

Memòria

# IMPACTE DE L'APLICACIÓ DE FANGS DE DEPURADORA EN UN SÒL AGRÍCOLA



PROJECTE DE CIÈNCIES AMBIENTALS

AUTORS:

Guillem Blancafort

Adrià Rubirola

Elena Tarragó

8 de juny de 2012





Facultat de Ciències

Campus de Montilivi, E-17071 Girona

Projecte de final de carrera

Llicenciatura en Ciències Ambientals

Curs 2011-2012

Autors del projecte:

Guillem Blancafort Puig

Adrià Rubirola Gamell

Elena Tarragó Abella

Tutores tècniques: Dra. Manuela Hidalgo Muñoz, Dra. Mònica Iglesias Juncà i Dra. Eva Marguí Grabulosa

En representació de les tutores tècniques,

Dra. Eva Marguí Grabulosa

Tutor docent: Sr. Emili Mató Palos

**Paraules clau:**

Biosòlids, Elements Potencialment Tòxics (PTE), Programa de fangs, ICP-AES, ICP-MS, mobilitat, test de lixiviació.

## Índex

1. Agraïments	1
2. Resum	3
3. Objectius	5
4. Justificació	7
5. Introducció	9
5.1. Situació actual dels biosòlids a Catalunya	9
5.1.1 Producció de biosòlids a Catalunya	9
5.1.2 Capacitat de post-tractament	12
5.1.3 Valorització/ eliminació de biosòlids a Catalunya	13
5.2 Marc geogràfic i socioeconòmic del Baix Empordà	15
5.3 Funcionament de l'EDAR de Palamós	17
5.4 Problemàtica i criteris de gestió dels fangs	20
5.4.1 Problemàtica de l'aplicació de fangs en sòls agrícoles	22
5.4.2 Criteris de gestió dels fangs	24
5.4.3 Planificació de la gestió dels fangs	26
5.4.4 Actuacions planificades	28
5.5 Normativa aplicable a la gestió dels biosòlids	30
5.5.1 La importància de protegir el sòl en relació als fangs de depuradora	32
5.5.2 Obligacions derivades	35
5.6 Elements Potencialment Tòxics (PTE) estudiats	37
5.7 Determinació del contingut de PTE i la seva mobilitat en sòls	44

---

6. Metodologia	51
6.1 Material i reactius	51
6.2 Aparells i instruments	52
6.3 Zona d'estudi i presa de mostra	53
6.3.1 Estació Experimental de Mas Badia	53
6.3.2 La presa de mostra	56
6.4 Pretractament de la mostra	56
6.4.1 Pretractament de les mostres de sòls	57
6.4.2 Pretractament de la mostra de fang	57
6.5 Tractament de la mostra	57
6.5.1 Determinació del contingut de metall total	57
6.5.2 Determinació de la mobilitat dels PTE	59
6.6 Determinació instrumental del contingut i mobilitat dels PTE	59
7. Resultats i discussió	65
7.1 Validació del mètode analític	65
7.2 PTE en sòls i en fang	70
7.3 Mobilitat dels PTE en sòls	74
7.4 PTE en plantes	80
8. Conclusions	83
9. Propostes d'actuació i estudi de viabilitat econòmica	85
10. Referències i bibliografia	87
11. Annexos	91

## 1. Agraïments

Es vol agrair a totes aquelles persones, companys d'estudi, familiars, amics i parella, als quals no se'ls ha pogut dedicar tot el temps que hagués calgut, pel fet d'estar treballant en el projecte.

Es vol fer un especial agraïment a les següents persones, les quals ens han guiat durant tot aquest llarg procés:

Al tutor docent del projecte, el Senyor Emili Mató Palos pels consells que ha donat a l'hora de dur a terme el context del projecte, i els aspectes formals, així com també les hores dedicades a realitzar les tutories.

A les tutores tècniques, les Doctores Manuela Hidalgo Muñoz, Mònica Iglesias Juncà i Eva Marguí Grabulosa, per l'ajuda tècnica que han donat durant tots aquests mesos, definint les etapes a seguir, les analítiques, la recerca d'informació, la redacció de conclusions, i sobretot, pel temps dedicat al laboratori i durant la redacció d'aquesta memòria.

Molt cordialment als senyors que ens van atendre tan del Consorci de la Costa Brava com de l'Estació Experimental de Mas Badia (IRTA).

Al senyor Jordi Muñoz, responsable de l'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) de Palamós, per explicar el procediment de l'EDAR de Palamós, els tractaments que segueixen, i explicant-nos sobretot la línia de fangs i els tractaments posteriors d'aquests.

Al senyor Narcís Oriol, gestor dels fangs de l'EDAR de Palamós, per l'explicació que ens va realitzar de la seva gestió dels fangs, així també com per a contestar-nos les qüestions que li vam plantejar, i ajudar-nos a entendre millor tot el procediment d'aplicació dels fangs.

A la senyora Montse Soler, de l'Empresa Mixta d'Aigües de la Costa Brava, responsable de la gestió i reutilització dels fangs, explotació i manteniment de les EDAR; pel seu temps dedicat a contestar-nos a les preguntes referents a la gestió dels fangs de depuradora i els tractaments que s'hi poden aplicar.





## 2. Resum

L'elevada quantitat d'aigües residuals generades per la societat actual i el posterior procés de depuració per tal d'eliminar els contaminants de l'aigua, provoca un gran volum de fangs que tradicionalment es duïen en un abocador controlat o, pitjor encara, a les zones litorals on es dipositaven directament al mar.

La reutilització dels fangs, obtinguts com a subproducte del tractament de les aigües residuals en les EDAR, com a adob biològic en camps agrícoles, és una de les opcions més utilitzades per a la seva gestió. Aquesta, pot ser una bona opció sempre i quan no suposi un risc per la salut, donat que el contingut al fang d'alguns contaminants pot ser elevat i l'acumulació excessiva per exemple d'elements potencialment tòxics (PTE) pot suposar un risc pels sòls i les plantes amb els problemes que això pot ocasionar. Encara que els fangs normalment presenten continguts en PTE inferiors als valors límit establerts per la normativa europea, la seva aplicació reiterada pot suposar un risc d'acumulació dels metalls en el sòl i, depenent de la seva mobilitat, també en les plantes.

Per tal de recopilar informació agronòmica i mediambiental, des de l'any 1995, es porten a terme diferents estudis a l'Estació Experimental Agrícola de Mas Badia, en col·laboració amb el Consorci de la Costa Brava.

En aquest projecte, ens centrem en l'estudi de la mobilitat i biodisponibilitat dels metalls en els sòls on s'han cultivat cereals d'hivern, concretament ordi. Els fangs aportats en aquesta experiència són procedents de l'EDAR de Palamós, on reben un tractament de digestió anaeròbia.

S'avalua tan el contingut pseudototal de PTE en el sòl, amb l'ajuda d'una digestió al microones, com el contingut de metall biodisponible. A continuació, es determinarà la concentració dels PTE en els extractes mitjançant l'ICP-AES o ICP-MS, depenent de la concentració d'aquests.



### 3. Objectius

El projecte que es proposa es centra en l'avaluació del possible impacte de l'aplicació continuada de biosòlids en sòls agrícoles. Des d'un punt de vista operacional, l'estudi es portarà a terme en parcel·les experimentals situades a l'Estació Experimental Mas Badia, on es porten aplicant fangs de depuradora de manera reiterada durant 12 anys, amb l'objectiu de valorar l'interès agrícola i la incidència agronòmica de l'aplicació de fangs de depuradora en diferents cultius, a mig i a llarg termini.

Es tracta d'avaluar les conseqüències, a curt però sobretot a llarg termini, de la presència d'elements potencialment tòxics (PTE) en el medi ambient, degut a l'aplicació reiterada de fangs de depuradora com a fertilitzants en sòls agrícoles. També es centrarà en l'avaluació de la presència i mobilitat d'elements potencialment tòxics legislats (RD 1310/1990) i no legislats, en els fangs i els sòls agrícoles tractats amb biosòlids, i també en la determinació de la presència d'aquests elements en els cultius conreats en aquests sòls.

Aquest objectiu principal s'ha desglossat en diversos objectius concrets:

- Comparar els diferents mètodes de digestió en mostres de sòls i fangs, per veure quin és el més adequat per determinar el metall total en aquest tipus de mostres ambientals.
- Determinar la concentració dels elements potencialment tòxics (PTE), en sòls agrícoles tractats amb fangs de depuradora, en sòls tractats amb fertilitzants químics, i en sòls testimoni.
- Comparar les concentracions de metalls en sòls agrícoles tractats amb biosòlids i en sòls agrícoles tractats amb fertilitzants químics; i amb els valors límit de metalls segons la normativa vigent (RD 1310/1990), fixant-nos especialment amb els no legislats, que són potencialment tòxics.
- Estudi de la mobilitat dels PTE a partir de l'aplicació de dos tests de lixiviació.
- Avaluar la viabilitat de l'aplicació de fangs de depuradora en sòls agrícoles, des del punt de vista econòmic i ambiental.

Cal tenir en compte que, per a la valuació del contingut de metalls i metal·loides en les diferents mostres ambientals esmentades, caldrà en primer lloc el desenvolupament d'una metodologia analítica adequada. En aquest aspecte s'avaluaran diferents metodologies de tractament de la mostra, i diferents tècniques instrumentals per a la determinació dels elements d'interès.

## 4. Justificació

Amb la realització d'aquest projecte es pretén avaluar l'impacte i viabilitat de l'aplicació de fangs de depuradora de manera reiterada en un sòl agrícola.

Els fangs de depuradora o biosòlids, reuneixen una sèrie de propietats que els fan idonis per a ser utilitzats com a fertilitzants:

- Influeix en la fragmentació i porositat del sòl, per a millorar la seva estructura i disminuir l'erosió.
- Incrementa significativament el poder de retenció de la humitat.
- Afegeix al sòl nutrients necessaris per a les plantes, i facilita la seva retenció.
- Evita o disminueix molt la necessitat de fertilitzants químics.
- Té una relació carboni/ nitrogen adequada i millor per a la planta que la dels adobs orgànics.
- Degut al seu color fosc, incrementa la capacitat d'absorció de la radiació solar per part del sòl, i en conseqüència, la seva temperatura augmenta, i per tant, s'afavoreix el creixement vegetal.
- Els col·loids orgànics (humus) poden interaccionar amb els elements com el fòsfor, el bor i el ferro, els quals són difícilment disponibles, i d'aquesta manera, els posen a la disposició de les plantes.

A més, amb la seva aplicació com a fertilitzant aconseguim trobar una utilitat a un residu, que sigui respectuosa amb el medi ambient, evitant la seva incineració o disposició. Tot i així, cal saber els efectes, a curt i a llarg termini, que aquesta pràctica pot comportar, tan pel creixement i la qualitat de la collita, com per a la fertilitat del sòl, o per la xarxa tròfica.

La utilització dels fangs de depuradora en sòls agrícoles és una opció ambientalment bona, sempre i quan es segueixin uns controls estrictes de la seva composició, així com també la composició del sòl on s'aplicarà, per tal de no sobrepassar els límits establerts en la legislació per als diferents components que podrien esdevenir tòxics.

Tal com s'ha comentat en l'apartat d'antecedents en l'avantprojecte, en els últims anys s'han dut a terme un gran nombre d'estudis sobre la incorporació de metalls en sòls tractats amb fangs de depuradora. No obstant, són molt escassos els treballs que investiguen la influència de l'aplicació reiterada i a llarg termini sobre la mobilitat dels metalls.

Actualment, la legislació espanyola (RD 1310/1990) estableix les concentracions admissibles de cadmi, coure, níquel, plom, zinc, mercuri i crom en fangs i sòls tractats amb aquests biosòlids, i assegura que els valors límit de les quantitats de metalls pesants que es poden afegir al sòl, sobre la base d'una mitjana de 10 anys, no es superin. No obstant, aquesta legislació no regula d'altres metal·loides de toxicitat considerable, com l'arsènic, l'antimoni i el seleni, que si que es troben legisllats en d'altres estats membres de la Comunitat Europea com el Regne Unit.

Cal esmentar també que en la legislació espanyola es detallen les concentracions admissibles com concentracions de metall totals, sense tenir en compte el fraccionament dels metalls que està estretament relacionat amb la mobilitat dels metalls en els fangs i, per tant, en el seu posterior impacte ambiental i agrícola.

Per aquest motiu, en aquest projecte, el que es pretén és determinar la viabilitat real de l'aplicació de fangs de depuradora com a fertilitzants en sòls agrícoles, mitjançant l'estudi de la presència de metalls i metal·loides en sòls agrícoles tractats amb biosòlids. Es determinaran les concentracions de metalls i metal·loides regulats tenint en compte la legislació espanyola vigent, però també s'estudiaran d'altres elements no regulats però interessants, degut a la seva elevada toxicitat i l'actual increment en l'aplicació en diversos àmbits com l'arsènic, el seleni, l'antimoni, i la plata. Finalment, es preveu avaluar també la possible mobilitat d'aquests metalls i metal·loides per tal d'estudiar el possible impacte sobre els cultius conreats en els sòls fertilitzats en fangs de depuradora.

## 5. Introducció

El gran desenvolupament que ha sofert la societat actual, comporta la generació d'una gran quantitat de residus difícils de gestionar per mantenir l'equilibri del medi ambient. Un d'aquests residus és el que genera el procés de tractament convencional d'aigües residuals (EDAR), els biosòlids, que han de ser gestionats correctament. Aquesta gestió pot implicar la incineració dels fangs, la disposició en abocadors o bé, l'aplicació dels fangs com a fertilitzants en l'agricultura. Tot i que aquesta última forma de gestió sembla ser la opció ambientalment més bona, l'acceptació d'aquesta aplicació es pot veure afectada per la possible presència de elements potencialment tòxics (PTE), com els metalls i els metal·loides presents en els fangs. Aquests elements poden acumular-se a la superfície del sòl, i si es realitzen repetides aplicacions de fangs, poden assolir nivells perjudicials per al creixement i qualitat de la collita, la fertilitat del sòl i tenir un impacte negatiu sobre la xarxa tròfica. És per això que cal saber els efectes d'aquesta pràctica, a curt i a llarg termini, anant més enllà de la legislació vigent, i avaluar-ne les conseqüències.

### 5.1 Situació actual dels biosòlids a Catalunya

#### 5.1.1 Producció de biosòlids a Catalunya

Actualment a Catalunya operen 415 EDAR (maig de 2012) que tracten anualment 659 hm<sup>3</sup> d'aigua residual. [1]

La pràctica totalitat dels biosòlids generats en les EDAR de Catalunya són sotmesos a un tractament abans de la seva destinació final: digestió anaeròbia en l'EDAR i/o assecatge tèrmic o compostatge posteriors, processos que s'explicaran a posteriori. Mitjançant els processos d'assecat i de compostatge s'aconsegueix una reducció de la massa del fang. En conseqüència, la quantitat de biosòlids en els seus destins finals és sempre inferior a la quantitat produïda a la sortida de l'EDAR. En l'actualitat s'aconsegueix valoritzar el 99% dels biosòlids generats.

Durant l'any 2010 es van generar prop de 535.419 tones de biosòlids –expressat en termes de matèria fresca–, amb una sequedat mitjana del 24%. Això determina una producció d'unes 127.855 tones de matèria seca<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Matèria seca: massa de material sense comptar l'aigua continguda en el mateix.

Els biosòlids eliminats van ser d'unes 535.419 tones de matèria fresca, amb una sequedat mitjana del 28% –unes 121.688 tones de matèria seca. [2]

En relació a la quantificació de la producció i eliminació de biosòlids cal fer les observacions següents:

- S'entenen per *biosòlids generats o fangs frescos* els biosòlids que surten de les EDAR, que no han patit cap dels processos de post tractament necessaris per poder aplicar el fang a agricultura, que s'explicaran posteriorment.
- Els biosòlids generats difereixen dels *biosòlids eliminats o fangs secs* degut als processos de post tractament que s'apliquen: assecatge tèrmic, digestió anaeròbia o bé compostatge que s'expliquen posteriorment en aquest projecte.
- Amb l'actual gestió dels biosòlids cal distingir entre un destí final (empresa privada) i un destí intermedi (titularitat pública) i assumir que una mateixa tecnologia de post tractament del fang pot representar un tractament intermedi o una destinació final.

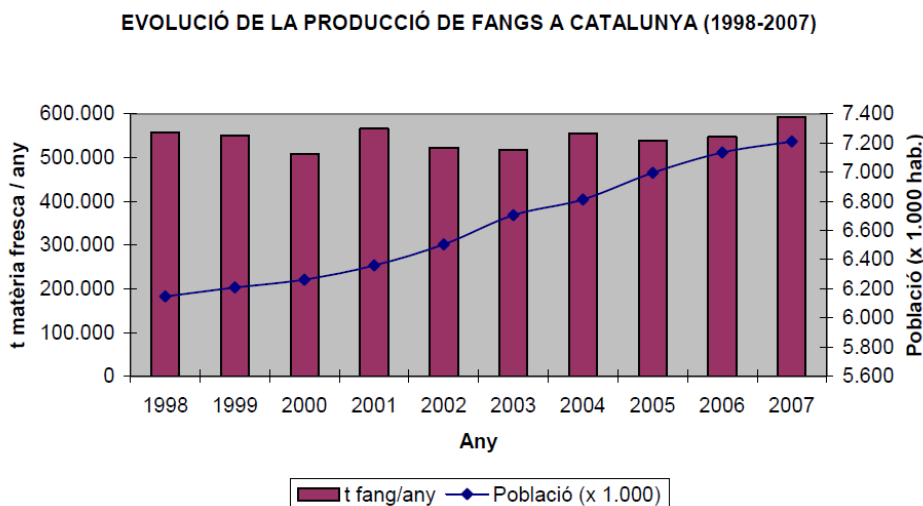
Els Plànols 1 i 2 (Annexos) il·lustren la distribució geogràfica dels biosòlids que es van generar a Catalunya l'any 2007. En síntesi, la situació es pot descriure en els termes següents: [3]

- 1) Dos grans centres productors –dotats d'assecatge tèrmic, a l'Àrea Metropolitana de Barcelona.
- 2) Al voltant de deu plantes de capacitat intermèdia –entre 5.000 i 30.000 tones matèria fresca / any.
- 3) Una majoria de petits centres productors, els més abundants dels quals generen menys de 1.500 tones matèria fresca / any.



### Previsió de l'evolució de la producció de biosòlids a Catalunya

La producció de biosòlids –considerada en termes de fang generat o fresc en les línies de fang de les EDAR, abans dels post tractaments– es pot considerar constant, com es pot comprovar en la següent gràfica [3]:



**Figura 1.** Evolució de la producció de biosòlids (1998 – 2007). [3]

El *Programa de sanejament d'aigües residuals urbanes 2005 (PSARU)* és un instrument per a la planificació hidrològica que desenvolupa el Pla de Sanejament de Catalunya aprovat pel Govern de la Generalitat, el 7 de novembre de 1995, que té com a objecte la definició de totes les actuacions destinades a la reducció de la contaminació originada per l'ús domèstic de l'aigua, que permetin l'assoliment dels objectius de qualitat de l'aigua.

El PSARU s'emmarca entre la Directiva 91/271/CEE sobre el tractament d'aigües residuals urbanes i la Directiva 2000/60/CE, per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües, adreçada a la protecció de les aigües i que pretén aconseguir abans de l'any 2015 un bon estat de les masses d'aigua superficials, mitjançant el desenvolupament de mesures de protecció, millora i regeneració d'aquestes masses.

La plena expressió del PSARU preveu la construcció de més de 1.200 petites instal·lacions per a la depuració dels cabals d'aigua residual generats per petits nuclis de població en l'horitzó temporal de l'any 2014.

El Programa de Fangs realitzat per la Generalitat de Catalunya comptabilitza l'increment de producció derivat del desplegament del PSARU 2005 i identifica una EDAR de referència per a cadascuna de les actuacions del PSARU, de manera que la gestió dels biosòlids generats en les noves instal·lacions quedi integrada en l'estratègia definida.

La proposta efectuada proporciona una producció en matèria fresca de biosòlids a la fi del termini de vigència del Programa de fangs (any 2014) de 624.700 tones matèria fresca/any, que representa un increment total del 5% respecte a la producció de l'any 2007 – equivalent a un creixement mitjà anual del 0,7%.

### 5.1.2 Capacitat de post-tractament

A les següents taules, es resumeix la capacitat nominal de les instal·lacions actuals per al post tractament dels biosòlids –compostatges i assecatges tèrmics– de titularitat pública, instal·lacions pertanyents a l'Administració [3]:

Designació	Capacitat	
	t MF/any	t MS (25%) / any
Vila-seca/Salou	28.000	7.000
Manresa	15.000	3.750
Teià	18.000	4.500
Olot	10.000	2.500
Blanes	8.500	2.125
<b>TOTAL</b>	<b>79.500</b>	<b>19.875</b>

**Taula 1.** Capacitat de post tractament. Compostatges. (t MF/any: tones de matèria fresca/ any; t MS: tones de matèria seca/ any). [3]

Designació	t H <sub>2</sub> O/h	Capacitat		
		h/any	t MF/any	t MS (25%) / any
Besòs		8.000	162.770	40.693
Prat de Llobregat	4 X 2,5	7.000	97.000	24.250
Mataró	2,26	7.200	22.501	5.625
Vic	2 X 2,2	7.000	42.000	10.500
Sabadell (Riu Sec)	1,60	7.000	15.200	3.800
Montornès del Vallès	1,60	7.200	15.635	3.909
Granollers	1,80	7.104	17.026	4.257
Banyoles	1,70	7.000	16.477	4.119
Rubí	3,00	7.200	29.455	7.364
<b>TOTAL</b>			<b>418.064</b>	<b>104.516</b>

**Taula 2.** Capacitat de post-tractament. Assecatges tèrmics. (t MF/any: tones de matèria fresca/ any; t MS: tones de matèria seca/ any). [3]

La capacitat nominal conjunta dels establiments de *compostatge* i d'*assecatge tèrmic* és d'unes 124.000 tones matèria seca/ any. Això representa gairebé el 88% dels biosòlids generats o biosòlids frescos, tot i que partint del funcionament real de les instal·lacions els biosòlids efectivament tractats en aquestes instal·lacions no representen més del 54% de la quantitat total generada.

Al mateix temps, Catalunya disposa d'una xarxa d'instal·lacions de compostatge de titularitat privada, amb una experiència notable en el tractament de biosòlids i que constitueixen la principal destinació del material en l'actualitat. Habitualment, en les instal·lacions esmentades, el processament dels biosòlids es fa conjuntament amb d'altres residus orgànics.

### 5.1.3 Valorització/ eliminació de biosòlids a Catalunya

En els gràfics que es presenten a continuació, es mostra, respectivament, la distribució del tractament i la destinació final dels biosòlids –en termes de matèria fresca– a Catalunya a l'any 2010 [2].

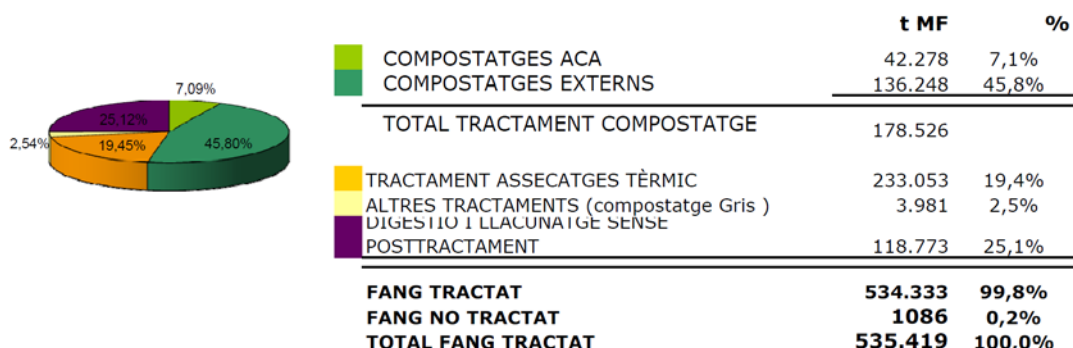


Figura 2. Post-tractaments de biosòlids (any 2010, sòlids/ tones de matèria fresca). [2]

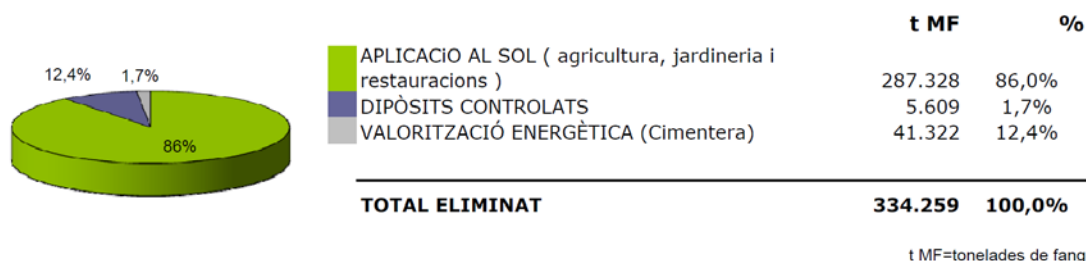


Figura 3. Destinacions finals dels biosòlids (any 2010, sòlids/tones de matèria fresca). [2]

A efectes de tractament, es considera que l'assecatge tèrmic i el compostatge aconseguen una reducció mitjana del 71% i del 76% –respectivament– de la massa dels biosòlids en matèria fresca. Aquesta reducció no s'aplica als biosòlids tractats per les plantes de compostatge privades, atesa la dificultat d'operar sobre els fluxos d'entrada i sortida dels diversos materials que processen i produeixen aquestes instal·lacions. En el marc de les previsions presentades en el Programa de Fangs, s'ha considerat que les destinacions principals del fang assecat tèrmicament i del compost són la valorització energètica i l'ús en jardineria, respectivament. [3]

L'anàlisi de les dades de gestió de biosòlids a Catalunya permet extreure les conclusions següents:

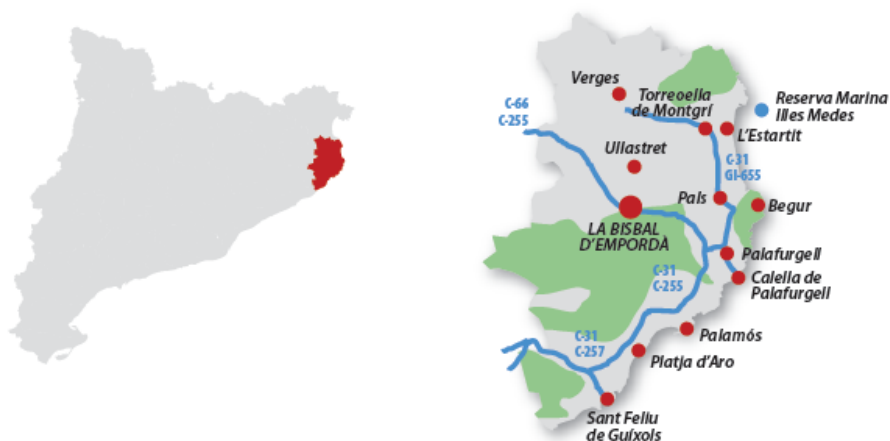
- La qualitat física dels biosòlids eliminats condiona la interpretació de les quantitats expressades en termes de tones de matèria fresca.
- Analitzant l'evolució en el temps de les tipologies dels biosòlids eliminats en dipòsits controlats, s'aprecia un important increment de la proporció dels biosòlids tractats tèrmicament.
- Analitzant l'evolució en el temps de les tipologies dels biosòlids valoritzats en profit de l'agricultura s'aprecia: l'increment del tractament de biosòlids valoritzats en profit de l'agricultura –mitjançant digestió, compostatge o assecatge tèrmic; i la disminució de la proporció dels biosòlids no tractats posteriorment, aplicats sense digestió anaeròbia.
- En l'actualitat, la distribució de les destinacions dels biosòlids en relació a la matèria seca eliminada compleixen els objectius quantitius del *Pla nacional integrat de residus estatal, 2008-2015*. En efecte:
  - més del 84% de tots els biosòlids eliminats són valoritzats en usos agrícoles.
  - prop del 5% de tots els biosòlids eliminats són valoritzats energèticament.
  - la proporció dels biosòlids eliminats en dipòsits controlats no arriba a l'11% del total.

Tot i que els dos últims punts no es compleixen completament durant l'any 2010.

- En l'actualitat, més de la meitat dels biosòlids eliminats en dipòsits controlats correspon a biosòlids procedents d'assecatge tèrmic.

## 5.2 Marc geogràfic i socioeconòmic del Baix Empordà.

El Baix Empordà, comarca on es situa la zona d'estudi, és la subdivisió de la gran comarca natural de l'Empordà. El 1936 s'aprovà la divisió de l'Empordà en dues comarques administratives. Inclou doncs, els municipis compresos entre el Montgrí, just al nord per on passen les aigües del riu Ter, i el sector de les Gavarres i la vall d'Aro, al sud. Té un total de 37 municipis, amb una extensió de 700,17km<sup>2</sup>. [4]



**Figura 4.** Mapa amb els municipis més importants del Baix Empordà. [4]

En general, la tardor és l'estació més plujosa i l'estiu és arreu l'estació més seca. Les precipitacions totals no solen baixar dels 500mm. La mitjana de temperatures és temperada per la seva situació front al mar, tenint els mesos de gener més càlids de Catalunya (11°C de mitjana) i un mes d'agost relativament fresc (24°C de mitjana) però xafogós.

Al Baix Empordà destaquen tres vents: la tramuntana, un vent del nord amb una força notable, generalment d'hivern, que domina tota la plana de l'Empordà i n'és el més característic; el garbí, del sud-oest, que sol bufar a la muntanya i a la costa, sobretot als estius, amb intensitat i direccions variables, i el llevant, de l'est, que predomina a la costa durant la primavera i la tardor.

La Costa Brava presenta una orografia variada i peculiar i està formada, en general, per petites conques, de recorreguts curts, molt marcades i de pendents pronunciats. Aquestes conques queden retallades per la mar formant les cales i les platges, característiques d'aquest litoral. Aquesta orografia ha configurat un disseny característic en el sanejament de la zona. [5]

Les xarxes de clavegueram recullen les aigües residuals de la població i les van concentrant en els punts baixos propers a la línia de costa i de desguàs natural al mar. Aquests han estat els punts d'intercepció de les aigües residuals que mitjançant estacions d'impulsió transporten l'aigua fins a l'estació depuradora o fins a una altra estació de bombeig. Les EDAR es localitzen habitualment en zones allunyades de la població i aigües amunt de les rieres. Cal destacar que les EDAR de la zona tracten aigües residuals urbanes de contaminació domèstica i sense incidències notables de contaminació industrial, que solen ser de tractament força més complex.

La dificultat més característica del tractament d'aigües residuals a la comarca es deriva del règim marcadament estacional del turisme.

Cal remarcar que la comarca és un dels destins principals de segona residència, que juntament amb el turisme provoca que als períodes estivals es dupliqui i tripliqui en certes viles la població resident. Això provoca que el 72% de la població activa estigui repartida entre la construcció i els serveis. El 6,2% treballa en el sector primari, percentatge que, confirma la tendència a la baixa de les últimes dècades.

Pel que fa al sector primari, la superfície agrícola utilitzada representa el 30% (un 98% de conreus i la resta són pastures), de les quals predomina el conreu de secà (73%). Hi ha un predomini clar del farratge i els cereals, que ocupen, respectivament, el 21% i el 57% de la terra conreada. En els conreus de regadiu, fins al 1950, l'arròs era conreat al llarg de tot el riu Ter i el Daró; avui només té importància al municipi de Pals.

El bestiar oví ha anat desapareixent, el boví i porcí estan estancats després d'un creixement als anys 90.

Bàsicament hi ha dos ports pesquers, el de Palamós i el de Sant Feliu de Guíxols.

Encara que el sector industrial es troba concentrat a la Bisbal, Palamós i Torroella, aquest està molt diversificat i és poc important. Destaca el material de construcció a La Bisbal i Palafrugell, la maquinària agrícola a Torroella, i la surera al llevant de les Gavarres. [4,5]

### 5.3 Funcionament de l'EDAR de Palamós

L'Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) del municipi de Palamós, lloc d'on s'extreuen els fangs o llots que posteriorment són enviats a la Estació Experimental de Mas Badia, és gestionada pel Consorci de la Costa Brava. I més concretament és l'Empresa Mixta d'Aigües de la Costa Brava, S.A. l'encarregada de la gestió de la planta. Es tracta d'una EDAR que es troba en funcionament des del 1985, i afecta la conca hidrogràfica que delimita les rieres de la costa entre la frontera amb França i Lloret de Mar. Ocupa una superfície de 3.3Ha. [6]



**Figura 5.** Imatge aèria de l'EDAR de Palamós. [7]

Aquesta planta rep i tracta les aigües residuals provinents dels municipis següents: Begur, Calonge, Mont-Ras, Palafrugell, Palamós i Vall- Llobrega.

Pel que fa al disseny de l'EDAR, es tracten les aigües residuals mitjançant un tractament biològic (amb fangs actius) amb l'afegit d'un tractament terciari (cloració). Està dissenyada per tractar  $33.072\text{m}^3/\text{dia}$ , que equival a 165.450 habitants. Les aigües tractades són abocades directament al mar.

L'històric de cabals anuals tractats i la producció de fangs està extret de les dades facilitades pel Consorci de la Costa Brava, i queden representades en la següent taula:[8]

Any	Cabal d'aigua tractada (m <sup>3</sup> )	Producció de fangs (Tn ms)
<b>2004</b>	6.625.890	858,0
<b>2005</b>	6.400.038	932,0
<b>2006</b>	6.468.482	1.010,0
<b>2007</b>	6.215.869	900,0
<b>2008</b>	5.632.531	1.028,0
<b>2009</b>	5.577.869	1.056,0
<b>2010</b>	7.034.165	951,8
<b>2011</b>	6.712.981	888,9

**Taula 3.** Dades referents al cabal d'aigua tractada (en m<sup>3</sup>) i la producció de fangs generats (en Tones de matèria seca) al llarg dels últims anys. [8]

Com es pot observar, la producció de fangs ha variat lleugerament durant els anys exposats, arribant a una producció màxima de 1.056,0 tones de matèria seca l'any 2009. Aquesta producció no segueix una tendència regular clara, és a dir, no s'observa en tots els casos, com a més aigua tractada més producció de fangs, i l'evolució en el temps no és constant, sinó que en determinats anys disminueix.

El procés que segueix l'EDAR de Palamós es basa en les següents etapes:

- Pel que fa a la línia d'aigües:
  - Dues línies de pretractament de l'aigua residual. Aquest consisteix en un desarenador, per eliminar les partícules, i un desengreixador, per separar els greixos o sabons de l'aigua.



- Tres línies de tractament primari formades per tres sedimentadors primaris.
- Tres línies de tractament secundari, amb tres reactors biològics i tres sedimentadors/ decantadors secundaris, d'on es generen uns fangs actius.
- Un tractament terciari que consisteix en una cloració (desinfecció) de les aigües.
- Pel que fa a la línia de fangs: els fangs actius generats durant el tractament secundari són enviats a un espessidor per gravetat, seguit d'un procés de deshidratació mitjançant una centrífuga.

En el següent diagrama de procés, s'exposen les tres línies de tractament de les aigües residuals amb tots els processos que es duen a terme a la planta.

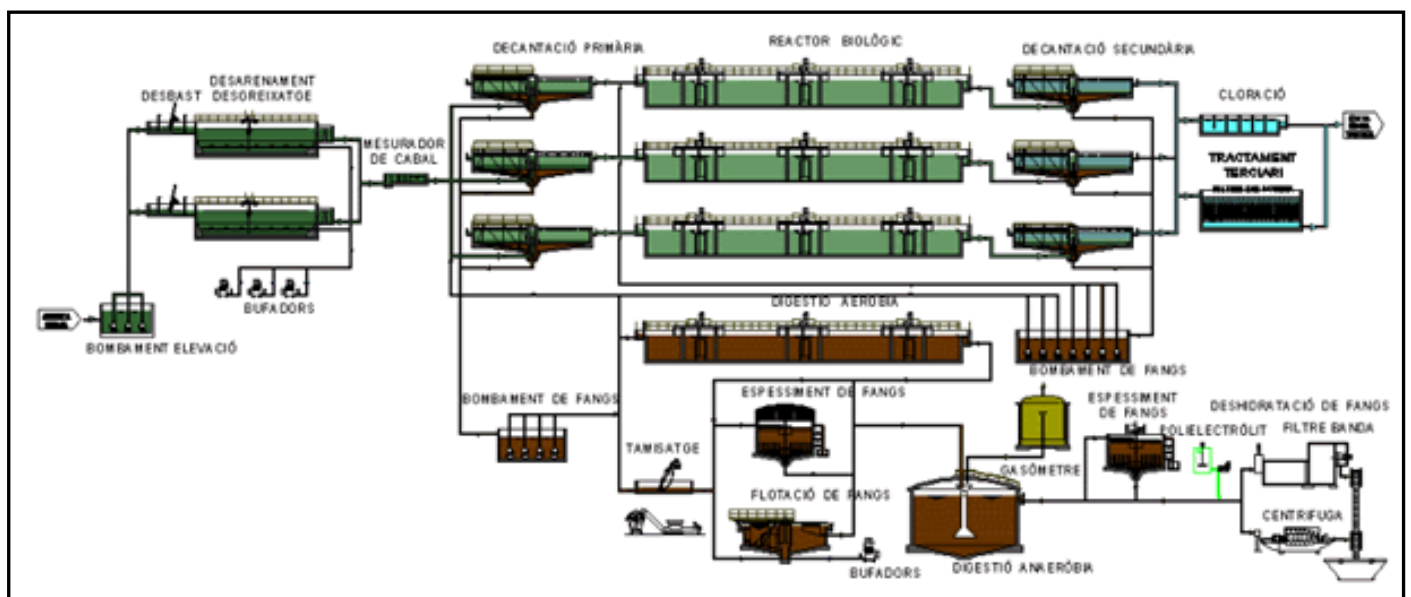


Figura 6. Diagrama de procés de l'EDAR de Palamós. [6]

En la figura anterior, es mostra tot el procés de depuració de les aigües residuals. Si ens fixem especialment en la línia de fangs, tema interessant dins el projecte, el recorregut que segueix el fang actiu és el següent:

Una vegada el fang ha sortit del decantador secundari i mitjançant un sistema de bombament, és enviat a un espessidor on es separa, per gravetat, una part de l'aigua retinguda en ell.

A continuació, el fang és enviat al digestor anaerobi per mescla completa amb agitació per llances, on el fang serà estabilitzat, per poder ser utilitzat en l'agricultura, a més d'obtenir una generació de biogàs, que es torna a injectar per tal d'homogeneïtzar el reactor anaerobi. Una part d'aquest biogàs és destinat a la generació d'electricitat, o bé, es crema en una torxa, quan hi ha un excés del gas.

Tot seguit, el fang estabilitzat és enviat a les centrífugues per tal de dur a terme una deshidratació. L'aigua que s'ha extret d'aquest fang es retorna al principi de la línia d'aigües. El fang és dipositat a la sitja de 70m<sup>3</sup>.

#### 5.4 Problemàtica i criteris de gestió dels fangs

La Generalitat de Catalunya va incloure els biosòlids generats a les Estacions Depuradores d'Aigües Residuals (EDAR), com a part de la planificació global de sanejament de Catalunya, a partir de la Llei 5/1981 de 4 de juny, sobre desplegament legislatiu en matèria d'evacuació i tractament d'aigües. També va atribuir a la Junta de Sanejament l'exercici de les funcions relatives a l'elaboració de la planificació corresponent, reservant l'aprovació al Govern.

Aquesta metodologia es va mantenir al llarg de diverses reformes legislatives, destacant la de la Llei 19/1991, de reforma de la Junta de Sanejament, que va aprovar el Pla de Sanejament de Catalunya. Aquest pla preveia el desplegament a través de diversos programes, entre els quals hi havia el de tractament de biosòlids d'EDAR.

L'aprovació de noves directrius europees en matèria d'aigües, varen determinar la creació de l'Agència Catalana de l'Aigua (ACA), per part de la Generalitat de Catalunya.

El Decret Legislatiu 3/2003 estableix que l'ACA és l'autoritat que exerceix les competències de la Generalitat en matèria d'aigües i obres hidràuliques, i li encarrega l'elaboració de la planificació corresponent. No obstant, l'ACA també ha de considerar les mesures per a la gestió de biosòlids procedents d'EDAR, i pot establir programes de gestió específics per afrontar els problemes particulars de les aigües.

El marc normatiu de referència s'ha de complementar amb les disposicions i els programes aprovats en matèria de sanejament de les aigües residuals, ja que la generació i les característiques dels biosòlids i, per tant, les possibilitats de gestionar-los, dependran en primer lloc de les previsions, característiques i funcionament de les EDAR.

A partir de l'aprovació del Programa de Sanejament d'Aigües Residuals Urbanes (PSARU) l'any 2005, l'ACA elabora un nou programa de tractament de fangs d'EDAR, amb l'objectiu de minimitzar el cost de la gestió integral dels fangs. Amb tot això, s'han elaborat successius programes de gestió de fangs, on es tenen en compte tot un seguit de consideracions prèvies recollides en els següents estudis:

- Estudi de la gestió dels fangs, actuals i futurs, procedents de les EDAR. Realitzat per la Junta de Sanejament, l'any 1991.
- Programa per a l'eliminació dels fangs generats a les plantes depuradores d'aigües residuals de Catalunya. Realitzat per la Junta de Sanejament, l'any 1994.
- Projecte pilot de demostració de l'aplicació al sòl dels fangs de depuració. Realitzat per la Junta de Sanejament, l'any 1995.
- Programa de tractament dels fangs de les EDAR. Realitzat per l'ACA, l'any 2001.
- Prognosi de la gestió dels fangs en el període 2005-2014. Realitzat per l'ACA, l'any 2005.

La gestió dels biosòlids depèn de molts factors diversos, els quals estan en evolució permanent, per això s'ha considerat necessari la redacció d'un nou Programa d'Actuacions per a la Gestió dels fangs de depuració d'aigües residuals urbanes, també conegut com "Programa de Fangs", en l'horitzó 2007-2014<sup>2</sup>.

El fet que els fangs de les EDAR siguin un residu, fa que la seva gestió respongui a la Legislació Europea de Residus (Directiva 2006/12/CEE, de 5 d'abril de 2006), l'Espanyola (Llei bàsica estatal 10/1998, de 21 d'abril) i també la de la Generalitat (DL 1/2009, de 2 de juliol). Aquesta última, exposa els principis de proximitat i autosuficiència en la gestió dels residus, i la jerarquia d'opcions de gestió, la qual prioritza la valorització per davant de la disposició. [3]

---

<sup>2</sup> La vigència del Programa de Fangs s'estableix en sis anys des de la seva entrada en vigor l'any 2007, és a dir, el programa és vigent fins l'any 2014. Abans de la fi del període d'aplicació s'iniciaran els treballs de revisió del programa, tot i que aquest procés es pot anticipar a consideració de l'ACA, atenent el grau de consecució dels objectius plantejats o canvis de les circumstàncies que afecten el mateix desenvolupament del programa.

#### 5.4.1 Problemàtica de l'aplicació de fangs en sòls agrícoles

L'aplicació de fangs de depuradora en sòls agrícoles, com a fertilitzant, implica una aportació de nutrients i matèria orgànica, i permet l'estalvi d'adobs químics. Tot i així, cal tenir present la possible problemàtica que comporta l'aplicació d'aquests fangs.

Les característiques físico-químiques dels fangs varien en funció de molts factors, com la procedència de l'aigua residual, el tipus d'activitat industrial de la zona, el sistema de depuració, etc. A més a més, els fangs tenen nivells de matèria orgànica relativament alts, i presenten una elevada conductivitat elèctrica degut a la presència de sals minerals. Per aquests motius, l'aportació de dosis excessives de fangs pot causar una disminució en la germinació de les llavors, una disminució en el rendiment, o un deteriorament en l'estructura del sòl.

Si ens fixem en el contingut en nitrogen dels fangs, aquest és molt variable, entre un 2 i un 7%, i pot presentar-se en forma mineral o orgànica. A més, els fangs frescos<sup>3</sup> solen ser més rics en nitrogen que els digerits<sup>4</sup>, i a la vegada, tenen un valor més alt que els fangs sotmesos a compostatge. En canvi, el contingut en fòsfor dels fangs també és molt variable, entre un 0.82 i un 5.25%, i majoritàriament es troba en forma inorgànica (65-85%). L'eficiència dels fangs com a fertilitzant fosforat depèn de les característiques del fang i del sòl al que s'aplica.

Els fangs d'EDAR constitueixen una font important de microelements essencials (ferro, coure, zinc, manganès, bor i molibdè), i per això, l'aportació de fangs al sòl pot afectar a la disponibilitat de micronutrients al sòl, tan per la dosi d'elements aportats, com per les modificacions en les característiques del sòl (pH, potencial redox o activitat microbiana).

Els biosòlids també es caracteritzen per presentar uns nivells de metalls pesants, que poden resultar tòxics per les plantes, per les persones, o pels animals. Entre els metalls pesants presents als fangs, trobem el zinc, el coure, el níquel i el cadmi, els quals són els que presenten una major mobilitat en el sòl, mentre que el plom i el crom queden fortament retinguts pels col·loids del sòl, resultant ser de difícil absorció pels cultius.[3] Les característiques edàfiques que condicionen la solubilitat dels metalls pesants en el sòl són el pH, la capacitat d'intercanvi catiònic, el potencial

<sup>3</sup> Els fangs frescos són aquells que no han rebut cap tractament de fermentació, i es caracteritzen per una olor molt desagradable, i per la seva alta concentració en microorganismes patògens.

<sup>4</sup> Els fang digerits o secs són aquells que s'originen al sotmetre els fangs frescos a un procés de digestió aeròbia o anaeròbia, compostatge o assecatge tèrmic, i es caracteritzen per tenir una olor menys desagradable que els frescos, i un menor contingut en microorganismes patògens.

redox, la quantitat d'argiles, i el tipus d'humus. Les fonts d'aquests metalls pesants són diverses, poden provenir d'indústries electroquímiques, metal·lúrgiques, pintures, ceràmiques, etc. D'aquí que els fangs que procedeixen d'àrees amb una elevada activitat industrial presentin un nivell bastant més alt de metalls pesants que els obtinguts en zones rurals.

Per tant, es fa prou evident la complexitat de l'aplicació dels fangs de depuradora en agricultura, i és per això que hi ha una normativa específica per a aquesta aplicació.

- Real Decret 1310 CEE, que fa referència a la concentració de metalls pesants en fangs i en sòls tractats.
- Decret 136/2009, de revisió cada quatre anys, divideix Catalunya en zones vulnerables i no vulnerables pel que fa a nitrats en aigües naturals. Estableix com a zones vulnerables aquelles amb una concentració superior a 50 ppm de nitrats, i en limita l'aplicació de nitrogen perquè ja considera les aigües subterrànies contaminades.

Degut al Decret 136/2009, s'estableix que les EDAR situades en zones no vulnerables només poden aplicar els seus fangs en la mateixa zona no vulnerable; i en canvi, les EDAR que es troben en zones vulnerables, poden aplicar els seus fangs en zones vulnerables i en zones no vulnerables. També es té en compte la dosi a aplicar, la qual varia en funció de si es tracta d'una zona vulnerable o no vulnerable; limitant la dosi a 210 Kg Nitrogen/ha<sup>5</sup> en zones no vulnerables, i a 170 kg Nitrogen/ha en zones vulnerables.

A continuació s'adjunta el mapa de les zones vulnerables de la comarca del Baix Empordà.[9,10]

---

<sup>5</sup> La dosi de fangs es refereix a quilograms de nitrogen per hectàrea.



El criteri general de referència del Programa de Fangs es reformula en dos aspectes principals:

- En termes de valorització agrícola de biosòlids, seguint els principis de les bones pràctiques agràries. Aquesta destinació és la preferent, sempre que sigui possible i compatible amb la resta de criteris i la normativa aplicable.
- En termes d'eliminació per mitjà de dipòsits controlats. Aquesta destinació és la menys desitjable, i només s'hauria de considerar com a solució transitòria.

En resum, la jerarquia d'opcions proposada pel Programa de Fangs segueix l'ordre de primer reduir, reutilitzar, reciclar, aprofitar com a combustible, incinerar sense recuperació energètica, i per últim, abocar.

També té per objectiu la minimització del cost econòmic de la gestió dels biosòlids, aplicant el principi de proximitat tan en el plantejament general com en la resolució d'alternatives, i considerar explícitament les iniciatives plantejades per les administracions actuant.

#### Criteris tècnics

Els criteris tècnics proposats pel Programa de Fangs són diversos, però es podrien resumir en:

- Preveure la valorització energètica dels fangs assecats tèrmicament com una via de gestió.
- Preveure la utilització de la capacitat de tractament actual de les plantes de compostatge privades, per tal de donar servei a les estacions depuradores properes, sempre i quan no s'excedeixi la capacitat nominal de tractament.
- Establir una sèrie d'actuacions que s'han d'executar, ja siguin ampliacions de plantes existents o implantacions de noves instal·lacions, per tal d'optimitzar la gestió dels biosòlids, d'acord amb els requeriments actuals que la condicionen i amb la seva evolució futura.
- Definir mesures per a tenir capacitat suficient de regulació dels biosòlids generats.
- Analitzar les millors tècniques disponibles aplicables a cadascuna de les etapes, és a dir, en la generació, el tractament i la valorització o eliminació dels biosòlids.

### 5.4.3 Planificació de la gestió dels fangs

Per tal d'assolir els objectius generals del Programa de Fangs es preveu actuar en dues fases:

- Reduir la producció i l'estabilització del fang en les EDAR, mitjançant la implantació de noves digestions anaeròbies en les EDAR de major dimensió, com ja s'ha realitzat en el cas de Palamós.

Al mateix temps, es preveu estudiar la realització d'actuacions per optimitzar les etapes de deshidratació i les capacitats de les digestions actualment instal·lades, i la implantació de noves digestions anaeròbies en les EDAR de mitjana dimensió.

- Gestionar els biosòlids segons les següents premisses:
  - Aplicació de fang deshidratat en profit de l'agricultura, d'acord amb els codis de bones pràctiques agràries i els períodes d'adobament dels cultius, per tal de garantir la protecció dels sòls i de les aigües. Aquesta via de gestió suposa el tractament de 125.000 tones de matèria fresca/any aproximadament, tot i que es preveu un lleuger descens de la gestió dels biosòlids mitjançant aquesta via respecte a l'actualitat.
  - Compostatge de biosòlids en plantes de titularitat privada, d'acord el codi de bones pràctiques en el disseny i l'explotació de les seves instal·lacions. Es preveu que les plantes de titularitat privada produeixin aproximadament 24.000 tones de compost/any. Aquesta via de gestió suposa el tractament de 100.000 tones de matèria fresca /any aproximadament, tot i que es preveu un descens de la gestió dels biosòlids mitjançant aquesta via respecte a l'actualitat.
  - Compostatge de biosòlids en plantes de titularitat pública, per tal de complementar l'activitat de la gestió privada, i adequar-la als criteris de gestió del Programa de Fangs. Es preveu que les plantes de titularitat pública produeixin aproximadament 25.000 tones de compost/any. Aquesta via de gestió suposa el tractament de 105.000 tones de matèria fresca/any aproximadament, tot i que es preveu un augment en la gestió dels biosòlids mitjançant aquesta via respecte a l'actualitat.



- Assecatge tèrmic de biosòlids en plantes de titularitat pública, produint fins a 95.000 tones/any aproximadament. Aquesta via de gestió suposa el tractament de 325.000 tones de matèria fresca/any aproximadament, tot i que es preveu un augment en la gestió dels biosòlids, mitjançant l'ampliació de plantes existents, amb els objectius següents: reduir el consum energètic i les emissions de diòxid de carboni per tona tractada, reduir el cost econòmic per tona tractada, i per últim, millorar el funcionament, la seguretat i la fiabilitat de les instal·lacions.
- Valorització energètica, en forns de fabricació de clínquer ubicats a Catalunya, de la major part del fang assecat tèrmicament.
- Destinació d'una part dels biosòlids a restauracions d'activitats extractives.
- Destinació a dipòsit controlat dels biosòlids que no puguin ser gestionats mitjançant la resta de vies de gestió. Es preveu un descens de la gestió dels biosòlids mitjançant aquesta via respecte a l'actualitat.

A continuació, es representa la distribució del post-tractament i de la destinació final dels biosòlids a Catalunya, en l'horitzó temporal (any 2014) del Programa de Fangs, sobre la base de la matèria fresca.[3]

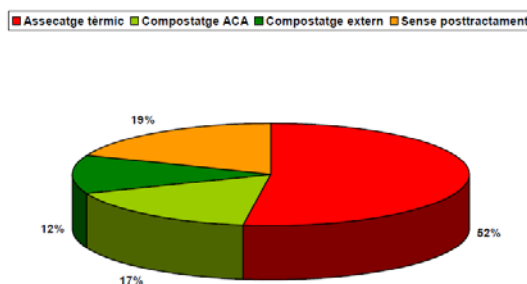


Figura 8. Representació en percentatges del post-tractament dels biosòlids, a la fi del Programa de Fangs. [3]

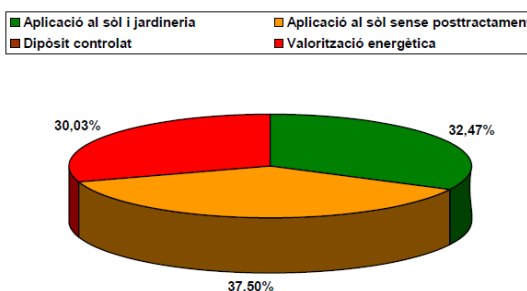


Figura 9. Representació en percentatges de les destinacions finals dels biosòlids, a la fi del Programa de Fangs. [3]

També es representa l'evolució de la distribució del fang post-tractat, des de l'inici del Programa de Fangs a l'any 2007 fins a la fi del Programa de Fangs l'any 2014.

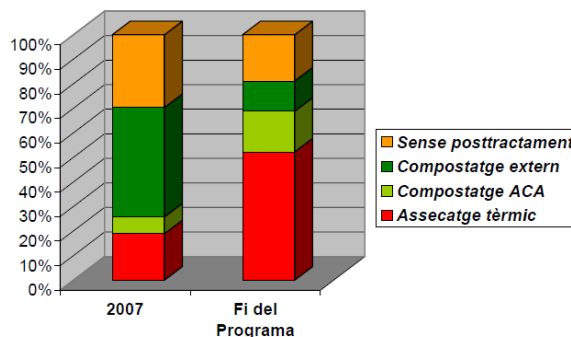


Figura 10. Representació en percentatges de l'evolució prevista de la distribució del post-tractament de biosòlids. [3]

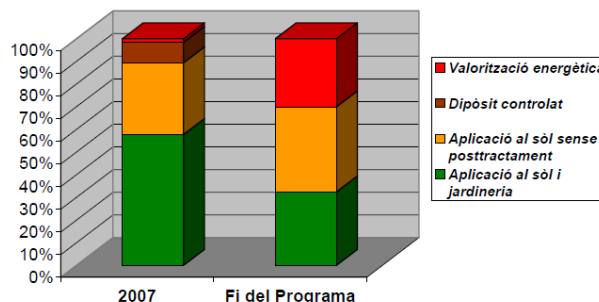


Figura 11. Representació en percentatges de l'evolució prevista de la distribució de les destinacions dels biosòlids. [3]

#### 5.4.4 Actuacions planificades

El Programa de Fangs estableix la planificació d'actuacions que s'han d'executar per tal d'optimitzar la gestió dels biosòlids, d'acord amb els requeriments que la condicionen en l'actualitat i amb la seva evolució futura.

Per tant, aquest programa preveu dur a terme les següents accions:

- Incrementar la capacitat de digestió anaeròbia, mitjançant la implantació de noves digestions a les EDAR de més dimensió.
- Incrementar la capacitat de post-tractament mitjançant plantes de titularitat pública, per a complementar l'activitat de la gestió privada i adequar-la als criteris de gestió del Programa de Fangs. Aquests criteris serien la minimització de l'impacte ambiental, l'optimització econòmica i l'aplicació dels criteris de proximitat en la gestió.

A continuació, s'aprofundeix en les dues accions exposades anteriorment.

### Digestions anaeròbies

Es preveu la introducció d'etapes de digestió anaeròbia amb autogeneració d'energia elèctrica, a partir del biogàs produït en les EDAR amb poblacions servides superiors a 15.000 habitants equivalents<sup>6</sup>.

La reducció de sòlids volàtils que té lloc durant el procés de la digestió anaeròbia determina una disminució notable dels biosòlids que finalment es generen, i també una millora sostenible en les seves condicions higièniques. A més, els avantatges econòmics que resulten de la reducció de la matèria seca total, tan en els costos de deshidratació com en la gestió dels biosòlids, juntament amb els ingressos obtinguts de la venda d'energia elèctrica generada a partir de la combustió del biogàs produït, compensen les inversions necessàries en el cas d'instal·lacions de dimensió igual o superior al llindar establert. Així doncs, les actuacions planificades tenen un període de retorn de la inversió inferior a onze anys. [3,11]

### Increment de la capacitat de post-tractament

L'augment de la capacitat de post-tractament dels biosòlids està previst aconseguir-lo mitjançant dues accions.

- Ampliar algunes plantes d'assecatge tèrmic existents, i millorar-ne el rendiment energètic i reduir-ne les emissions de diòxid de carboni i els costos econòmics per unitat de massa tractada.
- Implantar noves instal·lacions de compostatge amb una capacitat de tractament inferior a les 20.000 tones de matèria fresca/any, i distribuir-les pel territori aproximant-les als centres de producció de fang deshidratat, és a dir, a les EDAR.

Si ens centrem en l'assecatge tèrmic, Catalunya disposa d'una xarxa important d'instal·lacions d'aquest tipus, ja que l'assecatge permet reduir la massa i el volum dels biosòlids (degut a l'evaporació de la pràctica totalitat de l'aigua continguda en el material), estabilitzar

---

<sup>6</sup> Es defineix un habitant equivalent com la càrrega orgànica biodegradable amb una demanda bioquímica d'oxigen de cinc dies (DBO<sub>5</sub>), de 60 grams d'oxigen per dia.

transitòriament la matèria orgànica, i higienitzar el fang sec resultant. Per tant, s'aconsegueix reduir els costos de gestió del fang sec resultant, i permet la valorització energètica d'aquest.

No obstant, l'assecatge tèrmic dels biosòlids comporta uns elevats requeriments energètics, i és per això que la pràctica totalitat d'instal·lacions d'assecatge tèrmic de Catalunya estan associades a sistemes de cogeneració d'energia elèctrica.

Si parlem de compostatge, es tracta d'una tecnologia idònia per al tractament dels biosòlids residuals, ja que s'aconsegueix reduir la massa i el volum del residu (degut a la reducció de la matèria orgànica total i la humitat del producte final), establir la matèria orgànica residual, i assegurar la higienització del compost.

Tot això s'aconsegueix amb una notable independència de les característiques físiques i químiques dels fangs deshidratats originats en els processos de depuració d'aigua residual urbana, i amb una aportació limitada. De fet, la despesa energètica es limita al maneig dels materials i a l'aportació d'aire, perquè l'energia consumida en l'evaporació de l'aigua prové de la descomposició de la matèria orgànica.

Hi ha una sèrie de mesures per tal de garantir un impacte mínim de les plantes de compostatge de biosòlids sobre el seu entorn immediat, i juntament amb l'objectiu de minimització del transport de biosòlids a la planta de tractament des del punt de producció, fa que l'emplaçament adequat de les plantes de compostatge de biosòlids es situïn a les rodalies de les EDAR de grandària suficient. Complementàriament, hi ha previst dimensionar les instal·lacions d'acord amb raons econòmiques, ambientals i operatives, a 10.000 tones de matèria fresca/ any, i limitant la capacitat màxima a 20.000 tones de matèria fresca/ any. [3,11]

### 5.5 Normativa aplicable a la gestió dels biosòlids

L'eliminació dels residus, tant els sòlids com els procedents de la depuració de les aigües residuals urbanes (fangs o biosòlids), constitueixen un problema important per tots els municipis en general i en especial per les grans ciutats, existint una tendència general per reduir-los, reciclar-los i reutilitzar-los d'una forma que sigui respectuosa amb el medi ambient.

Durant els últims anys, els problemes d'emmagatzemament i eliminació de fangs de depuradora s'han incrementat degut a l'increment del volum d'aigua depurada i, en conseqüència, del volum de fangs a gestionar.

En aquest sentit, es va preveure que aquesta tendència continuaria a l'alça, degut a l'entrada en vigor de la Directiva 91/271 sobre el tractament de les aigües residuals urbanes (transposada a la legislació espanyola a través de la Llei 11/1995) la qual obliga la depuració d'aigües urbanes de poblacions de més de 2.000 habitants equivalents que aboquin en aigües continentals.

Entre les destinacions dels fangs, les solucions més extenses a nivell mundial són els abocadors controlats, l'incineració i l'ús agrícola. Quan l'objectiu de l'eliminació de fangs és a través de l'ús agrícola, tendència en augment, existeix una regulació, internacional i a nivell europeu, en la que es contemplen les limitacions de l'aplicació agrícola d'aquests residus en funció dels seus nivells d'elements contaminants, especialment metalls pesants.

En aquest sentit, la UE va aprovar el Juny de 1986 la Directiva 86/278/CEE, del 12 de Juny, relativa a la protecció del medi ambient, i en particular, dels sòls, en la utilització dels fangs de depuradora en l'agricultura, contemplant un termini de tres anys, que finalitzava al 1989, perquè els països membres incorporessin a les seves respectives normatives les directrius de la Directiva o altres més restrictives.

L'objectiu principal de la Directiva és regular la utilització dels fangs de depuradora en l'agricultura de manera que s'evitin efectes nocius als sòls, en la vegetació, en els animals i als humans, al mateix temps que s'estimuli la correcta utilització. Aquesta Directiva es transposa a l'ordenament jurídic espanyol mitjançant el Real Decret 1310/1990 de 29 d'octubre, pel que es regula la utilització dels fangs de depuradores en el sector agrícola.

Aquest Real Decret imposa una sèrie de disposicions administratives sobre el control de la producció i comercialització dels fangs tractats, que hauran de ser controlats per les Comunitats Autònomes, i paral·lelament crea el Registre Nacional de Fangs adscrit al Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació, el qual queda regulat per l'Ordre Ministerial de 26 d'octubre de 1993 (BOE a 5 de Novembre de 1993) sobre la utilització de fangs de depuradora en el sector agrari. [12,13]

### 5.5.1 La importància de protegir el sòl en relació als fangs de depuradora

Durant els últims anys, els països desenvolupats han donat una atenció prioritària a la depuració de les aigües residuals i, concretament a Espanya, des de fa més de vint anys, el nombre de plantes de depuració d'aigües residuals ha crescut de forma molt important.

L'ús agrícola dels fangs d'estacions depuradores urbanes és l'alternativa més ben vista, ja que es parla del terme de reutilització, i juntament amb el problema existent a l'agricultura actual, sobre la pèrdua de matèria orgànica en els sòls, principalment a les regions àrides i semiàrides, ha permès que a Espanya l'aplicació dels fangs de depuradora en l'agricultura sigui una pràctica habitual avui dia, amb un increment durant els últims anys.

Cal tenir en consideració que la concentració de metalls pesants en els fangs es troba limitada, a través de la normativa existent, si s'utilitzen com a fertilitzants en els terrenys amb dosis d'aplicació superiors als permesos; considerant no només la concentració de metalls pesants en els fangs, sinó també tenint en compte la concentració de metalls pesants en els sòls receptors dels fangs, i la quantitat de metalls pesants que poden aplicar-se per unitat de superfície en un període de deu anys. Tot això té per objectiu que la utilització de fangs com a fertilitzant en els terrenys agrícoles no superi una aportació de metalls pesants al sòl superiors als permesos.

No obstant, la utilització de fangs en l'agricultura no ha de realitzar-se únicament sota el criteri del contingut de metalls pesants, tal com es recull en la normativa, sinó que també cal considerar les aportacions de nutrients i matèria orgànica, ja que unes aportacions excessives poden comportar situacions negatives que van en contra les bones pràctiques agrícoles.

Per tant, la utilització de fangs de depuradora tractats amb fins agrícoles de manera compatible amb la protecció del medi ambient, així com la de la salut de les persones i els animals, es considera una alternativa amb possibilitats en el nostre país.

A Espanya, el Real Decret 1310/1990, que transposa la Directiva 86/278/CEE, regula la utilització de fangs procedents de depuradores, fent especial referència als següents aspectes:

- Tots els fangs destinats a l'agricultura seran tractats prèviament per via biològica, química o tèrmica, per aconseguir una reducció significativa de la fermentació i dels possibles inconvenients sanitaris de la seva aplicació.
- Els fangs que poden o no utilitzar-se en les terres agrícoles.

- Èpoques en les que es prohibeix l'aplicació de fangs tractats.
- Concentracions de metalls pesants permeses als fangs i als sòls, així com les quantitats màximes de metalls pesants aplicats per hectàrea i any.
- La documentació necessària sobre tota la producció de fangs tractats.

Aquest Real Decret regula amb caràcter bàsic la utilització dels fangs de depuradora en el sector agrari Espanyol, i li correspon a cada Comunitat Autònoma l'elaboració de la pròpia norma específica d'aplicació en el seu àmbit territorial de competència.

A raó de l'article 8 del Real Decret 1310/1990 es crea el Registre Nacional de Fangs, de caràcter administratiu i públic, adscrit al Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació (MAPA), el qual contindrà la informació que els òrgans competents de les CC.AA. recullin de les Entitats Locals i altres titulars, i les estacions depuradores d'aigües residuals. Amb aquestes dades, el MAPA elabora cada tres anys l'informe de síntesi sobre la utilització fangs en l'agricultura.

La informació que les CC.AA. han de remetre anualment, per la inclusió al Registre Nacional de Fangs, haurà d'incloure varis aspectes, tals com:

- La quantitat de fang produït, així com el destí d'aquest.
- La composició i característiques dels fangs produïts, i els destinats a l'activitat agrícola.
- El tipus de tractament realitzat als fangs.
- Els municipis on s'apliquen els diferents tipus de fangs.

En la següent taula es presenten les produccions de fangs a Espanya des de 1998 fins al 2003, que figuren en el Registre Nacional de Fangs, així com la quantitat i proporció que es destina a l'agricultura, la qual ha passat del 49,4% l'any 1998 fins al 66,2% l'any 2003, i es preveu un augment d'aquesta pràctica els anys posteriors.

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Producción de lodos en las estaciones depuradoras ....	716.145	784.882	853.482	892.238	987.221	1.012.157
Lodos utilizados en la agricultura .....	353.986	413.738	454.251	606.118	658.453	669.554
Proporción lodos utilizados en agricultura .....	49,4%	52,7%	53,2%	67,9%	66,7%	66,2%

Taula 4. Evolució dels fangs utilitzats en l'agricultura (1998-2003). Matèria seca (Tones/ any). [12]

A l'informe de Síntesi que el MAPA envia a la Comissió de les Comunitats Europees sobre la utilització dels fangs en l'agricultura, també s'inclouen els valors mitjans de la concentració de metalls en els fangs destinats a l'agricultura i, tal com pot observar-se a la següent taula, l'evolució des del 2001 indica que ha disminuït la concentració d'aquests en els fangs, estant tots els valors per sota dels límits establerts per les normatives Europees i Espanyoles.

Parámetro		2001	2002	2003
Metal	Cadmio .....	2,94	2,83	2,21
	Cobre .....	332,97	296,65	310,39
	Níquel .....	42,33	38,46	34,50
	Plomo .....	114,22	112,77	104,01
	Zinc .....	861,90	830,14	711,80
	Mercurio .....	1,67	1,43	1,17
	Cromo .....	108,55	113,57	87,98
Elemento	Nitrógeno total de N .....	55.731,50	48.819,30	41.556,50
	Fósforo total de P .....	42.989,60	40.479,60	35.402,70

Taula 5. Fangs utilitzats en l'agricultura. Valor mitjà de concentració (mg/ kg de matèria seca). [12]

Respecte el volum de fangs que s'utilitzen en l'agricultura, entre el 10% i el 20% es destina a la jardineria, i d'acord amb el Registre Nacional de Fangs, a l'any 2003, a banda de la utilització agrícola, hi havia un 16% de fangs destinats a abocadors controlats, un 8% dels fangs van ser incinerats, i un 10% no tenia un destí definitiu i, de forma alternativa, es podia portar a abocador o utilitzar en agricultura. A la taula que es presenta a continuació es recullen aquests valors, distribuïts per CC.AA.



CC.AA.	Informe de síntesis año 2003				
	Total lodo	Total agrario	Total vertedero	Total incineración	Total otros
Andalucía .....	63.594,24	53.830,30	9.347,94	0,00	416,00
Aragón .....	30.576,50	8.318,50	1.943,00	20.000,00	315,00
Comunidad Foral de Navarra .....	14.003,50	13.956,50	40,00	0,00	7,00
Canarias .....	10.856,25	20,00	9.264,32	0,00	1.571,93
Cantabria .....	12.472,34	0,00	12.472,34	0,00	0,00
Castilla-La Mancha .....	2.350,00	2.350,00	0,00	0,00	0,00
Castilla y León .....	53.926,33	29.578,58	16.700,85	0,00	7.646,90
Cataluña .....	306.675,63	160.559,54	58.519,16	0,00	87.596,93
CC.AA. Ceuta y Melilla .....	1.460,00	0,00	1.460,00	0,00	0,00
Comunidad de Madrid .....	144.115,06	138.728,80	5.346,53	0,00	39,73
Comunidad Valenciana .....	249.259,65	180.508,83	24.191,06	42.829,06	1.730,70
Extremadura .....	9.430,00	6.114,00	3.316,00	0,00	0,00
Galicia .....	34.211,34	25.203,49	4.924,80	440,00	3.643,04
Islas Baleares .....	34.619,00	31.002,00	3.617,00	0,00	0,00
La Rioja .....	15.256,80	15.246,90	0,00	0,00	9,90
Principado de Asturias .....	2.229,00	1.413,00	791,00	0,00	25,00
País Vasco .....	24.390,99	1.721,28	9.126,20	13.543,50	0,00
Región de Murcia .....	2.731,00	1.003,00	1.728,00	0,00	0,00
<b>Total .....</b>	<b>1.012.157,63</b> <b>(100%)</b>	<b>669.554,73</b> <b>(66,2%)</b>	<b>162.788,21</b> <b>(16,1%)</b>	<b>76.812,56</b> <b>(7,6%)</b>	<b>103.002,13</b> <b>(10,2%)</b>

Taula 6. Producció de fangs a Espanya, per CC.AA. i els destins finals d'aquests. [12]

### 5.5.2 Obligacions derivades

Si s'analitza l'article 3 de la Directiva europea 86/278/CEE, aquest indica l'obligació de tenir en compte la legislació pròpia de cada Comunitat Autònoma, ja que pot ser més restrictiva que la que es descriu a continuació.

Es redacta una sèrie de competències, en funció de si les dur a terme l'Administració Pública o els agricultors i ramaders.

#### Administracions Públiques

A les Administracions Públiques els correspon un seguit de competències.

- Controlar que els sòls on s'apliquen els fangs tinguin una concentració de metalls pesants no superior als valors que es presenten en la següent taula. Aquests límits depenen del pH del sòl.

Parámetros	Valores límite	
	Suelos con pH menor de 7	Suelos con pH mayor de 7
Cadmio .....	1	3
Cobre .....	50	210
Niquel .....	30	112
Plomo .....	50	300
Zinc .....	150	450
Mercurio .....	1	1,5
Cromo .....	100	150

Taula 7. Valors límits de concentració de metalls pesants en els sòls (mg/ kg de matèria seca), en funció del pH. [12]

- Comprovar que els fangs tractats tinguin, en relació a la presència de metalls pesants, una concentració inferior als valors que queden recollits a la següent taula. Igualment els límits depenen del valor de pH del sòl on s'aplicarà el fang.

Parámetros	Valores límite	
	Suelos con pH menor de 7	Suelos con pH mayor de 7
Cadmio .....	20	40
Cobre .....	1.000	1.750
Niquel .....	300	400
Plomo .....	750	1.200
Zinc .....	2.500	4.000
Mercurio .....	16	25
Cromo .....	1.000	1.500

Taula 8. Valors límits de concentració de metalls pesants en fangs destinats a la utilització agrícola (mg/ kg de matèria seca) en funció del pH del sòl al que són destinats. [12]

- Establir les quantitats màximes anuals de fangs que poden aplicar-se a un sòl, segons la concentració de metalls pesants en el sòl receptor i en els fangs a aplicar, i el nombre d'anys d'aplicació. En cap cas podran suposar una aplicació anual de metalls pesants superior a qualsevol dels valors indicats a la següent taula.

Parámetros	Valores límite
Cadmio .....	0,15
Cobre .....	12
Niquel .....	3
Plomo .....	15
Zinc .....	30
Mercurio .....	0,1
Cromo .....	3

Taula 9. Valors límits per les quantitats anuals de metalls pesants que es podran introduir en els sòls basant-se en una mitjana de deu anys (en kg/ ha · any) . [12]

- Vetllar per l'aplicació de les tècniques analítiques i de mostreig reglamentàries, així com la freqüència de les mateixes i els paràmetres mínims a analitzar, tan en relació als fangs com als sòls en els quals s'ha aplicat un fang de depuradora.
- Subministrar al Ministeri d'Agricultura, Pesca i Alimentació, la informació necessària sobre la utilització dels fangs tractats destinats a l'activitat agrària.

### Agricultors i ramaders

Les competències que els corresponen als agricultors i ramaders són les següents:

- No utilitzar en agricultura fangs que procedeixin d'estacions depuradores d'aigües residuals que no hagin estat tractats prèviament.
- Posseir en tot moment la documentació que el titular de l'estació depuradora d'on procedeix el fang li expedirà. En aquesta informació queda establert el tractament del fang, la composició d'aquest, i els següents paràmetres: matèria seca, matèria orgànica, pH, nitrogen, fòsfor i metalls pesants (cadmi, coure, níquel, plom, zinc, mercuri i crom).
- No aplicar fangs tractats en cultius d'hortalisses i de fruita durant el cicle vegetatiu, o en un termini inferior a deu mesos abans de la recol·lecció.

### 5.6 Elements Potencialment Tòxics (PTE) estudiats

Tal i com s'ha comentat anteriorment, els biosòlids o fangs de depuradora acostumen a contenir quantitats significatives d'elements potencialment tòxics (PTE) que poden arribar a ser molt tòxics pels éssers humans.

Avui dia, la qualitat del medi ambient és una demanda social. És per això que des de fa bastants anys, existeixen criteris de qualitat per l'aire i l'aigua, en aquest últim cas fins i tot pels diferents usos. La heterogeneïtat dels sòls, la seva diversitat, i la idoneïtat de les seves característiques pels diferents usos específics, estan dificultant la creació de nivells estàndards de qualitat dels sòls; tot i que alguns països industrialitzats de la UE disposen de legislació per protegir el sòl. Durant els últims anys, s'han creat normatives sobre la gestió de residus i la qualitat de l'aigua que repercuteixen en el benefici al medi ambient.

Des de fa uns anys, la denominació d'Elements Potencialment Tòxics s'ha generalitzat per designar aquells elements químics, metalls i metal·loides, que diverses activitats humanes han anat incorporant al medi ambient. Aquest fet és precisament el responsable que hagi augmentat la seva concentració al medi, i per tant, que hagi augmentat la possibilitat de ser assimilats pels éssers vius, directe o indirectament.

Alguns PTE són essencials per diverses espècies, quan es troben a valors normals de concentració, mentre que poden ser tòxics quan es troben en concentracions elevades, i d'altres sempre produeixen efectes tòxics.

Els metalls, a diferència dels compostos orgànics, són totalment no degradables, amb la conseqüència que s'acumulen en els sistemes ambientals, d'aquí la seva toxicitat. L'impacte toxicològic d'aquests depèn de la seva forma química, de la seva concentració, del context mediambiental i de la possibilitat de passar a la cadena tròfica (biodisponibilitat).

Entre els metalls i no- metalls de la taula periòdica dels elements hi ha una línia diagonal on es troben els elements fronterers anomenats *semimetalls* (o, d'una manera més col·loquial, *metal·loides*). Com el seu nom indica, aquests elements tenen quelcom de metall i quelcom de no-metall. De fet, condueixen el corrent elèctric, però no gaire bé. Els semimetalls inclouen els elements semiconductors, que han esdevingut molt importants per a la vida moderna. Aquests metal·loides serien, en el nostre cas, els següents: antimoni, arsènic i seleni.

Els metalls pesants es troben prop de la part inferior de la taula periòdica i, per tant, les seves densitats són elevades en comparació amb els altres elements.

Els PTE que es troben legislats mitjançant la normativa són els que s'exposen a continuació amb algunes de les seves característiques. [14,15]

#### Cadmi (Cd)

L'aplicació més coneguda del cadmi és l'ús que se'n fa en les bateries de níquel- cadmi; tot i això, actualment, en moltes aplicacions estan essent substituïdes per les bateries de níquel – hidrur metàl·lic i per les d'ió liti, que són més lleugeres, més potents i menys tòxiques.

On també trobem cadmi en quantitats importants és en l'aeronàutica, on s'utilitzen cargols i fixacions recoberts amb cadmi. Mentre que el recobriment amb zinc és prou bo per a usos

corrents, el cadmi ofereix un conjunt insuperable de propietats quan és realment important que un cargol no es rovelli o no provoqui l'oxidació de les parts que té al voltant.

El cadmi s'assembla molt al plom i al mercuri en el fet que s'acumula tan en el medi ambient com en el cos humà, de manera que, si hi és present, a llarg termini perjudica tota forma de vida. Per això, per tal d'evitar que el cadmi arribi finalment al medi ambient, cal portar les piles de Ni- Cd a botigues o punts de recollida perquè siguin reciclades, i no llençar-les mai a les escombraries. [14,15]

### Coure (Cu)

En el cablatge elèctric s'utilitzen quantitats ingents de coure. El coure és prou tou per a ser treballat amb eines manuals o de baixa potència; tanmateix, és prou dur per a emprar-lo en coses molt útils, especialment quan s'alia amb estany o zinc per a produir, respectivament, bronze o llautó.

El coure pot ser tòxic; però, perquè ho sigui s'han d'ingerir grans quantitats de sulfat de coure, o s'han de menjar, per exemple, de manera habitual, aliments àcids que han estat emmagatzemats en recipients de coure durant molt de temps. De fet, el coure té propietats antimicrobianes que el fan útil en hospitals per a poms de portes i altres superfícies on es poden transmetre infeccions. [14,15]

### Níquel (Ni)

El ferro es metal·litza amb níquel per a evitar que es rovelli, i també s'hi metabolitza el llautó per a fer-li perdre el color groc i que esdevingui incolor. Per a niquelar els para-xocs dels automòbils, se n'utilitzen grans quantitats. Es tracta d'un metall molt car i valuós.

El níquel és també un component de l'acer inoxidable i, menys habitualment és un integrant clau dels superaliatges de níquel i ferro que s'utilitzen en els motors de reacció. Aquests superaliatges tenen una gran resistència, fins i tot a alta temperatura, com ara en els conductes per a gasos d'escapament d'un motor.

La toxicitat del níquel és moderada, tot i que els compostos de níquel són molt tòxics per les plantes. Alguns són cancerígens i teratògens, i els vapors i la pols de sulfur de níquel es sospita que poden ser cancerígens. [14,15]

### Plom (Pb)

El plom és un material ideal per a canonades perquè és tan tou que pot ser batut a làmines, i també a tubs, atès que les juntures d'aquests se solden també colpejant-les. El punt de fusió del plom és tan baix que es pot liquar fàcilment amb un foc.

Pràcticament la meitat de la producció de plom, tant el metall com l'òxid, es destina a la fabricació de bateries i acumuladors. Avui dia, pel seu caràcter verinós i contaminant ha estat substituït com a additiu per a la gasolina i com a pigment per a tintes i pintures. S'utilitza també en revestiments i en soldadura.

El plom és un dels metalls que té més efecte nociu sobre la salut humana. És tòxic per ingestió i inhalació, i els aliments com la fruita, els vegetals, carns, marisc, etc poden contenir quantitats significants de plom. El fum de cigarretes també conté petites quantitats de plom. És un verí acumulatiu que afecta principalment l'intestí i el sistema nerviós central i causa anèmia. El plom pot entrar en el fetus a través de la placenta de la mare i causar danys al sistema nerviós i al cervell dels nadons. [14,15]

### Zinc (Zn)

El zinc és molt útil en foneria, de fet, és el principal component dels aliatges de fosa barats que s'utilitzen per a fer peces que no han de ser especialment resistents.

S'usa principalment com a revestiment protector contra la corrosió atmosfèrica, o galvanitzat, per al ferro i l'acer. L'òxid de zinc s'utilitza com a pigment en pintures i plàstics, en cosmètica, productes farmacèutics, sabó i teixits elèctrics. El clorur de zinc s'utilitza per a la fusta i la soldadura.

Pel que fa a la seva toxicitat és considerada com a moderada. [14,15]

### Mercuri (Hg)

Entre els compostos comercialment importants del mercuri es troben el sulfur mercurí, usat com antisèptic i com a pigment vermell, el clorur mercuriós usat per a fer elèctrodes, molt utilitzats en electroquímica, s'usen com elèctrodes de referència en el mesurament de potencials. Té la capacitat de combinar-se amb tots els metalls comuns, excepte el ferro i el platí, per a formar aliatges que es diuen amalgames.

Altres usos són en insecticides, colorants i protectors per a la fusta.

La característica més important del mercuri és l'elevada toxicitat que s'ha comprovat que té. S'absorbeix immediatament a través de les vies respiratòries, el tracta gastrointestinal i a través de la pell. És un verí acumulatiu perquè és difícil d'excretar. Per tot això, és molt important que el mercuri sigui manejat amb precaució i en àrees ben ventilades.

Es coneix que el mercuri, particularment en forma de compostos orgànics com el metilmercuri, s'introdueix en la cadena alimentària i s'hi queda, ja que s'acumula i es concentra en animals marins cada cop més grossos, fins a arribar a la tonyina. [14,15]

### Crom (Cr)

L'ús principal està en els aliatges amb ferro, níquel i cobalt, amb els que augmenta la duresa, tenacitat i resistència a la corrosió. En els acers inoxidable, el crom constitueix el 10% o més de la composició final.

La indústria de l'automòbil va tenir l'època del crom durant els anys cinquanta i seixanta del segle XX. En aquella època, els cotxes es guarnien amb superfícies enlluernadores de crom.

Les sals de crom s'utilitzen per a colorar vidre, és el responsable del color verd de les maragdes i el color vermell dels robins. També s'utilitzen com a catalitzadors i en la indústria tèxtil.

S'ha demostrat que es tracta d'un metall molt tòxic, en funció de la seva forma química. [14,15]

Per altra banda, trobem els PTE no legislats, però que s'ha demostrat el seu caràcter tòxic i que mereixen una especial atenció a l'hora de quantificar-los en les mostres d'estudi degut a la seva actual utilització en diferents àmbits. Aquests són els que s'exposen tot seguit amb les seves característiques, usos i toxicitat. [14,15]

### Manganès (Mn)

Cal esmentar que el manganès és bastant útil, ja que l'aplicació fonamental es troba en els aliatges fets, principalment, amb el ferro. El diòxid de manganès és utilitzat en piles, en pintures i vernissos, per a acolorir vidre i ceràmiques i també per a preparar clor i iode.

El sulfat de manganès s'obté per l'acció de l'àcid sulfúric sobre el diòxid de manganès i s'usa per a tenyir el cotó.

Els permanganats de sodi i potassi són cristalls de color morat fosc, formats per l'oxidació de sals àcides de manganès, que s'usen com a oxidants i desinfectants.

Pel que fa a la toxicitat del manganès, es pot dir que és un element essencial per a l'home, però és tòxic en concentracions elevades. [14,15]

#### Cobalt (Co)

Es fa servir principalment en aliatges. El cobalt s'usa també com assecador en ceràmiques i pintures i com a catalitzador. Utilitzat també en galvanoplàstia a causa del seu aspecte, duresa i resistència a l'oxidació.

S'ha associat durant molts anys al cobalt amb la desintegració nuclear. Però això només és vàlid per a un isòtop concret, el  $^{60}\text{Co}$ . Tot i que aquest isòtop és, en efecte, altament radioactiu, i que era un component mortal de la pluja radioactiva provocada pels assajos de bombes nuclears a l'atmosfera dels anys cinquanta del segle XX, el cobalt comú no és gens radioactiu.

Es considera que el cobalt té una toxicitat moderada. [14,15]

#### Seleni (Se)

El principal interès actual pel seleni té a veure amb la resposta d'aquest element a la llum. Les fotocopiadores i les impressores làser inclouen un cilindre recobert amb seleni, de manera que, en la foscor, actua com a aïllant elèctric; però, exposat a la llum, actua com a conductor. El seleniat de sodi és un insecticida utilitzat per a combatre insectes en cultius de plantes ornamentals. S'utilitza també en algunes tècniques fotogràfiques especials i com a additiu per acer inoxidable.

El seleni és un element essencial del qual se'n necessiten quantitats petites, i que, en excés, esdevé molt tòxic. Aquesta circumstància, que es compleix en moltes substàncies, és particularment rellevant en el cas del seleni; perquè sovint les persones, els animals i les plantes en pateixen un excés o un defecte, segons la concentració de seleni. [14,15]

#### Plata (Ag)

Els usos principals de la plata són com a metall preciós, en joieria i decoració i com a moneda. Altres usos són els següents: per a fabricar components elèctrics i electrònics, i per a cables de semiconductors d'alta velocitat que necessiten gran conductivitat elèctrica. També miralls que



requereixen d'una gran reflectivitat per a la llum visible són realitzats en plata. És usada per a fer materials per a soldadura, contactes elèctrics, i bateries d'alta capacitat, de plata- zinc i plata-cadmi. El fulminat de plata és un poderós explosiu.

La plata és molt tòxica pels organismes. El metall per si sol causa pocs problemes, però les sals de plata irriteren la pell i les membranes mucoses. Les sals de plata en quantitats petites poden causar la mort i si són ingerides poden ser cancerígenes en quantitats molt petites. [14,15]

Les nanopartícules de Ag és un dels nanomaterials més utilitzats en productes de consum com per exemple xampús, detergents, pasta de dents, bactericides, etc, degut a les seves propietats antimicrobianes. [16]

### Antimoni (Sb)

L'antimoni és un semimetall típic, d'aspecte clarament metàl·lic, encara que trencadís i més cristal·lí que els metalls corrents.

Una aplicació dels aliatges de plom i antimoni són les bales. S'acostuma a creure que les bales són fetes de plom; tanmateix, el plom pur és massa tou, així que s'usa amb antimoni per a augmentar-ne la duresa. Les bateries de plom i àcid dels cotxes empen elèctrodes de plom que també s'han endurit amb antimoni. Quasi la meitat de tot l'antimoni produït es consumeix en acumuladors, revestiments de cables, coixinets antifricció i diverses classes de metalls de consum.

Tots els compostos d'antimoni són altament tòxics, provoquen danys severos en el fetge i també poden produir malalties pulmonars, problemes de cor, diarrea, vòmits i úlceres estomacals, ja que és un irritant sever. Exposicions a quantitats relativament altes d'antimoni ( $9\text{mg}/\text{m}^3$  d'aire) durant un llarg període de temps pot provocar irritació dels ulls, pell i pulmons. [14,15]

### Arsènic

El verd de París, o acetoarsenit de coure, és una de les poques substàncies químiques que poden actuar tant de pigment per a pintura artística com de metzina per a rates.

És també un bon conservant de la fusta (arseniat de coure i crom), ús que representa, segons algunes estimacions, prop del 70% del consum mundial d'arsènic. Additiu en aliatges de plom, per endurir-lo i llautons. S'utilitza en la fabricació de perdigons i en la indústria del vidre per eliminar el color verd que produeixen les impureses dels compostos de ferro. Històricament, l'arsènic s'ha emprat amb fins terapèutics pràcticament abandonats per la medicina occidental encara que

recentment s'ha renovat l'interès pel seu ús com demostra el cas del triòxid d'arsènic pel tractament de pacients amb leucèmia.

És un element molt tòxic. Els compostos de l'arsènic són molt verinosos per les plantes i els animals. És verinós en dosis superiors als 65mg tant en dosi única com per acumulació de dosis més petites com, per exemple, inhalació de pols o gasos d'arsènic. L'exposició a l'arsènic inorgànic pot causar diversos efectes sobre la salut, com irritació de l'estómac i intestins, disminució de la producció de glòbuls vermells i blancs, canvis en la pell i irritació dels pulmons. També intensifica les possibilitats de desenvolupar càncer, especialment de pell, pulmó, fetge i linfa. També pot causar infertilitat i avortament i danyar l'ADN. [14,15]

### 5.7 Determinació del contingut de PTE i la seva mobilitat en sòls

Una vegada coneguts els Elements Potencialment Tòxics (PTE) que s'estudiaran en aquest projecte, és necessari conèixer com es farà la quantificació dels mateixos al laboratori, i com s'avaluarà la seva mobilitat en els sòls.

El procediment analític implica dues etapes:

- 1) La dissolució del metall present a la mostra sòlida (sòls i fang en aquest cas), normalment mitjançant una digestió àcida assistida per microones.
- 2) La mesura o quantificació mitjançant la tècnica instrumental més adient.

#### 1) Dissolució del metall

La finalitat de fer una digestió amb àcids mitjançant un forn de microones és la de obtenir els metalls en dissolució per la seva anàlisi posterior, i la destrucció de la matriu de la mostra mitjançant l'addició d'un àcid o una mescla d'àcids a la mostra a una temperatura determinada. Depenent del tipus de matriu, l'analit i la tècnica d'anàlisi posterior l'elecció de l'àcid o mescla d'àcids serà diferent. L'àcid fluorhídric calent és, per exemple, especialment útil per a dissoldre silicats. Els àcids que s'utilitzin han de ser de la millor qualitat per a minimitzar la contaminació que produeix el reactiu concentrat. [26]

Pel que fa a l'àcid nítric, ataca la major part dels metalls, llevat de l'or i el platí, que es dissolen en una mescla de HCl/ HNO<sub>3</sub> anomenada aigua règia. Una mescla de HNO<sub>3</sub> i HF ataca els carburs, nitrurs i borurs de titani, tal·li i wolframi.

La digestió es duu a terme adequadament en una bomba (un recipient segellat) revestida de tefló escalfada en un forn de microones. Un forn de microones escalfa el contingut a 200°C en un minut. Per a evitar explosions, la tapa d'alliberament de pressió deixa anar gas del recipient si la pressió interna supera els 8 MPa (80 bar). Un avantatge de la bomba és que es refreda abans que es pugui obrir i, per tant, evita la pèrdua dels productes volàtils. [17]

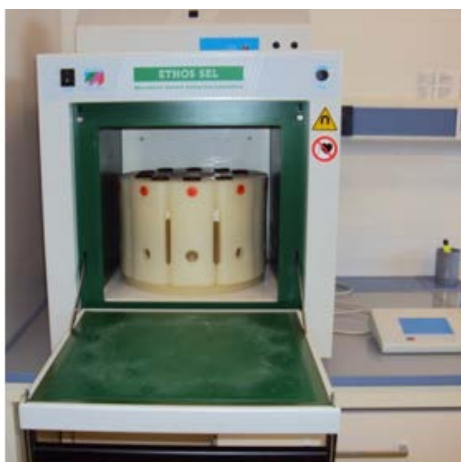


Figura 12. Imatge d'un aparell de microones.

## 2) Quantificació dels PTE

Tots els elements que s'estudien en aquest projecte es poden determinar mitjançant dues tècniques atòmiques basades en un plasma acoblat inductivament: ICP-AES o ICP-MS. Són unes tècniques molt emprades en l'anàlisi multielemental en mostres aquoses/ líquides. És per aquest motiu que en aquest cas cal un tractament previ de les mostres sòlides (mostres de sòls).

- Espectròmetre d'emissió atòmica amb plasma acoblat inductivament (ICP-AES): la mostra, que és impulsada mitjançant una bomba peristàtica, és nebulitzada i transferida al plasma d'argó (gas que s'utilitza normalment) on és atomitzada, excitada i en alguns casos ionitzada.

Cada element té una estructura atòmica única amb electrons en nivells energètics ben definits. El moviment dels electrons entre aquests nivells, que requereix l'absorció o

emissió d'energia, també està ben definit, i aquesta és la clau de la espectroscòpia d'emissió. Si apliquem als àtoms d'una mostra una font energètica molt alta- una guspira o un plasma- molts dels electrons dels àtoms s'excitaran a nivells energètics superiors.

De forma immediata, aquests electrons en estat excitat es relaxen per tornar a l'estat fonamental, mitjançant l'emissió d'un fotó, l'energia del qual correspon a la diferència entre els nivells energètics. L'energia de promoció està ben definida, és a dir, que només poden absorbir-se energies específiques per un àtom en particular. Donat que l'energia del fotó està estrictament relacionada amb la longitud d'ona, una forma de detecció elemental es basa en la detecció de la llum d'una determinada longitud d'ona emesa per una mostra després que els àtoms d'aquesta s'excitin d'alguna manera: aquesta llum és característica dels àtoms excitats a la mostra.

En el cas de l'ICP, la font d'excitació és un plasma a temperatura molt elevada. La llum d'una mostra d'àtoms injectats en el plasma és recollida mitjançant lents i miralls i focalitzada sobre una reixa de difracció. Aquesta reixa separa les longituds d'ona individuals i focalitza la llum d'una determinada longitud d'ona al detector, el qual converteix la llum en senyals elèctriques.



**Figura 13.** Imatge d'un ICP-AES.

Les longituds d'ona de la llum són específiques dels elements en el plasma que emeten els fotons, i la intensitat de la llum, mesurada pel detector, es relaciona amb la concentració de l'element present a la mostra. La identitat atòmica i la quantitat són els

dos paràmetres que poden determinar-se si s'utilitza l'espectroscòpia d'emissió atòmica com a tècnica analítica en anàlisis ambientals. [17,18]

- Espectrometria de masses amb font de plasma acoblat inductivament (ICP-MS). Aquesta tècnica té la capacitat de analitzar i separar els ions d'acord amb la seva relació massa/càrrega. La dificultat de determinar qualsevol analit amb un espectròmetre de masses radica en el fet que l'espectròmetre necessita un buit elevat per a evitar les col·lisions entre els ions i les molècules del gas de fons que desvien la trajectòria dels ions en el camp magnètic.

Els ions generats en el plasma, passen a través d'un con de mostreig (sampler), refrigerat amb aigua. Darrere el con de mostreig hi ha un segon con, anomenat separador (skimmer), amb un orifici encara més petit. Des de l'skimmer, els ions passen per un sistema de lents que enfoca els ions cap a la cel·la de col·lisió que els guia cap a l'entrada de l'analitzador de masses, on són separats segons la seva relació massa/ càrrega. Per a elements amb múltiples isòtops, aquests es detecten separatament, cosa que en permet comprovar les interferències espectrals mesurant raons isotòpiques.

Els límits de detecció d'aquesta tècnica són més baixos que els de l'espectroscòpia d'emissió atòmica. Cal tenir present que l'ús de HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> poden generar interferències poliatòmiques i, per tant, cal limitar el seu ús.

Els efectes de la matriu en la producció d'ions són importants, per tant, els patrons de calibratge han de tenir la mateixa matriu que la mostra, en la manera del possible. Per tal de corregir els efectes de la matriu, també es pot utilitzar patró intern, com en aquest projecte, on s'utilitza el Rodi.

Els avantatges que presenta aquesta tècnica són els següents: límits de detecció fins a tres ordres de magnitud inferiors a altres mètodes d'espectroscòpia atòmica (ICP-AES, per exemple), espectres senzills, normalment únics i fàcilment interpretables, i la possibilitat de mesurar relacions isotòpiques (<sup>204</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb). [17,18]



Figura 14. Imatge d'un ICP-MS.

### Mobilitat dels PTE en sòls

La mobilitat dels PTE en sòls no només depèn de la seva concentració total, hi ha una sèrie de paràmetres que cal controlar, com l'espècie química en la que es troben, les característiques del sòl (pH, potencial redox, contingut i naturalesa de la matèria orgànica i argiles, presència de oxi-hidròxids de ferro, alumini i manganès) i les condicions climàtiques (pluviometria).

Tots aquests paràmetres són els determinants de la mobilitat dels PTE i, per tant, de la seva biodisponibilitat pels éssers vius. Conèixer aquesta informació és útil per estimar-ne l'impacte en el medi ambient i conèixer el risc per a la salut humana.[19]

L'aplicació continuada de residus de baixa qualitat contribueix a augmentar el contingut de PTE. En molts estudis, es posa de manifest l'increment de determinats PTE en la fracció fàcilment mobilitzable (integrada per solubles, intercanviables, lligats a la matèria orgànica o a oxi-hidròxids de Fe, Al i Mn) de PTE dels sòls, denominada també com a fracció biodisponible.

Aquest fet s'evidencia al quantificar la quantitat assimilada pels vegetals cultivats, ja que s'ha demostrat que acostuma a ser proporcional a la dosi de residu aportada. L'absorció vegetal està condicionada tant per l'element, la seva concentració i el grau de disponibilitat, com per l'espècie vegetal i la interacció amb els macronutrients del sòl.

Per a la determinació de la mobilitat dels PTE en els sòls i fangs del nostre estudi, s'han dut a terme dos tests estàndards de lixiviació.

En aquest projecte, s'avaluarà la mobilitat dels PTE en els sòls de Mas Badia, i en els fangs de l'EDAR de Palamós.

Es realitzen dos tests de lixiviació per a simular dos possibles escenaris de mobilitat en el sòl.

- German Standard Method (DIN 38414-S4) [20]

És el test emprat per l'Agència Catalana de Residus, per establir la classificació dels residus. Així, el Decret 34/1996 de 9 de gener de 1996 de la Generalitat de Catalunya, estableix els límits pels diferents paràmetres de lixiviats que condicionen la gestió dels residus.

Aquesta metodologia proporciona informació sobre el comportament d'un residu sòlid quan està en contacte amb l'aigua, aproximant-se a un escenari de precipitació.

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) [21]

Es tracta d'una metodologia desenvolupada per l'Agència de Protecció del Medi Ambient dels Estats Units (US-EPA), la qual determina si un residu és tòxic i, per tant, perillós.

S'utilitza una solució d'àcid acètic com a líquid extractant, de pH variable en funció del pH de la mostra. És a dir, si la mostra té un pH inferior a 5, la solució d'àcid acètic ha de ser de  $\text{pH}=4.93 \pm 0.05$ ; i si la mostra té un pH superior a 5, ha de ser de  $\text{pH}=2.88 \pm 0.05$ .

Per tant, es tracta d'un test de lixiviació més agressiu que l'explicat anteriorment (DIN 38414-S4), ja que al utilitzar un àcid com a líquid extractant, aquest simula la lixiviació dels metalls més retinguts.





## 6. Metodologia

### 6.1 Material i reactius

Els materials usats en aquest estudi són:

- Bosses hermètiques i barrina.
- Safates de plàstic.
- Mà de morter.
- Tamís de 2mm, *Cisa*.
- Micropipetes, *Gilson*.
- Pipetes Pasteur.
- Filtres resistents a àcids de 0,45µm, *Whatman*.
- Microfiltres de fibra de vidre de 0,6-0,8µm.
- Microfiltres de fibra de vidre de 0,45µm.
- Xeringues.
- Provetes.
- Embuts.
- Vials, vialets ICP-MS i falcons.

Pel que fa als reactius necessaris per a fer les digestions, són els següents:

- Aigua Milli-Q.
- Àcid nítric (HNO<sub>3</sub>) suprapur 65%, *Merck*.
- Peròxid d'hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 33%, *Fluka*.
- Àcid fluorhídric (HF), >49%, *Trace SELECT Ultra for ultratrace analysis. Sigma- Aldrich, Spain*.
- Àcid bòric (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 99,999% *Trace metal basis. Sigma- Aldrich, Spain*.

- Àcid clorhídric (HCl) 37%, *Sigma- Aldrich*.

- Materials de referència certificats de sòls:

1. Stream Sediment NCSDC7 3309. *National Research Centre for Certified Reference Materials, Beijing, China*.

2. Reference SOIL SAMPLE SO-4. *Canada centre for mineral and energy technology*.

- Materials de referència certificats de fangs:

1. Trace Metals- Sewage Sludge 2. *RT- Corporation (RTC)*.

2. Trace Metals- Sewage Sludge 3. *RT- Corporation (RTC)*.

- Solucions stock de metalls de 1000ppm: Plata (Ag), Cadmi (Cd), Cobalt (Co), Antimoni (Sb), Plom (Pb), Níquel (Ni), Arsènic (As), Seleni (Se), Mercuri (Hg), Titani (Ti), Manganès (Mn), Coure (Cu), Zinc (Zn), Crom (Cr) i Rodi (Rh).

## 6.2 Aparells i instruments

Per a realitzar el pretractament i l'anàlisi de les mostres de fangs, sòls i plantes, són necessaris els següents equips:

- Balança analítica, *Sartorius analytic*, precisió  $\pm 0,1\text{mg}$ .

- Balança analítica, *Mettler Toledo AX205-DR*, sensibilitat  $\pm 1\text{ppm}/^\circ\text{C}$ .

- Ultrasons, P Selecta.

- Centrífuga, P Selecta, Mixtasel- BL.

- Microones, *ETHOS Plus Milestone Microwave Laboratory Systems*.

- Espectròmetre d'emissió atòmica amb plasma d'acoblament induït (ICP-AES), *Liberty R.L. Sequential, Varian*.

-Espectròmetre de masses amb font de plasma induït per alta freqüència (ICP-MS), *Agilent 7500c, Agilent Technologies*.

## 6.3 Zona d'estudi i presa de mostra

### 6.3.1. Estació Experimental de Mas Badia

L'Estació Experimental situada a la Tallada d'Empordà (Girona), pertany a la Fundació Mas Badia, centre associat a l'IRTA. Es tracta d'un espai d'assessorament agrícola, que també realitza estudis relacionats amb aquest camp. És per això, que l'any 1995 es va iniciar un estudi sobre l'aplicació reiterada de fangs d'EDAR amb el cereal d'hivern, comparant els resultats amb els obtinguts amb la fertilització química. L'experiència en cereals d'hivern es va iniciar entre les campanyes de 1995-96 i de 2005-06, i s'ha anat fent fins a l'actualitat per conèixer els efectes a llarg termini.

Els fangs aplicats per aquest estudi van ser els generats per l'EDAR de Palamós, i les característiques que es van considerar d'aquest són les presentades a la següent taula. [22]

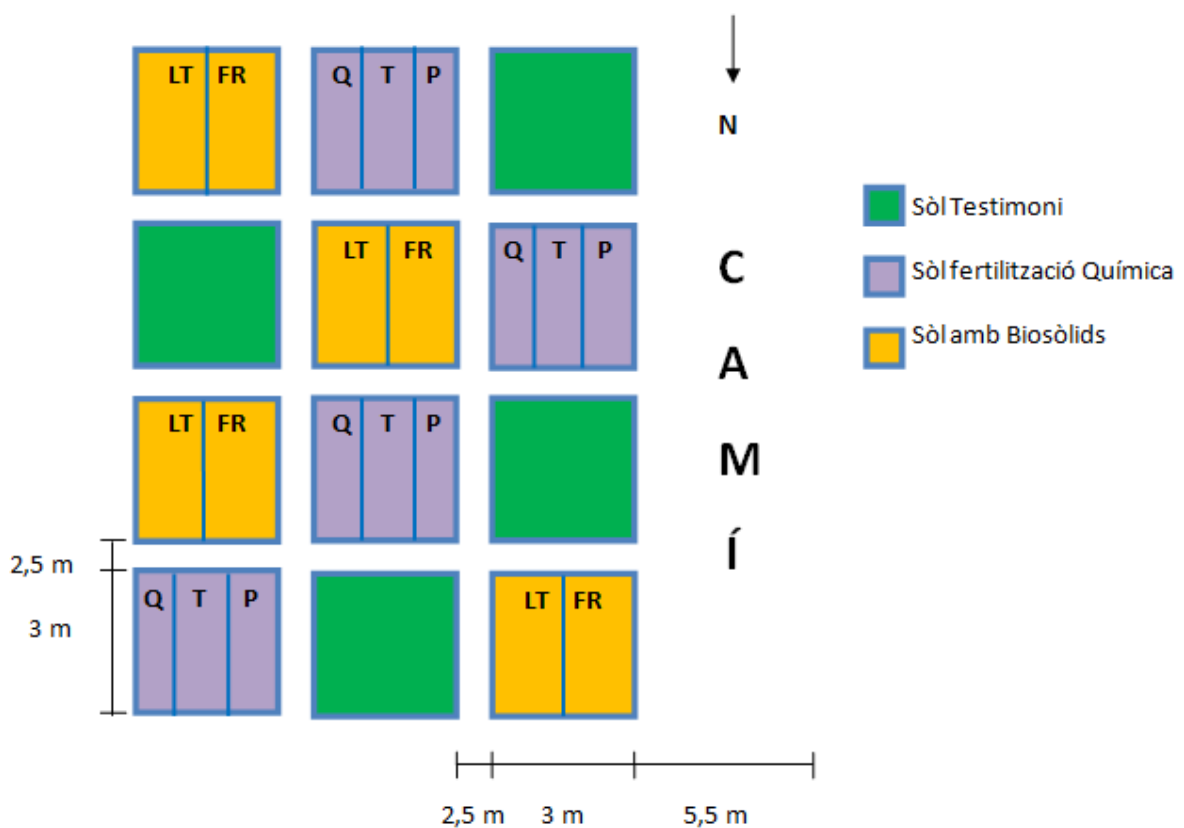
Determinació	Fangs aportats a l'experiència del cereal d'hivern (Mitjana de 9 anàlisi i la seva desviació estàndard)
Humitat a 105 °C (%)	77.5 ± 6.3
Matèria orgànica (% s.m.s.)	61.3 ± 4.3
Relació C/N	7.29 ± 0.95
pH - <i>extracte 1:5</i> -	8.20 ± 0.17
C.E. - <i>extracte 1:5</i> -	1.62 ± 0.71
Nitrogen kjeldahl (% s.m.s.)	4.15 ± 0.62
Fòsfor (ppm)	1.92 ± 0.69
Potassi (ppm)	0.33 ± 0.08
Magnesi (ppm)	0.58 ± 0.07
Calci (ppm)	4.77 ± 1.07
Sodi (ppm)	0.19 ± 0.00
Ferro (ppm)	1.33 ± 0.36

**Taula 10.** Valors dels paràmetres més importants del fang de la EDAR de Palamós utilitzat en l'estudi explicat anteriorment a l'Estació Experimental de Mas Badia. [22]

Els resultats que van obtenir durant aquests deu anys d'estudi han estat que l'aportació de fangs de depuradora com a fertilitzant comporta uns rendiments, tan productius com de qualitat, dels cultius dels cereals d'hivern, similars als fertilitzats amb adobs químics convencionals. Tot i així, si la dosificació dels fangs es fa mitjançant el criteri del nitrogen, cal tenir en compte la taxa de mineralització del nitrogen orgànic; i si també hi ha hagut aportacions de fangs en anys precedents, ja que es mineralitzarien durant els anys següents. A més, dosificant anualment en funció del nitrogen s'ha observat a mig termini un increment del fòsfor al sòl.

Per altra banda, segons aquest estudi, la utilització dels fangs produïts a la EDAR de Palamós, aplicats en dosis agronòmiques, suposa l'aportació de quantitat pràcticament no detectables de metalls pesants a curt termini. [22] Per tant, les primeres dades no mostren variacions en el contingut de PTE, per això es planteja aquest estudi per saber l'evolució dels metalls pesants a mitjà i a llarg termini.

En el nostre estudi, s'ha seguit el mateix disseny experimental sobre les mateixes parcel·les. Aquestes es disposen tal i com es representa en el següent esquema:



**Figura 15.** Disseny de les parcel·les de l'estudi a l'Estació Experimental de Mas Badia (T: sòl testimoni; Q: sòl amb fertilització química; LT: sòl amb fertilització biològica a llarg termini; FR: sòl amb fertilització biològica de forma fraccionada).

El disseny experimental es realitza amb blocs a l'atzar i consta de tres tractaments i quatre repeticions, és a dir, un total de dotze parcel·les. Cada parcel·la té una mida de 9x9 metres, i una distància entre elles de 2,5 metres. Els tractaments són "Biològic", "Químic" i "Testimoni".

Les parcel·les queden identificades amb una lletra que indica el tractament que s'hi realitza:

- B: indica que s'ha seguit un tractament biològic, on s'hi aporten fangs de depuradora, de forma reiterada (LT: Llarg Termini) o de forma fraccionada (FR: Fraccionada), en funció del criteri del fòsfor, i tenint en compte l'aportació de fangs dels anys anteriors.
- Q: indica que s'ha seguit un tractament amb fertilitzants químics, on s'hi aporten les necessitats en macronutrients del cultiu. Les parcel·les estan subdividides en tres subparcel·les, on Q només s'hi ha aplicat tractament químic, T i P en alguna campanya també s'hi ha aplicat fangs de Torroella de Montgrí i Palamós. En el nostre estudi, ens hem centrat en la subdivisió Q.
- T: indica que no s'ha aportat cap tipus de fertilitzant (sòl testimoni).



**Figura 16.** Estaca que marca el límit d'una parcel·la experimental.



**Figura 17.** Una altra visió de les parcel·les experimentals de Mas Badia.

La zona d'estudi presenta unes condicions de clima mediterrani litoral amb una pluviometria mitjana anual de 682mm i una temperatura mitjana de 14,9°C. El sòl present en aquesta zona és d'origen al·luvial i està classificat com a *Typic xerofluvent*, de textura franco-arenosa. No presenta problemes de salinitat i té un contingut baix de matèria orgànica. La fertilitat del sòl és mitjana en fòsfor i magnesi, i baixa en potassi. [23]

### 6.3.2. La presa de mostra

La presa de mostres de sòls va consistir en dos mostrejos: el primer realitzat el dia 5 de Desembre de 2011, just abans de realitzar l'abonament a les parcel·les, que es va realitzar el dia 9 de Desembre de 2011, a partir d'ara "primer mostreig"; i el segon, realitzat el 26 de Gener de 2012, a partir d'ara "segon mostreig". La presa de la mostra es va realitzar amb una barrina, en sis punts a l'atzar de cada parcel·la, per tal de prendre una mostra composta, integrada i representativa de cada parcel·la, d'un quilogram aproximadament. A continuació, es conserven les diferents mostres en bosses hermètiques amb la nomenclatura corresponent.



**Figura 18.** Imatge de la presa de les mostres amb les corresponents bosses hermètiques etiquetades correctament.

Pel que fa a la mostra del fang, prové directament de l'EDAR de Palamós i, per tant, s'agafa directament abans de ser escampat per les parcel·les.

### 6.4 Pretractament de la mostra

L'estudi es centra en l'anàlisi de mostres de sòls i de fang. Els pretractaments difereixen a l'hora de fer l'anàlisi de sòls i el fang, i queden explicats a continuació.

#### 6.4.1 Pretractament de les mostres de sòls

Un cop presa la mostra de sòl, cal un assecat a temperatura ambient, utilitzant safates individuals de plàstic etiquetades amb la nomenclatura corresponent. Cal escampar la mostra de sòl de forma homogènia, que quedi el més ben repartit possible per així facilitar el seu assecat al màxim.

Passats quatre dies, cal esmicolar els terrossos amb una mà de morter. S'esmicola a la pròpia safata, i entre mostra i mostra es neteja la mà de morter amb aigua Milli-Q. Es deixa assecar la mostra durant dos dies.

Passats els dos dies d'assecat, les mostres es passen pel tamís de 2mm, i es traspassen a unes bosses hermètiques etiquetades amb la nomenclatura corresponent.

#### 6.4.2 Pretractament de la mostra de fang

Una vegada s'ha pres la mostra de fang, es liofilitza per treure la humitat i, seguidament, es tamisa a 0,5mm.

### 6.5 Tractament de la mostra

#### 6.5.1 Determinació del contingut de metall total

Per tal de dur a terme un anàlisi el més acurat possible de les mostres de sòls i fangs, es van desenvolupar tres metodologies per tal de determinar la més adequada, és a dir, la que donés uns millors resultats analítics comparats amb les concentracions dels materials de referència certificats.

Primer, cal demanar uns materials de referència certificats de sòls (SO4 i NCS) i fangs (Sludge 2 i Sludge 3). Aquests provenen d'uns laboratoris certificats on determinen de forma exacta, la concentració d'elements potencialment tòxics (PTE) presents a les mostres. Això ens permet, provant diverses metodologies, determinar quin és el mètode analític que dona unes concentracions més similars, i per tant, més fiables, a les dels materials de referència certificats.

Les metodologies que s'han provat consisteixen en tres tipus de digestions amb àcids diferents, les quals s'exposen a continuació: [27]

- Digestió (1) amb  $\text{HNO}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Es pesen 0,5 grams de la mostra, prèviament assecada i tamisada, i s'afegeix 9ml de  $\text{HNO}_3$  i 1ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . S'introdueix al microones, seguint un programa en dues etapes, la primera va de temperatura ambient a  $180^\circ\text{C}$  en cinc minuts, i la segona es manté durant deu minuts a  $180^\circ\text{C}$ . Seguidament, hi ha un programa de venteig durant vint minuts.

- Digestió (2) amb  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , HF i  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Es pesen 0,5 grams de la mostra, prèviament assecada i tamisada, i s'afegeix 9ml de  $\text{HNO}_3$  i 1ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , i 3ml de HF. S'introdueix al microones, seguint un programa de tres etapes, on la primera va de temperatura ambient a  $160^\circ\text{C}$  en sis minuts, la segona va de  $160^\circ\text{C}$  a  $210^\circ\text{C}$  en quatre minuts, i la última, es manté durant deu minuts a  $210^\circ\text{C}$ . Seguidament, hi ha un programa de venteig durant vint minuts. A continuació, es treu del microones i s'afegeix 5ml de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , per tal de desactivar el HF per a l'anàlisi posterior mitjançant l'ICP-AES i l'ICP-MS, i es torna a introduir al microones amb un programa que va de temperatura ambient a  $160^\circ\text{C}$  en quinze minuts, seguit d'un programa de venteig.

- Digestió (3) amb HCl i  $\text{HNO}_3$ .

Es pesen 0,5 grams de la mostra, prèviament assecada i tamisada, i s'afegeix 3ml de  $\text{HNO}_3$  i 9ml de HCl. S'introdueix al microones, seguint un programa de dos etapes, on la primera va de temperatura ambient fins a  $200^\circ\text{C}$  en deu minuts, i la segona es manté durant quinze minuts a  $200^\circ\text{C}$ . Seguidament, hi ha un programa de venteig durant vint minuts.

Per a totes les digestions, es realitzen les mostres per duplicat i també es fa un blanc (sense mostra de sòl). Pel que fa a les digestions 1 i 3, cal filtrar les mostres ja que es produeix una digestió incompleta. Per últim, s'afegeix aigua Milli-Q fins a 25ml, i es pesa per obtenir el pes exacte de la solució.

Un cop traspassades les mostres als falcons després de cada digestió al microones, es pot realitzar l'anàlisi del contingut de PTE mitjançant l'ICP-AES i l'ICP-MS, seguint la metodologia explicada en el següent apartat (6.6 Determinació instrumental del contingut dels PTE).



### 6.5.2 Determinació de la mobilitat dels PTE

Per a la determinació de la mobilitat dels PTE en sòls i en fangs, s'han dut a terme dos tests de lixiviació, tal com s'han explicat en l'apartat 5.7

- German Standard Method (DIN 38414-S4) [20]

Les mostres han d'estar tamisades a 10mm o inferior, i es pesa 1g de cadascuna. S'afegeix 10ml d'aigua Milli-Q com a líquid extractant. Es realitzen duplicats de les mostres. Es deixen 24 hores en agitació i a temperatura ambient, i es posen a la centrífuga a 2500rpm durant sis minuts. Per últim, les mostres es filtren amb un microfiltre de fibra de vidre de 0,45µm i una xeringa. S'aboca el líquid filtrat en falcons i es guarda a la nevera pel posterior anàlisi.

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) [21]

Les mostres han d'estar tamisades a 9,5mm o inferior, i es determina el pH. Totes les mostres tenen un pH superior a 5, per això es prepara una solució d'àcid acètic de  $\text{pH}=2.88 \pm 0,05$  com a líquid extractant. Es pesa 1g de cada mostra de sòl, i s'afegeix 20ml de la solució d'àcid acètic. Es realitzen duplicats de les mostres. Es deixen 18 hores en agitació i a temperatura ambient, i es posen a la centrífuga a 2500rpm durant sis minuts. Per últim, les mostres es filtren amb un microfiltre de fibra de vidre de 0,6-0,8µm i una xeringa. S'aboca el líquid filtrat en falcons i es guarda a la nevera pel posterior anàlisi.

Un cop traspassades les mostres als falcons després de cada un dels tests de lixiviació, es pot realitzar l'anàlisi de la mobilitat dels PTE mitjançant l'ICP-AES i l'ICP-MS, seguint la metodologia explicada en el següent apartat (6.6 Determinació instrumental del contingut dels PTE).

### 6.6 Determinació instrumental del contingut i mobilitat dels PTE

Es realitza l'anàlisi del contingut de PTE en les mostres digerides i en les dissolucions resultants dels tests de lixiviació, i s'utilitzen els dos equips explicats anteriorment, l'ICP-AES per conèixer concentracions de l'ordre de ppm (mg/L) i l'ICP-MS per concentracions al voltant de ppb (µg/L).

Els PTE que s'analitzen amb l'ICP-AES són: Mn, Cu, Zn, Pb, Cr. Les condicions experimentals amb les que treballa l'equip són les següents:

<b>Potència</b>	<b>1000W</b>
<b>Cabal de plasmogen</b>	12 L/min
<b>Configuració torxa</b>	Radial
<b>Nebulitzador</b>	V-groove
<b>Detector</b>	Tub fotomultiplicador
<b><math>\lambda</math> Cu</b>	324,754 nm
<b><math>\lambda</math> Zn</b>	206,200 nm
<b><math>\lambda</math> Pb</b>	220,353 nm
<b><math>\lambda</math> Mn</b>	257,610 nm
<b><math>\lambda</math> Cr</b>	267.716 nm

**Taula 11.** Condicions experimentals a les que treballa l'ICP-AES.

Per a la determinació de les concentracions d'aquests amb l'ICP-AES, es preparen una sèrie de patrons pel posterior calibratge que van de 0,1mg/L (ppm) a 100ppm a partir de les solucions mare de 1000ppm de cada metall. Per a la realització dels patrons, es calcula quin volum s'agafa de la solució mare de 1000ppm de cada metall per tal de tenir la concentració desitjada en un volum de dissolució de 20mL. Pel càlcul del volum que cal prendre segueix la següent equació:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

on,

$C$  = concentració patró (0,1 – 0,25 – 1 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100 ppm) \*

$V$  = volum final (20mL)

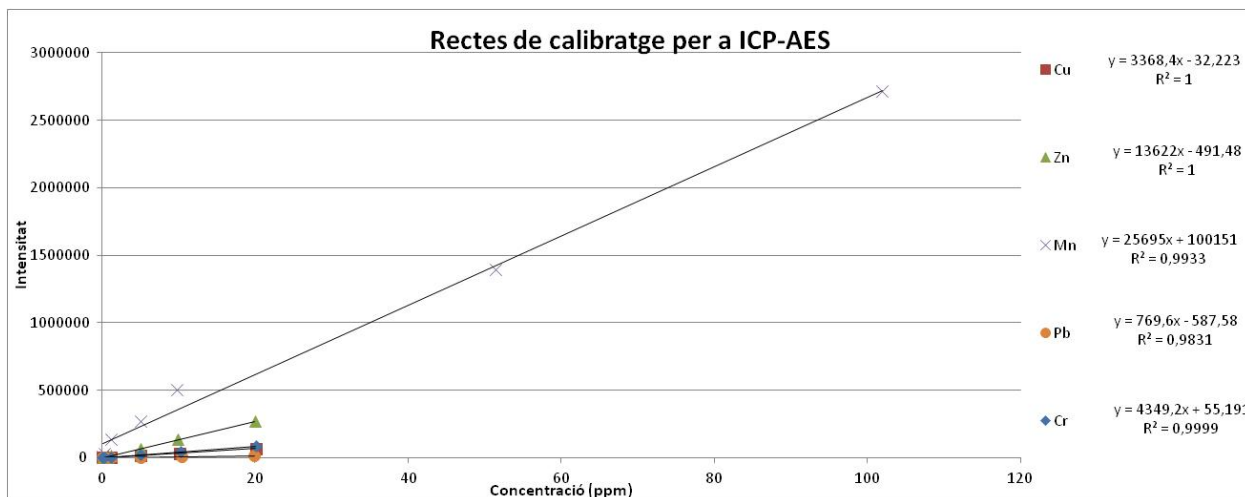
$C'$  = concentració solució mare (1000 ppm)

$V'$  = volum que cal prendre de la solució mare (mL)

\*Per a la determinació de la mobilitat dels PTE, els patrons van de 0,1 a 20 ppm.

Cal remarcar que es preparen tots els patrons per pesada, i que pel contingut total de PTE s'enrasa amb una matriu de 45% de HNO<sub>3</sub> i 55% d'aigua Milli-Q, i per a la mobilitat, amb una matriu d'aigua Milli-Q.

Una vegada analitzats els patrons per l'ICP-AES, es pot representar la recta de calibratge i començar l'anàlisi de les mostres. A continuació s'adjunta un model d'exemple de calibratge pel cas dels PTE d'estudi per l'ICP-AES.



**Figura 19.** Exemple de recta de calibratge dels PTE determinats per l'ICP-AES amb les seves corresponents equacions de les rectes. A l'eix d'abscisses s'hi representa la concentració (ppm) i en l'eix d'ordenades la intensitat de senyal mesurada de cada element per l'instrument.

Els PTE que s'analitzen amb l'ICP-MS són: Ag, Cd, Co, Sb, Pb, Ni, As, Se, Hg. Les condicions experimentals amb les que treballa l'equip són les següents:

<b>Potència</b>	<b>1500W</b>
<b>Cabal de plasmogen</b>	<b>15 L/min</b>
<b>Mode adquisició</b>	<b>3 punts per pic</b>
<b>Temps d'integració</b>	<b>0,3 s/punt</b>
<b>Conus</b>	<b>Ni</b>
<b>Nebulitzador</b>	<b>Babington</b>

**Taula 12.** Condicions experimentals a les que treballa l'ICP-MS.

La resta de condicions experimentals, com la velocitat de la bomba i el potencial de les lents, s'ajusten diàriament per així obtenir una bona sensibilitat i un baix percentatge d'òxids.

Els isòtops que es van mesurar són: <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>75</sup>As, <sup>77</sup>Se, <sup>78</sup>Se, <sup>107</sup>Ag, <sup>111</sup>Cd, <sup>121</sup>Sb, <sup>202</sup>Hg i <sup>208</sup>Pb.

Per a la determinació de les concentracions d'aquests amb l'ICP-MS, es preparen una sèrie de patrons pel posterior calibratge que van de 0,1µg/L (ppb) a 500ppb a partir de les solucions mare de 1000ppm de cada metall. Per a la realització dels patrons, en primer lloc es preparen varis stocks intermedis: l'estoc 1 és de 10ppm, l'estoc 2 de 1ppm, l'estoc 3 de 0,1ppm i l'estoc 4 de 0,01ppm, a partir de les solucions mare de 1000ppm. En el cas del Mercuri (Hg), els estocs es van diluir cent vegades, ja que presenta efecte memòria i unes concentracions molt baixes. Tots els estocs i els posteriors patrons, s'enrasen amb una matriu de 45% d'HNO<sub>3</sub> i 55% d'aigua Milli-Q pel contingut total de PTE, i per a la mobilitat, amb una matriu d'aigua Milli-Q. Un cop fets els estocs, es preparen els patrons prèviament realitzant els càlculs amb la següent equació:

$$C \cdot V = C' \cdot V'$$

on,

*C* = concentració patró (0,1 – 0,25 – 0,5 – 1 – 5 – 10 – 50 – 100 – 200 i 500ppb)

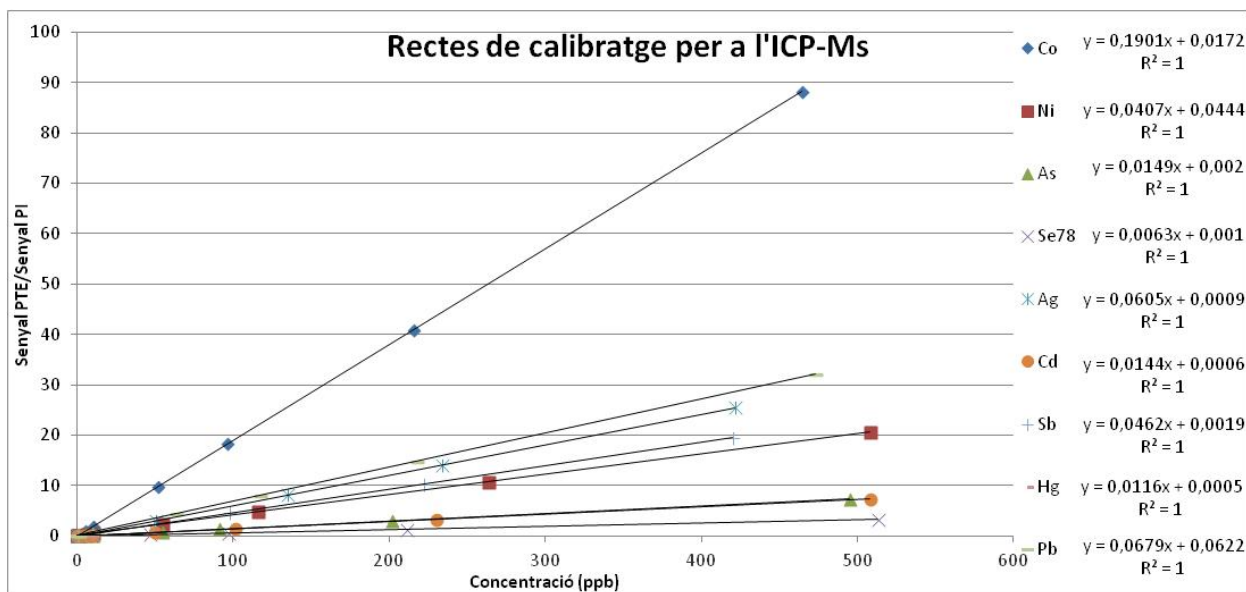
*V* = volum final (5mL)

*C'* = concentració estoc corresponent (10 – 1 – 0,1 – 0,01ppm)

*V'* = volum que cal prendre de la solució estoc corresponent (mL)

Es realitza la recta de calibratge pel mètode del patró intern, en aquest cas, una solució de 100ppb de Rodi (Rh), que ens permet evitar els efectes matriu i les fluctuacions en l'anàlisi.

Una vegada s'han analitzats els patrons per l'ICP-MS, es pot representar la corresponent recta de calibratge. Seguidament, es passen les mostres ja digerides per l'equip. A continuació s'adjunta un model d'exemple de calibratge pel cas dels PTE d'estudi per l'ICP-MS.



**Figura 20.** Exemple de recta de calibratge dels PTE determinats per l'ICP-MS amb les seves corresponents equacions de les rectes. A l'eix d'abscisses s'hi representa la concentració (ppb) i en l'eix d'ordenades la intensitat de senyal dels PTE corregida pel patró intern de rodi que elimina les interferències.

A continuació, cal fer els càlculs corresponents tenint en compte que s'han preparat les mostres i els patrons per pesada.



## 7. Resultats i discussió

### 7.1 Validació del mètode analític

Tal i com s'ha explicat anteriorment, cal una validació del mètode analític utilitzat mitjançant materials de referència certificats per a la determinació del metall total. Aquests materials de referència certificats presenten unes determinades concentracions dels diferents elements potencialment tòxics analitzats que es presenten a les següents taules conjuntament amb els valors experimentals determinats.

Aquests materials de referència certificats són quatre, dos mostres de sòls i dos mostres de fangs, que es recorden a continuació:

- Mostra de sòl amb codi SO4.
- Mostra de sòl amb codi NCSDC73309.
- Mostra de fang amb codi Sludge 2.
- Mostra de fang amb codi Sludge 3.

Com ja s'ha explicat, s'han comparat diferents mètodes de digestió per tal d'avaluar quin dels mètodes ens dona millors resultats en comparació als valors certificats.

Aquesta comparativa ens permetrà avaluar quin és el mètode de tractament més adient per les nostres mostres per tal d'obtenir els resultats més acurats possibles.

A continuació es presenten les tres taules amb els resultats obtinguts per a cada digestió.

**Digestió 1: HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

	SO4				NCSDC73309				Sludge2				Sludge3			
	Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental	
	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
<b>Cu</b>	22,00	1,00	<b>12,00</b>	2,00	79,00	-	<b>71,00</b>	1,00	1100,00	24,00	<b>966,00</b>	37,00	639,00	21,30	<b>542,00</b>	7,00
<b>Zn</b>	94,00	3,00	<b>272,00</b>	96,00	373,00	-	<b>468,00</b>	3,00	1400,00	33,80	<b>1238,00</b>	67,00	908,00	59,00	<b>856,00</b>	5,60
<b>Mn</b>	600,00	20,00	<b>467,25</b>	6,16	2490,00	-	<b>2249,00</b>	38,00	399,00	14,30	<b>336,00</b>	33,00	1240,00	139,00	<b>930,00</b>	56,00
<b>Hg</b>	0,03	-	<b>0,42</b>	0,30	0,07	-	<b>0,16</b>	0,01	6,13	0,70	<b>5,88</b>	0,28	11,00	2,08	<b>7,97</b>	2,75
<b>Ag</b>	0,12	-	<b>0,16</b>	0,53	3,20	-	<b>2,49</b>	0,51	70,40	4,36	<b>10,62</b>	0,62	100,00	9,96	<b>8,22</b>	1,01
<b>Cd</b>	0,34	-	<b>0,59</b>	0,33	2,30	-	<b>2,03</b>	0,03	487,00	17,50	<b>358,78</b>	17,23	212,00	9,94	<b>134,82</b>	32,00
<b>Cr</b>	61,00	6,00	<b>20,71</b>	0,55	40,00	-	<b>22,63</b>	0,27	345,00	15,10	<b>274,00</b>	18,00	243,00	12,30	<b>194,00</b>	2,00
<b>Pb</b>	16,00	3,00	<b>8,02</b>	0,20	636,00	-	<b>581,90</b>	6,80	300,00	11,80	<b>246,85</b>	10,45	121,00	6,33	<b>84,70</b>	20,93
<b>Ni</b>	26,00	3,00	<b>18,84</b>	0,64	14,30	-	<b>130,73</b>	0,11	172,00	8,31	<b>165,65</b>	6,35	136,00	8,76	<b>114,32</b>	27,48
<b>Co</b>	10,40	-	<b>7,59</b>	0,32	8,50	-	<b>7,11</b>	0,03	5,70	0,24	<b>6,03</b>	0,27	73,40	6,72	<b>62,52</b>	15,38
<b>Sb</b>	0,71	-	<b>0,01</b>	0,007	14,900	-	<b>0,15</b>	0,01	5,78	1,83	<b>1,55</b>	0,10	107,00	18,60	<b>36,40</b>	7,68
<b>As</b>	7,40	-	<b>6,39</b>	0,18	188,00	-	<b>174,50</b>	1,20	27,40	2,75	<b>25,48</b>	1,03	217,00	12,10	<b>154,06</b>	34,28
<b>77 Se</b>	0,49	-	<b>1,75</b>	0,04	0,20	-	<b>1,83</b>	0,003	25,40	3,27	<b>24,00</b>	0,36	119,00	12,40	<b>90,71</b>	20,79
<b>78 Se</b>	0,49	-	<b>0,81</b>	0,02	0,20	-	<b>0,40</b>	0,009	25,40	3,27	<b>23,34</b>	1,62	119,00	12,40	<b>91,62</b>	20,29

**Taula 13.** Concentracions teòriques i experimentals (en ppm) dels PTE analitzats pels quatre materials de referència certificats utilitzant la digestió 1. En blau, els PTE analitzats a través de l'ICP-AES; en taronja, els PTE analitzats mitjançant l'ICP-MS.

Pel que fa als valors obtinguts, observem diferències molt importants entre els valors certificats i els valors experimentals en la majoria d'elements, per tant, es pot afirmar que es tracta d'una digestió que, en principi, no és molt adequada pel nostre propòsit. Pel que fa a les diferències, són més destacades en el cas de les dues mostres de sòls per a la majoria dels PTE que no pas pel cas de les mostres de fangs certificats, degut a que els fangs presenten majors quantitats de matèria orgànica que les mostres de sòls. Entre els PTE que s'han obtingut resultats més discrepants, destaca la plata, el mercuri o l'antimoni, sobretot pel cas dels sòls, amb uns % d'error superiors al 50%. La resta de PTE presenten resultats més o menys discrepants.



**Digestió 2: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HF i H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>**

	SO4				NCSDC73309				Sludge2				Sludge3			
	Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental	
	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
<b>Cu</b>	22,00	1,00	<b>17,34</b>	0,72	79,00	-	<b>78,7</b>	1,2	1100,00	24,00	<b>1110</b>	54	639,00	21,30	<b>634,3</b>	6,4
<b>Zn</b>	94,00	3,00	<b>83,55</b>	1,72	373,00	-	<b>350,5</b>	9,3	1400,00	33,80	<b>1272,3</b>	50,5	908,00	59,00	<b>848</b>	3,2
<b>Mn</b>	600,00	20,00	<b>561</b>	17	2490,00	-	<b>2462,9</b>	44,8	399,00	14,30	<b>376,2</b>	42	1240,00	139,00	<b>1048,5</b>	190,3
<b>Hg</b>	0,03	-	<b>0,14</b>	0,01	0,07	-	<b>0,79</b>	0,05	6,13	0,70	<b>7,39</b>	0,66	11,00	2,08	<b>11,71</b>	0,1
<b>Ag</b>	0,12	-	<b>0,3</b>	0,01	3,20	-	<b>3,09</b>	0,04	70,40	4,36	<b>77,9</b>	29,24	100,00	9,96	<b>24,84</b>	1,37
<b>Cd</b>	0,34	-	<b>0,44</b>	0,003	2,30	-	<b>2,04</b>	0,002	487,00	17,50	<b>418,19</b>	28,61	212,00	9,94	<b>171,62</b>	5,13
<b>Cr</b>	61,00	6,00	<b>52,8</b>	2,72	40,00	-	<b>35,4</b>	0,97	345,00	15,10	<b>251,2</b>	20,05	243,00	12,30	<b>181,1</b>	0,12
<b>Pb</b>	16,00	3,00	<b>12,25</b>	0,23	636,00	-	<b>605,8</b>	<b>1,47</b>	300,00	11,80	<b>288,87</b>	19,49	121,00	6,33	<b>108,51</b>	3,93
<b>Ni</b>	26,00	3,00	<b>22,99</b>	1,69	14,30	-	<b>15,21</b>	0,43	172,00	8,31	<b>196,58</b>	14,11	136,00	8,76	<b>129,34</b>	29,63
<b>Co</b>	10,40	-	<b>9,45</b>	0,77	8,50	-	<b>2</b>	0,2	5,70	0,24	<b>7,52</b>	0,63	73,40	6,72	<b>80,44</b>	1,85
<b>Sb</b>	0,71	-	<b>0,58</b>	0,04	14,900	-	<b>17,26</b>	0,005	5,78	1,83	<b>5,19</b>	0,42	107,00	18,60	<b>111,36</b>	4,2
<b>As</b>	7,40	-	<b>8,45</b>	0,12	188,00	-	<b>164,61</b>	<b>11,13</b>	27,40	2,75	<b>28,64</b>	0,08	217,00	12,10	<b>192,29</b>	9,73
<b>77 Se</b>	0,49	-	<b>0,67</b>	0,04	0,20	-	<b>0,61</b>	0,08	25,40	3,27	<b>25,61</b>	1,12	119,00	12,40	<b>114,65</b>	4,53
<b>78 Se</b>	0,49	-	<b>0,45</b>	0,02	0,20	-	<b>0,16</b>	0,005	25,40	3,27	<b>25,56</b>	0,3	119,00	12,40	<b>113,84</b>	6,87

**Taula 14.** Concentracions teòriques i experimentals (en ppm) dels PTE analitzats pels quatre materials de referència certificats utilitzant la digestió 2. En blau, els PTE analitzats a través de l'ICP-AES; en taronja, els PTE analitzats mitjançant l'ICP-MS.

Observant els resultats, es pot concloure que la digestió 2 és molt més efectiva que la digestió 1, ja que els valors experimentals s'acosten més als valors certificats, en comparació amb la digestió 1. Els PTE que presenten pitjors resultats són: el mercuri en el cas de les mostres de sòls, tot i que cal tenir en compte que els valors certificats presenten concentracions molt baixes. Pel que fa a la resta de PTE, s'observen valors molt acceptables i que fan que sigui una bona digestió pel nostre propòsit, que és l'anàlisi d'un nombre d'elements bastant gran. En aquesta digestió, l'addició de HF provoca la destrucció dels silicats presents en els sòls, i per tant, és un àcid molt efectiu per a digerir aquest tipus de mostres en comparació a la mescla àcida emprada en la digestió 1.

**Digestió 3: HCl, HNO<sub>3</sub>**

	SO4				NCSDC73309				Sludge2				Sludge3			
	Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental		Valor certificat		Valor experimental	
	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
<b>Cu</b>	22,00	1,00	<b>14,48</b>	4,8	79,00	-	<b>73,82</b>	0,97	1100,00	24,00	<b>955,45</b>	4,95	639,00	21,30	<b>512,6</b>	7,31
<b>Zn</b>	94,00	3,00	<b>206,6</b>	12,2	373,00	-	<b>481,3</b>	4,5	1400,00	33,80	<b>1220,5</b>	16,4	908,00	59,00	<b>822,7</b>	6,1
<b>Mn</b>	600,00	20,00	<b>471,7</b>	79,7	2490,00	-	<b>2422,3</b>	43,2	399,00	14,30	<b>340</b>	2,6	1240,00	139,00	<b>1000,2</b>	146,9
<b>Hg</b>	0,03	-	<b>0,04</b>	0,002	0,07	-	<b>0,78</b>	0,1	6,13	0,70	<b>6,51</b>	0,36	11,00	2,08	<b>9,36</b>	0,13
<b>Ag</b>	0,12	-	<b>1,25</b>	1,33	3,20	-	<b>3,31</b>	0,13	70,40	4,36	<b>79,28</b>	7,51	100,00	9,96	<b>89,03</b>	2,55
<b>Cd</b>	0,34	-	<b>0,32</b>	0,04	2,30	-	<b>2,09</b>	0,003	487,00	17,50	<b>378,77</b>	19,92	212,00	9,94	<b>135,54</b>	1,06
<b>Cr</b>	61,00	6,00	<b>33,3</b>	3,9	40,00	-	<b>31,6</b>	0,9	345,00	15,10	<b>282,6</b>	4,4	243,00	12,30	<b>181,3</b>	5,1
<b>Pb</b>	16,00	3,00	<b>7,42</b>	1,46	636,00	-	<b>587,2</b>	<b>9,3</b>	300,00	11,80	<b>257,79</b>	15,92	121,00	6,33	<b>86,36</b>	2,18
<b>Ni</b>	26,00	3,00	<b>18,1</b>	3,23	14,30	-	<b>13,63</b>	0,01	172,00	8,31	<b>178,57</b>	8,92	136,00	8,76	<b>114,48</b>	1,32
<b>Co</b>	10,40	-	<b>7,26</b>	1,4	8,50	-	<b>7,09</b>	0,009	5,70	0,24	<b>6,53</b>	0,35	73,40	6,72	<b>62,57</b>	1,59
<b>Sb</b>	0,71	-	<b>0,28</b>	0,05	14,900	-	<b>13,9</b>	0,07	5,78	1,83	<b>4,46</b>	0,2	107,00	18,60	<b>88,49</b>	2,03
<b>As</b>	7,40	-	<b>7,32</b>	1,66	188,00	-	<b>197,6</b>	<b>10,857</b>	27,40	2,75	<b>26,02</b>	0,28	217,00	12,10	<b>153,42</b>	3,57
<b>77 Se</b>	0,49	-	<b>2,41</b>	0,92	0,20	-	<b>2,41</b>	0,05	25,40	3,27	<b>22,54</b>	0,08	119,00	12,40	<b>89,91</b>	1,49
<b>78 Se</b>	0,49	-	<b>0,68</b>	0,11	0,20	-	<b>0,47</b>	0,01	25,40	3,27	<b>21,99</b>	0,48	119,00	12,40	<b>89,18</b>	0,64

**Taula 15.** Concentracions teòriques i experimentals (en ppm) dels PTE analitzats pels quatre materials de referència certificats utilitzant la digestió 3. En blau, els PTE analitzats a través de l'ICP-AES; en taronja, els PTE analitzats mitjançant l'ICP-MS.

Les diferències més importants es troben a la mostra de sòl certificat SO4, mentre les mostres de fangs presenten resultats acceptables. Tot i això, es tracta d'una digestió adequada, però amb resultats més discrepants que els obtinguts a la digestió 2. Un inconvenient és la seva posterior filtració, igual que la digestió 1, a diferència de la digestió 2 que no necessita filtració i accelera el procés.

Una vegada revisats els resultats de les tres digestions, i tenint en compte que es presenten resultats obtinguts en els materials de referència analitzats, s'ha escollit la digestió 2 per realitzar el tractament de les mostres preses a l'Estació Experimental de Mas Badia, ja que és la que presenta uns valors més aproximats als valors de referència certificats, tan pel que fa als sòls com en les mostres de fang certificats.

Tot i això, cal remarcar que amb la digestió 2, s'han obtingut valors discrepants en el cas del Mercuri, però només en les mostres de sòls.

Per altra banda, cal remarcar que dels dos isòtops de Seleni estudiats, finalment s'utilitzarà el seleni 78 a les mostres obtingudes de Mas Badia, degut a que amb la digestió 2, és la que presenta uns resultats més bons. Aquest fet concorda amb el trobat a la literatura. [24]

Per a la resta de PTE, els resultats coincideixen amb els valors esperats o certificats utilitzant aquesta mescla d'àcids, és per això, que podem afirmar que el nostre mètode de tractament de les mostres és adequat i fiable.

Com a conclusió final, es pot afirmar que, per les nostres matrius de sòls i fang, l'aigua oxigenada més  $\text{HNO}_3$  no és una mescla prou efectiva per a la digestió total de les mostres, sobretot de les de sòls. Per altra banda, el HF (digestió 2) és un àcid que va bé per digerir o atacar els silicats del sòl, ja que d'aquesta manera, queden lliures els metalls retinguts en ells.

Com a últim apunt, remarcar que amb les digestions 1 i 3 cal un procés final de filtració, fet que demostra que el procés de digestió no és total, degut a que algun residu sòlid no s'ha atacat del tot bé. En canvi, amb la digestió 2 no calia cap procés de filtració, i fa que el procés sigui més ràpid i eficaç.

## 7.2 PTE en sòls i en fang

Els resultats obtinguts, després d'haver realitzat el tractament de la mostres i el seu corresponent anàlisi, i una vegada realitzats tots els càlculs corresponents, són els que es presenten a continuació:

- Pel que fa al primer mostreig (05/12/2011)

LEGISLATS														
[ mg/kg ]	Cr		Ni		Pb		Cu		Zn		Hg		Cd	
Mostres	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
RT	24	1	16	1	27	3	40	1	64	2	0,038	0,005	0,25	0,01
RQ	23	1	18	2	28	2	42	3	64	4	0,04	0,01	0,26	0,01
RFR	23,9	0,9	17	2	27	2	44	3	70	4	0,045	0,008	0,26	0,01
RLT	24	1	18	2	29	2	47	3	75	4	0,058	0,007	0,267	0,009
Valor límit en sòl	150		112		300		210		450		1,5		3	

No LEGISLATS												
[ mg/kg ]	Co		As		Se		Ag		Sb		Mn	
Mostres	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
RT	7,3	0,6	15,2	0,4	0,105	0,009	0,33	0,03	1,9	0,1	318	7
RQ	7,4	0,2	16,1	0,9	0,11	0,01	0,34	0,04	1,89	0,05	320	15
RFR	7,6	0,7	14,6	0,7	0,113	0,006	0,59	0,08	2,1	0,1	321	8
RLT	7,9	0,3	15	1	0,132	0,009	0,74	0,07	2,1	0,3	329	18

**Taula 16.** Concentracions mitjanes (en mg/kg) i la seva corresponent desviació estàndard (SD) dels PTE en els diferents tractaments en funció de si els PTE es troben legislats o no legislats, pel que fa al primer mostreig (RT: sòl testimoni; RQ: sòl amb tractament químic; RFR: sòl amb tractament fraccionat de biosòlids; RLT: sòl amb tractament a llarg termini de biosòlids).

- Pel que fa al segon mostreig (26/01/2012)

LEGISLATS														
[ mg/kg ]	Cr		Ni		Pb		Cu		Zn		Hg		Cd	
Mostres	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
RT	27,1	0,7	18,3	0,9	32	1	44	2	72	4	0,046	0,002	0,31	0,01
RQ	27	1	19,1	0,8	36	2	44	1	73	5	0,051	0,003	0,317	0,009
RFR	24,8	0,6	16	1	41	1	47	2	78	3	0,068	0,001	0,31	0,01
RLT	25,8	0,4	15,2	0,4	51	2	49	5	82	7	0,111	0,004	0,348	0,009
Valor límit en sòl	150		112		300		210		450		1,5		3	
Fang	70	4	46	7	112	21	731	9	1279,7	0,3	0,8	0,3	1,9	0,1
Valor límit en fang	1500		400		1200		1750		4000		25		40	

No LEGISLATS												
[ mg/kg ]	Co		As		Se		Ag		Sb		Mn	
Mostres	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
RT	8,3	0,3	17,5	0,8	0,239	0,009	0,32	0,03	2,6	0,2	385	10
RQ	8,7	0,1	18,6	0,2	0,218	0,005	0,38	0,03	2,7	0,1	396	19
RFR	7,5	0,7	15	1	0,21	0,01	0,61	0,02	2,9	0,2	377	16
RLT	7,6	0,4	15	1	0,24	0,01	0,81	0,05	3,1	0,1	367	11
Fang	7	1	12,3	0,7	5,1	0,1	1,34	0,07	7,1	0,2	422	18

Taula 17. Concentracions mitjanes (en mg/kg) i la seva corresponent desviació estàndard (SD) dels PTE en els diferents tractaments en funció de si els PTE es troben legislats o no legislats, pel que fa al segon mostreig (RT: sòl testimoni; RQ: sòl amb tractament químic; RFR: sòl amb tractament fraccionat de biosòlids; RLT: sòl amb tractament a llarg termini de biosòlids).

Es mostren les taules amb els resultats obtinguts del primer i del segon mostreig, on s'hi especifiquen cadascun dels PTE analitzats, segons si es troben regulats o no per la legislació (RD 1310/1990), amb la seva concentració mitjana, la desviació estàndard (SD) i el valor límit en sòls i en fangs permès de cadascun. El valor límit establert, correspon a sòls amb un pH superior a 7, ja que les mostres de sòl estudiades es troben dins d'aquest rang. S'ha fet pels diferents tractaments aplicats en el sòl agrícola: RT (sòl testimoni), RQ (tractament químic), RFR (tractament fraccionat), RLT (tractament a llarg termini).

Observant les concentracions obtingudes dels diferents elements, i fent una anàlisi general es pot veure com en el sòl que no s'hi ha aplicat els fangs de depuradora (sòl testimoni), hi ha una concentració mitjana més baixa de PTE que a la resta, i a mesura que apliquem els fangs, hi trobem més concentració d'elements potencialment tòxics, com en el cas del sòl que ha estat sotmès a un tractament de llarg termini. Però, tot i que s'observa un lleuger augment de PTE a mesura que s'aplica la dosis de fang, cal dir que aquests valors no són rellevants, és a dir, no hi ha diferències significatives entre els diferents tractaments en la majoria dels elements, exceptuant la plata, el mercuri, el seleni, el coure i el zinc, en el tractament a llarg termini (RLT).

El cas més interessant és el de la plata. Es pot observar com en el tractament a llarg termini la concentració de plata és més del doble (1r mostreig: 0.33→0.74 [mg/kg]; 2n mostreig: 0.32→0.81 [mg/kg]) en comparació amb el sòl testimoni, que no se li ha aplicat fang. Aquí sí que es donen diferències significatives. A més, la plata no està regulada per la legislació. Però aquí podem veure com a mesura que es va aplicant al llarg del temps, s'acumula en gran quantitat en el sòl, augmenta molt la seva concentració i, per això, potser s'hauria de considerar en revisions futures de la normativa i haver-la de legislar. A més, un increment en l'ús domèstic de productes que contenen nanopartícules de plata, com serien els detergents, sabons, pasta de dents i bactericides, suposa un augment en la concentració de plata en els fangs d'EDAR.[16]

A part de la plata, hi ha un altre element com és el cas del seleni, observant el primer mostreig, que tampoc es troba legislat i mostra una diferència significativa en la seva concentració en el sòl tractat a llarg termini respecte el testimoni. Altres elements que sí que estan legislat com el mercuri, coure i zinc, també es poden observar diferències significatives entre els sòls

testimoni i els que han patit l'aplicació de fangs durant dotze anys.

En el segon mostreig es va analitzar una mostra del fang que s'aplica en les parcel·les experimentals per veure el seu gran contingut en PTE en comparació amb les mostres de sòl.

Pel que fa als valors límits de la concentració de metalls pesants en els fangs destinats a l'agricultura, segons el Reial Decret 1310/1990, els resultats obtinguts ens mostren com no hi ha cap element que sobrepassi la concentració establerta per la legislació, els quals es troben allunyats dels valors límits establerts. Aquest fet ens indica com l'aplicació de fangs de depuradora en sòls agrícoles és una bona solució i una bona opció pel destí d'aquests residus.

Si s'observen detalladament els resultats del segon mostreig, es pot veure com la concentració de cadmi, plom, i sobretot de mercuri, és significativament més elevada en el sòl tractat a llarg termini que en el sòl que no se li ha aplicat cap dosi de fang, el testimoni. Pel que fa a la resta d'elements analitzats, també segueixen la mateixa tendència tot i no observar diferències importants. Amb l'excepció del cobalt, níquel, arsènic i crom. Això és perquè en el mateix sòl, aquests elements ja hi eren presents. Aquest fet es demostra clarament amb l'anàlisi de la mostra de fang. S'observa com la concentració de cobalt i d'arsènic en el propi fang era inferior a la del sòl, i al afegir la dosi de fang corresponent, el que es fa és diluir-ne la seva concentració.

Es pot observar com s'ha trobat més concentració de PTE en el segon mostreig que en el primer, ja que el primer mostreig es va realitzar abans d'aplicar els fangs en el sòl i, en canvi, en el segon, els fangs ja s'havien distribuït i homogeneïtzat bé en totes les parcel·les d'estudi quan es va agafar la mostra. Tot i que cal dir que no s'observen diferències significatives entre els dos mostrejors. En un sol cicle d'aplicació de fangs en un sòl agrícola, realitzat aproximadament amb un mes de diferència, no es pot preveure que hi hagi grans diferències. En canvi, com s'ha vist amb l'anàlisi dels resultats, el sòl que ha estat tractat a llarg termini (RLT), aplicant-li fangs durant dotze anys, és on s'ha pogut veure clarament l'efecte dels fangs en el sòl agrícola.

### 7.3 Mobilitat dels PTE en sòls

- German Standard Method (DIN 38414-S4)

A continuació es presenten els resultats del primer mostreig (05/12/2011):

PTE (mg/L)	Legislació	RT		RFR		RLT	
	Valor límit	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
Ag	-	0,00002	-	0,0006	0,0001	0,0006	9,19E-06
As	0,1	0,04	-	0,05	0,01	0,0478	0,0001
Cd	0,1	0,0004	-	0,0006	0,0001	0,00037	2,00E-05
Co	-	0,009	-	0,011	0,003	0,0087	0,0007
Cr	-	nd	nd	0,006	0,009	0,004	0,001
Cu	2	0,021	-	0,142	0,008	0,11	0,02
Hg	0,02	0,0001	-	0,00014	2,00E-05	0,00016	3,00E-05
Mn	-	0,04	-	0,59	0,07	0,39	0,09
Ni	0,5	0,021	-	0,024	0,006	0,02	0,0003
Pb	0,5	0,0788	-	0,09	3,00E-02	0,057	0,002
Sb	-	0,005	-	0,0052	0,0009	0,0038	0,0002
Se	-	0,0018	-	0,0019	0,0001	0,0019	3E-05
Zn	2	0,0001	-	0,3	0,1	0,28	0,01

Taula 18. Concentracions mitjanes (ppm) amb les seves desviacions estàndards pels diferents tractaments (RT: sòl testimoni, RFR: sòl amb tractament fraccionat amb biosòlids, RLT: sòl amb tractament a llarg termini amb biosòlids), pel que fa al primer mostreig, tot comparant aquests valors amb els contemplats a la metodologia DIN 38414-S4.

Els resultats del segon mostreig (26/01/2012) són els següents:

PTE (mg/L)	Legislació	FANG		RFR		RLT	
	Valor límit	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
Ag	-	0,0018	0,0001	0,0003	4,34E-05	0,0004	2.37E-05
As	0,1	0,055	0,002	0,044	0,006	0,04	0,01
Cd	0,1	0,0008	0,0001	0,0004	0,0001	0,001	0,002
Co	-	0,11	0,02	0,009	0,001	0,007	0,003
Cr	-	0,007	0,002	0,0007	0,0001	nd	nd
Cu	2	0,31	0,05	0,11	0,02	0,11	0,01
Hg	0,02	0,00040	0,00002	0,0001	1E-06	0,0001	6E-06
Mn	-	0,3	0,1	0,5	0,1	0,4	0,2
Ni	0,5	0,57	0,03	0,020	0,004	0,016	0,007
Pb	0,5	0,05	0,01	0,07	0,02	0,05	0,02
Sb	-	0,0120	0,0002	0,0040	0,0003	0,0040	0,0005
Se	-	0,032	0,008	0,0019	0,0001	0,0022	0,0002
Zn	2	1,27	0,16	0,3	0,1	0,29	0,06

Taula 19. Concentracions mitjanes (ppm) amb les seves desviacions estàndards pels diferents tractaments (Fang, RFR: sòl amb tractament fraccionat amb biosòlids, RLT: sòl amb tractament a llarg termini amb biosòlids), pel que fa al segon mostreig, tot comparant aquests valors amb els contemplats a la metodologia DIN 38414-S4.



Pel cas de la metodologia DIN 38414-S4, aquesta contempla el valor límit en mg/L d'un residu, ja sigui sòl o fang, i per uns determinats PTE, que són: As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn.

Com es pot observar, tan pel primer com pel segon mostreig, en cap de les mostres de sòls estudiades (RT, RFR, RLT), no es superen els límits establerts per aquesta metodologia. En canvi, les concentracions de PTE mòbils en el fang són superiors en comparació amb els sòls en la majoria dels casos, però no superen els valors legislats.

Els valors més elevats de mobilitat són els del manganès, coure i zinc, on hi ha una major mobilitat en el sòl tractat i en el fang, fet que concorda amb els resultats obtinguts anteriorment en el contingut total dels PTE en sòls i fang, on es trobaven valors més elevats d'aquests mateixos PTE.

Es troben diferències entre els diferents tractaments, on la mobilitat és major en el sòl amb tractaments amb biosòlids, tan pel primer com pel segon mostreig. La mobilitat dels diferents elements ve influenciada per diversos factors: per exemple, per la química del PTE, per la matriu del sòl (si té més matèria orgànica, el PTE és menys mòbil perquè queda retingut en aquesta), per l'evolució del sòl degut a la degradació de la matèria orgànica, i per si l'element es troba de manera natural en el sòl.

- Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

A continuació es presenten els resultats del primer mostreig (05/12/2011):

PTE (mg/L)	Legislació	RT		RFR		RLT	
	Valor límit	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
Ag	5	0,00002	0	2,39E-05	4E-07	0,02	3E-02
As	5	0,0028	0,0001	0,007	0,002	0,0103	0,0005
Cd	1	0,0031	0	0,0030	0,0003	0,0028	2E-04
Co	-	0,0402	0,0001	0,036	0,002	0,033	0,009
Cr	5	0,0004	0	0,006	0,009	0,004	0,001
Cu	-	0,004	0	0,01	0,002	0,01	0,01
Hg	0,2	8E-06	0	4,3E-05	6E-06	0,0003	1E-04
Mn	-	0,00012	0	5,43	0,05	4,9	0,2
Ni	-	0,101	0,002	0,078	0,003	0,056	0,004
Pb	5	0,0007	0	0,0010	3E-04	0,001150	4E-06
Sb	-	0,0006	0	0,00072	2E-05	0,00076	4E-05
Se	1	0,001	0	0,00082	2E-05	0,00068	4E-05
Zn	-	0,37	0,01	0,49	0,12	0,43	0,04

**Taula 20.** Concentracions mitjanes (ppm) amb les seves desviacions estàndards pels diferents tractaments (RT: sòl testimoni, RFR: sòl amb tractament fraccionat amb biosòlids, RLT: sòl amb tractament a llarg termini amb biosòlids), pel que fa al primer mostreig, tot comparant aquests valors amb els contemplats a la metodologia TCLP.

Pel que fa al segon mostreig (26/01/2012), els resultats són els següents:

PTE (mg/L)	Legislació	FANG		RFR		RLT	
	Valor límit	Mitjana	SD	Mitjana	SD	Mitjana	SD
Ag	5	0,015	0,009	1,9E-05	2E-06	3,6E-05	8E-06
As	5	0,066	0,001	0,0069	0,0015	0,010	0,002
Cd	1	0,0032	0,0008	0,0030	0,0004	0,0030	0,0003
Co	-	0,126	0,002	0,038	0,002	0,035	0,006
Cr	5	0,009	0,008	0,011	0,005	nd	nd
Cu	-	0,3	0,1	0,02	0,01	0,011	0,007
Hg	0,2	0,002	0,002	2,3E-05	8E-06	6,3E-05	8E-06
Mn	-	5,98	0,09	5,458	0,008	5,19	0,03
Ni	-	0,57	0,03	0,089	0,005	0,071	0,004
Pb	5	0,0035	0,0004	0,00110	0,0005	0,0009	0,0002
Sb	-	0,00210	0,00001	0,00073	3E-05	0,00080	3E-05
Se	1	0,00696	5E-05	0,0007	0,0001	0,00102	4E-05
Zn	-	5,78	0,08	0,47	0,14	0,53	0,02

**Taula 21.** Concentracions mitjanes (ppm) amb les seves desviacions estàndards pels diferents tractaments (Fang, RFR: sòl amb tractament fraccionat amb biosòlids, RLT: sòl amb tractament a llarg termini amb biosòlids), pel que fa al segon mostreig, tot comparant aquests valors amb els contemplats a la metodologia TCLP.

Amb el mètode TCLP, es marquen els valors límit en mg/L d'un residu, ja sigui sòl o fang, i per uns determinats PTE, que són: Ag, As, Cd, Cr, Hg, Pb i Se.

Amb els resultats obtinguts, tan pel primer com pel segon mostreig, es pot veure com en cap dels tractaments que es fan al sòl (RT, RFR, RLT), no es superen els límits establerts per aquesta metodologia. A més a més, en el fang tampoc es superen els límits màxims marcats en la legislació del mètode.

Els valors més elevats de mobilitat tornen a ser els del manganès, coure i zinc, on hi ha una major mobilitat en el sòl tractat i en el fang, fet que concorda amb els resultats obtinguts anteriorment en el contingut total dels PTE en sòls i fang, on es trobaven valors més elevats d'aquests mateixos PTE.

Es troben diferències entre els diferents tractaments, on la mobilitat és major en el sòl amb tractaments amb biosòlids, tan pel primer com pel segon mostreig.

Per tal d'avaluar millor els resultats, s'han estandarditzat aquests valors amb els percentatges de PTE mòbils.

Els percentatges s'obtenen al dividir les concentracions mitjanes de PTE obtinguts en el test de lixiviació entre el contingut total del PTE en el sòl i en el fang.

% MOBILITAT DIN 38414-S4														
	Co	Ni	As	Se	Ag	Cd	Sb	Hg	Pb	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
R1BLT 1r mostreig	1,0	1,1	3,2	15,0	0,8	1,0	1,9	3,3	1,9	0,9	2,1	1,0	12,0	4,0
R2BLT 1r mostreig	1,2	1,1	3,2	14,1	0,8	1,0	1,8	2,4	2,0	1,0	2,7	1,4	15,0	3,6
FANG	16,0	12,3	4,5	6,0	1,3	0,4	1,7	0,5	0,4	0,1	0,4	0,8	2,9	1,0
SLUDGE 2	24,0	12,8	2,7	6,6	3,2	0,6	9,7	3,2	0,6	0,3	11,6	0,3	1,5	1,0
SLUDGE 3	8,8	11,1	1,3	6,2	2,8	0,8	9,8	3,3	0,3	0,4	7,3	0,2	2,9	1,4
R1BLT 2n mostreig	0,6	0,7	2,3	8,4	0,5	0,7	1,2	1,1	0,7	0,3	0,3	0,8	7,0	3,0
R2BLT 2n mostreig	1,2	1,3	3,2	9,6	0,6	7,0	1,4	1,1	1,3	1,5	0,7	1,5	5,9	4,0
R1BFR 1r mostreig	1,7	1,7	4,1	18,0	1,1	2,5	2,8	3,3	4,0	2,0	3,4	2,0	11,2	5,9
R2BFR 1r mostreig	1,1	1,1	3,0	16,0	0,8	2,0	2,1	2,7	2,3	1,3	3,0	1,6	13,9	4,0
R1BFR 2n mostreig	1,3	1,4	3,3	9,5	0,6	1,5	1,5	1,8	2,0	0,7	2,7	1,4	10,0	4,9
R2BFR 2n mostreig	1,0	1,1	2,6	8,3	0,5	1,0	1,3	1,7	1,4	0,1	2,0	1,0	7,4	2,9
R1T 1r mostreig	1,0	1,0	2,0	17,0	0,5	2,0	2,0	3,0	3,0	0,009	0,02	0,04	0,002	0,0002

Taula 22. Percentatge de mobilitat, en mitjana i desviació estàndard (SD) dels PTE en sòls i en el fang respecte el contingut total de PTE, segons la metodologia DIN 38414-S4.

	% MOBILITAT TCLP													
	Co	Ni	As	Se	Ag	Cd	Sb	Hg	Pb	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
R1BLT 1r mostreig	3,4	3,0	0,7	5,3	58,0	11,3	0,4	6,0	0,04	0,8	1,1	28,7	9,0	12,3
R2BLT 1r mostreig	5,1	3,3	0,7	4,9	0,1	10,0	0,4	3,3	0,04	0,5	0,5	30,3	9,0	11,0
FANG	17,0	12,0	5,1	1,3	11,0	1,6	0,3	3,0	0,03	0,3	1,0	27,0	2,0	8,6
SLUDGE 2	18,4	14,4	2,4	2,2	0,6	3,4	2,9	3,6	0,1	1,0	2,0	12,4	2,0	6,1
SLUDGE 3	22,2	14,8	3,0	3,6	0,4	5,0	4,0	3,0	0,1	1,0	2,5	4,2	3,0	7,3
R1BLT 2n mostreig	4,1	4,5	0,7	4,1	0,1	9,1	0,3	0,6	0,02	nd	0,3	28,2	7,0	13,0
R2BLT 2n mostreig	5,1	4,9	0,6	4,4	0,03	8,0	0,3	0,5	0,02	nd	0,7	28,4	7,0	13,0
R1BFR 1r mostreig	4,6	4,5	0,6	7,4	0,04	12,5	0,3	0,9	0,1	1,1	0,6	34,2	16,0	17,0
R2BFR 1r mostreig	4,9	4,7	0,4	7,0	0,04	10,4	0,4	1,0	0,03	nd	0,4	33,2	16,0	11,5
R1BFR 2n mostreig	4,8	5,2	0,5	3,7	0,03	10,6	0,3	0,4	0,03	0,5	1,0	29,0	6,0	14,0
R2BFR 2n mostreig	5,2	5,8	0,4	2,8	0,03	9,0	0,2	0,3	0,02	1,2	0,4	29,0	12,0	9,7
R1T 1r mostreig	5,5	6,3	0,2	5,1	0,1	12,3	0,3	0,2	0,03	0,0004	0,01	0,0001	0,1	11,8

Taula 23. Percentatge de mobilitat, en mitjana i desviació estàndard (SD) dels PTE en sòls i en el fang respecte el contingut total de PTE, segons la metodologia TCLP. Els nombres en vermell són valors que s'han descartat ja que discrepaven de la resta; nd significa que no s'ha detectat durant l'anàlisi.

En el cas dels metalls pesants, en els sòls i en el fang, el percentatge de mobilitat en el TCLP és superior en comparació al DIN 38414-S4, això és degut a que els metalls amb pH àcid es solubilitzen i, per tant, en trobarem més a la dissolució del sòl ja que estaran més mòbils. Cal destacar que el manganès torna a tenir un percentatge de mobilitat superior a la resta ja que és el que trobem en més contingut.

Per contra, els metal·loides (As, Sb i Se), en els sòls i en el fang, tenen un percentatge de mobilitat en aigua superior, ja que es troben en forma iònica i són més solubles en aigua.

S'observen diferències en la mobilitat dels PTE en fangs i en els sòls, ja que l'element es pot mobilitzar perquè ja estava present en el sòl o perquè s'incorpora amb el fang. Cal tenir present que el contingut de cobalt i el níquel és molt més elevat en el fang respecte el sòl.

La majoria de PTE arriben en dissolució en l'aigua residual urbana i s'acumula en el fang, en canvi, pel que fa la plata, tal com s'ha dit anteriorment, arriba en forma de nanopartícules les quals són menys solubles i, per tant, fa que la plata sigui menys mòbil.

S'ha analitzat la mobilitat dels PTE en els materials de referència certificats (SLUDGE 2 i SLUDGE 3) i s'observa com també es compleix la tendència explicada anteriorment.

Per tant, si ens fixem en el global de mobilitat, es pot veure com els metalls pesants més típics que es troben en contingut total superior, presenten més mobilitat en la metodologia del TCLP. En canvi, els metal·loids (As, Sb i Se) presenten una mobilitat superior en la metodologia del DIN 38414-S4. Per la resta dels PTE, la mobilitat no és especialment elevada.

Destacar que en la plata, s'ha detectat poca mobilitat a curt termini, tot i veure un increment en el contingut total, per tant, calen estudis a llarg termini per avaluar més detingudament la mobilitat de la plata.

## 7.4 PTE en plantes

Per a la determinació del contingut de PTE en plantes, s'han pres els resultats d'un estudi previ realitzat el curs 2010-11, degut a la manca de temps material per a realitzar les anàlisis corresponents. [25]

En aquest estudi, es van analitzar les espigues de les plantes d'ordi plantades a les parcel·les Experimentals de Mas Badia, amb l'aportació de fangs de l'EDAR de Palamós.

Els resultats que van obtenir, una vegada realitzades les mitjanes i les corresponents desviacions estàndards de les rèpliques, són els següents:

		Testimoni (T)	Biosòlids a llarg termini (LT)	Químic (Q)
<b>PTE legislats</b>	<b>Cu</b>	8,16 ± 1,28	6,31 ± 1,73	4,78 ± 1,18
	<b>Cd</b>	0,006 ± 0,001	0,008 ± 0,001	0,005 ± 0,001
	<b>Ni</b>	0,178 ± 0,013	1,024 ± 0,083	0,692 ± 0,292
	<b>Pb</b>	0,004 ± 0,005	0,051 ± 0,033	0,016 ± 0,018
	<b>Zn</b>	32,36 ± 3,55	41,37 ± 5,83	27,37 ± 2,35
	<b>Cr</b>	0,120 ± 0,032	1,59 ± 0,12	0,910 ± 0,494
<b>PTE no legislats</b>	<b>Ti</b>	2,53 ± 0,65	2,68 ± 1,26	3,12 ± 0,67
	<b>Mn</b>	15,62 ± 1,43	18,02 ± 1,75	17,07 ± 0,80
	<b>Co</b>	0,010 ± 0,004	0,027 ± 0,011	0,014 ± 0,004
	<b>Ag</b>	0,006 ± 0,020	0,006 ± 0,001	0,005 ± 0,001

**Taula 24.** Concentracions dels PTE (en ppm) i la seva desviació estàndard separats en funció de si es troben legislats o no. [25]

Es pot veure com en el cas del Cu es troben diferències importants entre el tractament testimoni (T) i el tractament amb fertilitzants químics (Q), mentre no hi ha tanta diferència entre el T i el tractament amb biosòlids a llarg termini (LT). Pel cas del zinc hi ha una petita diferència entre T i LT mentre que per el manganès, el cadmi, la plata i el titani no s'observen diferències tant destacades. Amb la plata no s'observen diferències entre tractaments, i presenta concentracions molt baixes, fet que concorda amb el que s'ha comprovat la seva baixa mobilitat.

Tal i com es pot veure a simple vista, realitzant els tests corresponents, es veu que hi ha diferències entre les diferents parcel·les. Comparant T i LT s'observen diferències en el cas del crom i el níquel. En els altres metalls no s'observen gran diferències entre les parcel·les. En el cas de comparar T i Q s'observen diferències en el crom i el níquel.

Pel que fa a les quantitats obtingudes de PTE, les diferències més importants entre les plantes que creixen en el sòl no tractat (testimoni) i els tractats amb biosòlids a llarg termini (BLT) són especialment el Crom i el Níquel.





## 8. Conclusions

Després d'analitzar els resultats que s'han obtingut, s'han arribat a les següents conclusions:

- El mètode de digestió realitzat amb la mescla de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HF}$  i  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (digestió 2) és amb el que s'obtenen més bons resultats per a l'anàlisi dels PTE en les mostres de sòls i fang, respecte els altres dos mètodes de digestió.
- En la major part dels casos, no s'aprecien diferències molt destacades entre les parcel·les excepte en algun cas concret ja comentat en la discussió dels resultats, fet que indica que malgrat l'aplicació reiterada de fangs no s'ha alterat de manera considerable la concentració dels PTE en el sòl.
- S'ha observat un increment en la utilització de determinats PTE, com per exemple la plata, el qual hauria de suposar una major atenció cap a aquests contaminants emergents, i tenir-los en compte en modificacions de la legislació.
- S'ha comprovat que, en cap cas, es superen els límits establerts per la normativa en sòls de  $\text{pH} > 7$ , fet que suposa la viabilitat de l'aplicació dels fangs en sòls agrícoles, pel que fa a aquest paràmetre.
- Pel que fa a la mobilitat, s'ha demostrat que els estudis de mobilitat són importants perquè el metall total no dóna la informació completa per avaluar el risc que suposa.

Amb tot això, l'ús dels fangs de depuradora en sòls agrícoles resulta una alternativa viable econòmicament i ambientalment per la seva gestió, tot i que és necessari portar a terme un control a llarg termini dels PTE i analitzar altres possibles contaminants presents en els fangs.



## 9. Propostes d'actuació i estudi de viabilitat econòmica

Una vegada observats els resultats, que ens mostren nivells baixos de PTE i per sota els nivells màxims exigits per la normativa, així com també nivells baixos de mobilitat dels PTE en els sòls, podem afirmar que els fangs de depuradora no presenten problemes de contaminació a curt termini per PTE. Per tant, l'aplicació agrícola, segons els criteris que s'han estudiat en aquest projecte, representa una bona solució per a gestionar aquest residu. Tot i això, caldrien portar a terme un seguiment de l'aplicació d'aquests fangs en sòls agrícoles on s'apliquen. Les propostes que es formulen són les següents:

- Mirar les concentracions de PTE a llarg termini, per així controlar la seva possible acumulació. Hi ha pocs estudis on s'analitzen les concentracions de PTE en sòls a llarg termini, i és per això, que proposem seguir investigant en aquest camp.
- Tenir en compte en modificacions futures de la legislació, la possibilitat d'incloure altres PTE degut al seu increment en la utilització i acumulació en els fangs, com és el cas de la plata.
- En estudis futurs, considerar la mobilitat dels PTE ja que la concentració total dels PTE no sempre va relacionada amb la mobilitat d'aquests.
- S'haurien de realitzar altres estudis per mirar altres paràmetres (no només PTE), tals com contaminants orgànics, aspectes agronòmics, la presència de nutrients, matèria orgànica, etc.
- Promoure la bona pràctica que, segons els nostres resultats, suposa l'aplicació dels fangs de depuradora en els sòls agrícoles.

Pel que fa al rendiment econòmic, es pot determinar que els fangs de depuradora són un residu que cal gestionar correctament i s'ha de buscar un destí que generi els mínims impactes ambientals, i que a la vegada tingui el mínim cost de gestió. En el cas de l'aplicació agrícola representa un destí econòmicament més barat que la resta de tractaments que s'han explicat en aquest projecte, com serien el compostatge, la incineració o portar-los en abocadors controlats.

Si ens fixem en la visió de l'agricultor, representa per ell un increment en la fertilitat dels seus sòls, d'una forma completament gratuïta, si més no, en el cas dels fangs generats en les EDAR del

Consorti de la Costa Brava. Aquests fangs són gestionats pel senyor Narcís Oriol, que rep uns diners (18-24€/ tona de fang) del Consorci de la Costa Brava, el qual paga per la generació, gestió, transport i aplicació del seu residu (fang); per tant, el pagès no paga per a l'aplicació dels fangs, i això suposa un benefici ja que s'estalvia l'ús dels fertilitzants químics.

Els fangs generats a l'EDAR de Palamós, tal i com s'ha explicat anteriorment, es tracten com de zona no vulnerable, és per això, que el gestor només els pot aplicar en zones no vulnerables que són les següents: Torrent, Calonge, Santa Cristina d'Aro, Platja d'Aro, Regencós, Palafrugell, Mont-Ràs, Begur i Palamós; i a vegades també es porten a Vidreres i a Sils. Com es pot observar la distància de la font de producció i el seu destí és relativament propera, per tant, els costos del transport tampoc són elevats, i això fa més viable la seva aplicació en els sòls agrícoles, al contrari del que passaria si les distàncies fossin majors.

Si es comparen l'aplicació agrícola amb la resta de destinacions que pot tenir el fang, es poden saber les diferències entre tractaments, observant com és molt més econòmic l'aplicació en sòls agrícoles:

- Compostatge privat, com per exemple la planta de Lleida = x3 o x4 el preu de l'agricultura (el que paga l'EDAR al gestor = 20€/ tona – inclou transport, gestió, etc.). Per tant, en una planta de compostatge privat són aproximadament entre 60 – 80€ /tona de fang.
- Compostatge públic, com per exemple la planta de Blanes = preu agricultura (el que paga l'EDAR al gestor – inclou transport, gestió, etc.). En aquest cas, valdria el mateix que si es destinessin els fangs en sòls agrícoles, uns 20€ / tona. Caldria afegir el transport de l'EDAR a la planta de compostatge.

Pel que fa a la comparació amb els costos d'abocadors i assecatge tèrmic de plantes públiques, s'ha fet molt difícil conèixer dades degut a la privacitat de les dades que tenen els ens públics. Però se'ns ha comentat que en el cas dels abocadors pot arribar a ser de 50 €/tona, per tant, és un cost més elevat que si s'apliqués en un sòl agrícola.

## 10. Referències i bibliografia

- [1] Agència Catalana de l'Aigua (ACA). [http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?\\_nfpb=true&\\_pageLabel=P1225554461208201540084&profileLocale=es](http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca?_nfpb=true&_pageLabel=P1225554461208201540084&profileLocale=es) (04.04.12)
- [2] Evolució de les dades de la producció i de la gestió dels fangs. Generalitat de Catalunya. [http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/actuacions/sistemes\\_sanejament/com\\_funcionen\\_edars/evol\\_fangs\\_web.pdf](http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/actuacions/sistemes_sanejament/com_funcionen_edars/evol_fangs_web.pdf) (01.05.12)
- [3] Programa d'actuacions per a la gestió dels fangs residuals generats en els processos de depuració d'aigües residuals urbanes de Catalunya. (23.03.12)
- [http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/home/Programa\\_de\\_fangs%20101004.pdf](http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/home/Programa_de_fangs%20101004.pdf)
- [4] Baix Empordà. Dossiers comarcals. Generalitat de Catalunya. [http://www.gencat.cat/diue/doc/doc\\_24602276\\_1.pdf](http://www.gencat.cat/diue/doc/doc_24602276_1.pdf) (15.05.12)
- [5] [http://ca.wikipedia.org/wiki/Baix\\_Empord%C3%A0](http://ca.wikipedia.org/wiki/Baix_Empord%C3%A0) (15.05.12)
- [6] [http://www.ccbgi.org/sanejament\\_fitxa.php?id\\_municipi=14&any=2012](http://www.ccbgi.org/sanejament_fitxa.php?id_municipi=14&any=2012) (29.04.12)
- [7] [http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/depuradores\\_servei/dpam\\_edar\\_palamos.pdf](http://aca-web.gencat.cat/aca/documents/ca/depuradores_servei/dpam_edar_palamos.pdf) (11.05.12)
- [8] [http://www.ccbgi.org/sanejament\\_resum\\_anual.php?id\\_municipi=14&any=2011](http://www.ccbgi.org/sanejament_resum_anual.php?id_municipi=14&any=2011) (21.02.12)
- [9] Zona vulnerable 8. <http://www20.gencat.cat/portal/site/DAR/menuitem.7f5060ad849f5f502cc85910b0c0e1a0/?vgnnextoid=71c3673b45403210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD&vgnnextchannel=71c3673b45403210VgnVCM1000008d0c1e0aRCRD> (16.05.12)
- [10] Atlas Nacional de Catalunya. Medi Ambient. <http://www.atlesnacional.cat/icc/atles-nacional/medi-ambient/> (11.05.12)
- [11] J. Alemany. Tecnologies de Tractament. Gestió dels fangs generats. [http://www.lsi.upc.edu/~miquel/livre/pag/capitol3.htm#OLE\\_38Gestio\\_fangs](http://www.lsi.upc.edu/~miquel/livre/pag/capitol3.htm#OLE_38Gestio_fangs)
- <http://www.tonivalls.net/aqua>

- [12] Guia de la Condicionalidad. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. <http://www.magrama.gob.es/app/condicional/Documentos/lodos.pdf> (15.02.12)
- [13] A.M. Ruiz. Derecho Ambiental Integrado: la regulación de los lodos de depuradora y de sus destinos. Universidad de Navarra (2001).
- [14] N. Mann. Els elements: una exploració visual de tots els àtoms coneguts de l'Univers. Institut d'Estudis Catalans (2011).
- [15] [http://www.emaimone.net/taula\\_per](http://www.emaimone.net/taula_per) (12.04.12)
- [16] T. Benn, B. Cavanagh, K. Hristovski, J.D. Posner, P. Westerhoff. The Release of Nanosilver from Consumer Products Used in the Home. *J. Environ. Qual.* 39: 1875-1882 (2010).
- [17] D. Harris. Anàlisi química quantitativa. Editorial Reverté.(2006).
- [18] C. Baird. Química ambiental. Ed. Reverté S.A. (2001).
- [19] H.E. Gäbler. Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 185e194 (1997).
- [20] DIN 38414-S4. German standards methods for the examination of water, waste water and sludge; group S (sludge and sediments); determination of leachability by water (S4).
- [21] Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), U.S. EPA Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physucal/Chemical Methods, SW-846.
- [22] J. Salvia, F. Camps, J.M. Pagès, Ll. Sala, C. Nieto. Resultats de l'aplicació reiterada de fangs d'EDAR en els cultius del cereal. *IRTA Mas Badia*.
- [23] E. Gironell. Avaluació de la mobilitat i biodisponibilitat de metalls en sòls agrícoles. Sòls tractats amb fangs de depuradora. *Universitat de Girona* (2010).
- [24] G.H. Floor, M.Iglesias, G.Román-Ross. Selenium determination in volcanic soils by ICP-QMS: influence of reaction cell pressurization and methanol addition on the occurrence of spectral interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24:944-948 (2009).

[25] N. Pujol. Efecte de l'aplicació de fangs de depuradora en sòls agrícoles. Elements Potencialment Tòxics. *Treball Experimental. Departament de Química. Universitat de Girona* (2011).

[26] E. Marguí. Avaluació de la mobilitat de Zn, Pb, Cd i Ni en zones mineres abandonades. Caracterització de residus de mineria mitjançant extracció seqüencial i tests de lixiviació. *Treball de Recerca. Departament de Química. Universitat de Girona* (2003).

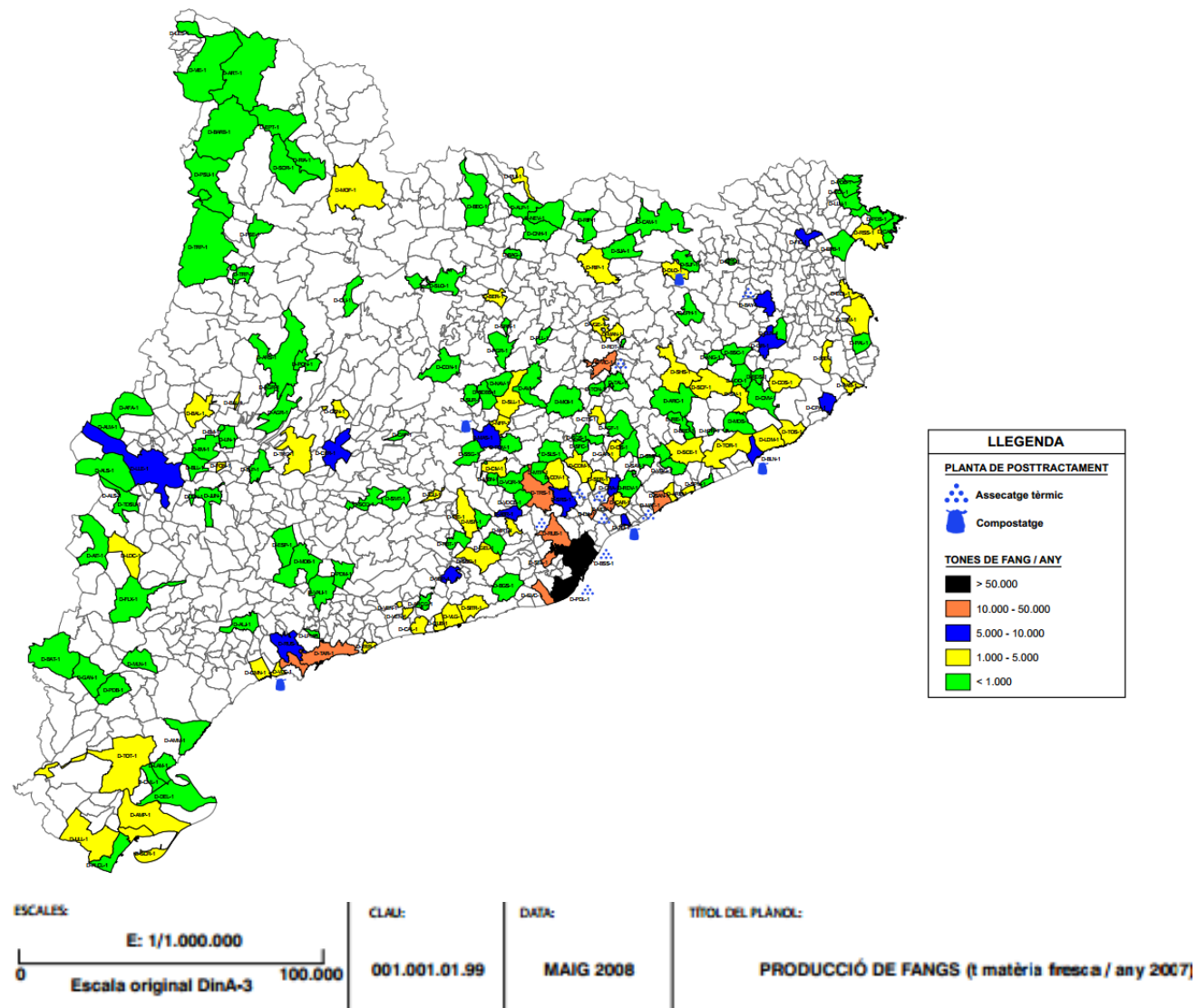
[27] Application notes of ETHOS PLUS Milestone Microwave Laboratory Systems. Sorisole, Bergams, Italy (2000)



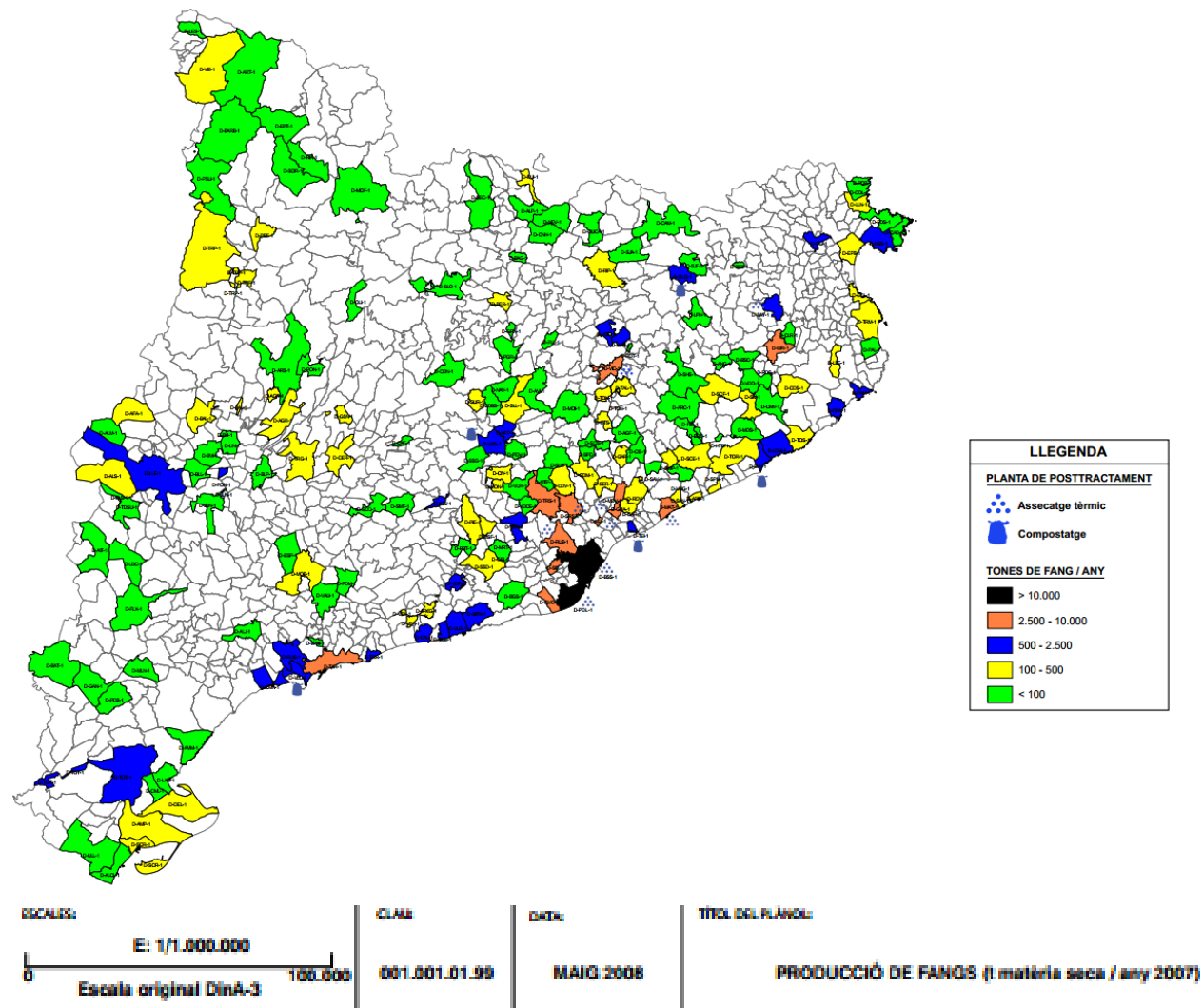


11. Annexos

**Plànol 1:** Producció de fangs  
 en tones de matèria fresca/any  
 (Dades del 2007) [3]



**Plànol 2:** Producció de fangs  
 en tones de matèria seca/any  
 (Dades del 2007) [3]





Universitat de Girona

Facultat de Ciències

Campus de Montilivi, E-17071 Girona

Projecte de final de carrera

Llicenciatura en Ciències Ambientals

Curs 2011-2012

A Girona, 8 de juny de 2012

Guillem Blancafort Puig

Adrià Rubirola Gamell

Elena Tarragó Abella