

4. **CARACTERÍSTIQUES FÍSIQUES I QUÍMIQUES DELS EFLUENTS DELS
DIFERENTS BANYS RESIDUALS DELS PROCESSOS D'ADOBATGE**

4. CARACTERÍSTIQUES FÍSIQUES I QUÍMIQUES DELS EFLUENTS DELS DIFERENTS BANYS RESIDUALS DELS PROCESSOS D'ADOBATGE

4.1. INTRODUCCIÓ

Un residu és el rebuig final d'un procés fabril. Aquest residu pot estar en forma sòlida, gasosa o líquida. En la majoria d'indústries el residu es presenta en forma líquida i el seu component principal és l'aigua. Aquesta aigua actua de transportadora d'altres compostos i matèries no dissoltes i s'anomena efluent residual. L'efluent té unes característiques físiques i químiques que es poden quantificar mitjançant una sèrie de paràmetres preestablerts. El cas dels banys residuals del procés d'adob de pells no n'és una excepció, a més dels residus sòlids i les emissions de gasos a l'atmosfera, s'hi genera un important efluent residual de base aquosa.

Des de sempre el procés d'adobament de pells ha estat relacionat amb la contaminació de les aigües, ja que l'aigua s'utilitza en grans quantitats en totes les etapes (Adzet, 2000). Les aigües residuals es van carregant amb proteïnes solubles alliberades pels cuirs i amb restes de colorants, crom trivalent i compostos químics dels productes auxiliars utilitzats al llarg del procés d'adob (Menéndez i Díaz, 1998). L'origen d'aquesta contaminació està en el fet que les pells que arriben seques a l'adoberia porten acaricides i les salades porten una quantitat important de sal grossa. A la ribera es fan servir banys alcalins, dels quals resulta una aigua residual alcalina amb una gran quantitat de sulfur, clorur sòdic, tensioactius i greixos provenen de la mateixa pell. Els banys de l'adobament al crom estan caracteritzats per una alta salinitat i una alta concentració de sulfat de crom (III), de greixos i tensioactius, amb un pH més aviat àcid. I finalment, la tintura i els acabats es caracteritzen per utilitzar colorants, amoníac, greixos i àcid fòrmic (Martí, 1993).

Els principals components contaminants de les aigües residuals d'una adoberia són els grups de compostos que es detallen a continuació.

Un primer grup el formen les proteïnes i les diferents classes de substàncies orgàniques, com poden ser els tanins sintètics, olis, greixos i altres substàncies orgàniques que per oxidar-se consumeixen oxigen del medi aquós on s'aboquen. Aquesta contaminació orgànica, que es pot expressar com a DQO (demanda química d'oxigen), si és molt elevada pot afectar la fauna del medi receptor. Afortunadament aquestes substàncies orgàniques són relativament fàcils de

degradar biològicament i per tant tècnicament no hi ha problemes per reduir els nivells de DQO (Wiegant *et al.*, 1999). El problema és la utilització de substàncies orgàniques que donen DQO però que no són biodegradables o ho són molt poc. En aquest cas es poden eliminar amb un tractament de coagulació i floculació química amb una posterior decantació de les aigües residuals si són polars. Si no ho són, s'ha de buscar un tractament terciari adequat a les característiques de cada compost (Marco, Esplugas i Saum, 1997).

Un segon grup el formarien tota una sèrie de compostos inorgànics, com ara el sulfur sòdic, el sulfat de crom i sals com els clorurs i els sulfats. Els sulfurs són potencialment tòxics per a l'home; es pot generar sulfur d'hidrogen si es baixa el pH. Existeixen alternatives, com ara la recirculació dels banys o sistemes d'encalçament amb baix contingut de sulfur, però són més complexes i cares que els sistemes tradicionals. L'eliminació del sulfur de les aigües residuals actualment tampoc no presenta cap problema, ja que hi ha la possibilitat d'oxidar-lo a sulfats, però el procés té un cost econòmic important (Ylla i May, 2000).

A les concentracions de sulfat de crom amb què es treballa normalment en l'adobament, amb valors de pH dels banys de 4 i 5, s'obtenen mostres molt tòxiques (Adzed, 1996). El crom (III) és l'estat del crom majoritàriament utilitzat en l'adobament. El principal problema resideix en la possibilitat de transformació d'aquest crom trivalent a hexavalent per oxidació. El crom hexavalent és molt més mòbil i més tòxic que el crom (III) (Sinha, Saxena i Singh, 2002). El crom trivalent utilitzat en l'adobament es converteix en hidròxids insolubles en l'aigua i aquests hidròxids envelleixen i són cada vegada menys solubles, de manera que només una petita part es troben en solució. A més a més, les plantes només poden adsorbir una part molt petita d'aquestes sals de crom i per tant el crom no es pot acumular en la cadena alimentària (Grubinger *et al.*, 1994), però el crom quan s'acumula en plantes i animals en nivells alts pot generar malalties serioses (Richard i Bourg, 1991). Per contra, la tendència general ha estat restringir cada vegada més les regulacions relacionades amb aquest element (Sundar *et al.*, 2002), tenint en compte el risc d'oxidació a crom hexavalent. La principal inquietud és que si bé es coneixen els efectes del crom a curt termini, és molt difícil de preveure'n les conseqüències a mitjà i llarg termini.

En canvi, els clorurs i els sulfats, encara que són productes químics relativament inofensius, s'estan tornant cada vegada més problemàtics per als adobadors. Les quantitats que es

descarreguen al medi ambient i el fet que eliminar-los és extremadament costós estan causant seriosos problemes ambientals com a conseqüència de la salinització de les aigües superficials (Vitolo, Berti i Ansiaati, 2000).

El nitrogen ha posat en evidència que a Europa es corre el risc de tenir nitrats a les fonts d'aigua potable. Encara que la indústria del cuir només és responsable d'una petita quantitat del nitrogen abocat, en forma amoniacal o de nitrats, és possible que se'n restringeixi cada vegada més l'ús i l'abocament (Cabeza, 1997).

Tots aquests contaminants donen a cada bany residual del procés d'adobament unes característiques físiques i químiques determinades. Tal com afirmen Chernicharo i Vanvlietico (1996) en el seu treball, per a l'adob de pells es fan servir molts productes químics i una gran quantitat d'aigua. Això genera un efluent amb una concentració alta de matèria orgànica i també de diversos productes químics potencialment tòxics i contaminants que cal conèixer bé per minimitzar-ne l'efecte.

En conjunt tots aquests contaminants que es poden trobar en una aigua residual d'adoberia es quantificaran per una banda com a elements insolubles i es valoraran com a matèria en suspensió (MES); per una altra banda, es trobaran com a elements solubilitzats que es valoraran de diferents formes. Se'n valorarà el potencial redox mesurant el pH de l'efluent residual. Es determinarà la quantitat de matèria orgànica dissolta (TOC_d). I es valoraran les quantitats dels principals ions presents en aquests tipus d'efluents residuals, com ara l'ió clorur, el sulfur i el crom. A més a més, hi ha un paràmetre que s'ha adoptat com a estàndard per valorar la càrrega contaminant tant soluble com insoluble d'un efluent: la demanda química d'oxigen (DQO).

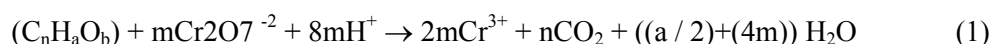
4.2. PROCEDIMENT PER A LA PRESA I LA CONSERVACIÓ DE LES MOSTRES DELS EFLUENTS

Les mostres de tots els efluents es van recollir en recipients de vidre d'un litre i es van guardar a 4 °C a la mateixa empresa fins al moment en què es van transportar fins al laboratori. En arribar al laboratori, ràpidament es van començar a fer les determinacions. Les alíquotes necessàries per fer totes les anàlisis que s'exposen en aquest capítol 4 es van fer amb la mostra tal qual, excepte per

determinar el carboni orgànic total dissolt, que es van filtrar amb un filtre de fibra de vidre de 1 µm de llum i seguidament amb una membrana de niló de 0,45 µm de porus.

4.3. DETERMINACIÓ DE LA DEMANDA QUÍMICA D'OXIGEN (DQO)

Rep el nom de demanda química d'oxigen la quantitat d'agent oxidant consumida per les matèries reductores orgàniques i inorgàniques presents en una mostra. Per fer les determinacions de DQO en mostres líquides s'ha seguit el procediment analític establert per Crespi i Huertas (1984), que és una determinació simplificada del mètode normalitzat (AFNOR T 90-101) de la demanda química d'oxigen pel mètode del dicromat (vegeu l'annex 1 de material i mètodes). Com a agent oxidant s'utilitza el dicromat potàssic ($K_2Cr_2O_7$) perquè en un medi àcid (H_2SO_4) i a temperatura elevada (148 °C) és capaç d'oxidar gairebé el 100 % de les substàncies reductores, des dels compostos orgànics biodegradables o no fins a les sals oxidables (per exemple, els sulfurs). La reacció si es fa servir dicromat potàssic com a agent oxidant es pot representar esquemàticament de la següent manera (1):



Com que interessa que l'oxidació es produeixi en un temps relativament curt, s'utilitza com a catalitzador el sulfat de plata. El dicromat afegit ja serà conegut i l'excés no consumit es valorarà amb una sal de ferro (II). Com que la dissolució valorant no és estable, a causa de l'oxigen atmosfèric que oxida el Fe (II) a Fe (III), s'ha de fer una estandardització de la dissolució immediatament abans l'ús enfront del dicromat. La presència d'àcid sulfúric en la dissolució de valoració en millora l'estabilitat, però no totalment. La diferència entre el volum de dissolució patró de Fe (II) consumit en l'assaig del blanc i la quantitat consumida en la mostra problema, ens donarà la matèria reductora present en l'aigua analitzada.

Aquest càlcul s'expressa normalment en mg/l d'oxigen consumit, i és molt útil per conèixer la càrrega contaminant de les aigües residuals, ja que és una anàlisi curta, ja que fa aproximadament en dues hores i mitja, i és fàcilment reproduïble, fet que el converteix en una anàlisi de rutina i en un paràmetre útil per al control de plantes depuradores i d'abocaments al medi ambient. Com que no hi ha una anàlisi senzilla per a tots els reactius que es fan servir en la indústria adobera, Gregori (1994) recomana utilitzar la DQO no tan sols com a mesura del seu impacte ambiental

sinó també com a valor general del grau d'esgotament dels banys.

Pel que fa als elements que poden distorsionar el resultat de l'assaig, Font i Busquets (1998) demostren que el crom (III) que pot dur una mostra no afecta per res els resultats si la lectura de l'anàlisi es fa pel mètode volumètric. En canvi, si la lectura es fa per espectrofotometria o colorimetria sí que tenim interferències a causa de la coloració que aporta la mostra.

Per cada mostra es van fer dues rèpliques, amb les quals es va calcular la seva mitjana aritmètica (valors detallats a la **taula XXVII** de l'annex 13) i es va comprovar que el seu coeficient de variació (CV) no superés el 4 %. De les mostres d'un mateix bany residual però de diferents dies i tipus de pell s'ha calculat la mitjana general del bany, la seva desviació estàndard i el seu CV. Els resultats d'aquests càlculs s'exposen en forma de resum a la **taula III** de l'apartat 4.10.

4.4. MESURA DEL PH

El pH dels banys és molt important per al procés d'adobament de la pell. Els canvis de pH dels banys d'adobament permeten la fixació del crom (III) i els colorants a la pell i ajuden a l'eliminació de components indesitjables de la pell, i el pH àcid en permet la conservació.

El pH és un paràmetre que té molta influència en els resultats de l'estudi toxicològic d'una mostra, ja que molts tòxics es poden ionitzar per influència de canvis de pH (per exemple l'amoni, el cianur, els metalls) i per tant és molt important tenir-lo en compte alhora de realitzar les proves de toxicitat.

El pH s'ha mesurat amb un pH-metre Crison MicropH-2001 agitant la mostra a 500 rpm amb un agitador magnètic.

Per cada mostra es va fer una sola lectura del pH, i com a valor per cada bany residual s'ha donat la mitjana, la desviació estàndard i el coeficient de variació (**taula III** de l'apartat 4.10).

4.5. DETERMINACIÓ DE CLORURS PEL MÈTODE ARGENTIMÈTRIC

L'ió clorur és un dels principals anions inorgànics presents en les aigües naturals i especialment en les residuals. Per tant és un bon indicador dels abocaments d'aigües d'origen antropogènic a les conques fluvials.

Per determinar els clorurs s'ha fet servir el mètode argentimètric 4500-Cl⁻ B. Métodos Normalizados (1992) (vegeu l'annex 2 de material i mètodes). Aquest mètode es basa en la valoració dels clorurs amb nitrat de plata en una solució neutra o lleugerament alcalina utilitzant com a indicador del punt final de la valoració el cromat potàssic. El clorur de plata precipita quantitativament abans que el cromat de plata, que és el que produeix el viratge a color vermell i indica el final de la valoració.

Per cada mostra es van fer dues repeticions, es va calcular la mitjana aritmètica (vegeu els valors detallats a la **taula XXVII** de l'annex 13) i com a resultat final per cada bany residual en general es va calcular la mitjana, la desviació estàndard i el coeficient de variació (**taula III** de l'apartat 4.10).

4.6. DETERMINACIÓ DE LES MATÈRIES EN SUSPENSÍO (MES)

La MES és la mesura dels sòlids totals (en mg/l) que es troben en suspensió i són retinguts per un filtre amb una determinada mida de porus. El mètode utilitzat per determinar la MES va ser el de la norma AFNOR T 90-105, de març de 1972, pel procediment de filtració sobre discos de fibra de vidre (vegeu l'annex 3 de material i mètodes), i la UNE-EN 872 (1996) com a element de consulta i aclariment d'alguns detalls.

A l'hora de realitzar l'assaig es va tenir en compte la presència d'elements gruixuts, que en el cas de les mostres del procés d'adobament de la pell poden ser pèls, llanes i trossets de pell o de carnasses que fan necessari passar la mostra per un sedàs i eliminar-los. La presència d'organismes vius o materials mucilaginosa (per exemple, els hidrats de carboni polimeritzats) interfereixen en l'assaig perquè obstrueixen el filtre. De la mateixa manera que els olis i els greixos poden quedar retinguts en el filtre i obstruir-lo i poden volatilitzar-se durant l'assecatge a 105 °C.

Per cada mostra es van fer dues repeticions i es va calcular la mitjana aritmètica (vegeu els valors detallats a la **taula XXVII** de l'annex 13). De les mostres d'un mateix bany residual, igual que per a les altres anàlisis, es va calcular la mitjana general del bany, la desviació estàndard i el CV. Els resultats d'aquests càlculs s'exposen de manera resumida a la **taula III** de l'apartat 4.10.

4.7. ANÀLISI DELS COMPOSTOS ORGÀNICS TOTALS DISSOLTS (TOC_D) (MÉTODO NORMALIZADO 5130 B)

El TOC és la matèria orgànica total en una mostra expressada com a concentració de carboni. Del TOC es poden distingir dues fraccions: la dissolta, anomenada en anglès *dissolved organic carbon* (DOC) i que aquí s'abreviarà com a TOC_d, i la col·loidal, que l'anomenen *particulated organic carbon* (POC) (Siepak, 1999). La determinació del TOC_d s'ha fet pel mètode de combustió analitzant el TOC de la mostra filtrada. La mostra filtrada s'injecta en una cambra de reacció calenta (900 °C) que conté un catalitzador oxidant: platí o òxid de cobalt o de coure. Els compostos orgànics presents en la mostra s'oxida a CO₂. Aquest CO₂ es mesura directament mitjançant un analitzador infraroig no dispersiu. S'ha utilitzat un equip Shimadzu TOC 5050 (vegeu l'annex 4 de material i mètodes). La unitat de mesura és el mg/l de carboni. El càlcul del TOC és la diferència del valor de les dues determinacions que realitza l'equip: el valor de carboni total (CT) que proporciona la combustió directa de la mostra, i el carboni inorgànic (CI) (carbonats, hidrogenarbonats, bicarbonats i CO₂ dissolt) resultat de la combustió després d'acidificar la mostra amb àcid fosfòric. El calibratge de l'equip es fa a partir d'unes solucions patró d'hidrogenftalat potàssic per al CT i d'hidrogenarbonat sòdic més carbonat sòdic per al CI.

L'equip d'anàlisi del TOC fa dues rèpliques de la determinació del CT i dues del CI, en cas que se superi un valor predeterminat del coeficient de variació l'equip fa una tercera determinació. De les rèpliques es calcula la mitjana i finalment el TOC, resultat de la diferència entre el CT i el CI.

Les mostres recollides del procés d'adobament de la pell es van filtrar amb un pas de porus de 0,45 µm abans de determinar-ne el TOC, així que els resultats obtinguts corresponen al TOC dissolt (TOC_{d(F 0,45)}).

El TOC i el TOC_d, a més de ser paràmetres ambientals complementaris a la DQO i a la demanda bioquímica d'oxigen (DBO), són paràmetres que cal conèixer a l'hora d'analitzar els compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX), perquè aquesta anàlisi presenta una limitació pel que fa al contingut de TOC.

4.8. DETERMINACIÓ DE CROM (III) EN LICORS RESIDUALS (ASTM D 2807)

El crom (III) només es troba en determinats banys residuals en què es fa servir alguna formulació amb crom com a producte auxiliar. Aquests banys residuals se'ls anomena licors residuals de crom.

El mètode seguit per determinar la concentració de crom (III) és la norma ASTM D 2807. És un mètode volumètric basat en una iodometria (vegeu l'annex 5 de material i mètodes). També es van consultar les normes IUC-8 i DIN 53309 (10.68) per complementar l'anterior. La determinació volumètrica del crom comença per la destrucció de la matèria orgànica i l'oxidació del crom a l'estat hexavalent per digestió àcida. El crom (VI) permet la reducció del iodur potàssic i la posterior valoració del iode format amb tiosulfat sòdic utilitzant midó com a indicador. La concentració de crom en el licor residual s'ha quantificat com a mg/l d'òxid de crom (Cr₂O₃).

4.9. DETERMINACIÓ DE SULFUR DISSOLT (MÉTODO NORMALIZADO 4500-S²⁻ E. MÉTODO YODOMÉTRICO)

El sulfur és un producte auxiliar molt important en els processos de ribera. Des del punt de vista de procés és insubstituïble avui per avui, i des del punt de vista mediambiental és molt contaminant, ja que és un reductor molt potent. Ho és fins al punt que s'ha implementat un sistema de recollida dels banys residuals de tots els processos de ribera que contenen sulfur. El sulfur es condueix a uns tancs d'oxidació per tractar-lo. El tractament consisteix en una oxidació dels sulfurs a sulfats mitjançant la insuflació d'aire i de sulfat de manganès, que actua de catalitzador.

La mesura de l'ió sulfur en les aigües residuals s'ha fet prenent com a base el mètode iodomètric dels Métodos normalizados (1992). Segons Balasubramanian i Pugalenti (2000) per analitzar el sulfur present en aigües residuals de l'adob de pells és millor utilitzar el mètode iodomètric que un elèctrode selectiu de sulfur. Amb el mètode iodomètric es calcula la concentració de sulfurs com la diferència entre la valoració iodomètrica de la mostra abans i després de fer precipitar els sulfurs amb carbonat de zinc (vegeu l'annex 6 de material i mètodes).

4.10. RESULTATS I DISCUSSIÓ DE LES CARACTERÍSTIQUES FÍSIQUES I QUÍMIQUES DELS EFLUENTS DELS DIFERENTS BANYS RESIDUALS DELS PROCESSOS D'ADOBATGE

Els resultats de les anàlisis realitzades als diferents efluentes residuals del procés d'adob de pells ovines salades ens han permès conèixer el caràcter d'aquests banys residuals. No l'hem obtingut tan sols d'un procés determinat, amb una formulació concreta, amb un tipus concret de pell, per tal de tenir un cert nombre de repeticions, sinó que s'ha generalitzat a l'hora de recollir les mostres per obtenir un valor mitjà de cada paràmetre i de cada bany estudiat. A aquest valor mitjà l'acompanya una variabilitat molt gran, tal com queda reflectit en els valors obtinguts en el coeficient de variació, ja que cada mostra de bany residual correspon a un tipus de pell diferent, amb un procés d'adobament lleugerament diferenciable, encara que s'assemblin de base. Per exemple, en un procés de greixatge, segons l'article que es vulgui obtenir s'utilitzaran uns productes greixadors o uns altres, amb característiques químiques molt diferents, i l'esgotament del bany també serà diferent, de manera que l'aigua residual tindrà unes característiques distintes.

A la **taula III** es presenten els resultats dels paràmetres fisicoquímics dels banys residuals del procés d'adobament al crom de pells ovines salades. Aquests resultats ens permeten determinar el caràcter contaminant de cada bany, sense tenir en compte el volum d'efluent de cada un. Si es té en compte el volum, per exemple, un bany amb molta càrrega contaminant, ja sigui DQO o clorurs, etc., però amb un volum petit tindrà poca importància en el conjunt de totes les aigües residuals. Però a l'hora de treure conclusions cal considerar també el conjunt dels paràmetres analitzats de cada bany.

Taula III. Anàlisi de DQO, pH, clorurs, MES, TOC_d i sulfurs o crom (III) dels banys residuals de l'adob de pell ovina salada, amb especificació de la mitjana de les determinacions (n) per a cada paràmetre expressada en mg/l, la desviació estàndard (DE) i el seu coeficient de variació (CV) en percentatge. Els paràmetres s'han analitzat sense filtrar les mostres, excepte el TOC_d, en què la mostra s'ha filtrat amb una membrana de 0,45 µm de porus (F 0,45). Els paràmetres no determinats s'indiquen amb -.

Paràmetre						
Bany residual	DQO mg O₂/l	pH	Clorurs mg Cl/l	MES mg/l	TOC_{d(F 0,45)} mg C/l	Sulfurs mg S⁻²/l
1r remull						
n = 14						
Mitjana	7.116	7,9	13.865	3.242	1.524	-
(DE)	(1.885)	(0,82)	(7.054)	(1.349)	(498)	-
CV (%)	26	11	51	42	32	-
2n remull						
n = 4						
Mitjana	3.843	7,82	4.136	1.061	423	-
(DE)	(2.186)	(0,61)	(1.124)	(179)	(114)	-
CV (%)	57	8	27	17	27	-
3r remull						
n = 4						
Mitjana	1.843	7,70	2.013	776	336	-
(DE)	(1.214)	(0,22)	(1.636)	(689)	(279)	-
CV (%)	66	3	81	88	83	-
1r rentat de dessulfuració de la llana						
n = 6						
Mitjana	8.730	10,58	-	3.184	683	197
(DE)	(3.850)	(1,33)	-	(2.079)	(513)	(59)
CV (%)	44	13	-	65	75	30

Continuació de la **taula III**

Paràmetre						
Bany residual	DQO mg O ₂ /l	pH	Clorurs mg Cl/l	MES mg/l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Sulfurs mg S ²⁻ /l
Encalçament						
n = 3						
Mitjana	33.870	12,39	-	3.550	6.516	678
(DE)	(24.129)	(0,28)	-	(3.060)	(5.133)	(447)
CV (%)	71	2	-	86	79	66
Desencalçament						
n = 5						
Mitjana	3.960	8	695	547	792	172
(DE)	(2.953)	(1,46)	(231)	(192)	(513)	(54)
CV (%)	75	19	33	35	65	32
Rendiment						
n = 7						
Mitjana	13935	7,67	698	2441	1166	-
(DE)	(5745)	(0,54)	(340)	(1062)	(434)	-
CV (%)	41	7	49	43	37	-
Piquelatge						
n = 8						
Mitjana	3.443	1,74	48.097	1.239	388	-
(DE)	(1.026)	(0,44)	(7.681)	(579)	(190)	-
CV (%)	30	25	16	47	49	-
Desgreixatge						
n = 4						
Mitjana	88.926	7,71	18.327	3.648	13.231,99	-
(DE)	(29.978)	(0,69)	(5.741)	(1867)	(1.272)	-
CV (%)	34	9	31	51	10	-

Continuació de la **taula III**

		Paràmetre				
Bany residual	DQO mg O ₂ /l	pH	Clorurs mg Cl/l	MES mg/l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Crom (III) mg Cr ₂ O ₃ /l
Desgreixatge desemulsionat						
n = 3						
Mitjana	10.890	6,65	14.906	245	3.162,57	-
(DE)	(2.950)	(0,02)	(2.140)	(14)	(724)	-
CV (%)	27	0,23	14	6	23	-
Adobament						
n = 7						
Mitjana	4.685	3,9	27.719	155	1.615	5.034
(DE)	(2.295)	(0,16)	(6.350)	(34)	(520)	(729)
CV (%)	49	4	23	22	32	14
Readobatge						
n = 4						
Mitjana	3.160	4	3.283	150	1.349	1.708
(DS)	(339)	(0,27)	(2.693)	(54)	(170)	(716)
CV (%)	11	7	82	36	12	42
Greixatge						
n = 8						
Mitjana	21.727	3,35	1.862	169	4.390	-
(DE)	(20.332)	(0,26)	(1.122)	(339)	(2.651)	-
CV (%)	94	8	60	59	60	-
Tintura						
n = 9						
Mitjana	4.331	3,00	1.049	93	1.519	-
(DE)	(1.914)	(0,56)	(717)	(48)	(745)	-
CV (%)	44	19	68	66	52	-

Continuació de la taula III

Paràmetre						
Bany residual	DQO mg O ₂ /l	pH	Clorurs mg Cl ⁻ /l	MES mg/l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Crom (III) mg Cr ₂ O ₃ /l
Bassa d'homogeneïtzació i aeració						
n = 12						n=6
Mitjana	4.310	7,06	2.524	2.129	177	68
(DE)	(2.412)	(0,21)	(629)	(951)	(60)	(39)
CV (%)	56	3	25	45	34	58
Efluent del tractament químic i decantació amb ajust de neutralització a pH = 7 amb NaOH						
NaOH						
n = 12						n=6
Mitjana	853	6,81	3.515	242	148	<10
(DE)	(411)	(0,41)	(1579)	(181)	(90)	-
CV (%)	51	6	45	75	61	-
Efluent del tractament químic i decantació amb ajust de la neutralització a pH = 8,5 amb Ca(OH)₂						
Ca(OH) ₂						
n = 6						
Mitjana	714	8,59	2.152	114	61,56	<10
(DE)	(219)	(0,11)	(293)	(27)	(29)	-
CV (%)	31	1	14	24	48	-
Tractament biològic (amb efluent procedent de la neutralització a pH = 7 amb NaOH)						
n = 12						
Mitjana	551	7,47	3.560	196	83	-
(DE)	(278)	(0,35)	(1.233)	(156)	(44)	-
CV (%)	50	4	35	77	42	-
Tractament biològic amb coagulació i floculació dels fangs biològics (amb efluent procedent de la neutralització a pH=8,5 amb Ca(OH)₂)						
Ca(OH) ₂						
n = 6						
Mitjana	247	7,82	2.104	32,67	29,89	-
(DE)	(98)	(0,12)	(312)	(17)	(9)	-
CV (%)	40	2	15	53	30	-

4.10.1. Bany residual del primer remull

Dels resultats obtinguts de les anàlisis d'aquest bany residual es pot apuntar que el bany del primer remull té un pH que està al voltant de la neutralitat. Destaca per tenir una concentració alta de clorurs que provenen del procés de conservació de les pells fresques amb sal. La càrrega contaminant d'aquest bany és important tant en forma dissolta com en suspensió. Les matèries en suspensió són principalment brutícia que porta l'animal, amb molta terra, restes d'excrements i llavors, i per altra banda també hi ha restes de la mateixa pell, com ara pèls i llana. Aquest primer rentat que es fa a les pells és el que les neteja més i això es reflecteix en l'alta càrrega contaminant que queda a l'aigua i que dona uns valors importants de demanda química d'oxigen (DQO) i de matèries en suspensió (MES).

Els resultats que s'han obtingut són molt semblants als presentats per Adzed (2000) per a un cas típic de pells ovines salades fresques que s'anaven a transformar en napa. En aquest cas s'entén que l'autor del treball dona un valor de DQO de 6.000 ppm d'O₂ per l'aigua residual de tot el procés de remull, i aquesta aigua representa 18 m³ per cada 1.000 kg de pell. Si es calcula un valor mitjà de la DQO dels tres remulls que es fan a l'empresa en estudi s'obté al voltant de 4.200 ppm d'O₂, i el consum d'aigua és d'uns 30 m³ per cada 1.000 kg de pell (vegeu **taula II** de l'apartat 2.4.2.1). Per fer el mateix procés a la nostra empresa es consumeix un 66 % més d'aigua que en l'altre estudi, i per tant la DQO és un 30 % més baixa a causa de l'efecte de dilució.

El mateix estudi també permet comparar els valors de pH obtinguts. La mitjana dels pH registrats dels tres remulls estan dins l'interval de pH 7 i 8 donat per Adzet (2000). Cal destacar, però, que algunes mostres presenten valors fora d'aquest interval, principalment en el primer remull.

4.10.2. Bany residual del segon remull

La major part de la brutícia de les pells ja s'ha eliminat en el primer remull. En el segon remull es pot veure que els valors mitjans dels diferents paràmetres han disminuït en comparació amb els valors mitjans obtinguts en el primer remull, excepte el pH. Aquesta disminució que observem en el segon remull ronda al voltant d'un 70 % per als clorurs, MES i TOC_{d (F 0,45)}, i d'un 50 % per a la DQO. Tot i aquesta diferència de valors, la càrrega contaminant que duu es pot considerar important i el bany no podria ser abocada directament al medi natural sinó que s'ha de tractar en

una estació depuradora. Els valors de pH dels banys residuals dels segons remulls es troben tots al voltant de 7,8 i la variabilitat és inferior a la del primer remull.

4.10.3. Bany residual del tercer remull

Tot i ser el primer bany en què a més a més d'aigua, s'utilitzen productes auxiliars per aconseguir en aquest cas una neteja millor de les pells, la càrrega contaminant ha baixat en comparació amb les altres dues etapes de remull. Es continua tenint un pH proper a 7,7. I de nou es troba un descens de la variabilitat del pH entre els diferents tipus i lots de pell. Aquest fet indica que la contaminació extrínseca de la pell influeix molt en el pH de l'efluent residual del bany. A mesura que es va eliminant aquesta contaminació, bàsicament els productes conservants de la pell, disminueix la variabilitat del pH del bany residual del remull.

La DQO i els clorurs en el tercer remull es troben en una concentració que és la meitat que la trobada en el segon remull, en canvi la MES i el $\text{TOC}_{d(F 0,45)}$ es redueixen només un 30 % i un 20 % respectivament. Aquestes dades indiquen que a la pell en brut quasi bé no hi queda clorur sòdic i que s'ha eliminat la sal de conservació que es trobava principalment a la superfície de la pell. Per eliminar totalment la sal que ha penetrat dins de la pell s'haurien de fer més remulls, però no calen perquè la presència de sal en el procés no té cap efecte negatiu. I un prolongament dels remulls faria necessària la renovació del bany cada poques hores i la utilització de més conservants per tal que els bacteris no ataquessin a la pell i la fessin malbé.

Les MES i el $\text{TOC}_{d(F 0,45)}$ no han disminuït perquè la pell continua deixant anar elements propis que ens donen aquesta petita reducció dels valors de MES i $\text{TOC}_{d(F 0,45)}$ quan els comparem amb els del segon remull. A més a més, cal indicar que la utilització de tensioactius per netejar la pell i de conservants ajuda a incrementar el valor del $\text{TOC}_{d(F 0,45)}$.

4.10.4. Bany residual del primer rentat de dessulfuració de la llana

D'entrada s'observa una gran variabilitat de càrrega contaminant del bany residual segons el dia en què s'agafa la mostra. Això és degut al mateix sistema que es fa servir per rentar la llana. És un sistema continu d'entrada de la llana que prové de les màquines de pelar amb una entrada i una

sortida d'aigua del recipient rentador (barca) també continuades. Aquest recipient no disposa de cabalímetre i, per tant, en funció de la llargada de les fibres de llana, l'operari fa entrar cada dia més aigua o menys.

El sulfur sòdic utilitzat per afluixar i separar la llana de la pell és el causant de l'elevat pH d'aquest bany residual. Si es calcula la DQO teòrica de la concentració de sulfur present en el bany residual del primer rentat de dessulfuració de la llana es veu que representa només un 10 % com a màxim de la DQO total del bany. La fracció orgànica, en canvi, representa una part important, està entre el 15 % i el 35 % de la DQO total del bany, probablement en forma de greixos i proteïnes de la llana. Però la major part de la DQO és deguda a les matèries en suspensió que trobem en el bany; una part prové de l'atac del sulfur a la llana i una altra part de la brutícia que encara porta la llana. S'ha de tenir en compte que, en el procés de remull, aquesta llana s'ha rentat però encara hi queda brutícia.

4.10.5. Bany residual del procés d'encalçament

La gran variabilitat que s'ha trobat en aquests banys residuals d'encalçament depèn principalment de com de ben pelades han quedat les pells abans d'iniciar l'encalçament. És a dir, que si unes pells no s'han pelat molt bé hi quedarà molta llana i molt pèl enganxats, el sulfur sòdic del bany els dissoldrà i el resultat serà un bany residual amb molta càrrega. Per contra, si les pells que entren a l'encalçament estan molt ben pelades, el bany residual d'encalçament tindrà una DQO, una MES i un $\text{TOC}_{d(F 0,45)}$ baixos en termes relatius a aquest bany.

Els resultats que s'han obtingut són semblants als valors determinats per Sekaran, Chitra i Mariappan (1995) (vegeu **taula IV**). Encara que el seu estudi és d'una empresa que fa 10.000 pells al dia i gasta entre 340 m³ i 400 m³ d'aigua al dia, les concentracions residuals de sulfur són del mateix ordre. En canvi, les concentracions de DQO que s'han obtingut són més altes que les determinades per Sekaran, Chitra i Mariappan (1995).

Taula IV. Característiques de l'aigua residual del procés d'encalçament d'una adoberia de pell per confecció, on s'indica la demanda biològica d'oxigen (DBO), la demanda química d'oxigen (DQO) i els sulfurs en parts per milió (ppm) (Sekaran, Chitra i Mariappan, 1995).

Bany d'encalçament	
Paràmetre	ppm
DBO	6.000-10.000
DQO	14.000-22.000
Sulfurs	700-1.600

4.10.6. Bany residual del procés de desencalçament

El bany residual del procés de desencalçament és un bany en què s'utilitzen molt pocs productes auxiliars. La variabilitat en els resultats de tots els paràmetres és deguda a dues causes. La primera causa és el fet d'escollir diferents tipus de pell. Cada tipus de pell adsorbeix més o menys sulfur en el procés d'encalçament, que és el que serà alliberat en el desencalçament. La segona causa és l'eficiència de les 3 o 4 esbandides que es fan per eliminar el sulfur de la superfície de les pells després del bany d'encalçament i prèvies al procés de descarnatge i el posterior desencalçament.

Les DQO i els TOC_d que s'obtenen són deguts en part als greixos de la pell que han quedat a la part superficial de la pell després del descarnatge i que es renten junt amb el sulfur en aquest procés de desencalçament. I per una altra part es deuen a la utilització d'àcids orgànics per fer baixar el pH.

4.10.7. Bany residual del procés de rendiment

Igual que en el procés de desencalçament, en el rendiment s'utilitzen pocs productes auxiliars, en aquest cas un preparat enzimàtic i un tensioactiu. El resultat és un bany residual amb una variabilitat entre els diferents tipus de pell semblant a la que s'ha trobat en els altres banys residuals estudiats.

El rendiment genera un bany residual que per la composició mateixa no hauria de portar gaire càrrega contaminant. Però el fet és que l'acció dels enzims d'afluixar la pell lligada a l'acció del tensioactiu fa que s'eliminïn les restes d'epidermis i pèls que han pogut quedar, a més a més d'una part del greix natural de la pell. D'aquí ve que, de tot el procés de ribera, els valors dels paràmetres que mesuren la càrrega contaminant en el rendiment siguin dels més alts. En canvi, com que el pH és fixat per l'adobador, aquest paràmetre presenta una variabilitat molt petita.

4.10.8. Bany residual del procés de piquelatge

El bany residual de piquelatge és un bany diferent dels altres, amb unes peculiaritats molt lligades al propòsit que es vol aconseguir. Aquest propòsit és el de portar la pell a un estat de preconservació i preparació per a l'adobament.

El resultat és una concentració de clorurs altíssima ja que s'utilitza el clorur sòdic com a sal per evitar que les pells s'inflin per acció de l'acidesa. El pH dependrà del tipus de piquelatge que es vulgui fer, serà molt baix, si és de conservació (pH de 1,0 a 1,5), o més alt (pH de 2,0 a 3,0) si les pells s'han d'adobar tot seguit i només ha calgut preparar-les. I els valors de $\text{TOC}_d (F_{0,45})$ són petits, propis dels banys residuals en què no es posa ni es treu res de la pell, és a dir que senzillament es condiciona per a la propera etapa.

4.10.9. Bany residual del procés de desgreixatge

És un bany residual que destaca per la seva gran càrrega contaminant. Els valors alts de $\text{TOC}_d (F_{0,45})$ i DQO són deguts als greixos extrets de la pell. Les matèries en suspensió són restes de les pells que es va desfilant. El pH també l'ajusta l'adobador, com en el bany anterior, per començar l'adobament a un pH proper a la neutralitat i, per tant, la seva variabilitat també és petita. I l'alta concentració de clorurs té l'origen en la sal afegida en el bany per evitar l'inflament de les pells, que vénen del piquelatge, que també era salí.

Si ens fixem en els resultats de la caracterització del bany residual de desgreixatge desemulsionat veiem que en aquest procés s'aconsegueix separar una part important dels greixos i les matèries en suspensió de l'efluent residual. Aquest fet es tradueix en una millor eficiència en el tractament

de les aigües residuals homogeneïtzades, ja que la instal·lació de l'empresa per tractar les aigües residuals no té separador de greixos, i els greixos en l'efluent a tractar redueixen l'eficiència del tractament fisicoquímic i impedeixen la formació de la pel·lícula bacteriana en el filtre percolador del tractament biològic.

4.10.10. Bany residual del procés d'adobament

En el procés d'adobament s'utilitza sal comuna. Això comporta una concentració alta de clorurs en el bany residual, i igual que en altres banys que ja s'han comentat i discutit.

La càrrega contaminant que aporta el bany residual de l'adobament a l'efluent residual general és important, especialment pel que fa a DQO, matèries en suspensió i crom (III). El crom s'utilitza com a agent adobant i és el contaminant característic d'aquest bany residual.

L'adobament és un dels processos més estudiats. Interessa principalment per la importància que té en l'adob de les pells i pel fet que utilitza elements metàl·lics com ara el crom (III), l'alumini, el zirconi o el titani per adobar (Morera i Soler, 1993). El bany residual de l'adobament s'ha analitzat en molts treballs de recerca. Per exemple, estudis com el d'O'Dwyer i Hodnett (1995) han quantificat els components químics a la sortida d'un bany residual d'adobament, tal com queda reflectit a la **taula V**.

Taula V. Resultats de les anàlisis d'un bany residual d'adobament obtinguts per O'Dwyer i Hodnett (1995).

Espècie iònica	Concentració mg/dm ³	Origen	Forma en què s'afegeix
Na ⁺	37.000	Piquelatge	NaCl, Na ₂ SO ₄
Cr ³⁺	8.000	Adobament	Cr ₂ O ₃
Mg ²⁺	1.700	Adobament	MgO
Ca ²⁺	950	Adobament	CaO
HCOO ⁻	13.000	Píquel i adobament	HCCOH, NaCHOO
SO ²⁻	40.000	Píquel i adobament	H ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄
Cl ⁻	15.000	Piquelatge	NaCl

Si comparem els valors de crom i clorurs obtinguts en l'estudi de l'empresa de referència i presentats a la **taula III** amb els valors trobats per O'Dwyer i Hodnett (1995) i presentats a la **taula V**, es veu que són del mateix ordre, però els resultats de l'empresa de referència són una mica més alts que els d'O'Dwyer i Hodnett (1995). La causa la podem trobar possiblement en el fet que utilitza clorur sòdic en les etapes de desgreixatge i d'adobament, cosa de la qual O'Dwyer i Hodnett (1995) no en parlen. En canvi, el valor de la concentració de crom trobada per aquests autors és superior al de l'empresa de referència. Això vol dir que en el procés d'adobament que fa aquesta empresa s'esgota més crom.

Un altre estudi destacat és el d'Aloy i Vulliermet (1998), que donen les característiques químiques d'un bany residual d'adobament de pells de vedelles amb crom (**taula VI**).

Taula VI. Resultats de les anàlisis d'un bany residual d'adobament obtinguts per Aloy i Vulliermet (1998).

Paràmetre	Valor mínim	Valor màxim
pH	3,2	3,6
Cr³⁺	2.332 mg/l	8.146 mg/l
Cr2O3	3.408 mg/l	11.905 mg/l
Residu sec	10.3000 mg/l	133.000 mg/l
DQO	3.300 mg/l	4.800 mg/l
Clorurs	36.900 mg/l	48.100 mg/l
Greixos extraïbles amb hexà	600 mg/l	620 mg/l

Sense tenir en compte que no estem parlant del mateix tipus de pell, els valors obtinguts de pH, crom, matèries en suspensió i DQO de les mostres de l'adoberia de pell ovina salada de referència estan dins dels intervals determinats per Aloy i Vulliermet (1998) en la seva adoberia de pell de vedella, excepte algun resultat puntual. Els valors de clorurs determinats per Aloy i Vulliermet (1998) responen a la utilització d'una quantitat de sal comuna molt superior, i per tant obtenen una concentració molt més alta de clorurs en el bany residual.

L'interval de concentració de crom que proposen Aloy i Vulliermet (1998) és molt ampli i inclou des d'adobament amb un esgotament alt amb valors en l'efluent residual de 3 g/l de Cr₂O₃ fins a sistemes clàssics d'adobament que proporcionen banys residuals amb un contingut de crom de fins 12 g/l de Cr₂O₃. Actualment, s'han trobat sistemes d'adobament d'esgotament molt alt que donen entre 1,5 g/l i 1,0 g/l de crom en l'efluent residual (Adzet, 1993b). Tècnicament el consum de crom es pot reduir fent un adobament al crom clàssic, utilitzant banys curts i temperatura alta, o bé fent un adobament al crom d'alt esgotament, però per això cal un personal molt més especialitzat (Adzet, 2000). I si es vol reduir encara més la presència de crom a les aigües residuals s'han d'aplicar sistemes de reciclatge i reutilització dels licors residuals de crom (López, 2001) i fer servir nous sistemes d'adob a base de sals de crom combinat amb adobs d'alumini (Sundar *et al.*, 2002).

Un element que determina la quantitat de crom en l'efluent residual és el pH final del bany. Com més alt és el pH menys crom residual es troba al bany. Aquest fet queda poc reflectit en els resultats de les mostres de l'empresa de referència, ja que hi ha la influència d'altres factors, com ara el tipus de pell, però dins d'un mateix tipus de pell sí que es pot observar aquest fenomen (**taula XXVII** de l'annex 13).

4.10.11. Bany residual del procés de readobatge

La DQO d'aquest bany residual es deu als agents readobants utilitzats en el readobatge que no s'han esgotat del tot (BASF, 2000). D'aquest bany cal destacar també la gran variabilitat en la concentració de clorurs. A més a més, són valors que es poden considerar alts si es té en compte que per readobar no s'utilitza sal. Per tant, aquests clorurs provenen de la sal que encara alliberen les pells procedents de l'adobatge. Les MES tenen un valor relativament baix, si les comparem amb els banys residuals de la ribera.

Igual que en el bany residual d'adobament s'ha analitzat la presència de crom, que és un dels productes principals utilitzats per readobar. En el procés de readobatge l'oferta de crom és molt més baixa que en l'adobament i per tant en el bany residual de readobatge les concentracions de crom són molt més baixes que en el bany d'adobament (**taula XXVII** de l'annex 13).

4.10.12. Bany residual del procés de greixatge

La gran variabilitat en els resultats obtinguts en la DQO i el TOC dels greixatges es deu als tipus de greixants que es fan servir. Es va buscar per a cada mostra el tipus de greixant utilitzat i els resultats es poden veure en a la **taula VII**. En funció d'aquests resultats es pot dir que la utilització d'olis oxietilenats i sulfonats dóna els valors més grans de DQO i TOC. Per contra, si s'utilitzen greixos naturals i sintètics sulfonats, encara que portin un tensioactiu, els valors de DQO i sobretot de TOC són baixos. En definitiva, quan a la formulació del greixatge s'afegeixen més productes greixants, com poden ser olis o copolímers, o d'un altre tipus, com ara tensioactius, la DQO del bany residual augmenta. El mateix passa amb la concentració de TOC, però en aquest cas les variacions són més petites.

Taula VII. Detall dels resultats de la demanda química d'oxigen sense filtrar la mostra ($DQO_{(SF)}$) i del carboni orgànic total dissolt amb un filtre de 0,45 μm de porus ($TOC_{d(F\ 0,45)}$) dels banys residuals de greixatge i tipus de greixants utilitzats en el procés de greixatge.

Paràmetres			
Mostra (lot)	DQO _(SF) mg O ₂ /l	TOC _{d(F 0,45)} mg C/l	Tipus de greixants utilitzats
69228/10	9.680	3.917,60	G. n. sulfatat
15211/2	24.040	7.459,10	Olis oxi. i sulfonats + g. sintètic sulfatat
15211/24	35.867	5.682,10	Olis oxi. i sulfonats + g. N. sulfatat
15313/18	64.448	8.881,15	Olis oxi. i sulfonats + g. N. sulfatat + greix sintètic
38032/1	4.947	2.079,30	G. n. i sintètic sulfonat + g. sintètic sulfatat
37372/5	20.907	2.399,43	G. n. i sintètic sulfonat + c. d'acrilat + oli natural
35288/1	7.066	2.557,20	G. n. i sintètic sulfonat + oli sulfatat + oli natural
15404	6.862	2.143,18	G. n. i sintètic sulfonat + oli sulfatat + oli natural

g. = greix

n. = natural

olis oxi. = olis oxietilenats

c. d'acrilat = copolímers d'acrilat sòdic

Aquests resultats confirmen les conclusions exposades per Marginet (1995), que indica en el seu article que els greixatges que donen menys DQO al bany residual són en els que s'han fet amb un readobatge i un greixatge tan catiónics com era possible, utilitzant productes sulfitats junt amb un catió o complexant (crom). També afirma que en readobatges aniónics, substituint sulfitats estables a electròlit per èsters fosfòrics d'alcohols grassos altament estovants i usant sulfonats millora la DQO, però s'hi han d'addicionar tensioactius per tenir profunditat de penetració en la pell.

4.10.13. Bany residual de tintura

Encara que és un bany que arrossega una càrrega molt important del procés de greixatge anterior, amb els resultats obtinguts es pot caracteritzar com un bany amb pocs sòlids. Això és normal ja que la pell està al final del procés. Els banys residuals de tintura donen una DQO bastant semblant per als diferents tipus de pell. Només cal destacar les diferències trobades en les concentracions de clorurs, que es poden associar a la utilització d'un determinat colorant en pols. En canvi, el TOC, majoritàriament es deu a l'àcid fòrmic que s'utilitza per fixar els colorants a la pell amb un pH prefixat per l'adobador i que està al voltant de 3,5.

4.10.14. Bassa d'homogeneïtzació i aeració de les aigües residuals

Les aigües residuals homogeneïtzades d'una adoberia es caracteritzen principalment per tenir una salinitat alta, una càrrega orgànica molt gran i una sèrie de contaminants específics, com ara el sulfur i el crom (III) (Tünay *et al.*, 1994; Song *et al.*, 2000), que impedeixen que es puguin abocar directament al medi natural receptor. Aquest fet ha comportat que la majoria d'empreses d'adobament disposin d'una planta de tractament de les aigües residuals exclusivament per a les seves aigües (Garrote *et al.*, 1995), i en el cas que en una mateixa població hi hagi moltes adoberies el tractament es mancomuna en una sola planta exclusivament industrial o municipal mixta per tractar les aigües residuals de tota una zona (Kabdasli, Tünay i Orhon (1999), Wiegant *et al.* (1999) i Di Iaconi *et al.* (2002)).

A la bassa d'homogeneïtzació i aeració de què disposa l'empresa en estudi, descrita en l'apartat 2.4.2.2 com el segon pas dins del tractament de les aigües residuals, es produeixen dos efectes

sobre l'efluent. El primer efecte és la homogeneïtzació dels diversos banys residuals que van arribant de forma discontinua a la bassa. El segon és la reacció d'oxigenació dels compostos oxidables que es troben en suspensió o dissolts en l'aigua residual homogeneïtzada. Aquesta oxigenació depèn del volum d'aire difós i del temps de retenció de l'aigua residual a la bassa d'homogeneïtzació. En aquest cas parlem d'un dia de retenció, que teòricament ja és suficient (Metcalf i Eddy, 1996).

Com més gran és el temps de retenció, més temps hi ha perquè els elements contaminants s'oxigenin i els volàtils passin a l'atmosfera. Per tant, una aigua residual oxigenada tindrà uns valors de DQO i TOC més petits que si no s'hagués oxigenat. I no s'hi trobaran sulfurs, ja que amb l'oxigenació amb aire desapareixen els sulfurs, que es transformen en tiosulfats, i es demostra que la DQO atribuïble als sulfurs disminueix un 50 % (Ylla i May, 2000).

El crom present en aquestes aigües residuals es troba precipitat en forma d'hidròxid de crom hidratat, que és molt insoluble a valors de pH entre 6,5 i 10,0 i alhora fa precipitar proteïnes i altres compostos (Adzet, Martí i Robusté 1993). Però per experiències i anàlisis fetes en la mateixa planta depuradora de l'empresa de referència s'ha vist que és necessari un tractament químic de coagulació i floculació perquè sigui decantable en la seva totalitat. La gran variabilitat que es detecta en l'anàlisi del crom es justifica pel fet que el procés d'adobatge no es fa cada dia de la setmana, i per tant, si el dia en què s'aboca el bany o els banys residuals d'adobament s'està adobant en més d'un bombo, la concentració de crom a la bassa d'homogeneïtzació i aeració és elevat. Segons Sinha, Saxena i Singh (2002) les concentracions de crom en general estan entre 1,05 mg/l i 7,80 mg/l i la DQO està entre 1.490 mg/l i 2.460 mg/l. Però aquests valors no indiquen res, ja que no s'especifiquen ni els processos ni els períodes i volums d'abocament dels banys residuals, que varien per a cada adoberia.

Com a nota aclaridora cal dir que si no es coneixen exactament ni les característiques de la planta depuradora ni els sistemes i procediments per al tractament de les aigües residuals de certs estudis publicats, els valors d'aquests estudis no són comparables amb els nostres, per tant s'ha optat per fer una comparació en els ordres de magnitud.

Si observem els valors de DQO obtinguts a la bassa d'homogeneïtzació i aeració es pot afirmar que són superiors però del mateix ordre que els obtinguts per Sinha, Saxena i Singh (2002)

detallats anteriorment. En canvi, són similars als presentats per Caveda *et al.* (2003) en el seu estudi comparatiu de dues empreses (vegeu **taula VIII**), en què anoten que els processos de fabricació que es fan a cada empresa no són iguals. En aquest cas no tan sols els valors de DQO són semblants sinó que els de pH, clorurs, MES i TOC també ho són.

Taula VIII. Caracterització dels abocaments d'aigües de dues empreses. De l'empresa anomenada A (en la qual es fa només el primer remull de la pell i es renta la llana) i l'empresa C (la pell arriba neta i es fa el procés fins a l'acabat final). On s'especifica el pH, la DQO no decantada, la demanda bioquímica d'oxigen (DQO₅), el TOC, el carboni inorgànic (CI), les MES, els sulfurs i els clorurs (Caveda *et al.*, 2003).

Paràmetre	Empresa A	Empresa C
pH	6,56	7,39
DQO (no decantada) (mg O ₂ /l)	6.653	2.800
DBO ₅ (mg O ₂ /l)	1.717	577
TOC (mg C/l)	599,4	215,7
CI (mg C/l)	43,02	209,2
MES (mg/l)	2873	2740
Sulfurs (mg S ²⁻ /l)	8	-
Clorurs (mg Cl/l)	-	5.360

Si els comparem amb els determinats per Di Iaconi *et al.* (2002) (**taula IX**) veiem que també són molt semblants, excepte els valors de clorurs (entre 6.000 mg/l i 7.000 mg/l) i TOC (entre 700 mg/l i 800 mg/l). Els nostres resultats de clorurs (2.718 mg/l) i TOC (195 mg/l) estan molt per sota dels de Di Iaconi *et al.* (2002), segurament perquè majoritàriament a la zona de Santa Croce-Pisa, que és on s'ha fet l'estudi, el procés de ribera té molta importància.

Taula IX. Composició de l'aigua residual d'un conjunt d'adoberies estudiada per Di Iaconi *et al.* (2002), on s'especifiquen la DQO, el TOC, la DBO₅, el nitrogen total (TKN), el nitrogen amoniacal (NH₄-N), els nitrats (NO₃-N), el pH, la conductivitat, els clorurs, el fòsfor total (PO₄-P), els sòlids totals en suspensió (TSS) i els sòlids orgànics en suspensió (VSS).

Paràmetre	Valor
DQO (mg/l)	3.500-4.000
DQO ^a (mg/l)	2.800-3.200
TOC ^a (mg/l)	700-800
DBO ₅ (mg/l)	2.000-2.400
TKN (mg/l)	300-500
TKN ^a (mg/l)	250-400
NH ₄ -N ^a (mg/l)	200-300
NO ₃ -N ^a (mg/l)	0-2
pH	8,0-8,5
Conductivitat (mS/cm)	34-38
Clorurs (mg/l)	6.000-7.000
PO ₄ -P (mg/l)	Absent
TSS (mg/l)	1.500-2.500
VSS (mg/l)	1.000-1.500

^a Mostra filtrada

Un altre estudi interessant és el de Tadesse, Green i Puhakka (2004), que han estudiat una adoberia de pell petita molt semblant a la de referència, i han trobat que l'efluent sense tractar presenta uns valors de DQO i MES superiors als de l'empresa de referència. Això pot ser pel fet de tenir un consum inferior d'aigua per dia. En canvi, els nivells de crom determinats per Tadesse, Green i Puhakka (2004) són inferiors als de l'adoberia de referència.

Si observem els valors obtinguts per Di Iaconi *et al.* (2002) de la DQO total i la filtrada, es pot afirmar que el valor de la DQO total està relacionat positivament amb les MES. En els resultats

de l'empresa de referència també observem aquesta tendència, és a dir, que la presència de moltes matèries en suspensió dóna un valor més alt de DQO que si el valor de les MES és petit.

Però els resultats obtinguts en el nostre estudi s'emmarquen perfectament dins dels marges que dóna Godé (2001) per a tots els paràmetres excepte els clorurs. Aquest autor parla de valors entre 5.000 mg/l i 15.000 mg/l de clorurs. La nostra empresa té algun valor històric dins d'aquests marges, però tal com es pot observar en la **taula XXVII** de l'annex 13, en el moment d'iniciar aquest estudi ja s'havia reduït molt el consum de sal en el procés d'adobament i els valors d'adobament són més baixos.

4.10.15. Tractament fisicoquímic de l'efluent residual homogeneïtzat i airejat

Molts sistemes de tractament fisicoquímic de coagulació d'una aigua residual es basen en l'addició d'un coagulant en forma d'una sal metàl·lica multivalent, com ara l'alumini o el ferro, per desestabilitzar la càrrega de les partícules, que en el cas de les aigües residuals d'adoberia és predominantment negativa (Roets, 1984).

Després de la coagulació es produeix el procés de floculació, en què s'utilitza un polielectròlit. El tipus de polielectròlit que s'utilitza està en funció del coagulant que s'ha fet servir i del caràcter elèctric de les partícules que porta l'aigua residual. En el cas de les aigües residuals d'adoberia en què s'utilitza una sal de ferro com a coagulant seria un floculant catiònic (Roets, 1984).

En aquest tractament fisicoquímic s'han utilitzat els mateixos coagulant i floculant al llarg de tot el període que ha durat l'estudi. Però s'han fet proves amb dos neutralitzants diferents i treballant a diferents pH: a pH 7 amb NaOH i a pH 8,5 amb Ca(OH)₂.

Les dosificacions de coagulant i floculant han variat en funció de la càrrega diària de l'aigua residual a tractar per obtenir el màxim rendiment. D'aquesta manera el rendiment del tractament de coagulació química i decantació també s'ha mantingut constant, però els valors finals de DQO, clorurs, matèries en suspensió i TOC són molt variables en funció del tipus de càrrega contaminant diària que es té a la bassa d'homogeneïtzació i aeració.

Mitjançant el tractament de coagulació química i decantació de l'efluent homogeneïtzat i airejat d'adoberia s'aconsegueix una reducció molt gran de DQO, matèries en suspensió i TOC. En canvi, es denota un increment dels clorurs com a conseqüència de la utilització de clorur fèrric com a coagulant.

La baixa variació en el valor de pH es deu al fet que en la planta de depuració es controla aquest paràmetre mitjançant un elèctrode de pH. Si comparem el coeficient de variació d'un neutralitzant amb l'altre veiem que l'hidròxid sòdic genera més variabilitat que l'hidròxid càlcic. Això en part és degut al sistema de control i dosificació, que tendeix a generar puntes de dosificació. L'hidròxid càlcic no està dissolt sinó que està en forma col·loidal i tarda a dissoldre's, i això fa que un increment petit de la seva dosificació no generi un increment tan gran de pH com passa amb l'hidròxid sòdic.

L'efectivitat d'aquest tractament fisicoquímic no s'aconsegueix al 100 % perquè hi ha una sèrie d'elements contaminants dissolts en l'efluent que són del tipus apolar i són molt estables a la desestabilització de càrregues. Talinli (1994) va fer un estudi sobre el tractament fisicoquímic de l'efluent d'una adoberia ovina salada on processen 2.000 pells ovines diàries des del píquel fins a l'acabat. El rendiment d'eliminació de la DQO que va obtenir amb el tractament químic de l'aigua residual d'aquesta adoberia va ser del 63 %. Aquest valor es pot considerar normal ja que en l'adoberia estudiada per Talinli (1994) no es fa el procés de ribera. Quan es disposa del procés de ribera, com en el cas de l'adoberia de referència, el rendiment d'eliminació de la DQO està al voltant del 80 % (**taula XVIII**).

Prelini i Costero (1992) en les seves conclusions diuen que a Itàlia s'ha demostrat que el sistema de depuració química i física no és eficaç en l'eliminació dels tensioactius, que només es poden eliminar amb tractaments biològics. Aquest fet ens acosta al problema de la generació d'escuma a la sortida d'aquest tractament i a la necessitat d'utilitzar antiespumants. Altres problemes d'aquest tractament són els elevats costos dels reactius, la gran quantitat de sòlids generats i els també elevats costos per a la seva gestió en un abocador controlat (Caveda *et al.*, 2003). Tot i això, el tractament fisicoquímic utilitzat en l'adoberia de referència no es pot considerar individualment sinó que s'ha de considerar com una unitat més de tractament dins de l'estació depuradora de l'adoberia i de l'estat de la tecnologia en el moment en què es va dissenyar i implementar.

4.10.16. Tractament biològic de l'efluent

En les aigües residuals d'adoberia es troben compostos orgànics que es poden anomenar biorefractaris que no poden eliminar-se en el tractament biològic, i d'això resulta una DQO romanent en l'efluent difícil d'eliminar (Di Iaconi *et al.*, 2002). En els nostres resultats observem l'efecte d'aquests compostos biorefractaris que donen una DQO i un TOC romanent aproximat de 250 mg/l i 30 mg/l respectivament. Per solucionar aquest tema dels compostos orgànics refractaris en les aigües residuals d'adoberia, Jochimsen *et al.* (1997) han demostrat que l'oxidació prèvia al tractament biològic amb ozó permet obtenir un efluent final que es pot abocar directament a llera pública sense sobrepassar els límits establerts per llei (RDPH, BOE 103, de 30 d'abril de 1986).

La MES és la responsable de l'increment de la DQO fins al voltant de 550 mg/l. Si comparem aquests resultats amb els de la literatura, per exemple, amb Talinli (1994), que obté una DQO final de l'efluent tractat de 650 mg/l, veiem que apareix un valor semblant al que s'ha obtingut. Encara que el rendiment del seu tractament biològic sigui superior al nostre es pot afirmar que s'arriba al mateix valor d'abocament de DQO, tant si l'adoberia fa el procés de ribera com si no.

Arran d'aquests resultats, l'empresa de referència va dissenyar un procés de coagulació floculació de l'aigua del filtre percolador abans de decantar-la per reduir les MES i, en conseqüència, la DQO i el TOC de l'efluent. Aquest procés de coagulació floculació es fa amb sulfat d'alúmina i amb el mateix polielectròlit utilitzat en el tractament fisicoquímic, que ha permès baixar la MES fins a valors pròxims a 50 mg/l i la DQO també fins a un valor mitjà pròxim a 250 mg/l.

Pel que fa a la concentració de clorurs, es pot observar que és igual a l'entrada que a la sortida del tractament biològic, com era d'esperar. Aquest fet, en canvi, no es dona amb el pH, ja que s'observa un cert increment del seu valor. El canvi del pH de treball en la neutralització del tractament de coagulació i floculació química que ja s'ha comentat en l'apartat anterior també queda reflectit en un increment del pH en l'efluent del tractament biològic. Es passa d'un valor mitjà de pH de 7,47 a un de 7,82.

4.11. TECNOLOGIA NETA

En general, la tecnologia neta es basa a evitar produir un residu abans que reutilitzar-lo, reutilitzar-lo abans que reciclar-lo i reciclar-lo abans que dipositar-lo en un abocador (Püntener i Gschwind, 1995). Per evitar produir un residu en el procés d'adob de pells s'han d'optimitzar els processos d'adob. Krohn (1998) afirma que “pel control de processos en una adoberia s'han de mesurar 5 paràmetres: temps, temperatura, pH, acció mecànica i concentració química. Una vegada mesurats, es tracta d'automatitzar el procés basant-se en aquests paràmetres”. Però a part d'optimitzar els processos d'adob, actualment (Moreas, 1997) les tecnologies netes en l'adob de la pell se centren en una sèrie de reciclatges que es poden resumir en els següents punts: el reciclatge dels licors residuals de crom, el reciclatge directe de l'encalçament, la separació dels greixos amb un posterior afinament i una decantació dels banys residuals de desgreixatge per poder-los reutilitzar i, finalment, alguns canvis de processos, com ara la depilació amb immunització del pèl, l'eliminació parcial de la sal del piquelatge, el desgreixatge i l'adobament i un desencalçament amb CO₂.

Des de fa uns anys l'eslògan “tecnologia neta” i l'etiqueta biològica es fan servir com a fórmules comercials sense que se sàpiga exactament què signifiquen, fet que porta confusió entre els consumidors i alhora entre els fabricants. Els adobadors de pells entenen per “pell biològica” la pell tenyida sense metalls i amb pigments orgànics o naturals solubles en aigua, i en què tot el procés d'adobament s'ha fet amb processos aquosos (Püntener i Gschwind, 1995).

La supervivència del sector de la pell depèn moltíssim de les possibilitats de la introducció de tecnologies netes i de la relació cost-efectivitat del tractament de les aigües residuals (Van Groenestijn, 1999). I tot s'ha de dir, els residus i les aigües residuals de l'adobatge de pells són notòriament difícils de tractar (Wiegant *et al.*, 1999).

4.12. SISTEMES DE TRACTAMENT DE LES AIGÜES RESIDUALS D'ADOBERIA: MILLORES I PROBLEMÀTIQUES

En general fins avui en dia el sistema de tractament de les aigües residuals d'adoberia més implantat és el tàndem desbast, homogeneïtzació, coagulació i decantació fisicoquímiques, i tractament biològic aeròbic. Però des de fa molts anys s'han estat fent estudis i s'han buscat

sistemes per millorar el tractament i el seu cost.

Per una banda tenim autors que aposten per un sistema exclusiu de tractament biològic. Szpyrkowicz *et al.* (1991) diuen que és factible eliminar el tractament de coagulació i floculació químiques de les aigües residuals d'adoberia, ja que els sulfats i el crom no inhibeixen el procés biològic, i a més a més es redueix la producció total de fangs. Això es pot aconseguir principalment amb tractaments de fangs actius.

Altres autors creuen que sense un pretractament específic de les aigües residuals i només amb un tractament biològic no és possible reduir la càrrega contaminant fins als límits d'abocament. Per exemple, Jochimsen *et al.* (1997) han estudiat un tractament d'ozonització previ al biològic. Encara que amb rendiments baixos, també s'han estudiat tractaments anaeròbics (Van Groenestijn, 1999) i tractaments anaeròbics amb reactors de flux ascendent dels efluent d'adoberia (Koetz, Faria i Nunes, 1995).

Altres autors es desmarquen aplicant combinacions de tractaments químics i biològics, tant aeròbics com anaeròbics, com per exemple Song, Williams i Edyvean (2001).

I a l'altre extrem tenim qui experimenta, encara que només en l'àmbit del laboratori, amb tractaments de tipus fisicoquímic. Per exemple, hi ha un tractament electroquímic que dona bons resultats però que és difícil d'aplicar a escala industrial (Szpyrkowicz *et al.*, 2001), o també hi ha el tractament amb membranes (Barefield i Turan, 1997).

A l'empresa de referència des de sempre s'ha apostat per un tractament per separat en origen dels diferents efluent, sempre que ha estat tècnicament possible i econòmicament rendible, abans que potenciar un tractament final de tots els efluent en conjunt. Inicialment per tractar les aigües residuals homogeneïtzades es va dissenyar i implementar un tractament convencional fisicoquímic seguit d'un tractament biològic. Després d'un llarg procés d'optimització i aplicació de millores d'aquests tractaments, que va durar des de 1996 fins a 2003, l'objectiu en un futur proper serà reduir al màxim el tractament químic i ampliar la planta depuradora amb un tractament terciari biològic. Amb això s'aconseguiria reduir el volum de fangs que es generen i arribar a tenir uns valors dels paràmetres d'abocament molt per sota dels establerts per la llei vigent i publicada al Butlletí Oficial de l'Estat (RDPH, BOE 103, de 30 d'abril de 1986).

Els valors actuals dels paràmetres d'abocament de l'empresa de referència estan per sota dels valors màxims estipulats per l'administració competent a excepció dels clorurs, tal com es pot apreciar a la **taula X**. Des de fa anys s'està treballant en la reducció dels clorurs en l'efluent residual tractat. La instal·lació del bombo de dessalar, la reducció de l'oferta salina en el bany d'adobament, la reducció del volum de bany del piquelatge i la substitució del clorur fèrric pel sulfat fèrric com a coagulant per al tractament fisicoquímic de l'aigua són alguns exemples del que s'ha fet, però encara queda per fer, per exemple, un reciclatge del bany de piquelatge amb una simple filtració del bany residual.

Taula X. Valors dels paràmetres d'abocament de l'empresa de referència i els establerts per la llei en la taula 3 del RDPH (BOE 103, de 30 d'abril de 1986).

Paràmetre	Empresa de	Taula 3
Unitats: mg/l	referència	RDPH
DQO (no decantada)	247	160
pH	7,82	5,5 – 9,5
MES	32,67	80
Clorurs	2.104	2.000
Sulfurs	<0,1	1