

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
Laboratori de Toxicologia Ambiental (INTEXTER), i
Departament d'Enginyeria Química (ETSEIB)

**AVALUACIÓ DELS EFLUENTS D'UNA ADOBERIA:
ANÀLISI MICROCOULOMBIMÈTRICA, CROMATOGRÀFICA I
ECOTOXICOLÒGICA**

Memòria presentada per optar al grau de Doctor
per la Universitat Politècnica de Catalunya

Carles Gibert Rocavert
Terrassa, 2004

El treball d'investigació recollit en la present memòria ha estat realitzat per Carles Gibert i Rocavert, per optar al Grau de Doctor per la Universitat Politècnica de Catalunya, i s'ha portat a terme al Laboratori de Toxicologia Ambiental de l'Institut d'Investigació Tèxtil de Terrassa (INTEXTER) de la Universitat Politècnica de Catalunya, sota la direcció de la Dra. M.^a Carme Riva i Juan.

Terrassa, juliol de 2004

Dra. M.^a Carme Riva i Juan

AGRAÏMENTS

En primer lloc vull expressar el meu agraïment a la Dra. Maria del Carme Riva per haver acceptat dirigir-me en la realització d'aquesta tesi al llarg dels últims anys.

Al Ministeri d'Educació i Cultura i al Ministeri de Ciència i Tecnologia, per la concessió del projecte de recerca CICYT, referència AMB 99-0746, per poder portar aquesta tesi a bon port.

A l'empresa d'adobament que em va subministrar les mostres amb què he realitzat el treball; especialment al Sr. Fèlix i a tot el personal i els treballadors, per la seva col·laboració incondicional en tot moment.

A la Dra. Eulàlia Griful, del Dpt. d'Estadística i Investigació Operativa (UPC), pel seu assessorament i l'ajut en l'estudi estadístic i la interpretació dels resultats.

Al Dr. Josep Caixach, del Laboratori d'Espectrometria de Masses del CID-CSIC de Barcelona, pels seus valuosos comentaris i per la seva amistat personal.

Als companys del laboratori, la Pilar Alañón, la Bettina Vallès, el David López, l'Esther Pérez, el Dr. Carles Barata, la Minerva C. García i el Dr. Youssef Filali Meknassi.

A tots els alumnes que durant aquests anys han passat pel laboratori, sobretot a la Gemma Molins, l'Hèctor González, l'Anna Cornellas i molts d'altres.

A tot el personal de l'INTEXTER, del Departament d'Enginyeria Química (ETSEIB) i de l'Institut Politècnic Campus Terrassa (IPCT), especialment a l'Esteve, per l'atenció que m'han prestat.

Als meus pares i la meva germana, que m'han donat suport i ajut en tot moment. I per acabar, vull donar les gràcies a la Rosa, qui sobretot aquest últim any m'ha ajudat en tot i ha cregut en mi.

A tots, moltes gràcies.

1.	PRESENTACIÓ DEL TEMA	1
2.	INTRODUCCIÓ	5
2.1.	L'adobatge	5
2.2.	La pell com a matèria primera	5
2.2.1	Tipus de pell	5
2.3.	Processos d'adob al crom de la pell ovina	6
2.3.1.	Els processos de ribera	6
2.3.2.	Els processos d'adobatge	8
2.3.3.	Els processos d'acabat	12
2.4.	Residus i aigua residual generats en l'adobatge de la pell ovina	12
2.4.1.	Residus sòlids	12
2.4.2.	Aigües residuals d'adoberia	14
2.4.2.1.	Introducció	14
2.4.2.2.	Tractament de l'aigua residual del procés d'adob	16
3.	OBJECTIUS I PLA DE TREBALL	21
3.1.	Objectius	21
3.2.	Pla de treball	23
4.	CARACTERÍSTIQUES FÍSiques I QUÍMIQUES DELS EFLUENTS DELS DIFERENTS BANYS RESIDUALS DELS PROCESSOS D'ADOBATGE	27
4.1.	Introducció	27
4.2.	Procediment per a la presa i la conservació de les mostres dels efluents	29
4.3.	Determinació de la demanda química d'oxigen (DQO)	30
4.4.	Mesura del pH	31
4.5.	Determinació de clorurs pel mètode argentimètric	32
4.6.	Determinació de les matèries en suspensió (MES)	32

4.7.	Anàlisi dels compostos orgànics totals dissolts (TOC_d)	33
4.8.	Determinació de crom (III) en licors residuals	34
4.9.	Determinació de sulfur dissolt	34
4.10.	Resultats i discussió de les característiques físiques i químiques dels efluent dels diferents banys residuals dels processos d'adobatge	35
4.10.1.	Bany residual del primer remull	40
4.10.2.	Bany residual del segon remull	40
4.10.3.	Bany residual del tercer remull	41
4.10.4.	Bany residual del primer rentat de dessulfuració de la llana	41
4.10.5.	Bany residual del procés d'encalcinament	42
4.10.6.	Bany residual del procés de desencalcinament	43
4.10.7.	Bany residual del procés de rendiment	43
4.10.8.	Bany residual del procés de piquelatge	44
4.10.9.	Bany residual del procés de desgreixatge	44
4.10.10.	Bany residual del procés d'adobament	45
4.10.11.	Bany residual del procés de readobatge	47
4.10.12.	Bany residual del procés de greixatge	48
4.10.13.	Bany residual del procés de tintura	49
4.10.14.	Bassa d'homogeneïtzació i aeració de les aigües residuals	49
4.10.15.	Tractament fisicoquímic de l'efluent residual homogeneïtzat i airejat	53
4.10.16.	Tractament biològic de l'efluent	55
4.11.	Tecnologia neta	56
4.12.	Sistemes de tractament de les aigües residuals d'adoberia: millores i problemàtiques	56
5.	ESTUDI DELS COMPOSTOS ORGÀNICS HALOGENATS ADSORBIBLES (AOX) EN CARBÓ ACTIU EN ELS EFLUENTS D'ADOBERIA	61
5.1.	Introducció	61
5.1.1.	Característiques dels compostos orgànics halogenats	61
5.1.2.	Origen dels compostos orgànics halogenats	61

5.2.3.	Tècniques d'anàlisi dels compostos orgànics halogenats	63
5.1.4.	Interferències en l'anàlisi dels AOX	65
5.2.	Material i metodologia per a la determinació dels AOX	
	(DIN 38409-H14, 1985)	66
5.2.1.	Descripció de l'equip utilitzat en la determinació dels AOX	66
5.2.1.1.	Equip de filtració	66
5.2.1.2.	Mòdul d'introducció de la mostra i control de paràmetres	67
5.2.1.3.	Mòdul de combustió	67
5.2.1.4.	Mòdul de la cel·la de valoració i del rentador de gasos	67
5.2.1.5.	Mòdul de processament de dades	68
5.2.2.	Tractament de les mostres previ a la determinació dels AOX	68
5.2.3.	Procediment per a l'anàlisi dels AOX	69
5.2.3.1	Procés d'adsorció en carbó actiu	69
5.2.3.2	Piròlisi dels compostos orgànics halogenats per corrents d'oxigen	70
5.2.3.3.	Valoració microcoulombimètrica	71
5.2.3.4.	Càlcul de la concentració d'AOX	73
5.2.4.	Validació del mètode de determinació dels AOX	74
5.2.4.1.	Límit de detecció	74
5.2.4.2.	Linealitat	75
5.2.4.3.	Estudi de la doble adsorció en carbó actiu en l'anàlisi dels AOX	76
5.2.4.4.	Estudi dels nivells d'interferències provocats per determinats contaminants propis de la indústria adobera en l'anàlisi dels AOX	76
5.2.5.	Anàlisi dels AOX per coulombimetria d'uns productes auxiliars halogenats del procés d'adobatge de pells	77

5.3. Resultats i discussió de l'estudi de la doble adsorció, dels nivells d'interferències en l'anàlisi dels AOX, i la presència d'AOX en la sal de conservació i en els banys residuals de l'adob de pells ovines salades	78
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	79
5.3.2. Recollida i conservació i anàlisis dels AOX en mostres de sal de conservació, de productes auxiliars i dels banys residuals de l'adobatge de pells ovines salades	84
5.3.2.1. Recollida i conservació de les mostres	84
5.3.2.2. Patró de clorur sòdic i la sal de conservació	86
5.3.2.3. Productes auxiliars	86
5.3.2.4. Banys residuals del primer remull	87
5.3.2.5. Bany residual del primer rentat de dessulfuració de la llana	87
5.3.2.6. Bany residual del procés de desencalçament	87
5.3.2.7. Bany residual del procés de rendiment	88
5.3.2.8. Bany residual del procés de piquelatge	88
5.3.2.9. Bany residual del procés de desgreixatge	88
5.3.2.10. Bany residual del procés d'adobament	89
5.3.2.11. Bany residual del procés de readobatge	89
5.3.2.12. Bany residual del procés de greixatge	89
5.3.2.13. Bany residual del procés de tintura	89
5.3.2.14. Bassa d'homogeneïtzació i aeració	90
5.3.2.15. Tractament fisicoquímic de l'efluent residual homogeneïtzat i airejat	91
5.3.2.16. Tractament biològic de l'efluent	91
5.3.2.17. Relació entre la concentració d'AOX en els banys residual i el tipus de pell adobada	91

6.	TOXICITAT AGUDA DELS EFLUENTS D'ADOBERIA	95
6.1.	Introducció	95
6.1.1.	Toxicologia, toxicitat i tòxic	96
6.1.2.	Tipus de bioassaigs de toxicitat	96
6.1.3.	Assaigs de toxicitat aguda	97
6.1.4.	Toxicitat crònica i subletal	97
6.1.5.	Factors que influeixen en la toxicitat	98
6.1.6.	Relació entre concentració i resposta	98
6.1.7.	Legislació	99
6.2.	Conservació i tractament de les mostres	100
6.3.	Assaig de la inhibició de la bioluminescència bacteriana	101
6.4.	Determinació de la inhibició del creixement algal	103
6.5.	Valoració de la citotoxicitat amb cèl·lules de peix	104
6.6.	Assaig de toxicitat aguda amb peixos	106
6.7.	Estadística aplicada a l'estudi toxicològic de les aigües residuals de l'adobatge de pells	107
6.8.	Resultats i discussió de la toxicitat aguda en el procés d'adobatge de pells	109
6.9.	Estudi de la sensibilitat dels assaigs de toxicitat aguda	119
6.10.	Valoració de l'associació entre els diferents assaigs de toxicitat aguda aplicats als efluentes d'adoberia a través del càlcul del coeficient de correlació	121
7.	ANÀLISIS DE COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS EN EFLUENTS D'ADOBATGE AL CROM DE PELLIS OVINES MITJANÇANT LA TÈCNICA DE CROMATOGRÀFIA DE GASOS ACOBLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSES	127
7.1.	Introducció	127

7.1.1.	Característiques de la tècnica d'anàlisi per cromatografia de gasos i detecció per espectrometria de masses	127
7.2.	Material i tècniques analítiques. Cromatografia de Gasos i espectrometria de masses	129
7.2.1.	Descripció de l'equip de cromatografia de gasos	130
7.2.1.1.	L'injector	130
7.2.1.2.	La columna	131
7.2.1.3.	El detector	131
7.2.1.4.	Condicions cromatogràfiques	132
7.2.2.	Descripció de l'equip d'espectrometria de masses	132
7.2.3.	Procediment d'anàlisi cromatogràfica	134
7.2.3.1.	Anàlisi dels compostos orgànics volàtils (COV)	134
7.2.3.2.	Anàlisi dels compostos orgànics semivolàtils (COSV)	136
7.2.3.3.	Patrons interns o <i>surrogates</i>	137
7.2.3.4.	Mètode d'extracció	137
7.3.	Resultats i discussió de la determinació dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils dels banys residuals del procés d'adobatge	139
8.	DISCUSSIÓ	165
8.1.	Determinació de la demanda química d'oxigen (DQO)	166
8.2.	Mesura del pH	168
8.3.	Determinació de clorurs pel mètode argentimètric	170
8.4.	Determinació de les matèries en suspensió (MES)	172
8.5.	Anàlisi dels compostos orgànics totals dissolts (TOC_d)	174
8.6.	Determinació de crom (III)	176
8.7.	Determinació del sulfur dissolt	177
8.8.	Anàlisi dels AOX en els banys residuals de l'adobatge de pells ovines	178
8.9.	Assaigs de toxicitat	181
8.9.1.	Toxicitat amb bacteri bioluminescent (Microtox [®])	181
8.9.2.	Toxicitat aguda amb alga (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	182
8.9.3.	Toxicitat aguda amb cultiu de cèl·lules <i>in vitro</i>	183

8.9.4. Toxicitat aguda amb peixos (<i>Brachydanio rerio</i>)	184
8.10. Determinació dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils	
dels banys residuals del procés d'adobatge de pells ovines	184
8.11. Avaluació fisicoquímica i ecotoxicològica dels efluent i banys	
residuals de l'adobatge al crom de pells ovines	187
8.11.1. Valoració de l'associació entre els assaigs de toxicitat aguda i els paràmetres fisicoquímics dels efluent d'adoberia a través del càlcul del coeficient de correlació	187
8.11.2. Relació entre els paràmetres fisicoquímics i la toxicitat	188
8.11.3. Discussió de l'avaluació fisicoquímica i ecotoxicològica dels efluent i banys residuals de l'adobatge al crom de pells ovines	190
8.12. Apunt econòmic	190
9. CONCLUSIONS	193
10. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	199
10.1. Bibliografia	199
10.2. Normes	208
10.3. Legislació	210
11. GLOSSARI	213
12. ANNEXOS	223
12.1. Annexos de material i mètodes	223
Annex 1. Demanda química d'oxigen (Crespi i Huertas, 1984)	223
Annex 2. Procediment per a la determinació de clorurs (4500-Cl ⁻ B. Mètodes normalitzats, 1992)	224
Annex 3. Determinació de les matèries en suspensió (AFNOR T 90-105)	224
Annex 4. Anàlisi dels compostos orgànics totals (TOC) (Shimadzu TOC 5050)	225
Annex 5. Determinació volumètrica del contingut d'òxid de crom (III) (ASTM D 2807)	226

Annex 6. Determinació de sulfurs (Métodos normalizados 4500-S ²⁻ E. M. yodomètrico)	227
Annex 7. Anàlisi dels compostos orgànics halogenats per microcoulombimetria (DIN 38409-H14)	228
Annex 8. Assaig amb bacteris bioluminescents (AFNOR T 90-320)	231
Annex 9. Determinació de la inhibició del creixement algal (OECD 201, 1984)	231
Annex 10. Valoració de la citotoxicitat i viabilitat sobre la línia cel·lular RTG-2 derivada del teixit gonadal de truita arc iris	233
Annex 11. Test de toxicitat aguda amb peixos (OCDE 203, 1992)	235
Annex 12. Anàlisi dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils per cromatografia de gasos amb detector d'espectrometria de masses	236
12.2. Annexos de resultats	239
Annex 13. Resultats de la determinació dels paràmetres fisicoquímics	239
Annex 14. Resultats de la determinació dels AOX	247
Annex 14.1 Linealitat de l'anàlisi dels AOX	247
Annex 14.2 Verificació microcoulombimètrica de l'anàlisi dels AOX	251
Annex 14.3 Resultats de l'estudi de la doble adsorció i dels nivells d'interferència en l'anàlisi dels AOX, i la presència d'AOX en la sal de conservació i en els banys residuals de l'adob de pells ovines	252
Annex 15. Resultats dels assaigs de toxicitat aguda dels banys residuals de l'adob de pells	257
Annex 15.1. Toxicitat aguda en bacteris luminescents (<i>Vibrio fischeri</i>) (AFNOR T90-320)	257
Annex 15.2. Reproductibilitat de l'assaig amb bacteris bioluminescents	264
Annex 15.3. Toxicitat aguda amb alga (<i>Scenedesmus subspicatus</i>) (OCDE 201, 1984)	265
Annex 15.4. Toxicitat aguda en cèl·lules de peix <i>in vitro</i> (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) (Tarazona, Cebrian i Castaño (1993))	273
Annex 15.5. Toxicitat aguda en peixos (<i>Brachydanio rerio</i>) (OCDE 203, 1992)	279
Annex 15.6. Valoració de l'associació entre els diferents assaigs de toxicitat aguda aplicats als efluent d'adoberia a través del càlcul del coeficient de correlació	284

1. **PRESENTACIÓ DEL TEMA**

1. PRESENTACIÓ DEL TEMA

Les pells provinents dels escorxadors arriben a l'adoberia. Després d'una necessària neteja inicial es procedeix a l'estabilització o adobament i l'acabat de la pell com a producte bàsic per a la fabricació de béns de consum. Aquests processos industrials de neteja i adobament de la pell generen una quantitat important de residus contaminants.

No obstant això, les adoberies estan esmerçant grans esforços per apaivagar l'impacte mediambiental que ocasionen, i el coneixement del risc ecotoxicològic dels seus efluent resulta fonamental per poder continuar avançant en el camí cap a les tecnologies netes i el residu nul.

L'objectiu de tenir una caracterització general fisicoquímica dels banys residuals de l'adobament al crom de pells ovines salades ha permès d'adaptar la tècnica d'anàlisi dels compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX) a aquest tipus concret d'aigües residuals i de donar una explicació als resultats obtinguts en els estudis toxicològics i cromatogràfics d'aquests banys residuals.

Les mostres dels banys residuals d'adobament s'han obtingut d'una empresa localitzada a la comarca del Vallès Occidental que s'ha considerat representativa del sector adober de pell petita. A partir d'ara aquesta empresa s'anomenarà *empresa de referència*. Les mostres s'han recollit al llarg dels anys 1999-2002, un període prou llarg per què s'hagin aplicat modificacions en els processos d'adobatge i que poden haver quedat reflectides en la variabilitat dels resultats.

Fins al dia d'avui no es té constància que s'hagin portat a terme estudis d'aquest tipus en el sector industrial de l'adoberia. És gràcies a l'experiència del Laboratori de Toxicologia Ambiental de l'INTEXTER-UPC i a la Comissió Interministerial de Ciència i Tecnologia, per la concessió del projecte de recerca CICYT, referència AMB 99-0746, que s'ha pogut portar aquesta tesi a bon port.

2. INTRODUCCIÓ

2. INTRODUCCIÓ

2.1. L'ADOBATGE

Al llarg de la història, l'home ha fet ús de pells per a múltiples finalitats. Per aconseguir les finalitats desitjades quant a l'ús de les pells era necessari algun tractament que estabilitzés la pell enfront de la degradació per agents físics i químics. Aquest tractament és el que es coneix avui en dia amb el nom d'*adob*, *adobament* o *adobatge* i amb el corresponent verb *adobar* (Combalia, *et al.*, 1992; Portavella, 1995).

Al llarg de molts segles l'adobatge es va dur a terme mitjançant procediments empírics i artesans. A partir de la dècada dels anys 40 la indústria espanyola de l'adobatge experimenta un desenvolupament fort i progressiu que situa l'Estat espanyol entre els primers països productors (Portavella, 1995).

2.2. LA PELL COM A MATÈRIA PRIMERA

Després de sacrificar l'animal a l'escorxador i haver-ne separat la pell, s'apliquen uns tractaments a la pell que permeten que es conservi temporalment fins que arribar a l'adober. Els dos tractaments més habituals són el salatge i l'assecatge de la pell. El salatge de la pell es fa posant sal grossa per tota la pell; en alguns llocs es fa en bombo, de manera que la pell es posa en aigua salada i després es deixa eixugar. Aquest sistema de conservació és un dels principals causants de l'alta salinitat de l'efluent residual de l'adob. L'assecatge de les pells consisteix a penjar la pell estirada a l'ombra per què perdi tota l'aigua (Morera i Soler, 1993). Aquest sistema és millor que el salatge ja que no contamina els efluentes amb sal, però a la pell seca s'hi han d'afegir pesticides per preservar-la principalment de l'atac d'insectes, i com és natural aquests productes passen a l'efluent residual (Font, Zapata i Marsal, 2000).

2.2.1. Tipus de pell

Els adobers de pell petita com a matèria primera utilitzen pells de diferents orígens, com ara els anomenats corders anglesos, les ovelles gregues, els corders entrefins del país i les cabres, entre d'altres, per obtenir una infinitat d'articles acabats de cuir que es coneixen amb els noms generals

d'ant, napa i nubuc. Un tema a part és la fabricació de la pell peluda anomenada de doble faç que segueix un procediment diferent i no considerat en aquest estudi.

2.3. PROCESSOS D'ADOB AL CROM DE LA PELL OVINA

Els processos per a la fabricació de cuirs s'agrupen en tres grans etapes:

- Etapa de ribera
- Etapa d'adobatge fins a tintura
- Etapa d'acabat

2.3.1. Els processos de ribera

La pell en brut està formada per tres capes ben diferenciades: l'epidermis, la dermis i el teixit subcutani. La part que interessa a l'adobador és la dermis, formada fonamentalment per fibres d'una proteïna anomenada col·lagen, però també per fibres elàstiques, reticulina, vasos sanguinis, nervis, cèl·lules grasses i teixit muscular (Morera i Soler, 1993). L'etapa de ribera es defineix com el conjunt d'operacions encaminades a solubilitzar i extreure de la pell el material no col·làgen, i a degradar-ne l'estructura de forma controlada (Gregori, 1994). En aquesta etapa i per ordre cronològic tenim els següents processos:

El remull

De la pell en brut, fresca, seca o salada, s'eliminen les parts no aptes per a l'adobament com ara les cues, les potes llargues i els caps. El remull consisteix en uns banys amb els quals es busca restablir la humectació de la pell i començar a netejar-la eliminant-ne la sang, les cascàries, els microorganismes, les limfes, les globulines, les albúmines i els productes de conservació addicionats posteriorment. El número i el temps dels rentats depenen de si la pell la tenim fresca, seca o salada, però normalment es fa en dues fases: una primera fase de neteja i una segona d'humectació. Es fan diferents canvis de banys i s'hi afegeixen productes auxiliars: tensioactius, biocides, productes alcalins i enzims de remull. El procés dura unes 24 hores (Morera i Soler, 1993). El resultat és la generació d'una sèrie de banys residuals amb una càrrega contaminant molt important, especialment de matèries en suspensió que afecten el valor de la demanda química d'oxigen i del pH de l'aigua (Srithar i Mani, 2003).

La depilació i l'encalcinament.

La depilació consisteix en l'eliminació de l'epidermis i del pèl de la pell. L'encalcinament és un tractament aquós amb àlcalis, l'hidròxid de calç o el sulfur sòdic, que produeix una hidròlisi de les proteïnes, bàsicament queratines, i alhora provoca un afluixament de l'estructura fibrosa del col·lagen. El sulfur sòdic és més soluble que l'hidròxid de calç i permet un poder queratínic més important, més dissolució del nitrogen i més poder de gelatinització del col·lagen.

El sulfur sòdic de la depilació actua trencant els ponts disulfur de la queratina del pèl gràcies al seu caràcter reductor. En el cas de les pells ovines en què es vol recuperar la llana el que es fa és pintar les pells amb sulfur per la cara de la carn. Després es passen per la màquina de pelar, on se separa la llana, que ràpidament passa al rentador de llana. La pell sense la llana, però encara amb pèl, passa a l'encalcinament. Aquí el sulfur sòdic elimina del tot el pèl i trenca els ponts d'hidrogen que hi ha entre les fibres de col·lagen (Morera i Soler, 1993).

El descarnament

El procés de descarnament consisteix a netejar el cantó de la carn de la pell de les restes de carn i greix que puguin quedar-hi. Això es fa amb l'ajut d'una màquina que porta un cilindre amb ganivetes (Morera i Soler, 1993). El descarnament que es fa abans de la depilació i l'encalcinament es diu descarnament en brut i el de després de l'encalcinament és l'anomenat descarnament en tripa. El residu que genera és una pasta amb un contingut molt alt de greixos i aigua, difícil d'eliminar, que s'anomena carnassa.

La dessulfuració i el rentat de la llana

En general les adoberies d'una certa mida disposen de rentador per a la llana que treuen de la pell en el procés de pelada. La llana es pot considerar un subproducte, però com que té un valor econòmic prou important és la mateixa adoberia la que fa les feines de rentar-la, eixugar-la i embalar-la. D'aquesta manera la llana ja està a punt per vendre's. Aquest procés de dessulfuració i rentat de la llana genera uns efluent prou importants i s'ha considerat oportú estudiar el primer rentat que es fa a la llana, el procés de dessulfuració. Aquest procés del primer rentat de dessulfuració de la llana es realitza en unes barques on es renta la llana només amb aigua que entra i surt contínuament i a contracorrent.

2.3.2 Els processos d'adobatge

El desencalçament i el rendiment

Amb el desencalçament es tracta simplement d'eliminar els àlcals que conté la pell en els líquids interfibril·lars. És una operació que es fa ja a un pH de 8-9 i a una temperatura d'uns 35 °C, utilitzant àcids dèbils, algun producte auxiliar de tipus tensioactiu, algun producte que faci el mateix que el sulfat amònic i blanquejants (bisulfit), i on compta l'acció mecànica que exerceix un bombo especial anomenat Rotopel, que té forma de formigonera, sobre la pell. Tot seguit es procedeix al procés anomenat rendiment, amb què es busca, mitjançant l'addició d'enzims proteolítics, un aflluixament de l'estructura de col·lagen. En el rendiment s'eliminen les restes d'epidermis i pèl que poden quedar a la pell, així com una part del greix natural de l'animal. El rendiment es fa en el mateix Rotopel i sobre el bany de desencalçament o en un bany nou. Es treballa també a una temperatura de 35 °C i a un pH de 8-9 en la majoria dels casos. Finalment es fan uns rentats amb aigua freda sola per interrompre d'aquesta manera l'acció dels enzims (Morera i Soler, 1993).

El píquel

En el píquel la pell en tripa s'acidifica amb àcids en solució salina. D'aquesta manera es descarreguen els grups carboxil del col·lagen i es carreguen els grups amina. El resultat és que es redueix la reactivitat de l'adob, a base de crom, amb el col·lagen i s'aconsegueix preparar la pell per què el greix pugui extreure's amb més facilitat (Bayer, 1992). Aquesta operació es fa en el bombo tipus Rotopel amb solucions àcides i salines. Al final del píquel generalment es deixa la pell a un pH entre 2 i 3,5. La salinitat del bany ha d'estar entre 6° i 7° Baumé de densitat. La sal evita que la pell s'infla i junt amb l'acidesa i algun fungicida fa que es pugui conservar durant molt de temps una vegada s'ha tret del bany. Les pells en píquel cal despiquejar-les abans de fer-les entrar en el desgreixatge. Això es fa amb un bany saturat de sal que conté àlcals dèbils com el bicarbonat i l'acetat sòdic (Morera i Soler, 1993).

El desgreixatge

Aquesta operació es fa generalment en bombo i abans de l'adobament, encara que es pot fer després del rendiment. El greix natural pot provocar efectes no desitjats que perjudiquen el resultat final de tot l'adobament. Les pells es porten a un pH de 4,5 a 5,0 i amb tensioactius i l'ajuda d'un dissolvent s'emulsiona el greix. Amb l'acció mecànica del bombo i diversos rentats

s'extreu de la pell el greix dissolt o emulsionat (Morera i Soler, 1993).

L'adobament

Té la finalitat és la d'aconseguir una estabilització del col·lagen enfront de fenòmens hidrolítics ocasionats per l'aigua o els enzims i donar a la pell unes característiques físiques per poder fer-hi els acabats posteriors. De productes per adobar n'hi ha de dos tipus: els vegetals i els minerals. Els vegetals són els tanins que tenen les plantes i que es classifiquen en condensables i hidrolitzables. L'adob mineral o químic per excel·lència és el sulfat monobàsic de crom (III) (Macchi *et al.*, 1991; Morera i Soler, 1993). El producte adobant actua lligant-se als grups carboxílics i amínics lliures en les cadenes laterals de les fibres de col·lagen i en la mateixa estructura del col·lagen on substitueix ponts d'hidrogen i altres lligams naturals de la proteïna fibrosa. Així s'aconsegueix que amb la pell una vegada seca no s'hi tornin a formar els lligams col·lagèns naturals i que la pell quedi dura i translúcida.

L'adobament al crom es fa en bombos a pH 3,5, amb un bany salí del 30 % al 80 % i amb un percentatge del 6 % al 12 % de sals de crom (III), ambdós percentatges sobre el pes de la pell. De mica en mica es va fent pujar el pH amb carbonat sòdic, bicarbonat sòdic, formiat sòdic, carbonat càlcic, òxid de magnesi o altres, en quantitats que van de l'1 % al 3 % en pes de pell. Aquesta pujada neutralitza l'acidesa resultant del píquel i l'àcid sulfúric format de la hidròlisi del sulfat de crom. També es poden fer servir emmascarants, del tipus àcid orgànic, que permeten que el crom penetri a l'interior de les fibres i que no quedi tot precipitat a la superfície. I s'hi poden addicionar petites quantitats de fungicides per evitar l'aparició de fongs durant el període de conservació de la pell. Un cop acabat el procés en el bombo es deixen reposar les pells apilades de 24 a 48 hores abans de continuar la fabricació per aconseguir una major fixació del crom. En aquest estat parlem de pell en conservació al crom (en anglès, wet-blue (Morera i Soler, 1993). Durant l'adobament la pell només adsorbeix entre el 40 % i 70% del crom, i la resta es converteix en residu (Sundar *et al.*, 2002). En concret en l'adobament s'apliquen quantitats de crom (III) d'uns 20.000 mg/dm³, dels quals, segons O'Dwyer i Hodnett (1995), el 60 % queda a la pell i la resta de Cr (III), aproximadament uns 8.000 mg/dm³, es llença. Una alternativa per reduir la quantitat de crom (III) utilitzada és adobar amb glutaraldehyd, que dona com a resultat les anomenades pells en blanc (en anglès, wet-white). Aquestes pells en blanc no contenen ni compostos orgànics halogenats, ni grups aldehyd lliures, ni dissolvents. El glutaraldehyd té un efecte bactericida, però no és mutàgen com pot ser-ho el formaldehyd que s'utilitza normalment en l'adobament; i tampoc

Oté efectes teratògens. Com a producte químic és irritant. I a més a més, la presència de glutaraldehyd en les aigües residuals a una concentració inferior a 10 ppm no afecta el tractament biològic, ja que presenta una biodegradabilitat del 99 % (Püntener i Gschwind, 1995).

L'escorrimment i el rebaixatge

L'escorrimment consisteix a fer passar la pell entre dos corròns o cilindres envoltats de feltre que la pressionen i fan que el bany residual d'adobament surti de les fibres. El rebaixatge de la pell és una operació que fa passar la pell entre dos cilindres metàl·lics, un dels quals és llis i l'altre té ganivetes que tallen i treuen encenalls del cuir. Amb això s'aconsegueix també igualar el gruix de les pells (Morera i Soler, 1993).

La neutralització

Els cuirs adobats al crom necessiten aquesta etapa en la qual s'eliminen les restes de rebaixadures, sals, sal de crom no fixada i àcids forts que conté el cuir i s'adequat el pH per poder fer correctament el readobatge, la tintura i el greixatge posteriors, mitjançant productes d'hidròlisi alcalina dèbil (formiats, acetats i bicarbonats sòdics) (Morera i Soler, 1993).

El readobatge

Amb el readobatge es busca modificar certes propietats del cuir en funció de l'article que es vol aconseguir. Les possibilitats de l'adobament i el readobatge són moltes. Les més usuals són per exemple utilitzar sals de crom de diferent basicitat i emmascarants per aconseguir un cuir tou, de flor llisa i gra fi (la flor és la cara exterior de la pell, on hi havia la llana), o també s'utilitzen les sals d'alumini basificades per tenir un cuir ple, sòlid en tintura i que es pugui esmerilar (Morera i Soler, 1993).

La tintura

En aquest procés es tracta de donar el color desitjat al cuir, encara que també es pot canviar durant el procés de greixatge. La tintura es fa en bombo i a més del colorant s'hi posen altres productes que regulen el pH i permeten la penetració i la distribució correcta del colorant pel cuir (tensioactius, dispersants i amoníac). La fixació es pot fer en aquest bany si es vol fer un assecatge intermedi, o bé després del greixatge, si aquest greixatge s'efectua en el mateix bany, afegint-hi un producte àcid, normalment àcid fòrmic. Els colorants utilitzats són de tipus sintètic, i en destaquen els diazoics i els triazoics. També els podem classificar en àcids, directes, bàsics i de

complex metàl·lic (Morera i Soler, 1993).

El greixatge

L'objectiu de l'operació de greixatge és donar al cuir una flor llisa, fina i un tacte suau i flexible una vegada estigui sec. Aquest objectiu s'aconsegueix lubricant les fibres de la pell per obtenir un cuir que no es trenqui quan sigui sec i que presenti una flexibilitat i un tacte adequats. Es fan servir mescles de diversos productes solubles o crus i productes tractats per formar una emulsió que s'introdueix dins del cuir humit, de manera que tenim una fracció emulsionant formada per diversos tensioactius i una fracció emulsionada o hidròfoba formada per olis i productes insolubles en aigua (Morera i Soler, 1993) (Segura, 1992). Els productes solubles els formen els següents grups d'olis i greixos: olis sulfatats, olis sulfonats, olis sulfitats, olis sulfoclorats, èsters fosfòrics, sabons, greixos sintètics, greixos amfòters, greixos catiónics, greixos no iònics i altres productes auxiliars (polímers, caolí, talc). Les emulsions es poden classificar en amfòteres, no iòniques, aniòniques i catióniques.

L'acció lubricant dels olis consisteix a dipositar-se entre les fibres i facilitar que llisquin entre si quan es doblega la pell, cosa que hi dona flexibilitat. Si són greixos aniònics, bloquegen amb els seus grups aniònics, de tipus sulfònics i carboxílics, els grups reactius catiónics de la pell i redueixen la formació de ponts salins durant l'assecatge del cuir. Un cas especial és el dels greixos del tipus parafina sulfoclorada que formen unions covalents amb els grups amínics no dissociats de la proteïna, i per tant són greixos que queden fixats i proporcionen un tacte sec al cuir (Adzed, 1992). Els greixos halogenats poden ser del tipus: cloroparafina, cloroparafines sulfonades, sulfonats de clorèster d'àcids grassos i matèries sulfoclorades (Lohmann, 1992).

Aquest procés es fa en bombo perquè l'acció mecànica faci penetrar el greix a la pell. Amb ajuda de la temperatura es facilita la penetració, amb el pH del bany es controla l'estabilitat de l'emulsió i al final s'hi pot afegir àcid fòrmic per neutralitzar l'alcalinitat aportada pels productes de greixatge i desionitzar els grups carboxílics del cuir per afavorir una millor fixació dels greixos (Adzed, 1992).

L'escorriment

Es fa passar el cuir entre mig de dos corrons per què expulsi tota l'aigua que té i quedi pla i sense arrugues (Morera i Soler, 1993).

El procés de repassat o estiratge

Aquesta operació serveix per allisar el gra de la flor i aplanar el cuir, de manera que s'augmenta la superfície de la pell (Morera i Soler, 1993).

L'assecatge

Té la finalitat d'evaporar l'aigua que contenen els cuirs. El sistema d'assecatge és diferent segons el tipus d'article de cuir que s'està fent: es pot estirar o bé es pot assecar sense tensió, simplement penjant-lo (Morera i Soler, 1993).

2.3.3. Els processos d'acabat

En les operacions d'acabat s'utilitzen molts productes, entre els quals podem destacar: pigments i colorants, laques, ceres, lligants proteínics, com a la caseïna, resines i olis. Aquests productes s'apliquen a través d'aigua o de dissolvents com l'isopropanol o l'acetat de butil. Posteriorment es fan una sèrie d'operacions mecàniques com ara planxar, setinar, brillantar, polir o cilindrar (Morera i Soler, 1993). L'acabat químic es fa aplicant sobre la flor del cuir una capa o més dels productes esmentats per modificar-ne el color i deixar-hi una superfície protegida que tingui un tacte atractiu i suau. El tacte natural d'un cuir adobat sense acabar és el més apreciat i s'aconsegueix amb acabats simples o cerosos, com els dels anomenats cuirs de tipus anilina. Un cas especial és el del nubuc, la pell treballada pel costat exterior al qual s'ha eliminat la flor.

2.4. RESIDUS I AIGUA RESIDUAL GENERATS EN L'ADOBATGE DE LA PELL OVINA

2.4.1. Residus sòlids

L'adobador transforma aproximadament una tercera part de la pell en brut en cuir acabat i les dues terceres parts restants són residus. La principal càrrega contaminant prové de la mateixa pell, i una petita part prové dels productes que s'hi addicionen (Adzet i Aragonés, 1999).

En la indústria de l'adobatge de pells es generen molts residus que es poden classificar en (Adzet, 1993a):

Residus sense adobar:

- Retalls de pell en brut (secs o salats).
- Pèl i llana
- Carnasses de pell en verd i de tripa
- Trossos de cuir de tripa

Residus adobats:

- Fibres soltes d'adobament
- Encenalls de pell
- Retalls de pell humida, seca i acabada
- Pols d'esmerilar

Residus del tractament de les aigües:

- Llots

Per tenir alguna dada sobre la quantitat de residus generats, Adzet (1993a) dóna els productes obtinguts de 100 kg de pell en brut seca de corders entrefins del país (**taula I**):

Taula I. Productes obtinguts de l'adob de 100 kg de pell en brut seca (Adzet, 1993a)

Productes / 100 kg de pell	kg
Pell acabada	25
Llana	20
Retalls de pell en brut	17
Proteïnes solubilitzades	15
Insolubles varis	25
Rebaixadures	4
Retalls en pasta i acabats	6

Els valors indicats corresponen a l'equivalent de producte sec, encara que en realitat les humitats oscil·len entre el 15 % i 80 %. Es pot calcular que la quantitat total de residus sòlids secs que es produeixen en una adoberia és entre un 67 % i un 75 % del pes sec inicial de la pell.

Els residus especificats fins ara corresponen al que Portavella (1991) anomena contaminació intrínseca de la pell. Però també hi ha la contaminació extrínseca de la pell, que és l'afegida durant el procés d'adobatge i que es pot ordenar de la següent manera:

Contaminació que no es fixa a la pell: sal

Contaminació no fixada, però alterada: sals d'amoni, àcids i àlcalis

Contaminació fixada temporalment: sulfur sòdic, àlcalis de la ribera

Contaminació fixada en poca quantitat: tensioactius

Contaminació fixada: sulfat de crom (III), colorants, olis i greixos de greixatge emulsionables, productes auxiliars

2.4.2. Aigües residuals d'adoberia

2.4.2.1. Introducció

Cada procés industrial té un potencial contaminant i requereix un tractament específic per a les seves aigües residuals. Però n'hi ha que tenen uns tipus d'aigües residuals que es podria dir que són més difícils de tractar, com és el cas de les adoberies (Rossini, García Garrido i Galluzzo, 1999). La indústria adobera utilitza l'aigua com a vehicle per treure les parts no desitjables de la pell i per introduir-hi productes químics per transformar-la. Aquest procés de transformació de la pell genera una aigua residual que destaca tant per la seva càrrega contaminant com pel seu volum.

Sinha, Saxena i Singh (2002) apunten que la indústria de l'adobament de la pell és una de les que més aigua consumeix, i la major part d'aquesta aigua s'aboca com a aigua residual. Els banys de rentat suposen el 85 % de l'aigua total del procés. Fent un reciclatge dels banys dels diferents processos es pot obtenir un estalvi d'aigua que pot arribar al 75 %, alhora que també s'estalvien productes i es redueix en un 50 % la càrrega contaminant (**taula II**) (Martí, 1993).

Taula II. Volums d'aigua consumits (s'inclouen els banys principals, les esbandides i els rentats) en el procés d'adobament donats per diferents autors i els de l'empresa en estudi. S'especifiquen els volums d'aigua en m³/t de pell en brut (b.), en brut seca (b.s.) o sense especificar (s.e.) i el percentatge vers el total.

Efluent residuals	Referències							
	Adzed (2000)	D. T. de Idagua SA (1997)	Adzed i Canela (1998)	Martí (1993)		Empresa de referència ^a		
	m ³ /t de pell s.e.	m ³ /t de pell b.	m ³ /t de pell b.s.	m ³ /t de pell s.e.		m ³ /t de pell b.	% vers el total	
Conven- cional				Amb reciclatge				
Remulls	18	180	36,4	15	3,15	15	26,3	
Dessulfuració i rentat llana	-			-	-	8	14,0	
Encalcinam.	6			19,8	3,6	12	21,1	
Desencalc.	3,5			22,9	10,5	3,5	2	3,5
Rendiment							8	14,0
Piquelatge	3,5	1	1,8					
Desgreixatge	7	70		1	0,6	6	10,5	
Adobament	20					1	1,8	
Neutralització		50	4,6			0,8	1,4	
Readobatge	15			5,75	1,75	0,7	1,2	
Greixatge				11,2	3,25	1	1,8	
Tintura					1,5	2,6		
Total	73	300	64,0	63,3	15,8	57	100,0	

^a Dades facilitades pel personal de l'empresa de referència

Adzet (1993a) ha verificat que per 100 kg de pells ovines seques es consumeixen de 15 m³ a 30 m³ d'aigua. Aquests valors poden variar molt, però la càrrega contaminant que porten aquests

metres cúbics d'aigua és la mateixa. Senzillament es troba més o menys diluïda. El procés de depuració genera uns 25 kg de llots secs que corresponen en pes a un valor d'entre 70 kg i 100 kg de fangs amb una humitat del 65 %. L'aprofitament d'aquests fangs per a ús agrícola està limitat pel seu contingut en crom (III). Un altre autor, Roets (1984), parla de l'adob de 1.200 pells amb una despesa de 480 m³ d'aigua per dia, tenint en compte que la meitat de les pells només es processen fins a pell en blau (wet-blue). En canvi Van Groenestijn (1999) diu que a l'adoberia Hulshof, que és la adoberia de pells al crom més grans dels Països Baixos, per processar 37 tones de pell en brut fins a l'acabat gasten 550 m³ d'aigua per dia.

Els volums dels diferents banys residuals és molt diferent. A la **Taula II** es donen els metres cúbics d'aigua consumida per tona de pell i el percentatge de cada bany residual vers el conjunt de l'aigua residual en el cas de l'empresa estudiada.

El consum d'aigua a l'empresa de referència és de 400 m³ al dia per processar a la ribera 1.500 pells en brut, rentar la llana corresponent i acabar en total 2.000 cuirs diaris.

2.4.2.2 Tractament de l'aigua residual del procés d'adob

A continuació es presenten de forma resumida els tractaments que necessita una aigua residual d'adoberia de pell petita (Dpto. Técnico de Idagua SA, 1997; Stenco, 2003):

- Pretractaments especials d'alguns banys residuals en concret
 - Oxidació del sulfur dels banys d'encalçament, precipitació del crom (III) dels banys d'adobatge o separació dels greixos del bany de desgreixatge

- Desbast i separació de sòlids mitjançant tamisos

- Separació de greixos i elements flotants

- Homogeneïtzació i aeració

- Coagulació i floculació química

- Sedimentació primària

- Tractament biològic

- Sedimentació secundària

- Condicionament i deshidratació de fangs

- Tractaments terciaris

El tipus de tractament terciari dependrà de si l'efluent final s'aboca a la llera pública o a una estació depuradora urbana, i per tant farà falta un tractament o un altre per complir els paràmetres d'abocament determinats per l'administració competent en cada cas.

El sistema de tractament de les aigües residuals que té l'empresa de referència està format per:

- Pretractaments de determinats banys residuals concrets. Es recull el bany d'encalçament i el sulfur que conté s'oxida a sulfat injectant-hi aire i utilitzant com a catalitzador sulfat de manganès. Els banys de desgreixatge es recullen i s'escalfen a 65 °C per produir un trencament tèrmic de l'emulsió dels greixos i poder-los separar per decantació.

- Tractament dels efluent residuals. Comença amb un procés de desbast que fan un arplegador de raspalls i dos filtres rotatius o de tambor. Després l'aigua s'homogeneïtza i s'aireja en una bassa de 950 m³, on és manté un valor de 2 mg/l d'oxigen dissolt. A continuació s'inicia un tractament químic, un típic procés de coagulació i floculació, tal com descriu Rossini, García Garrido i Galluzzo (1999), a base de clorur fèrric com a coagulant, una neutralització amb hidròxid sòdic i una floculació amb un polielectròlit catiònic. L'aigua ja floculada es clarifica en un decantador lamel·lar. Amb aquest tractament s'aconsegueix eliminar de l'aigua totes les matèries en suspensió i en forma col·loidal, com també tot el crom (III) que precipita en forma d'hidròxid majoritàriament. Posteriorment l'aigua passa al tractament biològic en un filtre percolador amb aeració per convecció natural i farciment de plàstic. L'aigua es torna a clarificar en un altre decantador lamel·lar i s'aboca al col·lector municipal.

Els fangs residuals passen primer a un espessidor, després se'ls addiciona hidròxid càlcic, s'assequen amb un filtre de premsa i es porten a un abocador controlat.

3. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL

3. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL

3.1. OBJECTIUS

En l'actualitat, un gran nombre d'investigacions en el camp mediambiental tenen l'objectiu de buscar solucions que comportin un descens en la quantitat de contaminació generada per un procés industrial en comptes de buscar-hi un tractament. Però la realitat és una altra i en molts casos el desconeixement de l'agent contaminant i el seu origen fa que es construeixin i s'implementin enormes instal·lacions per al tractament dels efluent residuals que no aconsegueixen grans rendiments i tenen uns costos d'explotació altíssims.

En el sector d'adobament de pells hi ha múltiples maneres de realitzar el procés d'adobament, en funció de la procedència i la qualitat de la pell de partida, del producte final al qual va destinada i també, en concret, de cada adoberia, és a dir, de les seves peculiaritats, els costums i els productes químics auxiliars que usen.

L'objectiu d'aquest treball és obtenir una avaluació global de les diferents etapes de l'adobament, i tal com diuen Puig *et al.* (2001), com que no es poden tenir en compte totes i cadascuna de les possibles variacions sobre cada procés o bany en concret, s'han d'agafar les dades genèriques i representatives de cadascun dels processos en qüestió.

Els objectius principals del treball han estat establir el caràcter contaminant i ecotoxicològic dels diferents banys residuals de l'adobament al crom de pell ovina, amb la finalitat d'aprofundir en els següents aspectes:

- a) paràmetres fisicoquímics de les aigües residuals procedents dels efluent dels banys de tots els processos humits d'adobament,
- b) determinació dels compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX) dels banys residuals de tots els processos humits d'adobament,
- c) toxicitat aguda dels efluent de tots els banys residuals del procés d'adobament amb diverses espècies d'organismes aquàtics de diferents nivells tròfics, per tal de determinar la toxicitat dels efluent i la sensibilitat de cada espècie, i
- d) identificació de compostos orgànics volàtils i semivolàtils per cromatografia de gasos dels principals components contaminants dels banys residuals d'adobament.

L'avaluació global dels efluents residuals del procés d'adob al crom de pells ovines salades està definida per un estudi exploratori de totes les possibles variacions d'aquest procés per poder concretar al final de la investigació una sèrie de dades genèriques i representatives de les característiques químiques, físiques i ecotoxicològiques de cadascun dels diferents banys residuals. El coneixement de la variabilitat existent en aquest tipus de procés i en els seus efluents ha propiciat el fet de dissenyar l'anàlisi exploratòria marcant com a grup bàsic d'estudi les diferents etapes de l'adob que generen un bany residual, sense incloure-hi les esbandides. De dins d'aquestes unitats que estructuraven el procés s'ha agafat de forma aleatòria una mostra de cada bany residual, intentant que aquest bany residual sigui d'un tipus de pell i d'una fórmula d'adobament diferent de les altres.

De cada unitat estructural es tindrà l'anàlisi completa de tots els paràmetres, que serà el resultat de la mitjana de part de les mostres recollides per unitat de procés d'adob. És a dir, que de cada mostra només s'analitzen els paràmetres ambientalment més interessants per tal de cobrir un marge més gran de processos i tipus de pell amb un nombre limitat d'assaigs analítics. El cost econòmic i la durada de les anàlisis són els principals factors limitadors d'aquests tipus d'estudis exploratoris.

La mitjana dels diferents resultats permetrà tenir una radiografia completa de tots els efluents, amb els seus valors màxims i mínims, i així es podrà avaluar el comportament genèric i l'impacte representatiu de cada bany residual de l'adob de pells.

Tenint en compte el cost econòmic de cadascuna de les diferents proves analítiques, es va estipular per cada bany residual un nombre determinat d'anàlisis a fer. En concret, per cada bany residual es va considerar de fer sis anàlisis de cadascun dels següents paràmetres: DQO, pH, MES, clorurs i TOC. Només tres anàlisis per al paràmetre AOX. I dues anàlisis del crom (III) i dues del sulfur en només tres dels divuit banys residuals estudiats. De les proves de toxicologia aguda, tan sols es van poder fer entre un i tres anàlisis per bany i assaig de toxicitat. I per a l'estudi cromatogràfic es va preveure analitzar una sola mostra per bany. En definitiva, el cost total de l'estudi s'estima al voltant dels 42.500 €. Els resultats d'aquest estudi poden comportar per a les empreses del sector adober un estalvi de productes i aigua prou important, que lligat a l'estalvi en el tractament de l'efluent final i la gestió de fangs, pot fer-los recuperar la inversió realitzada en un termini molt curt.

3.2. PLA DE TREBALL

L'estudi s'ha dividit en tres grups de paràmetres que temporalment s'han anat alternant i, fins i tot combinant per tenir totes les dades analítiques del màxim nombre de mostres de banys residuals.

a) Determinació de paràmetres fisicoquímics dels banys residuals de l'adobament de la pell:

- Demanda química d'oxigen (DQO)
- pH
- Clorurs
- Matèries en suspensió (MES)
- Carboni orgànic total dissolt (TOC_d)
- Sulfurs
- Òxid de crom (III)
- Compostos orgànics halogenats adsorbibles en carbó actiu (AOX)

b) Determinació de la toxicitat aguda (CE₅₀, CI₅₀ o CL₅₀) per a les diferents espècies, segons les normes establertes per a cadascuna. Les espècies utilitzades són:

- El bacteri bioluminescent *Vibrio fischeri* (Microtox[®])
- L'alga unicel·lular *Scenedesmus subspicatus*
- Les cèl·lules *in vitro* RTG-2 de la truita arc iris (*Oncorhynchus mykiss*)
- El peix d'aigua dolça *Brachydanio rerio*

c) Estudi cromatogràfic dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils presents en els efluents de l'adob de la pell.

