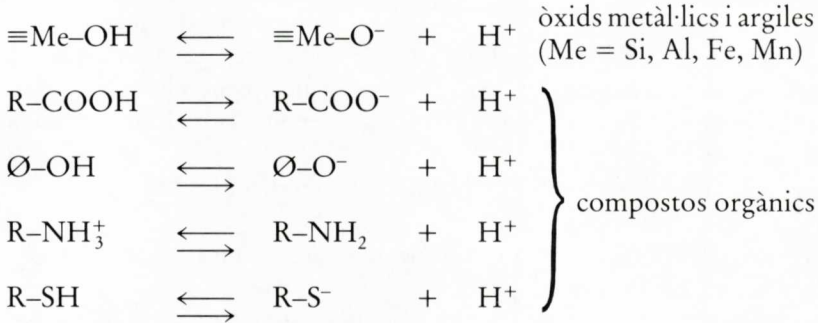
Des del punt de vista de llur reactivitat química, els principals constituents dels abocadors sobre els quals es poden adsorbir o complexar els compostos dissolts són: les argiles, les parets cel·lulars dels microorganismes vivents, les partícules orgàniques procedents de les restes de microorganismes (plàncton, bacteris), els òxids de Fe(III) i Mn(IV), les macromolècules orgàniques (compostos húmics, proteïnes, polisacàrids), els pèptids, compostos fúlvics i petites molècules complexants segregades pels organismes.

Anomenarem les partícules de diàmetre superior a 1  $\mu\text{m}$  "partícules grosses" i les de mida inferior (normalment anomenades compostos dissolts)[7] "partícules petites". Aquest límit és arbitrari, però és útil per a comprendre la mobilitat dels diferents productes de l'abocador. En efecte, les partícules grosses són poc mòbils (o no gens), sigui per llur gravetat, sigui perquè queden retingudes per un efecte de filtració; els productes fixats sobre elles queden doncs retinguts també al sòl o a l'abocador. Contràriament, les partícules petites són rentades més fàcilment per l'escorrentia de l'aigua, tot arrossegant amb elles els productes que hi duen lligats. Del que acabem de dir hom pot preveure que els productes fixats sobre les argiles (sovint "partícules grosses") seran retinguts millor que els complexats a les molècules orgàniques (sovint "partícules petites").

Tot i que els diferents tipus de partícules siguin de natura molt diversa, totes elles posseeixen tres característiques estructurals essencials (figura 7):

- *Un "interior" i una superfície relativament hidrofòbics* (en comparació amb els de la solució aquosa). Això és cert tant per als òxids minerals ( $\text{SiO}_2$ , argiles,  $\text{FeOOH}$ ) com per a les partícules orgàniques.

- *Agrupacions funcionals situades a la superfície* (a cops també a l'interior, en el cas de les macromolècules). Aquestes agrupacions posseeixen propietats àcid-base i són:



- A pH proper a la neutralitat, la majoria d'agrupacions estan ionitzades. D'altra part, els setis més abundants són  $\equiv\text{Me}-\text{O}^-$  dels òxids i argiles i els  $\text{R}-\text{COO}^-$  de la matèria orgànica. La majoria de partícules estan, doncs, carregades negativament i llurs setis de superfície poden simbolitzar-se per:



Tenint en compte aquestes característiques, hom pot preveure que els productes de l'abocador podran reaccionar amb les partícules segons tres tipus de reacció:

- Els compostos hidrofòbics: (ex: toluè,  $\text{CCl}_4$ , DDT, clorofenol) com que tenen poca afinitat per l'aigua, tenen tendència a col·locar-se en els llocs menys hidròfils possibles, ja sigui a l'interior de macromolècules orgàniques o a la superfície de les partícules, sens que per aquest fet hi hagi un veritable enllaç químic entre el compost hidrofòbic i la partícula.

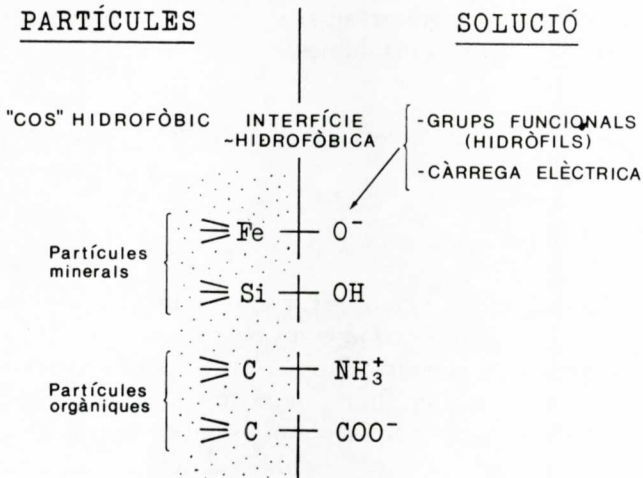
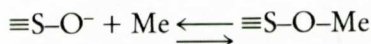


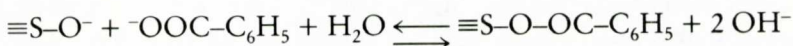
Fig. 7. Esquema de les principals característiques de les partícules capaces de reaccionar amb els productes presents en un abocador.

– *Els compostos ionitzables* són atrets o repel·lits electrostàticament per les partícules, segons el signe de llurs respectives càrregues. Com que les partícules són negatives la major part de les vegades, generalment queden retinguts els cations (orgànics i inorgànics) i són repel·lits els anions. Alguns exemples serien:

- retenció de cations alcalins i alcalinoterris i molècules orgàniques catióniques (cf. Paraquat i Diquat),
- repulsió d'anions inorgànics i molècules orgàniques aniòniques (cf. herbicides 2,4,D i 2,4,5,T).
- *Certs compostos orgànics o ions inorgànics* poden formar enllaços covalents amb les agrupacions funcionals de la superfície de les partícules. Cal assenyalar que tals reaccions poden produir-se àdhuc entre partícules i compostos de la mateixa càrrega. Mentre que els tres tipus de reacció comentats aquí són anomenats reaccions d'*adsorció*, només aquest darrer rep el nom de reacció de *complexació*. Condueix a enllaços molt més forts que les dues precedents. Aquestes complexacions poden produir-se, per exemple:
  - amb un catió inorgànic Me (p. ex.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ )



- amb un compost orgànic:



Les reaccions d'adsorció descrites estan fortament influïdes per diferents factors, els més importants dels quals són: l'acidesa i l'estat redox del medi, la concentració del medi en sals i les possibles reaccions de competició amb formació de compostos insolubles.

#### 2.4. Efecte combinat dels diferents tipus de reaccions sobre la mobilitat dels compostos

##### *Efecte de l'acidesa i de l'estat redox*

La mobilitat dels ions metàl·lics presents en un abocador depèn simultàniament de l'acidesa i de les condicions redox.

A tall d'exemple, a la figura 8 hom mostra la variació del contingut en Cd i Fe iònics a les aigües d'un abocador en funció de l'acidesa i de l'estat redox. Hom pot veure que presenten comportaments oposats:

- El cadmi només és molt mòbil a pH àcid i a p<sub>e</sub> elevat ja que a pH neutre i p<sub>e</sub> elevat és retingut per adsorció sobre les partícules sòlides i a p<sub>e</sub> baix el  $\text{SO}_4^{2-}$  és reduït a S(-II) i el Cd(II) precipita com a  $\text{CdS}_{(s)}$ .

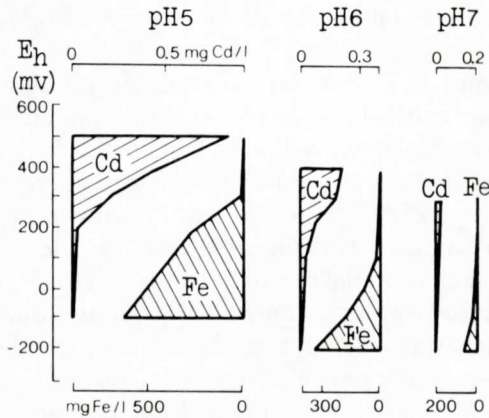


Fig. 8. Concentracions de Cd i Fe iònics en les aigües intersticials d'un abocador a diferents condicions de pH i d'estat redox.[8]

– El ferro només és mòbil a  $p_e$  baix (en forma de Fe(II)) perquè com a Fe(III) precipita el  $Fe(OH)_{3(s)}$ . Ara bé, si el pH és elevat, el Fe(II) també pot precipitar com a  $FeS_{(s)}$ , mentre que un medi àcid desfavoreix simultàniament la precipitació d'aquest sulfur i les reaccions d'adsorció del Fe(II). Per tant, el ferro és mòbil a valors baixos de pH i de  $p_e$ .

La combinació d'aquest tipus de consideracions amb les propietats dels diferents elements permet de classificar-los segons una escala de mobilitats relatives (taula 4).

Taula 4. Mobilitat relativa dels elements en els abocadors i els sòls en funció de l'acidesa i del potencial redox.[9]

Mobilitat relativa	Activitat electrònica		Activitat protònica	
	Reductora	Oxidant	Neutra-alcalina	Àcida
Mobilitat molt baixa	Al,Cr,Mo,V, U,Se,S,B,Hg,Cu, Cd,Pb	Al,Cr,Fe,Mn	Al,Cr,Hg,Cu, Ni,Co	Si
Mobilitat baixa	Si,K,P,Ni,Zn, Co,Fe	Si,K,P,Pb	Si,K,P,Pb,Fe,Zn, Cd	N,Fe(III)
Mobilitat mitjana	Mn	Co,Ni,Hg,Cu, Zn,Cd	Mn	Al,Pb,Cu,Cr,V
Mobilitat alta	Ca,Na,Mg,Sr	Ca,Na,Mg,Sr, Mo,V,U,Se	Ca,Na,Mg,Cr	Ca,Na,Mg,Zn, Cd,Hg,Co,(Mn)
Mobilitat molt alta	Cl,I,Br	Cl,I,Br,B	Cl,I,Br,S,B,Mo, V,U,Se	Cl,I,Br,B

### Efecte de l'acidesa i de la presència de complexants dissolts

La figura 9 mostra esquemàticament els efectes dels complexants dissolts ( $< 1 \mu\text{m}$ ) i particulats ( $> 1 \mu\text{m}$ ) sobre la mobilitat d'un catió  $M$ . El metall sofreix una competició entre la seva fixació al sòlid (retenció a l'abocador) o als lligands (arrossegament a les aigües de rentatge). Per la seva banda, el lligand –o el complex  $ML$ – pot ésser adsorbit sobre la fase sòlida per efecte hidrofòbic, electrostàtic o per formació d'enllaç covalent entre el lligand i el sòlid. La mobilitat efectiva del metall dependrà, per tant, de l'estabilitat relativa dels complexos formats pel metall amb la fase sòlida i amb el lligand dissolt, de la concentració relativa en el medi del lligand dissolt i dels setis de la fase sòlida capaços de fixar el metall, així com de les propietats d'adsorció del lligand sobre el sòlid: grau d'hidrofobicitat, càrrega elèctrica i capacitat de formar enllaços covalents amb la fase sòlida.

Per a un sistema donat, hom pot preveure que un augment del pH tindrà com a efecte:

- afavorir l'adsorció del metall sobre el sòlid i la formació del complex  $ML$ ,
- desfavorir l'adsorció del lligand i del complex. En efecte, un augment del pH afavoreix la dissociació dels grups funcionals del lligand tot produint una càrrega generalment negativa que dona lloc a una repulsió electrostàtica del sòlid i a un augment de la hidrofilitat. Aquests dos factors tendeixen a disminuir l'adsorció del lligand.

L'efecte global del pH dependrà de cada sistema particular.

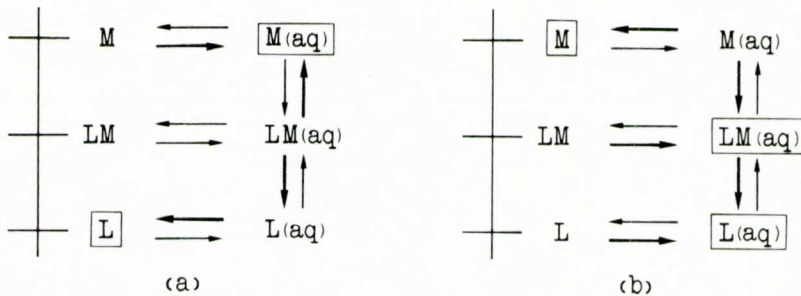


Fig. 9. Efecte dels complexants dissolts ( $L$ ) i sòlids sobre la mobilitat dels cations adsorbibles ( $M$ ) a valors baixos (a) i alts (b) de pH.[10]

### Mobilitat dels compostos orgànics sense grup funcional

Hom no coneix gaire bé quins són els principis que guien la mobilitat en els abocadors dels compostos orgànics sense grup funcional. En principi, aquests compostos seran més retinguts com més caràcter hidrofòbic tinguin



l'abocador i el seu subsòl. A la pràctica, hom ha observat que els sòls rics en matèria orgànica (rics en humus) tenen més tendència a fixar els compostos hidròfobs que els sòls purament minerals, i hom pot suposar que els abocadors mostraran un tipus de comportament similar.

### 3. EVOLUCIÓ DELS ABOCADORS

L'estudi de l'evolució dels abocadors és difícil, no tan sols degut a llur heterogeneïtat, sinó també perquè és un procés que dura diverses generacions. Les primeres mesures fetes en abocadors controlats en climes moderats foren recollides els anys setanta. La producció de gas en abocadors es remunta a un o dos decennis.[11, 12] Això implica que aquests sistemes estan encara en llur primera fase d'evolució i que hom disposa de molt poques dades experimentals per tal de poder predir llurs característiques físiques, químiques i biològiques futures. Nogensmenys, l'estudi de llur evolució és indispensable per a permetre d'efectuar prediccions a llarg termini sobre quins són els millors mitjans per a reduir la contaminació al mínim.

Com ja hem vist, en l'evolució d'un abocador hom distingeix dues fases: una fase reactiva que, tot i tenir una durada de 10-20 anys, pot ésser seguida experimentalment mitjançant estudis relativament limitats en el temps, i una segona fase d'evolució molt lenta que dura segles i que només pot ésser estudiada mitjançant models matemàtics.

#### 3.1. *Evolució de la fase reactiva*

Com que la fase reactiva és, tanmateix, molt llarga, hom ha proposat diferents enfocaments per al seu estudi:

1.— Estudi sistemàtic de l'evolució d'un abocador, amb control detallat d'entrades i sortides.

*Inconvenients:* Hom no comença a tenir-ne resultats fins al cap d'1-2 decennis.

2.— Estudi en laboratori amb sistemes pilot a petita escala. En aquestes condicions es redueix també en gran mesura l'escala temporal.

*Inconvenients:* Tenint en compte l'heterogeneïtat dels abocadors, hom corre el risc important que els resultats a petita escala no siguin representatius.

3.— Estudi comparatiu de diferents abocadors de composicions semblants i situats en terrenys similars però d'edats diferents.

*Inconvenients:* Cal tenir en compte una variabilitat deguda a diferències inevitables entre abocadors.

Malgrat que la variabilitat dels resultats és lleugerament superior amb l'enfocament núm. 3, aquest permet d'obtenir resultats representatius en un

espai de temps curt, sempre que es demostrï que l'evolució dels abocadors és semblant.

Per tal de poder fer comparacions entre abocadors diferents, cal poder definir un paràmetre normalitzat, el *temps de residència mitjà* d'un abocador. En efecte, un abocador no s'omple d'un sol cop, sinó que el procés dura una desena d'anys. El grau de degradació (i fins i tot l'edat) dels residus d'un mateix abocador no és, doncs, el mateix per a tots els residus, raó per la qual l'edat mitjana d'un abocador ha de tenir en compte la velocitat d'aportació de residus. Així, el temps de residència mitjà,  $\theta$ , és definit per:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta t_i \cdot m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (1)$$

on  $m_i$  és la massa de residus que tenen un mateix temps de residència,  $\Delta t_i \cdot \theta$  és, doncs, un temps de residència mitjà, ponderat per la massa de residus.

Els resultats que hom mostra a continuació com a exemple d'aplicació de l'enfocament núm. 3 es basen en un estudi recent de l'evolució de quatre abocadors municipals suïssos.[13]

### *Balanç d'aigua*

L'equació de balanç d'aigua pot ésser escrita així:

$$(P + H) + \text{B} = (E + G + L) + \text{R} \quad (2)$$

entrada      producció                      sortides                      retenció

on P = precipitacions, H = aigua d'hidratació de residus d'entrada, B = aigua produïda per les reaccions químiques, E = evaporació, G = arrossegament dels gasos, L = aigua de rentatge, R = aigua retinguda per absorció. Hom pot demostrar que B i G són insignificants i, per tant:

$$P + H = E + L + R \quad (3)$$

Com indica la figura 10a, tots els fluxos específics d'aigua disminueixen amb el temps perquè la càrrega de residus augmenta (flux específic = flux/massa de residus). Els fluxos específics esdevenen constants quan es detura l'aportació de residus (abocador ple). La figura 10a mostra que l'evaporació representa, com a mínim, un 50% de l'eliminació d'aigua. D'altra banda, la retenció d'aigua per absorció només és important durant la fase més reactiva de l'abocador. Al cap d'uns 7 anys, la retenció és nul·la.

*Fluxos de gas*

La figura 10 b mostra l'evolució dels fluxos específics de gas. Hom hi veu, igualment, que la producció és elevada durant els 7-10 primers anys, i després tendeix cap a zero.

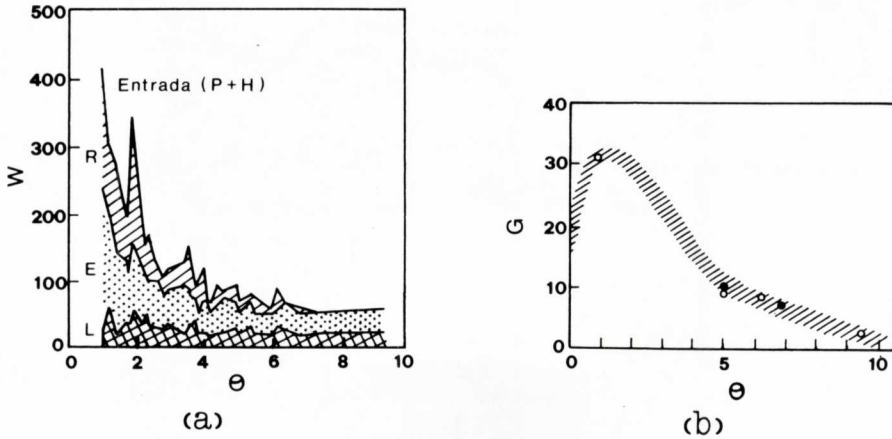


Fig. 10. Balanç d'aigua, W (flux específic en  $\text{g.kg}^{-1}.\text{any}^{-1}$ ), en funció del temps de residència mitjà,  $\theta$  (any), (a) i fluxos específics de gas, G ( $10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{any}^{-1}$ ), en funció del temps de residència mitjà,  $\theta$  (any), (b).[13]

*Fluxos d'elements a les aigües de rentatge*

La figura 11 mostra els fluxos específics de diversos elements en funció del temps de residència mitjà. Tots ells mostren una disminució que, com era el cas per al balanç d'aigua, és resultat de l'augment progressiu de la massa de residus. En realitat, les concentracions dels elements en les aigües de rentatge i en els gasos varien molt poc amb l'edat mitjana durant la fase activa (10 anys).

Cal remarcar dos punts importants:

- El carboni i el fluor són eliminats sobretot amb els gasos (com a  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , HF) mentre que els elements "inorgànics" ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cu(II)}$ ) són eliminats preferentment amb les aigües. El Hg té un comportament intermedi.

- Al cap de 10 anys, tan sols ha estat eliminada una fracció molt petita dels elements continguts en els sòlids. Això és cert fins i tot per al carboni orgànic, del qual s'ha degradat menys del 20%. Hom pot preveure, per tant, que l'alliberament de compostos orgànics i inorgànics podrà durar molts decennis, especialment si hom té en compte que les corbes de fraccions extretes s'aplanen en gran mesura per a  $\theta > 10$  anys.

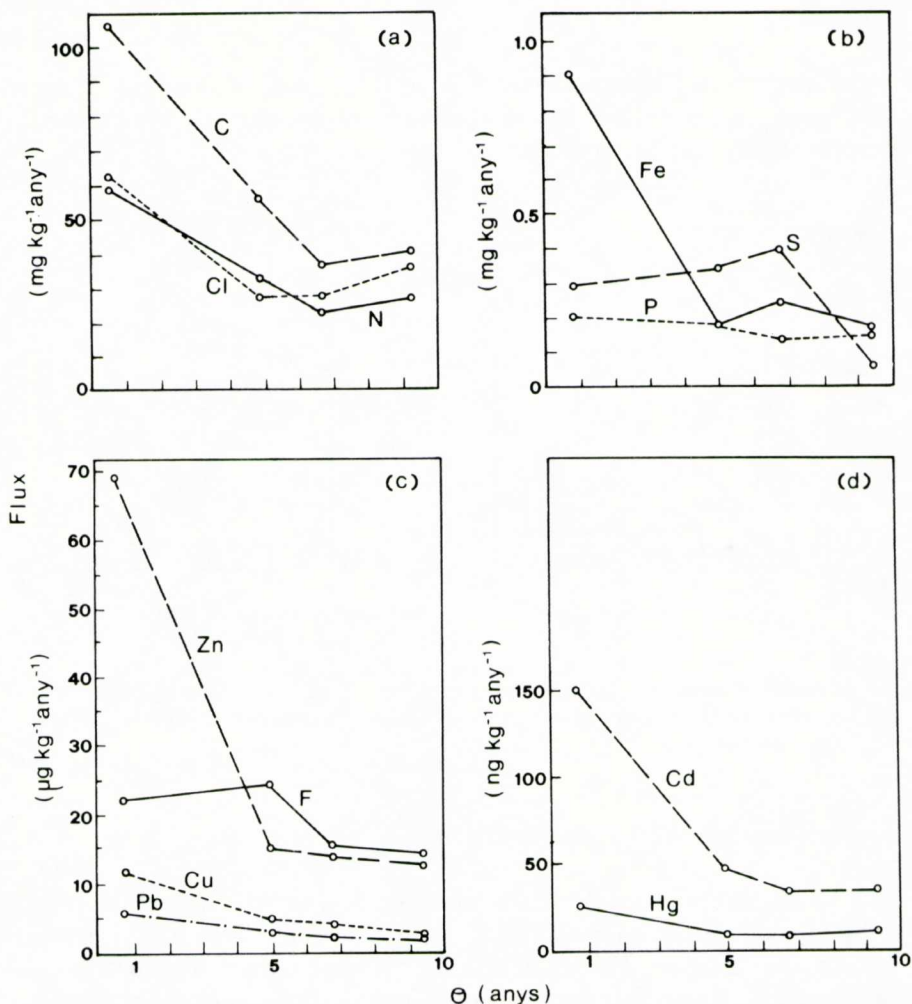


Fig. 11. Fluxos específics dels elements a les aigües de rentatge (unitats indicades en el dibuix) en funció del temps de residència mitjà.[13]

### 3.2. Evolució a llarg termini

En aquest cas no es poden fer estudis experimentals, i només són possibles previsions per modelització. Les condicions inicials i finals que hom introduirà en aquests models es basen en les consideracions següents:

– *Condicions inicials:* Com acabem de veure, la fase activa de l'abocador disminueix fortament al cap de 10 anys i, en particular, les emissions de gas són menyspreables. A llarg termini, només són importants els efectes de

rentatge. La composició de l'abocador pot ésser considerada, al cap de 10 anys, el punt de partença de l'evolució a llarg termini.

– *Condicions finals:* La finalitat de la modelització és de determinar durant quant de temps cal vigilar l'abocador, és a dir, després de quant de temps les seves aigües de rentatge ja no seran contaminants per al medi.

Hom pot aplicar a aquest problema els principis dels càlculs utilitzats per als reactors en química industrial. El balanç de massa d'un element és donat per:

$$\begin{array}{rcccl} E & + & M \cdot r & = & c \cdot V \\ \text{entrada} & & \text{remobilització} & & \text{sortida} \end{array} \quad (4)$$

on E = entrada deguda a les precipitacions ( $\text{mg} \cdot \text{any}^{-1}$ ), M = massa total de residu sòlid (kg) suposada constant, r = velocitat de remobilització ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{any}^{-1}$ ), c = concentració de l'element en l'aigua de rentatge ( $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$ ), V = flux anual d'aigua de rentatge ( $\text{l} \cdot \text{any}^{-1}$ ) suposat constant. Per a la majoria d'elements hom pot considerar E com a menyspreable. Si considerem que la velocitat de remobilització és de primer ordre:

$$r = - \frac{dm}{dt} = k \cdot m \quad (5)$$

on m és la concentració, en el temps t, de l'element mobilitzable en els residus sòlids ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) i t és el temps transcorregut després de la fase reactiva. k és la constant de velocitat de remobilització ( $\text{any}^{-1}$ ). Si k és independent del temps, hom pot integrar l'equació anterior per a obtenir:

$$m = m_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (6)$$

o in  $m_0$  és la concentració inicial mobilitzable de l'element. La hipòtesi que k és invariant suposa, en particular, que el pH no varia durant l'evolució, ja que tots els processos de retenció en depenen. Això és factible, puix que l'abocador posseeix una capacitat de tamponació suficient.

Combinant les equacions (4), (5) i (6) obtenim:

$$c = \frac{k \cdot M \cdot m_0}{V} e^{-k \cdot t} \quad (7)$$

amb la condició inicial que, a  $t = 0$ ,  $c = c_0 = k \cdot M \cdot m_0 / V$ , on  $c_0$  és la concentració en l'aigua de rentatge al final de la fase activa. L'equació esdevé:

$$c = c_0 \cdot \exp \left[ - \frac{V \cdot m_0}{M \cdot m} t \right] \quad (8)$$

i dóna l'evolució de la concentració de l'element en l'aigua de rentatge en funció del temps. El temps,  $t_{EF}$ , necessari per a atènyer una concentració igual a les normes de qualitat de les aigües superficials,  $c_E$ , és donat per:

$$t_{EF} = \frac{M \cdot m_0}{V \cdot c_0} \ln \frac{c_0}{c_E} \quad (9)$$

Els termes  $M$ ,  $V$  i  $c_0$  es mesuren,  $c_E$  és imposat per les normes nacional i  $m_0$  pot ésser determinat en el laboratori mitjançant diversos rentatges successius, fins que la concentració alliberada sigui menyspreable.

La figura 12 mostra l'evolució individual de la concentració de diferents elements en les aigües de rentatge de dos abocadors.[1] Cal remarcar-hi:

– Les parts tramades de les figures representen les incerteses, que són degudes essencialment al mesurament de  $m_0$  fet al laboratori en condicions no necessàriament representatives de les condicions naturals.

– Malgrat aquestes incerteses, no hi ha cap dubte que, per a tots els elements, calen uns quants segles (sovint alguns mil·lenis) perquè la concentració,  $c$ , no superi el 10% de la concentració inicial,  $c_0$ , en l'aigua de rentatge.

– Malgrat això, el temps,  $t_{EF}$ , necessari per a atènyer un estat final totalment no contaminant queda limitat, sobretot, per l'alliberament de carboni orgànic i de fòsfor. En efecte, les concentracions inicials dels altres elements són suficientment petites per a esdevenir ràpidament no contaminants (segons les normes), àdhuc si llur disminució és lenta. Carboni i fòsfor són, doncs, els principals elements a controlar.

– Mai no serà possible, amb aquest tipus d'abocador, d'elaborar reglaments segons els quals una generació humana hagi d'ésser capaç, per ella sola, de "dominar" els seus propis residus, ja que la vida dels abocadors és, *per llur pròpia natura*, força més llarga. Solament la utilització de procediments de tipus industrial poden permetre d'accelerar-ne el procés.

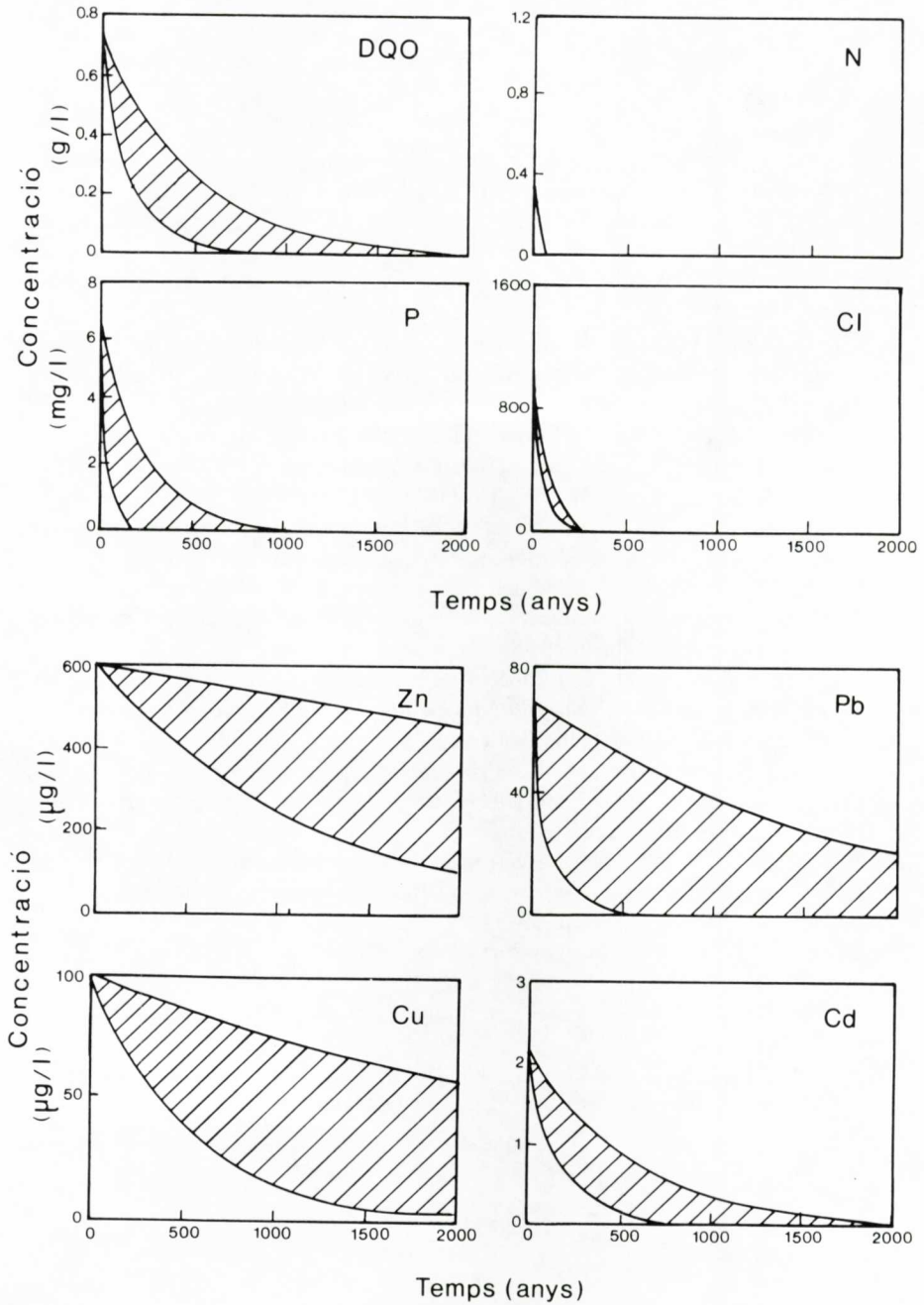


Fig. 12. Evolucions previstes de les concentracions de diferents elements en les aigües de rentatge d'abocadors municipals.[1]

## BIBLIOGRAFIA

1. BELEVI, H. i BACCINI, P.: *Water and element fluxes from sanitary landfills*. Proceedings ISWA-International Landfill Symposium, Càller 1987.
2. BELEVI, H. i BACCINI, P.: *Long-term behaviour of municipal solid waste landfills*, Waste Manag. Res., en premsa.
3. STUMM, W. i MORGAN, J.J.: *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience, Nova York, 1981.
4. GLAUSER, M., GANDOLLA, M. i ARAGNO, M.: *Anaerobic digestion of urban wastes: sewage sludge and organic fraction of garbage*. Bioenviron. Systems, **3**, 143-225 (1987).
5. DUGNANI, L., WYRSCH, I., GANDOLLA M. i ARAGNO, M.: *Biological oxydation of hydrogen in soils flushed with a mixture of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>*. FEMS Microbiol. Lett., **38**, 347-351 (1986).
6. ARAGNO, M.: *The landfill ecosystem: a microbiologist look inside a "black box"*. Proceedings Swiss Workshop on Land Disposal of Solid Waste, Gersensee 14-17 març 1988, pp. 7-24.
7. BUFFLE, J.: *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. Ellis-Horwood, Chichester 1988.
8. HERMS, U. i BRUMMER, G.: *Löslichkeit von Schwermetallen in Siedlungsabfällen und Böden in Abhängigkeit von pH-Wert, Redoxbedingungen und Stoffbestand*, Mitt. Deutsche Bodenkundl. Ges., **27**, 23-34 (1978).
9. PLANT, J.A. and RAISWELL, R.: *Principles of Environmental Geochemistry. A: Applied Environmental Geochemistry*, I. THORNTON (ed.), Academic Press, Londres, 1983, pp. 1-39.
10. FÖRSTNER, U., KERSTEN, M. i WIENBERG, R.: *Geochemical processes in landfills*, Proceedings Swiss Workshop on Land Disposal of Solid Waste, Gersensee 14-17 març 1988, pp. 59-94.
11. EHRIG, H.J.: *Untersuchungen zur Gasproduktion aus Hausmüll*, Müll und Abfall, **5**, 179-183 (1986).
12. STEGMANN, R.: *Gase aus geordneten Deponien*, ISWA-Journal, **26/27**, 11-24 (1978/79).
13. BACCINI, P., HENSELER, G., FIGI, R. i BELEVI, H.: *Water and element balances of municipal solid waste landfills*, Waste Manag. Res., **5**, 483-499 (1987).