

5. **ESTUDI DELS COMPOSTOS ORGÀNICS HALOGENATS ADSORBIBLES
(AOX) EN CARBÓ ACTIU EN ELS EFLUENTS D'ADOBERIA**

5. ESTUDI DELS COMPOSTOS ORGÀNICS HALOGENATS ADSORBIBLES (AOX) EN CARBÓ ACTIU EN ELS EFLUENTS D'ADOBERIA

5.1. INTRODUCCIÓ

5.1.1. Característiques dels compostos orgànics halogenats

És conegut per tothom que les aigües residuals de l'adob de pells presenten una alta càrrega contaminant de constituents inorgànics i orgànics. Una part important d'aquesta càrrega de l'efluent de l'adob correspon a compostos orgànics (Buehler, 1995; Tüenay *et al.*, 1995; Ros i Gantar, 1998; Menéndez i Díaz, 1998; Wiegant *et al.*, 1999; Adzed, 2000).

Un grup de compostos orgànics, dels molts que es coneixen, és el dels que porten lligats algun o alguns àtoms d'halogen i s'agrupen amb el nom de compostos orgànics halogenats. Sota aquest nom genèric s'engloba una gran quantitat de compostos amb característiques químiques molt diferents. La seva toxicitat i biodegradació és molt variada, igual que els orígens (Riva i López, 1996).

5.1.2. Origen dels compostos orgànics halogenats

Els compostos orgànics halogenats que es troben al medi ambient es poden separar arbitràriament en dos grups. Els que s'usen com a tals i tenen un origen directe i els que es generen en un procés industrial no específic i, per tant, tenen un origen indirecte (Riva i López, 1996).

La gran majoria dels compostos orgànics halogenats que s'usen com a tals en la indústria s'han triat gràcies a l'atractiu de les seves característiques: no inflamables, bons dissolvents i amb alta reactivitat. Aquests compostos s'utilitzen com a matèries primes (clorur de vinil), dissolvents i desgreixants (tricloroetilè i tricloroetà), productes fitosanitaris (DDT i aldrín), fluids hidràulics en sistemes de refrigeració (CFC) i en transformadors (PCB) i agents de rentat en sec (percloroetilè) entre altres (Chaundhry i Chapalamadugu, 1991).

Tot i els avantatges que tenen, s'han de controlar perquè presenten un risc ambiental. La majoria són poc biodegradables, ja que la presència d'àtoms d'halogen en compostos orgànics els fa més resistents a la biodegradació, i bastants són carcinògens.

Per altra banda hi ha els que tenen un origen indirecte. S'entén per halogenació el procés mitjançant el qual s'introdueix en una molècula orgànica un o més àtoms d'halogen. En la majoria de casos, l'halogenació és un efecte indirecte de l'ús de clor o derivats inorgànics de clor (Cl_2 , NaOCl , NaClO_2 , etc.) o d'altres halògens en presència de matèria orgànica. Alguns dels processos industrials més coneguts que generen indirectament compostos orgànics halogenats són el blanqueig de fibres tèxtils (Müller, 1992; Giró, López i Riva, 1998; Riva i López, 2001), l'obtenció de pasta de paper (Torrades *et al.*, 2001), la potabilització de l'aigua de consum (Pourmoghaddas i Stevens, 1995), i també la desinfecció de les superfícies domèstiques (Smith, 1994).

La tecnologia per analitzar els compostos orgànics halogenats es va desenvolupar inicialment per quantificar els compostos halogenats generats com a conseqüència de la cloració de l'aigua potable de la xarxa pública. Posteriorment es va analitzar un altre tipus d'aigua on se sospitava que hi havia aquests compostos orgànics halogenats: les aigües residuals de la indústria paperera. Més tard, tal com diuen Wulff *et al.* (1993), es van estudiar altres fonts productores de grans quantitats de substàncies orgàniques clorades, com ara la indústria del PVC (policlorur de vinil), la indústria metal·lúrgica i la natura mateixa.

Una història controvertida és la detecció i l'estudi de compostos orgànics halogenats d'origen natural. Dahlman, *et al.* (1993) han trobat àcid fúlvic clorat en humus natural igual que el que es troba en els efluents d'un molí paperer. Però per controlar l'extensió d'aquest tipus de pol·lució xenobiòtica en el medi ambient s'ha usat com a paràmetre general l'anàlisi dels compostos orgànics halogenats. La presència de compostos halogenats a la natura sempre s'ha atribuït a l'activitat antropogènica (Verhagen, Swarts, i Kuyper, 1996). Aquest autor diu, no obstant això, que els compostos orgànics halogenats d'origen natural que actualment es coneixen són 300 vegades superiors als que es coneixen d'origen antropogènic. I s'ha comprovat que els éssers productors de quantitats importants de compostos orgànics halogenats són els fongs basidiomicets, responsables de la descomposició de la lignocel·lulosa. Un altre exemple sobre la producció natural de compostos orgànics halogenats l'exposen Wever, Tromp i Krenn (1991). En

el seu treball analitzen bàsicament els compostos orgànics bromats (BrOX). I Öberg i Grøn (2002) al seu torn quantifiquen les entrades, les sortides i la generació d'AOX en el sòl d'un bosc.

Fa molt poc que l'anàlisi dels compostos orgànics halogenats s'ha aplicat a aigües continentals, en concret de rius (Amaral *et al.*, 1996). Hoekstra i Leer (1994) defensen la idea que no tots els compostos orgànics halogenats tenen un origen antropogènic. El material húmich present al sòl, per acció de la peroxidasa i els clorurs, es transforma en material húmich clorat, que és lixiviat per l'aigua de la pluja fins a les aigües superficials i subterrànies i en els rius es detecta una concentració d'AOX de 10 µg/l a 90 µg/l (Asplund i Grimvall, 1991). Aquestes dades les corroboren Kankaanpää i Tissari (1994) que diuen que les aigües superficials de rius i llacs que no es veuen afectades per efluents industrials poden tenir de 10 µg/l a 50 µg/l d'AOX. També hi ha alguns estudis d'AOX fets en aigües i sediments marins, com ara el de Kankaanpää i Masuku (1992) i el de Wulff *et al.* (1993).

5.1.3. Tècniques d'anàlisi dels compostos orgànics halogenats

Hi ha diversos centenars de compostos orgànics halogenats amb propietats químiques i físiques diferents, i aquestes diferències fan que sigui complicat analitzar-los. L'anàlisi individual de tots aquests compostos no és pràctica perquè és molt llarga i és impossible portar un control rutinari fent aquests tipus d'anàlisis.

Per a certs subgrups (PCB o pesticides clorats) s'han desenvolupat mètodes analítics basats en la cromatografia gasosa. Considerant la cromatografia de gasos (GC) junt amb un detector de captura d'electrons (ECD) o un detector d'espectrometria de masses (MS) com una anàlisi específica de multicompostos, aquesta anàlisi té una sèrie d'avantatges (com ara la sensibilitat i reproductibilitat alta, la bona eficiència de separació i la bona informació qualitativa i quantitativa) i una sèrie de desavantatges (com ara l'elevat cost, el temps llarg i el personal especialitzat).

L'anàlisi dels AOX es fa servir com a paràmetre sumatori principal, per tant, abraça una part important dels contaminants orgànics potencialment perillosos (Shabbir *et al.*, 2003). Un dels motius que han portat al desenvolupament de tècniques alternatives per a la detecció global de

compostos orgànics halogenats és, per exemple, el fet que no hi ha cap mètode capaç de determinar directament la totalitat dels compostos orgànics halogenats en aigua a causa de la gran heterogeneïtat del grup. Un altre motiu és la presència de compostos clorats inorgànics, que pot ser molt elevada i pot interferir en l'anàlisi. D'aquesta manera, en funció de la tècnica alternativa utilitzada es detectaran un tipus de compostos orgànics halogenat o un altre.

A finals dels anys 70 es va desenvolupar la tècnica microcoulombimètrica proposada per Kühn (1976) capaç de determinar aquests tipus de compostos. El sistema més utilitzat actualment per determinar els compostos orgànics halogenats és la concentració i combustió d'aquests compostos, i la seva quantificació per microcoulombimetria (Kampert, 1990). Quan el procés de concentració es fa per adsorció en carbó actiu, els compostos s'anomenen AOX (*adsorbable organic halogens*), si es fa per extracció de líquid s'anomenen EOX (*extractable organic halogens*) i si els compostos volàtils es purguen amb un corrent d'oxigen s'anomenen POX (*purgable organic halogens*).

El mètode d'anàlisi dels compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX) és el que inclou més compostos orgànics halogenats. Durant molt temps l'efecte mediambiental dels contaminants orgànics halogenats ha estat objecte d'importants controls i estudis per part de l'Administració (Sponza, 2003). Aquest mètode es va estandarditzar a Alemanya el 1985 (DIN 38 409-H14, 1985) i es va incorporar a la legislació oficial. Però no és l'únic mètode que hi ha i existeixen altres normes per a la mesura del paràmetre AOX, com ara la ISO 9562 (1989), l'SCAN-W 9:89 (1989), la CPPA H.6P (1991) i la UNE-EN 1485 (1997).

Els avantatges d'aquesta anàlisi són que resulta fàcil a l'hora d'operar-hi, que afavoreix la quantificació ràpida, que aporta una mesura directa dels halògens i també que hi ha unes normes internacionals que defineixen la metodologia analítica. Com a desavantatges de l'anàlisi tenim que dona una informació qualitativa limitada i no ens permet determinar la naturalesa d'aquests compostos.

El paràmetre AOX es defineix com la quantitat d'halògens lligats orgànicament presents en una mostra d'aigua i que s'han adsorbit a carbó actiu (Tarkpea *et al.*, 1998). La seva mesura dona una idea de la quantitat d'halògens presents en una mostra qualsevol determinats sota certes condicions experimentals. Té un caràcter sumatori, per tant, el resultat obtingut és un valor

global. Aquest mètode d'anàlisi no abraça cap composició o classe de substàncies especials amb un contingut d'halògens, sinó que únicament reflecteix un quadre general de la presència de compostos orgànics halogenats en l'aigua residual (Lohmann, 1992).

La coulombimetria es basa en la conversió de l'analit en producte mitjançant una reacció química i en la mesura de la càrrega total que s'ha necessitat per fer la conversió. Per tant, podem dir que hi ha un consum total d'analit. I no es necessita cap calibratge (Settle, 1997), encara que tal com recomanen Torrades *et al.* (1996 a i b), per a matrius complexes es necessita un calibratge per eliminar el component constant d'error. Es tracta d'una tècnica quantitativa apropiada per a l'anàlisi directa de combinacions halògenes orgàniques adsorbibles en carbó actiu presents en aigües que continguin més de 10 µg/l d'halògens orgànics. D'aquests compostos n'hi ha de tipus hidròfil i hidròfug, polars i no polars. S'ha de dir que els polars es detecten amb més dificultat. També s'ha de dir que la presència d'halògens en una molècula orgànica fa que sigui més resistent a la biodegradació i hi dona un caràcter hidròfug. I és el caràcter hidrofòbic el que afavoreix l'acumulació d'aquestes molècules en els teixits adiposos dels animals.

5.1.4. Interferències en l'anàlisi dels AOX

En l'anàlisi dels compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu pel mètode coulombimètric discontinuo podem trobar diferents interferències i problemàtiques. Les mateixes normes de les agències internacionals de normalització tenen en compte les principals interferències que poden afectar la determinació dels AOX. Aquestes interferències són la presència de clorurs inorgànics, dels quals s'admet una concentració màxima d'1 g/l, i la presència de compostos orgànics, amb una concentració màxima recomanable de 10 mg/l de TOC (Rodríguez, *et al.*, 1996) (DIN 38 409-H14, 1985).

Kankaanpää i Masuku (1992) intenten resoldre el problema dels halògens inorgànics amb una cromatografia amb columna de gel (biogel P-2 poliacrilamida (malla de 200-400)) amb un rang de fraccionament de 100 a 1.800 daltons. Però ells mateixos reconeixen que el millor sistema és fer un tractament de precipitació amb nitrats de plata i un rentat posterior amb nitrats sòdics per eliminar el clor inorgànic, tal com recomanen les diferents normes. En aquest mateix estudi els autors demostren que per analitzar els AOX en sediments marins cal fer el pretractament combinant la precipitació de nitrats de plata i un rentat amb nitrats sòdics per separar el clorur

inorgànic de la mostra. Per a concentracions altes de clorur inorgànic n'hi prou de fer únicament els rentats amb nitrat sòdic. Kankaanpää i Masuku (1992) han demostrat que la pèrdua de l'àcid 0-clorobenzoic a una concentració entre 1 mM i 4 mM és zero després de fer el tractament de precipitació i rentat. Així pràcticament no es perd matèria orgànica i per tant amb aquest pretractament es poden determinar els AOX en la seva totalitat.

El mètode d'anàlisi queda considerablement pertorbat per l'elevat contingut d'ions de brom i iode en la mostra original d'aigua residual. Els ions de brom i iode, que poden provenir majoritàriament part de la sal comuna i que no s'eliminen suficientment en el procés de rentat, simulen un valor més alt d'AOX del que s'esperava.

També poden afectar els resultats obtinguts la presència de sediments i compostos particulats, així com un elevat contingut salí en les mostres d'aigua, tal com es va determinar en un estudi no publicat realitzat pel Laboratori de Toxicologia Ambiental (Puigdollers, 1998).

Es desconeix si hi ha altres ions o compostos presents en altres efluent residuals, com en els de l'adob de pells, que puguin interferir en l'anàlisi dels AOX. La presència abundant, en alguns banys residuals de l'adobatge, d'un determinat contaminant inorgànic, com ara el sulfur o el crom (III), va donar peu a avaluar les possibles interferències que poguessin provocar aquests ions en l'anàlisi dels AOX.

5.2. MATERIAL I METODOLOGIA PER A LA DETERMINACIÓ DELS AOX (DIN 38409-H14, 1985)

5.2.1. Descripció de l'equip utilitzat en la determinació dels AOX

Per realitzar la determinació dels AOX s'han fet servir dos aparells de la casa EUROGLAS, un equip de filtració model EFU 1000 i un coulombímetre model ECS 2000 que consta de quatre mòduls. Cada un dels elements té la següent funció (Euroglas analytical instruments, 1992; Kampert, 1990):

5.2.1.1. Equip de filtració

Abans d'introduir el carbó actiu al coulombímetre, després del procés d'adsorció s'ha de filtrar per separar el carbó actiu amb els compostos orgànics halogenats adsorbits de la resta de la dissolució. La filtració es fa sobre un gresol porós de quars.

L'equip de filtració consta d'una unitat de distribució del gas que farà pressió per accelerar la filtració, d'un regulador de pressió i de tres unitats de filtració amb una cubeta de recollida i desguàs a sota.

5.2.1.2. Mòdul d'introducció de la mostra i control de paràmetres

Aquest mòdul consta a la vegada de tres parts remarcables: el panell d'injecció, el *cassette* i el panell de control dels paràmetres més significatius. El *cassette* és característic de la determinació, en aquest cas dels AOX, ja que amb el mateix aparell també es poden analitzar els EOX, POX i sulfurs, que tenen el seu *cassette* corresponent. En el panell de control es fixarà la temperatura del forn a 950 °C, el guany del coulombímetre a 3,5 mA i la velocitat d'agitació de la cel·la electrolítica a 4 rpm.

5.2.1.3. Mòdul de combustió

El mòdul consta d'un forn de baix voltatge que té un tub de combustió on es crema la mostra. El tub té un diàmetre de 20 mm i la longitud del forn és aproximadament de 300 mm. Hi passa un flux d'oxigen d'entre 50 ml/min i 150 ml/min. El forn arriba a 950 °C en trenta minuts, i la temperatura màxima que pot agafar és de 1.300 °C. L'aparell té dos termòmetres, un queda fora de servei quan arriba a la temperatura màxima i produeix un senyal sobre el segon termòmetre, que s'encarrega de desconnectar el forn. També té un ventilador que ajuda a refredar-lo.

5.2.1.4. Mòdul de la cel·la de valoració i del rentador de gasos

Aquest mòdul té dos compartiments, el del rentador (*scrubber*) i el de la cel·la. El rentador s'escalfa de forma automàtica a una temperatura de 200 °C i té dues funcions. Una és missió d'eliminar l'aigua que produeixen els gasos que es formen en el tub de combustió mitjançant el

pas d'aquests gasos per una solució d'àcid sulfúric, i l'altra és la de refredar els gasos. A la cel·la de valoració hi ha dos parells d'elèctrodes, els de mesura i els generadors, que estan submergits en un electròlit. L'electròlit s'agita contínuament amb una vareta magnètica a la velocitat fixada en el panell de control, situat en el mòdul de control de paràmetres.

5.2.1.5. Mòdul de processament de dades

El mòdul de processament consisteix en un ordinador 80386 SX de 40 MB, amb una pantalla i una impressora que permet obtenir els resultats i els gràfics de les anàlisis realitzades.

5.2.2. Tractament de les mostres previ a la determinació dels AOX

Abans de determinar el contingut d'AOX d'una mostra, s'han seguit les següents indicacions (DIN 38409-H14, 1985), que es poden trobar esquematitzades en la primera part de la **figura 31** de l'annex 7 de materials i mètodes:

- a) Tant per al transport com per a l'emmagatzemament de les mostres s'han d'utilitzar recipients de vidre.
- b) Els recipients de vidre utilitzats s'han omplert totalment, de manera que no s'hi formin bombolles d'aire.
- c) Si la mostra no s'ha pogut analitzar immediatament després de la recollida, s'haurà emmagatzemat a la nevera a 4 °C.
- d) Per tal de prevenir la hidròlisi o degradació dels compostos orgànics halogenats s'hi ha afegit àcid nítric fins a pH = 2.
- e) S'ha afegir sulfít sòdic (Na_2SO_3) a la mostra com a reductor per passar tots els compostos oxidants (Cl_2 , OCl , entre altres) a halogenur (Cl^-) i s'ha esperat un mínim de 8 hores abans de fer l'anàlisi.

f) Després de treure la mostra de la nevera, no es pot analitzar fins que no estigui a temperatura ambient.

5.2.3. Procediment per a l'anàlisi dels AOX (Euroglas Analytical Instruments, 1992)

Aquest mètode es basa en l'adsorció en carbó actiu, la combustió i la valoració microcoulombimètrica dels compostos orgànics halogenats presents en una mostra. L'esquema general que s'ha seguit es troba detallat a la **figura 31** de l'annex 7 de material i mètodes. Segons les normes DIN 38409-H14 (1985), ISO 9562 (1989) i UNE-EN 1485 (1997) i també segons les especificacions del fabricant de l'equip, les mostres per analitzar han de tenir més de 10 µg/l d'halògens orgànics, el seu contingut en carboni orgànic dissolt (TOC) ha de ser inferior a 10 mg/l i el contingut de clorurs inorgànics ha de ser inferior a 1 g/l. Per tant, el primer pas és mesurar el TOC i els clorurs de la mostra, per després realitzar les dilucions necessàries per tenir una dilució de la mostra amb un TOC més petit de 10 mg/l i una concentració de clorurs més petita de 1 g/l. Alhora es té en compte l'estudi no publicat realitzat per l'equip d'analistes del Laboratori de Toxicologia Ambiental (Puigdollers, 1998) en què indiquen que en concentracions de clorurs superiors a 0,5 g/l ja es tenen interferències i que en concentracions de TOC no es tenen interferències fins que se superen els 30 mg/l.

Paral·lelament a la preparació de la mostra es prepara un blanc amb aigua bidestil·lada que s'analitza cada vegada que l'equip es posa en funcionament.

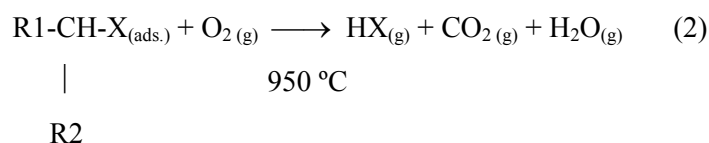
5.2.3.1. Procés d'adsorció en carbó actiu

Existeixen dos procediments per realitzar l'adsorció: el mètode discontinuo o *batch* i el de columna. S'ha utilitzat el mètode discontinuo perquè és el que recomana la norma alemanya DIN 38 409 H14 (1985). Segons Sullivan i Douek (1996) entre els dos mètodes hi ha diferències significatives. En el mètode discontinuo, l'adsorció dels compostos orgànics halogenats es produeix mitjançant l'agitació de 100 ml de mostra en presència de 5 ml de solució mare de nitrat sòdic per eliminar els halògens inorgànics, amb 50 mg de carbó actiu i acidificat a pH 2 amb àcid nítric, durant una hora en un erlenmeyer de 250 ml amb tap esmerilat (Vegeu les especificacions a l'annex 7). El carbó utilitzat ha de tenir unes mínimes quantitats d'halògens i gran afinitat per a

l'adsorció de compostos orgànics en solució aquosa. La interacció principal entre la superfície del carbó actiu i els compostos orgànics és a través de forces de Van der Waals, del tipus no polar no polar, i per tant els compostos polars són dèbilment adsorbits en el carbó actiu. Posteriorment la mostra es filtra en la unitat de filtració sobre el gresol per recuperar el carbó actiu amb els compostos orgànics halogenats adsorbits. La filtració s'accelera aplicant-hi una pressió de gas, oxigen pur, normalment de 2 bars, sobre la dissolució.

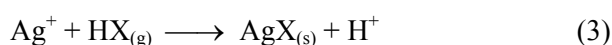
5.2.3.2. Piròlisi dels compostos orgànics halogenats per corrents d'oxigen

Prèviament a la piròlisi es fa un rentat del gresol amb el carbó actiu amb una solució de nitrat sòdic (vegeu les especificacions a l'annex 7) que permet separar les restes d'halurs inorgànics adsorbits al carbó. El grau de separació dependrà de la concentració de la solució de nitrats, del tipus de rentat i del carbó actiu. El carbó actiu amb els compostos orgànics adsorbits es cremen en presència d'oxigen en un ambient tancat, en el forn, a 950 °C. La combustió completa dels halògens orgànics els converteix en halurs d'hidrogen, tal com queda esquematitzat en la següent reacció (2).



En aquest procés de piròlisi es desprenen uns gasos que són arrossegats per un corrent d'oxigen que els fa passar per un rentador de gasos (*scrubber*). El rentador porta una solució d'àcid sulfúric que extreu el vapor d'aigua produït durant la combustió i refreda els gasos. Després aquests gasos s'introdueixen en una cel·la de valoració coulombimètrica que conté els elèctrodes i una solució electrolítica d'àcid acètic glacial al 75 % amb una concentració constant d'ió plata aproximadament de 10^{-7} M.

Quan els halurs d'hidrogen formats durant la combustió entren a la cel·la electrolítica reaccionen amb l'ió plata i precipiten en forma d'halurs de plata, que són molt insolubles en la solució d'electròlit utilitzada. La reacció de precipitació és la següent (3):



Aquesta precipitació provoca una disminució en la concentració de plata en solució, de manera que es produeix coulombimètricament una quantitat de plata igual a la quantitat consumida en la formació del precipitat. Així podem establir una relació entre la plata generada i la quantitat d'àtoms halogenats adsorbits al carbó actiu.

5.2.3.3. Valoració microcoulombimètrica

La coulombimetria és una tècnica analítica que es basa en la mesura de la quantitat de corrent necessària (nombre d'electrons) per convertir quantitativament una espècie química en una altra. El corrent que passa per la cel·la segueix la llei d'Ohm i la resistència d'aquest corrent depèn de la concentració d'ions que hi hagi a la cel·la. Com que la concentració d'ions variarà al llarg de l'anàlisi és impossible aplicar la tècnica a un potencial i una intensitat constants. D'aquí ve que per fer l'anàlisi sigui necessari fixar un dels dos paràmetres, i en funció de quin s'hagi fixat, l'anàlisi coulombimètrica es podrà classificar en dues categories: coulombimetria amb un sistema potencioestàtic i coulombimetria amb un sistema amperostàtic.

L'equip amb què s'han realitzat les anàlisis té un sistema de tipus potencioestàtic que combina dos parells d'elèctrodes introduïts en l'electròlit. El primer parell d'elèctrodes marca un potencial constant i és el de mesura, que està format per un elèctrode de referència de Ag/AgCl i un elèctrode indicador de plata. El segon parell d'elèctrodes està format per un elèctrode de plata (Ag) (ànode) i un de platí (càode), que creen un voltatge que passa a través de la cel·la i que es manté igual al de referència. En aquesta situació es pot dir que la cel·la està en equilibri.

L'entrada d'halurs produeix una reacció amb la plata (Ag^+) i precipita halur de plata (AgX). Llavors la concentració de plata a la cel·la baixa. Per restablir l'equilibri, l'elèctrode de plata genera ions Ag^+ i produeix un augment de la intensitat de corrent que detecta l'equip analitzador.

La intensitat produïda és integrada en funció del temps i dona una corba amb forma de campana de Gauss. El senyal analític ve donat en unitats de mil·licoulombs (mC).

Aplicant la llei de Faraday es transforma aquest senyal analític a contingut en AOX expressat en ppm. La coulombimetria és una tècnica d'anàlisi electroquímica que determina el número de coulombs (C) necessaris per convertir quantitativament una espècie química en una altra. Aquesta tècnica està basada en la llei de Faraday (4).

$$Z = \frac{(Q * M)}{(n * F)} \quad (4)$$

On:

- Z : Quantitat de component a determinar (10^{-3} kg)
- Q : Càrrega necessària per convertir el component (C)
- M : Massa molecular del component (10^{-3} kg)
- n : Nombre d'electrons en la reacció a l'elèctrode (mol)
- F : Constant de Faraday (96.487 C/mol)

La càrrega Q la calculem a partir de l'equació (5).

$$Q = \int_0^t I_t dt \quad (5)$$

On:

- I_t : Corrent que passa a través de la cel·la durant un temps t (A)
- t : Temps necessari per convertir el component (s)

Els requisits fonamentals per realitzar aquest tipus d'anàlisi són que només pot ocórrer una reacció global d'estequiometria coneguda i a més a més ha de tenir lloc amb una eficiència de corrent del 100 %, és a dir que, per tant, no hi pot haver reaccions secundàries d'estequiometria diferent. Si es compleixen aquestes condicions i segons la llei de Faraday, els equivalents de substància dipositada els podem expressar amb la fórmula (6).

$$A = \frac{C}{96487} = \frac{I * t}{96487} \quad (6)$$

On:

C : Quantitat d'electricitat en coulombs

I : Intensitat del corrent en ampers

t : Temps en segons

Si el nombre d'electrons intercanviats en el procés és n , llavors els mols de substància dipositada seran (7).

$$A' = \frac{A}{n} = \frac{C}{96487 \cdot n} \quad (7)$$

Amb això el corrent consumit en el procés permet conèixer també la quantitat de substància electrolitzada present inicialment en la dissolució. Aquest mètode és particularment útil i exacte en l'interval de quantitats que van des de mil·ligrams fins a micrograms i per tant en l'anàlisi de traces. En la pràctica la sensibilitat d'aquest mètode està determinada pels problemes que apareixen en la manipulació de la mostra i en la detecció del punt final.

El principal avantatge del mètode és que controlant el potencial es pot limitar la reacció dels elements que interessin a l'analista, ja que cada reacció succeeix en un potencial determinat. El final de la reacció d'aquest mètode està determinat per la disminució de corrent fins que és pràcticament nul, i determinant-se la quantitat de substància dipositada es determina mitjançant la lectura d'un coulombímetre connectat en sèrie amb la cel·la. Però hi ha dos inconvenients. Quan es disminueix la intensitat de corrent, disminueix la intensitat de l'electròlisi, per la qual cosa el final de la valoració es fa molt llarg. El segon és que el procediment per determinar la quantitat d'electricitat mitjançant un coulombímetre limita la sensibilitat del mètode.

5.2.3.4. Càlcul de la concentració d'AOX

El senyal obtingut en mC es transforma en unitats de concentració amb la següent fórmula (8).

$$[\text{AOX}] \text{ (ppm)} = \frac{(S_m - S_b) \cdot M \cdot E}{V \cdot F} \cdot D \quad (8)$$

On:

S_m : Valor de la determinació de la mostra, en mC

S_b : Valor de la determinació del blanc, en mC

M : Pes atòmic del clor (35,453 g/mol)

E : Factor de correcció pel nombre d'electrons alliberats; per al clor = 1

V : Volum de mostra, en litres

F : Constant de Faraday (96.487 C/mol)

D : Factor de dilució (volum d'extracte / volum de mostra)

5.2.4. Validació del mètode de determinació dels AOX

En el seu dia, aquest mètode ja el va validar el mateix laboratori on es van realitzar les anàlisis i l'estudi resultant de la validació va ser publicat pel mateix Laboratori de Toxicologia Ambiental (Ruíz *et al.*, 1996). Segons aquesta validació, el mètode és lineal dins de l'interval de treball i presenta un límit de detecció de 9 ppb i un límit de quantificació de 30 ppb.

Per a la realització d'aquesta tesi s'ha optat per recalculer el límit de detecció que s'utilitzarà per determinar si hi ha o no AOX en una mostra. Periòdicament, al llarg del temps que ha durat l'estudi s'han fet rectes patrons per corroborar el bon funcionament de la tècnica i s'ha verificat la linealitat del mètode d'anàlisi microcoulombimètric dels AOX.

També s'ha estudiat la utilitat de fer una doble adsorció en carbó actiu amb les mostres que presenten un alt contingut en TOC, tal com preveu la norma DIN 38 409-H14 (1985).

5.2.4.1. Límit de detecció

El límit de detecció és la concentració més baixa d'analit que pot ser detectada, però no necessàriament quantificada, amb una certesa raonable per un procediment analític donat. Correspon a un senyal igual al senyal mitjà del blanc més tres vegades la desviació estàndard del blanc (Ruiz *et al.*, 1996). Aquest sistema de calcular el límit de detecció no té en compte el fet que cada dia varien les condicions ambientals i que no són controlables, de manera que cada dia el valor del blanc i de les mostres és diferent del valor del blanc d'un altre dia i de les mateixes

mostres mesurades aquest dia. La solució que s'ha trobat és determinar un límit de detecció per cada dia, que es defineix com el blanc més una constant. Aquesta constant és el rang inferior de l'interval de confiança calculat amb una probabilitat del 95 %.

L'interval de confiança s'ha calculat a partir de les diferències entre les mostres i els blancs (mostra-blanc) d'una sèrie de 42 anàlisis de mostres que donaven un senyal inferior als 10 mC. S'ha escollit 10 mC perquè és el valor mitjà que s'obté en mC del patró de 30 ppb, que com s'ha dit és el límit de quantificació. El resultat de l'estudi s'especifica a la **taula X** i dona un valor de 3,79 a la constant que s'ha de sumar al blanc.

Taula X. Resultats de l'estudi del límit de detecció de l'anàlisi microcoulombimètrica dels AOX a partir dels blancs de les mostres que donen un senyal <10mC.

Paràmetre		mC
Número de blancs considerats	n	42
Mitjana dels blancs de mostres amb <10mC	\bar{x}	3,15
Desviació estàndard dels blancs	s_b	1,00
Valor màxim de blanc	Màx.	5,80
Valor mínim de blanc	Mín.	1,41
Mitjana de les diferències mostra-blanc	\bar{x}	4,27
Desviació estàndard de les diferències mostra-blanc	s_{M-b}	1,57
Interval de confiança amb una probabilitat del 95 %	IC	4,75 – 3,79

5.2.4.2. Linealitat

Es determina la linealitat del mètode d'anàlisi dels AOX a partir de patrons de p-clorofenol (C_6H_5ClOH) obtinguts de diverses dilucions d'una solució mare de 250 ppb d'AOX preparada al laboratori (Ruiz *et al.*,1996) o d'una solució comercial ja preparada (detallada a l'annex 7). Periòdicament també s'analitza una mostra patró per comprovar que l'aparell té un bon rendiment: es calcula el percentatge de recuperació i es comprova si aquest percentatge es troba comprès entre el 90 % i 110 %, és a dir, que s'agafa un interval de confiança del 90 % (DIN 38409-H14, 1985; ISO 9562, 1989).

A les **taules XXXVIII, XXIX i XXX**, i a les **figures 34 i 35** de l'annex 14.1 s'han recopilat els resultats obtinguts amb diferents mostres patró analitzades al llarg de l'estudi.

5.2.4.3. Estudi de la doble adsorció en carbó actiu en l'anàlisi dels AOX

Com a conseqüència que moltes de les mostres del procés d'adobament de pells tenien un alt contingut de TOC, les dilucions necessàries per realitzar la determinació dels AOX havien de ser molt grans d'uns 10^{-3} . Aquest fet comportava situar-se molt per sota del límit de detecció de la tècnica per tal que el TOC no interferís en l'anàlisi. Se sabia que la norma DIN 38 409-H14 (1985) preveu la possibilitat de realitzar l'adsorció en carbó actiu en diverses etapes, sense la necessitat de fer dilucions tan grans.

L'estudi per conèixer la viabilitat de l'anàlisi dels AOX amb una doble adsorció seguint la norma es va iniciar validant-lo amb diferents patrons. El primer patró estudiat es compon aproximadament de 100 ppm de TOC d'hidrogenftalat potàssic i de 150 ppb d'AOX de p-clorofenol. Es va utilitzar l'hidrogen ftalat potàssic perquè és el compost que s'utilitza en el calibratge de l'analitzador de TOC i per què ja s'havia utilitzat en un estudi no publicat del Laboratori de Toxicologia Ambiental (Puigdollers, 1998) sobre la interferència del TOC en l'anàlisi dels AOX. A més a més, es van utilitzar dos patrons més. Un patró compost per fenol i p-clorofenol i un altre patró compost per 2-feniletanol i p-clorofenol en les mateixes concentracions finals (per a més detalls, vegeu l'annex 7 de material i mètodes). El 2-feniletanol és menys polar que el p-clorofenol i teòricament s'adsorbeix abans i millor que el p-clorofenol. Per tant, teòricament el 2-feniletanol hauria de saturar el carbó actiu a la primera adsorció i el p-clorofenol no s'hauria d'adsorbir fins a la segona adsorció, on s'hauria de detectar.

5.2.4.4. Estudi dels nivells d'interferències provocats per determinats contaminants propis de la indústria adobera en l'anàlisi dels AOX

Assegurar la veracitat dels resultats que s'anaven a obtenir en l'anàlisi d'AOX d'unes mostres que fins llavors no s'havien analitzat mai amb aquesta metodologia va comportar la verificació de l'anàlisi per comprovar si es feia correctament. Aquesta verificació es va fer mitjançant l'anàlisi de patrons. Per exemple, el sulfur és un dels contaminants inorgànics característics de diversos

banys residuals. Es troba en els banys del rentat de dessulfuració de la llana, en l'encalçament i en el desencalçament. En l'estudi es van analitzar les concentracions de sulfur (tal com es descriu en el capítol 4) que tenien les mostres recollides dels banys que porten sulfur i que s'acaben d'anomenar. En funció d'aquestes concentracions es van preparar uns patrons per comprovar si interferien en l'anàlisi dels AOX, utilitzant com a patró dels AOX el p-clorofenol.

A la **taula XXXV** de l'annex 14.3 es poden trobar especificades les concentracions del preparat comercial de sulfur sòdic utilitzades en l'assaig, la concentració d'AOX del patró expressat com a clor orgànic i els resultats obtinguts en aquest assaig.

Un altre dels contaminants inorgànics característics de diversos banys residuals és el crom que es troba en els banys d'adobament i readobatge. Es va procedir de la mateixa manera que en el cas del sulfur, analitzant les concentracions de crom (III) presents en les mostres d'aquests banys residuals. En funció dels resultats es van formular uns patrons per comprovar si concentracions conegudes interferien l'anàlisi dels AOX. A la **taula XXXVI** de l'annex 14.3 es troben detallades les concentracions del preparat comercial de sulfat de crom basificat expressat com a crom (III), la concentració d'AOX del patró utilitzat expressat com a clor orgànic, els valors de les tres repeticions realitzades i els resultats obtinguts expressats com a AOX i percentatge de recuperació.

Per una altra banda, a l'hora d'estudiar la presència d'AOX en la sal de conservació de les pells en brut es va plantejar la comprovació de si realment una dissolució de clorur sòdic amb una concentració més petita d'1 g/l de clorurs provocava alguna interferència en l'anàlisi dels AOX. Per comprovar-ho es va analitzar una dissolució patró 10 vegades més petita, d'aproximadament 0,1 g/l de clorurs (**taula XXXVII** de l'annex 14.3).

5.2.5. Anàlisi dels AOX per coulombimetria d'uns productes auxiliars halogenats del procés d'adobatge de pells

Segons dades facilitades per l'empresa, el producte auxiliar halogenat de tipus engreixant, que es va anomenar Lipsol, s'utilitza a una concentració de 120 g/l en el procés d'engreix. L'empresa estima l'esgotament d'aquest producte durant el procés de desgreixatge en un 90 %. Agafant el cas extrem que per error l'esgotament sigui molt inferior, d'un 60 % es va preparar una mostra

dissolta de Lipsol de 50 g/l. Paral·lelament, seguint el mateix procediment també es va analitzar un altre engreixant halogenat que es va anomenar SWS.

De la dissolució del Lipsol i de l'SWS es va analitzar el TOC per determinar la dilució que caldria fer per analitzar els AOX. En el moment de fer l'estudi l'empresa consumia al voltant de 5 t/any de Lipsol.

5.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ DE L'ESTUDI DE LA DOBLE ADSORCIÓ I DELS NIVELLS D'INTERFERÈNCIES EN L'ANÀLISI DELS AOX, I LA PRESENCIA D'AOX EN LA SAL DE CONSERVACIÓ I EN ELS BANYS RESIDUALS DE L'ADOB DE PELLIS OVINES SALADES

En el procés d'adobament de pellis s'utilitzen alguns productes auxiliars del tipus orgànic halogenat, per exemple alguns greixants a base de parafines sulfoclorades, colorants i pigments utilitzats en el readobatge, el greixatge i la tintura de les pellis (Vila, 1992). Són productes que es fixen a la pell, però aquesta fixació no és sempre del 100 %. Quan un producte de greixatge, per exemple sulfoclorat, reacciona amb la pell, el clor queda lliure i no hauria de donar senyal d'AOX, en el cas que l'esgotament sigui total. Però el que passa és que es produeix una reacció secundària de cloració d'una cadena d'hidrocarbur. I el grau de cloració és suficient per donar un senyal d'AOX alt encara que s'hagi esgotat molt el bany.

S'està parlant de l'origen directe dels AOX en l'adobament de pellis, però el fet és que en l'efluent residual homogeneïtzat i depurat, l'anàlisi dels AOX dona valors alts propers a 0,5 mg/l, segons els resultats obtinguts en aquest estudi i els obtinguts per l'administració competent en mostrejar i analitzar l'efluent de l'empresa de referència. Aquests valors fan pensar en la possibilitat d'estar també davant de diversos orígens indirectes o errors en la mesura dels AOX, com poden ser:

— En una adoberia entren, a més a més de la pell en les seves diferents formes de conservació (en brut salades, en píquel, adobades humides o seques), alguns productes auxiliars que poden portar com a additiu un compost orgànic halogenat. Aquest fet ha portat a analitzar i buscar informació de les fonts d'entrada a través de la revisió de les fitxes tècniques de tots els productes

auxiliars, tal com es comenta en l'apartat 5.3.2.3.

— Es pot parlar d'un origen difús, és a dir, que es podria estar davant d'una multitud de petites fonts indetectables per si soles, però que quan se sumen en l'efluent conjunt de l'empresa es detecten com un sol senyal prou important per ser detectat.

— Hi ha la possibilitat que al llarg del procés d'adobament en algun moment es donin les condicions idònies perquè es formin AOX, per exemple, amb la presència de concentracions altes de clorur sòdic, de pH extrems i de compostos orgànics procedents de la mateixa matèria primera, que podrien donar com a resultat la formació d'AOX.

— Una interferència en el procediment d'anàlisi utilitzat pot donar falsos positius.

L'anàlisi dels compostos orgànics halogenats ha permès determinar els AOX presents en alguns productes auxiliars de tipus engreixant, en una dissolució patró de clorur sòdic, en una mostra de sal de conservació de les pells i en tots els banys residuals del procés d'adobament de pell ovina salada, i així s'ha obtingut una representació prou significativa de tots els valors d'AOX que es poden tenir en el procés d'adobatge. Abans d'implementar l'anàlisi dels AOX a aquests efluent s'han fet proves de doble adsorció en carbó actiu dels AOX i s'han estudiat les interferències del sulfur i el crom (III) comercial en l'anàlisi dels AOX, els resultats dels quals es detallen a continuació.

5.3.1. Validació del mètode, estudi de la doble adsorció en carbó actiu i dels nivells d'interferència del sulfur i el crom comercial en l'anàlisi dels AOX

Els bons resultats obtinguts en el procés de validació de l'anàlisi dels AOX avalen la metodologia utilitzada per determinar-los (tal com s'ha comentat en l'apartat 5.2.4). Però hi ha alguns autors, com Sullivan i Douek (1996), que han trobat certs problemes en aquest mètode. Per exemple, han detectat que el valor d'AOX recuperat, tant si es fa servir el mètode d'adsorció en carbó actiu per agitació com si es fa per columna, decreix a mesura que augmenta la quantitat de mostra que s'utilitza per adsorbir. Al llarg de tot l'estudi sempre s'ha filtrat la mateixa quantitat de mostra per eliminar aquesta possible variabilitat. També comenten que els sòlids en suspensió contribueixen

a augmentar el valor total d'AOX d'un efluent. Per això, per exemple, el mètode 5320 B de Método Normalizado (1992) diu que la mostra s'ha de filtrar. La filtració fa baixar el contingut final d'AOX quantificats. Tot i això s'ha cregut convenient filtrar les mostres per detectar només els AOX dissolts, és a dir, els AOX que no s'eliminarien per simple decantació.

En el mateix estudi Sullivan i Douek (1996) presenten les proves que han fet variant els paràmetres del mètode d'anàlisi dels AOX per agitació, com ara la concentració de nitrat del rentat, el temps d'agitació, la successió d'adsorcions, el volum d'aigua usat en l'adsorció i la quantitat i el tipus de GAC (*granular activated carbon*) o PAC (*powdered activated carbon*). El resultat és que només el nombre d'adsorcions i la quantitat de carbó actiu granulat tenen una influència significativa en la quantificació dels AOX. La quantitat de carbó actiu està fixada per les normes, però el nombre d'adsorcions no, i aquest fet ha permès investigar la possible utilitat de la doble adsorció en l'anàlisi dels AOX dels efluent residuals de l'adob de pells.

Sullivan i Douek (1996) també comparen els mètodes d'agitació i de columna i arriben a la conclusió que hi ha certes porcions dels halògens orgànics d'un efluent que tenen poca afinitat amb el GAC. I per tant no és possible recuperar-los fent servir el mètode estandaritzat de l'agitació. Al mateix temps que han fet la comparació dels dos mètodes, han comprovat que el volum d'aigua en què s'agita la mostra i el tipus de carbó actiu tenen influència de forma diferent en cada mètode. Com menys volum d'aigua menys diferències troben entre el mètode d'agitació i el de columna. I arriben a la conclusió que molts AOX de baix pes molecular (<1.000) que són polars o que són relativament hidrofíls, no es detecten pel mètode d'agitació.

A la **figura 1** es presenten totes les proves de l'estudi de la doble adsorció en carbó actiu que s'han realitzat amb un patró d'AOX (p-clorofenol) i tres compostos orgànics no halogenats. Es pot observar que en la primera adsorció s'obté un cent per cent de recuperació dels AOX i que en la segona adsorció no hi ha detecció dels AOX tot i que encara queda una part del TOC inicial (**taules XXXII, XXXIII i XXXIV** de l'annex 14.3).

Del fet de fer l'estudi de la doble adsorció amb tres compostos orgànics no halogenats molt diferents i que actuen de competidors del compost organohalogenat patró per adsorbir-se al carbó, es pot concloure que sota aquestes condicions una sola adsorció és suficient per quantificar els AOX. En els resultats es pot observar que la quantitat de TOC adsorbit en la primera adsorció

està al voltant dels 50 mg/l. Aquestes dades corroboren el fet que s'accepti en les mostres o en les seves dilucions fins a una concentració de 30 ppm de TOC a l'hora de fer l'anàlisi d'AOX.

Per tant, s'ha conclòs realitzar una sola adsorció i alhora analitzar els AOX de les mostres dels banys residuals de l'adob de pells.

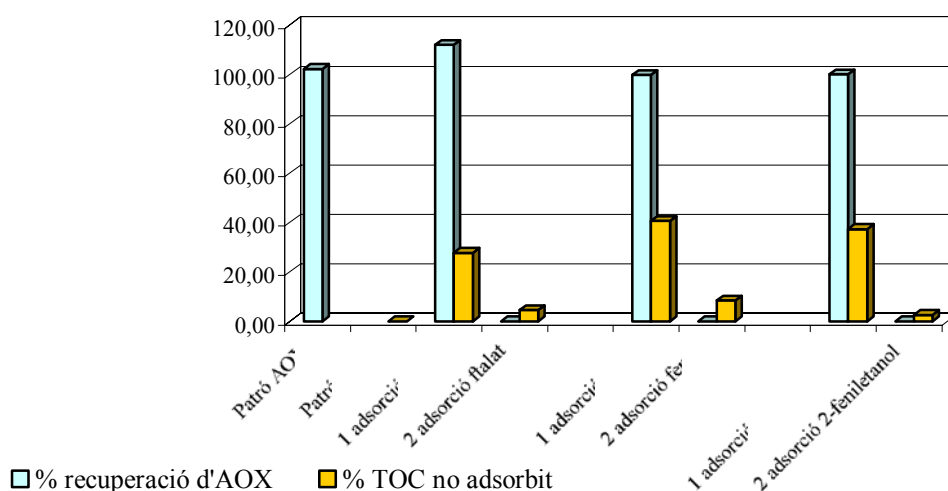


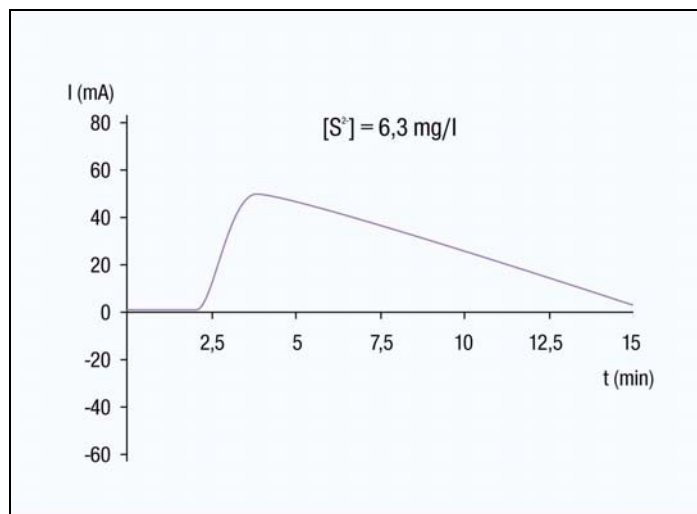
Figura 1. Representació gràfica dels percentatges de recuperació del patró d'AOX i del percentatge TOC no adsorbit per a diferents patrons de compostos orgànics

Per una altra banda, els resultats de l'estudi de les interferències ocasionades pel sulfur (vegeu-ne el detall a **taula XXXV** de l'annex 14.3) indiquen una distorsió en la lectura dels AOX en les concentracions de sulfur de 157 mg/l i 63 mg/l. Tal com es pot apreciar en la **figura 2**, amb una concentració de sulfur de 63 mg/l el percentatge de recuperació no arriba al 100 % per què l'àrea negativa de la corba es resta de la positiva i el resultat és un valor d'AOX més petit que el valor real. Amb 157 mg/l de sulfur s'obtenen valors de recuperació del patró d'AOX molt superiors al 100 %, que en realitat serien molt més alts ja que la corba també defineix una àrea negativa com en el cas anterior. A més a més de la interferència que ocasiona el sulfur a aquestes concentracions en l'anàlisi dels AOX, en les proves aquest element va provocar un deteriorament dels elèctrodes i de la cel·la de valoració de l'equip d'anàlisi, que van haver de netejar-se, i es va haver d'esperar que l'equip s'estabilitzés després de cada mesura.

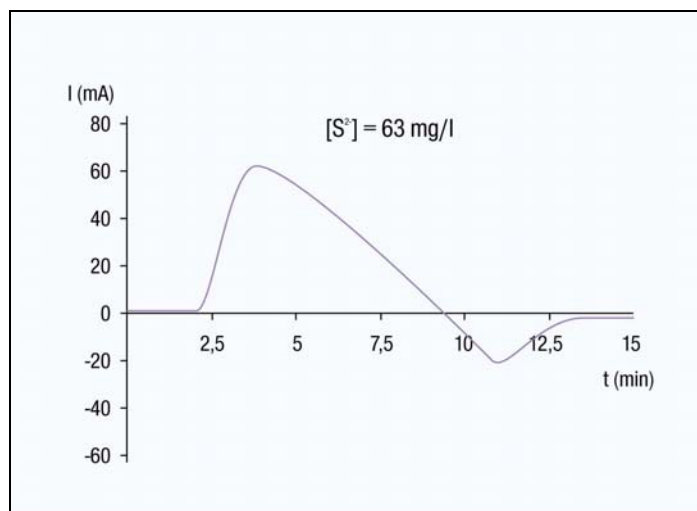
Pel que fa a la concentració de 6 g/l de sulfur es pot veure a la **figura 2.a** que no hi ha

interferència i la recuperació del patró d'AOX es pot considerar del 100%. Per tant, es pot establir una concentració de 6 mg/l de sulfur com a concentració màxima admissible en una mostra per determinar els AOX sense que l'equip de mesura tingui interferències ni es desestabilitzi.

a) Amb una concentració de 6,3 mg/l de S^{2-} s'obté una recuperació del 95,83 %.



b) Amb una concentració de 63 mg/l de S^{2-} s'obté una recuperació del 82,92 %.



c) Amb una concentració de 157 mg/l de S^{2-} s'obté una recuperació del 367,90 %.

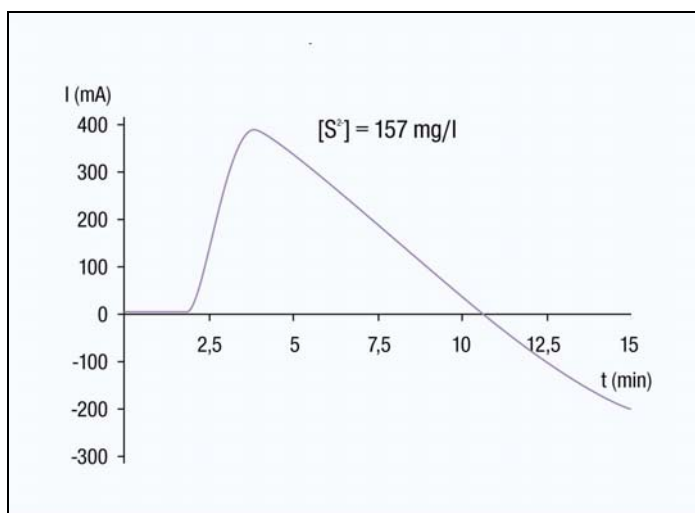


Figura 2. Representació gràfica de les corbes obtingudes en les anàlisis del patró de 4-clorofenol amb diferents concentracions de sulfur: a) 6,3 mg/l, b) 63 mg/l i c) 157 mg/l, i els corresponents percentatges de recuperació del patró.

Continuant amb la validació del mètode es presenten a la **figura 3** els resultats de l'estudi de la interferència del crom (III) comercial i es detallen a la **taula XXXVI** de l'annex 14.3. Aquests resultats indiquen que amb concentracions d'òxid de crom (III) iguals o superiors a 6 g/l no es pot garantir una resposta correcta dels elèctrodes de l'equip d'anàlisi dels AOX, ja que el percentatge de recuperació del patró d'AOX està fora de l'interval de confiança del 100 % de recuperació. En aquest cas les corbes de recuperació del patró d'AOX amb presència de crom (III) comercial són correctes per a totes les concentracions estudiades, excepte per a la concentració de 6 g/l, en què part de l'àrea determinada per la corba era negativa. Per tant, per poder fer l'anàlisi dels AOX a les mostres dels banys residuals de l'adobatge de pells sense interferències s'ha considerat l'admissió com a valor màxim de 3 g/l d'òxid de crom (III).

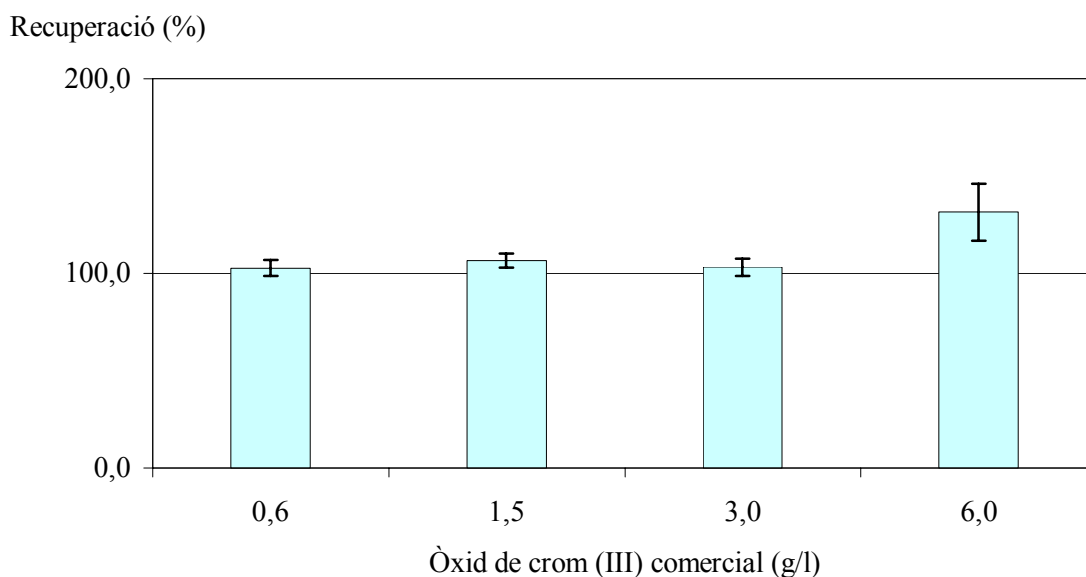


Figura 3. Representació gràfica de les mitjanes ± 1 desviació estàndard dels percentatges de recuperació del patró d'AOX en funció de les diferents concentracions de crom (III) comercial assajades.

5.3.2. Recollida, conservació i anàlisi dels AOX en mostres de sal de conservació, de productes auxiliars i dels banys residuals de l'adobatge de pells ovines salades

5.3.2.1. Recollida i conservació de les mostres

Les mostres es van recollir tal com recomana la norma DIN 38409-H14 (1985). Però hi ha certes discrepàncies entre les diverses normes. En la norma DIN no s'especifica el temps màxim de conservació de les mostres. En canvi la norma ISO 9562 (1989) recomana que les mostres acidificades i conservades refrigerades a 4 °C s'analitzin abans de 3 dies. I la norma SCAN-W 9:89 (1989) recomana que la mostra es congeli.

Hi ha alguns autors que han estudiat la problemàtica de la conservació de les mostres per l'anàlisi dels AOX. Per exemple, Sullivan i Douek (1996) afirmen que molts AOX són inestables en presència de microorganismes propis dels efluents d'un molí paperer. Diuen que es disposa de poca informació sobre la velocitat i l'extensió de la degradació dels AOX durant

l'emmagatzematge. Per això Sullivan i Douek (1996) van fer una prova de conservació de mostres i van detectar, fent l'anàlisi amb el mètode de columna, una disminució del 4 % al 8 % d'AOX al cap dels dos primers dies d'emmagatzematge de les mostres d'efluent paperer. Aquesta pèrdua l'atribueixen a la inestabilitat dels AOX o a la seva volatilitat.

Pel que fa a la influència del pH, aquests mateixos autors (Sullivan i Douek 1996) van trobar que el pH no té cap efecte en la conservació de les mostres tant si es fa a 4 °C com si es fa a 25 °C de temperatura, i per tant no caldria ajustar la mostra a pH 2. El canvi de pH d'una mostra pot evitar la hidròlisi o degradació dels AOX però per contra pot fer precipitar o reaccionar alguns components de les mostres reduint o augmentant la concentració d'AOX. Totes les mostres dels efluentes de l'adob de pells es van acidificar tal com recomanen algunes normes, a excepció de les que ja estaven a pH = 2. I es va procedir a verificar-ne la conservació al llarg de diversos dies.

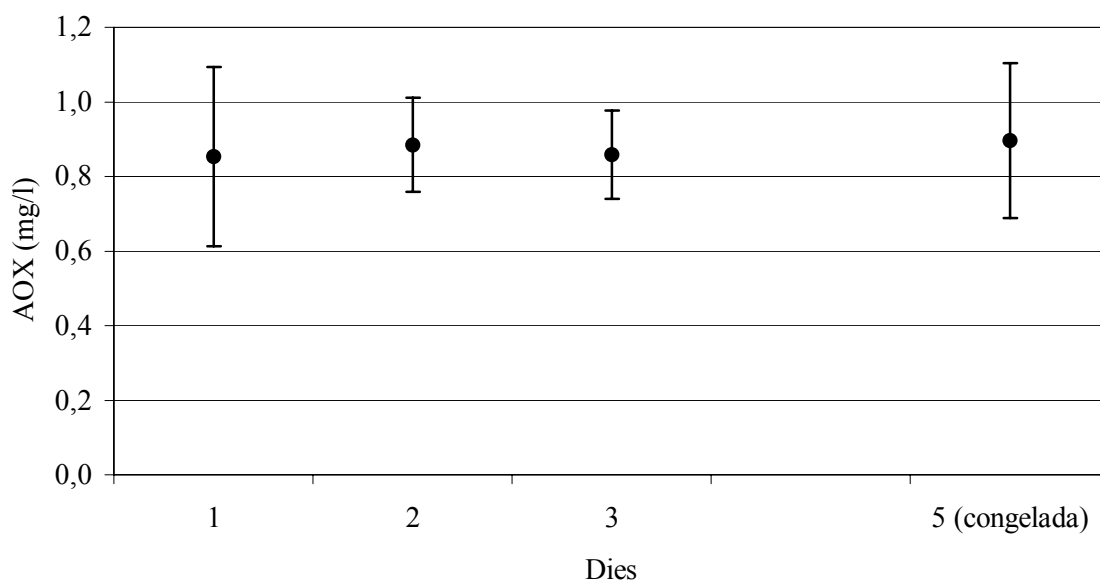


Figura 4. Determinació dels AOX presents en una mostra filtrada d'efluent residual d'adob de pells a la qual s'ha ajustat el pH a 2 amb àcid nítric i que s'ha conservat durant tres dies a 4 °C i s'ha congelat durant cinc dies. Es donen els valors mitjans i ± 1 desviació estàndard de les 3 repeticions de l'anàlisi de la mostra per dia.

En les proves de conservació que es van realitzar amb una mostra del primer remull del procés d'adob de pells no es va detectar cap disminució significativa del contingut d'AOX al llarg dels 3 dies que van durar amb la mostra refrigerada a 4 °C ni en els 5 dies de congelació de la mateixa mostra, tal com es pot apreciar a la **figura 4**.

5.3.2.2. Patró de clorur sòdic i la sal de conservació

Els resultats de l'anàlisi d'una solució patró de 0,1 g/l de clorurs detallats a la **taula XXXVII** de l'annex 14.3, ens demostren que aquests clorurs inorgànics com a tals es renten en la seva totalitat amb el nitrat sòdic durant el procés de filtratge del carbó actiu. De la mateixa manera també es pot afirmar que aquesta concentració de clorurs no interfereix en la recuperació del 100 % del patró d'AOX.

El següent pas ha estat comprovar la presència d'AOX en una dissolució de sal de conservació de les pells en brut. La concentració de clorurs d'aquesta dissolució s'ha preparat de manera que sigui de 0,1 g/l. El resultat de l'anàlisi ha estat que en aquesta dissolució no s'ha detectat la presència d'AOX. Per tant, es pot dir que la mostra de sal de conservació analitzada no porta cap compost orgànic halogenat. Canales (2003), en la seva guia sobre les millors pràctiques disponibles a Espanya del sector de l'adob, diu que és molt comú utilitzar biocides halogenats en la conservació de les pells, però com que s'apliquen sobre la pell abans de salar-la només es detecten en els banys de remull.

5.3.2.3. Productes auxiliars

La revisió de les fitxes tècniques i de seguretat dels productes auxiliars per a l'adobament va permetre identificar els productes amb un component orgànic halogenat. Un cop identificats es va procedir a determinar la quantitat d'AOX que porta cadascun. La sorpresa va sorgir quan es van analitzar els AOX del producte anomenat SWS, en què fent una dilució 1/5.000 es va determinar una concentració tan gran d'AOX que estava fora de l'interval de lectura de l'equip. Es van fer anàlisis successives amb diferents dilucions fins que es va trobar que la dilució 1/50.000 entrava dins de l'interval de lectura de l'equip. El resultat obtingut i presentat a la **taula XXXVIII** de l'annex 14.3 s'ha de considerar un valor estimat, ja que amb un factor de dilució tan elevat el

factor d'error també és molt gran. El producte Lipsol dona una concentració d'AOX molt més petita que l'altre. Aquesta podria ser una de les causes per les quals els banys residuals de greixatge en què s'ha utilitzat el Lipsol donen valors d'AOX inferiors als banys en què s'ha utilitzat l'SWS, tal com es comenta a l'apartat 5.3.2.10.

5.3.2.4. Bany residual del primer remull

Els resultats obtinguts es poden dividir en dos grups. Els dels banys que a l'hora de fer l'anàlisi contenien més de 0,5 g/l de clorurs i els que en contenien menys. Els que en contenien menys presenten valors al voltant d'1 ppm d'AOX, excepte per a un tipus de pell en brut salada. Les mostres que es van analitzar amb un contingut de clorurs inorgànics superior als 0,5 g/l presenten un valor d'AOX superior. Se suposa que els clorurs inorgànics no es van rentar prou i per tant no es van eliminar del tot de la mostra ja adsorbida al carbó i part d'aquests clorurs inorgànics es van quantificar com a AOX. Si considerem les normes, aquests valors serien correctes, però no es consideraran a l'hora de treure conclusions. Tot i això, els resultats permeten dir que el remull és un bany residual amb un contingut d'AOX important (**taula IXL** de l'annex 14.3) tal com es reconeix a la guia sobre les millors pràctiques disponibles a Espanya del sector de l'adob (Canales, 2003).

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

L'efluent del primer rentat de dessulfuració de la llana no presenta AOX (**taula IXL** de l'annex 14.3). Aquest bany residual, pel fet de no portar cap producte auxiliar, permet afirmar que la llana no desprèn cap compost orgànic halogenat adsorbible en carbó actiu després d'haver passat pels banys de remull. Els rentats del remull han netejat tots els AOX de la pell en brut, i per tant no arriben AOX al bany de dessulfuració de la llana.

5.3.2.6. Bany residual del procés de desencalçament

La presència d'AOX en l'efluent residual del desencalçament es pot considerar nul·la, encara que per un tipus concret de pell se n'ha detectat una certa quantitat (**taula IXL** de l'annex 14.3). El desencalçament, que és un procés en el qual s'addicionen un o dos productes, la presència o

no d'AOX no depèn d'aquests productes sinó de la mateixa pell o de l'aigua descalcificada que s'utilitza per fer el bany. Es pot afirmar que la pell arribada en aquest punt del procés no desprèn AOX provinents de fora de l'adoberia.

5.3.2.7. Bany residual del procés de rendiment

Igual que en el bany residual anterior, en aquest tampoc s'ha detectat la presència d'AOX, excepte una mostra que es podria menystenir, però que s'ha deixat per tenir constància que puntualment s'obtenen resultats positius difícils de desestimar com a correctes. En aquest procés de rendiment també hi intervenen tan sols dos productes auxiliars, i cap dels dos és halogenat. La conclusió és que aquest bany residual tampoc presenta AOX.

5.3.2.8. Bany residual del procés de piquelatge

Aquest és el primer bany amb uns valors d'AOX importants (**taula IXL** de l'annex 14.3). Per a totes les mostres la concentració de clorurs inorgànics a l'hora de fer l'anàlisi està per sota de 0,5 g/l. Per tant, es podria afirmar que aquest bany residual presenta una concentració d'AOX del volat de 4 ppm. I que l'origen d'aquests compostos halogenats es troba en la utilització de biocides halogenats com a conservants o en el procés mateix. Com que segons l'empresa de referència no s'utilitzen conservants d'aquest tipus, es pot especular sobre el fet que tractant-se d'un bany àcid i salí s'hi poden arribar a formar AOX. És a dir, que l'àcid sulfúric, junt amb el clorur sòdic, podria clorar compostos orgànics provinents de la pell o les fibres de la pell.

5.3.2.9. Bany residual del procés de desgreixatge

D'aquest efluent s'han analitzat mostres de dos moments: abans del tractament tèrmic per separar els greixos i després de recollir el bany residual, escalfar-lo a 60 °C i deixar-lo decantar (**taula IXL** de l'annex 14.3). L'origen dels AOX del desgreixatge el trobem en el procés anterior de piquelatge. Els resultats indiquen que hi ha la mateixa concentració d'AOX abans de la separació dels greixos que després. Això podria indicar que els AOX es troben en la fracció aquosa del desgreixatge i que no se'n van amb els greixos.

5.3.2.10. Bany residual del procés d'adobament

En el bany residual del procés d'adobament s'ha pogut constatar que les mostres amb valors alts d'AOX es corresponien amb l'adobatge de pells que no s'havien piquelat a la mateixa empresa sinó que s'havien comprat semiprocessades i de les quals no se sabia el tractament que havien rebut. Es podrien apuntar com a origen d'aquests AOX els conservants de tipus biocides halogenats utilitzats per a la conservació de les pells en blau (*wet blue*), com ara el bronopol i la tiadiazina (Canales, 2003). Tot i aquesta diferència, la presència d'AOX en aquest bany residual queda confirmada pels dos orígens de les pells (**taula IXL** de l'annex 14.3).

5.3.2.11. Bany residual del procés de readobatge

El procés de rentat anomenat neutralització que es fa abans del readobatge pròpiament dit elimina tots els clorurs i les restes d'altres compostos com ara el crom i també els AOX. Aquest fet es confirma perquè no s'ha detectat AOX en cap mostra del bany residual del readobatge.

5.3.2.12. Bany residual del procés de greixatge

El procés de greixatge permet exemplificar clarament l'efecte que té en el bany residual la utilització d'un producte auxiliar halogenat. Una vegada quantificats els AOX presents en els greixants halogenats en l'apartat 5.3.2.3 es poden explicar les diferències tan grans entre les mostres dels diferents processos de greixatge. La utilització d'un producte orgànic halogenat pot arribar a donar un valor d'AOX centenars de vegades més gran que si no s'utilitza. Evidentment amb els resultats obtinguts (**figura 5**) es pot afirmar d'entrada que tots els processos de greixatge que s'han analitzat porten algun producte auxiliar amb un component orgànic halogenat i que no s'especifica en la fitxa tècnica o de seguretat. Aquests productes auxiliars tant poden ser els mateixos engreixants com els colorants o pigments utilitzats (BASF, 1997), i fins i tot els hidrofugants (BASF, 2000).

5.3.2.13. Bany residual del procés de tintura

L'alliberament d'AOX per part de les pells després del greixatge realitzat amb un engreixant halogenat s'allarga després de diversos rentats fins al final de la tintura. En aquest bany residual

de final de tintura es detecten valors d'AOX del voltant d'una ppm quan no s'ha utilitzat un engreixant halogenat conegut (vegeu la **figura 5**).

En el cas contrari, si s'aplica un engreixant halogenat, el valor d'AOX en el bany residual s'incrementa. En el bany de tintura la concentració de clorurs també és baixa i per tant tampoc es pot parlar d'interferència. També cal tenir en compte la possibilitat que s'estigui utilitzant un colorant o pigment que porti algun compost orgànic halogenat (BASF, 1997).

5.3.2.14. Bassa d'homogeneïtzació i aeració

L'aigua present en la bassa d'homogeneïtzació i aeració representa l'efluent integrat de tots els banys residuals de l'adobatge. Si s'observen els valors determinats d'AOX al llarg del temps s'hi veuen oscil·lacions importants (vegeu la **taula IXL** de l'annex 14.3). Els processos d'adob no sempre són iguals ni segueixen una cadència sinó que tenen certa variabilitat al llarg del temps. Per tant, l'aigua residual que trobem a la bassa d'homogeneïtzació i aeració a més a més d'haver perdut part dels compostos volàtils, incloent-hi els halogenats més volàtils, és un efluent que alguns dies conté AOX i uns altres dies no.

Els valors detectats no són extremadament alts, (valor màx. detectat 1,53 ppm) com els que es poden trobar en efluentes d'altres sectors industrials, com ara el tèxtil o la pasta de paper. Per exemple en una indústria d'acabat del cotó, el blanquejat amb hipoclorit sòdic dona una concentració d'AOX en l'efluent de 30 mg/l (Müller, 1992), però altres estudis donen concentracions de 0,9 mg/l (Dünser, 1992) o de 512 mg/l (Gähr i Schulz, 1995). En el procés productiu de la indústria de la pasta de paper s'utilitzen derivats del clor que aporten als seus efluentes una concentració d'AOX que pot ser, per exemple, de 26 mg/l (Wang, 1994).

En altres estudis sobre aigües residuals d'adob de pells, com ara el de Godé (2001), hi ha un interval de valors d'AOX per als dissolvents organoclorats, especialment del percloroetilè, que va des de nivells d'alguns µg/l fins al voltant d'alguns mg/l. Per tant, podem considerar que els nostres valors són alts dins del sector.

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

Els resultats del que es pot considerar l'efluent intermedi del tractament de les aigües residuals homogeneïtzades ens indiquen que amb aquest tractament s'ha reduït la quantitat d'AOX en part, però no del tot.

5.3.2.16. Tractament biològic de l'efluent

A la sortida d'aquest tractament secundari s'observa també que l'efluent conté menys concentració d'AOX que l'anterior (**taula IXL** de l'annex 14.3). Aquest fet indica que s'ha eliminat una part d'aquests AOX, ja sigui perquè són biodegradables per un tractament biològic d'aquestes característiques o bé perquè han estat adsorbits per la biopel·lícula.

Però hi ha una altra part dels AOX que persisteix en l'efluent amb uns valors importants, sobretot si aquest efluent s'aboca a llera pública. Aquesta persistència permet afirmar, igual que Sponza (2003), que els AOX no tan sols s'eliminen poc amb un tractament biològic convencional sinó que a més a més amb aquest tractament es redueix l'efectivitat del procés en si. L'eliminació dels AOX amb un sistema de tractament aeròbic és del 30 % al 35 % i entre un 40 % i un 45 % si es tracta amb un sistema anaeròbic (Ferguson, 1994).

El problema de la presència d'AOX en l'efluent tractat passa per l'aplicació d'un tractament terciari en el cas que no es puguin eliminar en origen. Un exemple de tractament terciari però difícil d'aplicar a escala industrial és el que presenta Szpyrkowicz (1995). En el seu treball obté bons resultats després de realitzar unes proves de tractament de les aigües residuals que contenen AOX amb llum ultraviolada.

5.2.3.17. Relació entre la concentració d'AOX en els banys residuals i el tipus de pell adobada

Per comparar els AOX que originen els diferents tipus de pell i els seus procediments d'adobatge s'ha fet la representació gràfica dels valors puntuals d'AOX per tipus de pell enfront dels diferents banys residuals del procés d'adobament. Tal com es pot observar en la **figura 5**, els resultats indiquen que no hi ha cap tendència clara entre el tipus de pell i la quantitat d'AOX determinada en els seus banys residuals. Destaca només el fet que la pell de tipus corder anglès

(UK) és la que presenta uns valors més baixos en la majoria de banys residuals. I també destaca la paritat entre els tres tipus de pells pel que fa als valors d'AOX en els banys residuals de piquelatge i tintura sense engreixant halogenat. Segurament aquí les pells no són l'origen dels AOX, sinó que la font és el procés mateix. En altres processos, com ara el greixatge i la tintura amb engreixants halogenats, els procediments són diferents en funció del tipus de pell i, per tant, la concentració d'AOX en el bany residual també és diferent. I el cas de l'adobament, en què el procés és igual per a tots els tipus de pell, es pot concloure que les diferents concentracions d'AOX sí que s'han detectat són degudes a la pell mateixa.

Valors mitjans d'AOX per tipus de pell enfront dels diferents banys del procés d'adob

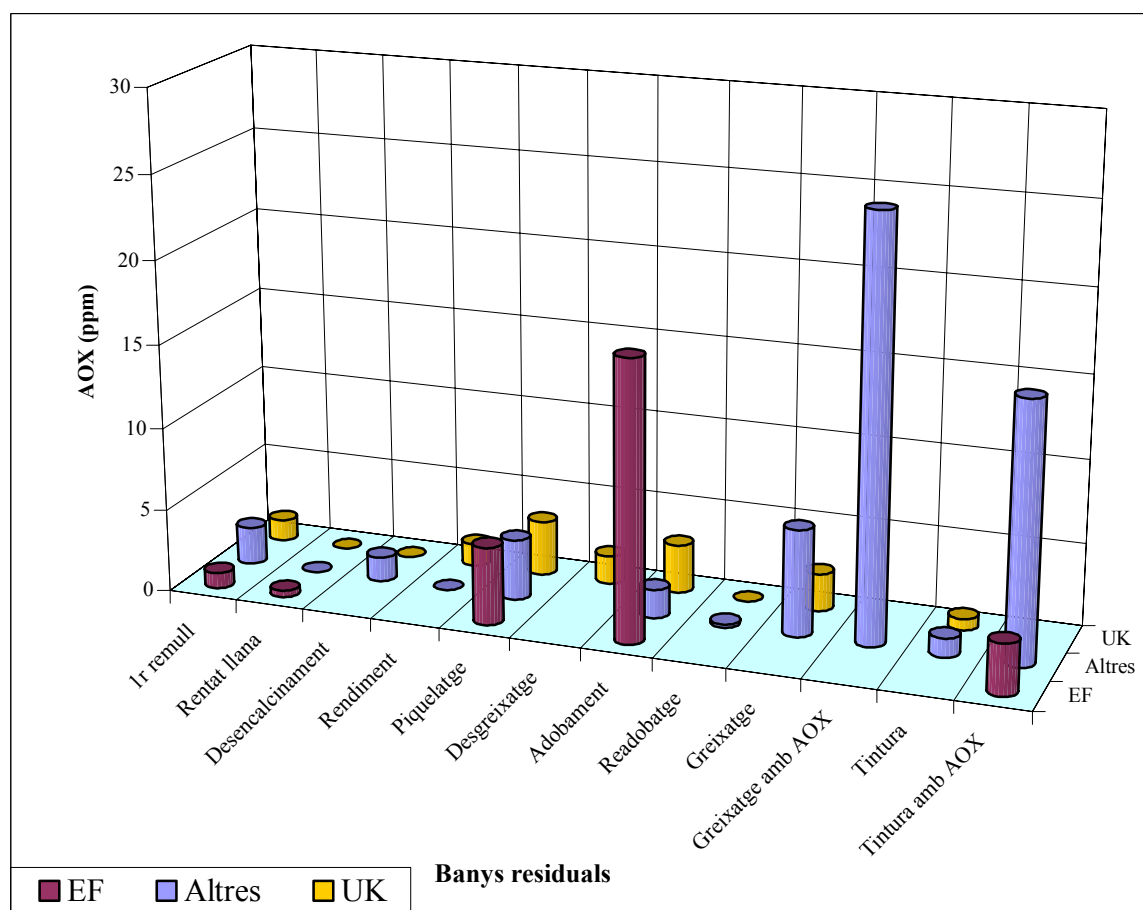


Figura 5. Representació gràfica dels valors d'AOX (ppm) per als diferents banys residuals del procés d'adobament. Comparació entre els tres tipus de pell: corder anglès (UK), corder entrefi espanyol (EF) i pells de diversos orígens diferents dels anteriors (Altres).