

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

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**

7.1. INTRODUCCIÓ

Actualment la indústria d'adob de pellis utilitza productes molt diversos per transformar la pell en cuir. Alguns d'aquests productes o de vegades la seva totalitat, transformats o no, passen a formar part de l'efluent residual del procés d'adobatge. Aquest efluent ha de tractar-se en processos específics de depuració abans de poder abocar-lo a un col·lector municipal d'aigües residuals perquè sigui depurat i finalment l'aigua neta retorni al medi natural. Segons la càrrega contaminant que porti l'efluent, un tractament de coagulació i sedimentació i/o biològic pot ser efectiu en major o menor grau, i això depèn dels contaminants en qüestió. Una tècnica apropiada per determinar la presència de contaminants orgànics no polars en quantitats molt reduïdes i de cada contaminant per separat és la cromatografia de gasos (GC).

7.1.1. Característiques de la tècnica d'anàlisi per cromatografia de gasos i detecció per espectrometria de masses

La cromatografia de gasos permet detectar quantitats de compostos orgànics molt petites. Però el problema rau a identificar aquests compostos. Per això és molt útil l'ús de l'espectrometria de masses (EM) com a mètode d'identificació acoblat a la cromatografia de gasos. D'aquest mètode destaquen els avantatges que es detallen a continuació.

La identificació dels compostos orgànics que conté una determinada mostra s'obté amb un grau de fiabilitat important i amb molta informació.

L'espectrometria de masses és un detector universal, és a dir, que permet detectar qualsevol tipus de compost independentment de la seva estructura i funcionalitat, sempre que pugui ser aïllat en el procés de cromatografia.

La sensibilitat aportada és elevada (a nivell de ppb), encara que no tant com la d'alguns detectors selectius.

La cromatografia permet quantificar els compostos presents un per un.

Tot i que les anàlisis són llargues i exigeixen un cert nivell de qualificació del personal que les realitza, aquesta tècnica dóna resultats molt fiables. Hi ha molts tipus de contaminants orgànics que poden estar presents en una aigua residual i es classifiquen bàsicament en dos grups.

Grup 1. Compostos orgànics volàtils.

Tal com indica el seu nom, tenen un punt d'ebullició baix i una volatilitat molt alta. Inclouen grups de compostos molt diversos, però en la gran majoria de casos s'utilitzen com a dissolvents. Els compostos orgànics volàtils més utilitzats en general els trobem detallats a la **taula XIV**.

Taula XIV. Principals famílies de compostos orgànics volàtils

Famílies de compostos orgànics volàtils	Compostos més utilitzats
Cetones i aldehids	Acetona, 2-butanona, formaldehid,
Dissolvents halogenats	Diclorometà, tricloroetilè, percloroetilè,
Èsters de cadenes curtes	Acetat d'etil, acetat de butil
Hidrocarburs aromàtics	Benzè, toluè, etilbenzè
Hidrocarburs lineals de cadena curta	Nonà, decà, undecà
Alcohols	Isopropanol, 2-butoxietanol
Compostos terpènics	Limonè, pinè, terpinè, metil-ter-butil-eter

Grups 2. Compostos orgànics semivolàtils (COSV)

Són compostos de volatilitat mitjana i amb punts d'ebullició més elevats que en els casos anteriors. A la **taula XV** es destaquen, entre d'altres, les principals famílies de compostos semivolàtils.

Taula XV. Principals famílies de compostos orgànics semivolàtils.

Famílies de compostos orgànics semivolàtils	Exemples
Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP)	Naftalè, fluorè, antracè, benzopirè
Policlorobifenils (PCB)	
Compostos fenòlics	
Plaguicides	2-(Tiocianometiltio)benzotiazole
Ftalats	Di(2 etil-hexil)ftalat, dietil ftalat

No s'espera trobar gaires d'aquests compostos en els efluent de l'adobatge de pells, ja que no s'utilitzen en el procés ni poden ser productes de degradació. La seva presència indicaria l'existència de fonts de contaminació externes.

L'ús de la cromatografia líquida amb un espectrofotòmetre de masses (LC-MS) és molt freqüent en l'estudi dels efluent residuals del tèxtil i de l'adobament de pells, que tenen nivells alts de compostos polars, com ara els sulfonats aromàtics i els surfactants no iònics, que no es poden determinar directament amb un GC-MS (Farré, Passini *et al.*, 2001). En aquest projecte s'han analitzat majoritàriament els COSV bàsics i neutres per què conformen el grup majoritari de compostos orgànics no polars.

7.2. MATERIAL I TÈCNiques ANALÍTIQUES. CROMATOGRÀFIA DE GASOS I ESPECTROMETRIA DE MASSES

La cromatografia de gasos es basa en el fet que amb l'augment de la temperatura, segons un gradient prefixat, cada compost present en la mostra es volatilitza a mesura que s'arriba a la temperatura d'ebullició de cada compost. Alhora cada compost té una afinitat diferent amb la superfície de rebliment intern de la columna en funció del seu pes molecular, l'estructura química i la càrrega elèctrica. A mesura que passa el temps els compostos es van adsorbint i desadsorbint al llarg de la columna. Un gas inert és l'encarregat de transportar els diferents compostos fins al final de la columna, on hi ha el detector. El detector registra una sèrie de pics que conformen el cromatograma, i l'àrea de cada pic és proporcional a la concentració del compost que l'ha generat.

La cromatografia de gasos (GC) és una tècnica separativa que té la finalitat d'aconseguir la separació de barreges complexes de compostos. Quan la barreja s'introdueix en l'equip a través d'un sistema d'injecció, es produeix una separació dels compostos presents dins de la columna cromatogràfica que, al final del sistema, es converteixen en pics cromatogràfics mitjançant un sistema de detecció.

No obstant això, la majoria de vegades només tenim, com a dada identificadora de cada compost, el temps de retenció. Si les barreges tenen gran quantitat de compostos, la seva identificació és molt complicada i pot ser equívoca en moltes ocasions. Per això és molt útil fer servir com a detector un espectròmetre de masses. Aquesta eina permet identificar les substàncies pures, però no les barreges, i per aquest motiu és de gran utilitat l'acoblament de la cromatografia de gasos amb l'espectrometria de masses (GC-EM).

7.2.1. Descripció de l'equip de cromatografia de gasos

Un cromatògraf de gasos consta principalment de 3 components: l'injector, la columna i el detector.

7.2.1.1. L'injector

És l'element d'introducció de les mostres en el sistema. Consta d'una cambra a temperatura elevada on es vaporitza la mostra a l'hora d'introduir-la. A dins l'injector es fa circular un gas inert que impulsa la mostra dins la columna.

La mostra es pot introduir directament dins la columna (injecció anomenada *on-column* o injecció directa), però com que normalment es disposa d'un extracte de la mostra en un dissolvent, s'utilitzen altres sistemes. El més habitual és el mètode *splitter/splitless*. Mitjançant un sistema de vàlvules es pot introduir a la columna o bé una part de la mostra (*splitter*) o bé la mostra sencera (*splitless*). D'aquesta manera s'evita saturar el sistema amb concentracions massa elevades en el primer cas, mentre que el segon sistema s'utilitza per determinar baixes concentracions dels analits.

Per determinar compostos de volatilitat elevada és freqüent utilitzar la tècnica d'injecció per espai de cap (*headspace*). Aquest mètode consisteix en la introducció d'un volum de mostra en un vial tancat. El vial es posa en un bany amb termòstat a una determinada temperatura, adient per a la matriu. Finalment, s'introdueix a l'injector *splitter/splitless* una part del vapor en equilibri amb la fase líquida o sòlida de la mostra (Hachenberg i schmidt, 1984). D'aquesta manera es minimitza la manipulació de la mostra i es poden determinar compostos molt volàtils que es podrien perdre fàcilment si el procés es fes per extracció.

7.2.1.2. La columna

La columna és l'element que produeix de fet la separació entre els diferents compostos de la mostra.

Consisteix en un tub d'una longitud i un diàmetre determinats on es troba inserida una fase estacionària que possibilita l'adsorció dels analits. Segons les seves característiques, l'adsorció serà major o menor, i els analits tardaran més o menys a desorbir-se. La desorció es produirà per efecte del gas portador que hi circula i per la temperatura del forn en què està confinada la columna (*controlable*).

Les columnes més utilitzades en l'actualitat són les capil·lars, de diàmetres interns reduïts (de 0,32 mm, 0,53 mm o 0,75 mm) i longituds de 25 m a 60 m. La fase estacionària es troba adherida a les parets i acostuma a ser un polisiloxà, que pot estar funcionalitzat. L'espessor d'aquesta fase pot anar d'1 µm a 5 µm.

Les columnes capil·lars són més eficaces que les reblertes, de diàmetre més gran, ja que poden tenir longituds molt superiors, amb una capacitat de separació semblant per unitat de longitud.

7.2.1.3. El detector

El detector és un dispositiu que ofereix un senyal cada vegada que hi arriben compostos a través de la columna. Un transductor transforma aquest senyal analògic en un senyal elèctric. El resultat obtingut és un cromatograma, on cada compost es correspon amb un pic. El temps de sortida de cada pic correspon al temps de retenció de l'analit dins de la columna i l'àrea que queda sota el pic és proporcional a la quantitat d'analit introduïda.

Hi ha molts tipus de detectors. Alguns són de tipus universal, capaços de detectar qualsevol compost, mentre que d'altres són més específics o selectius d'algunes substàncies en concret.

Entre els universals destaquen el detector de ionització de flama (FID), el detector de conductivitat tèrmica (TCD) i el detector per espectrometria de masses (MSD).

Entre els selectius es troben el detector de captura d'electrons (ECD), el detector selectiu de nitrogen i fòsfor (NPD) i el detector fotomètric de flama (FPD).

7.2.1.4. Condicions cromatogràfiques

Les mostres dels banys residuals de remull es van cromatografiar al laboratori d'espectrometria de masses del Departament d'Ecotecnologies del Consell Superior d'Investigacions Científiques de Barcelona (IIQAB-CSIC) amb un GC/EM quadrupol Fisons MD-800 (Manchester, Regne Unit) i amb una columna capil·lar de sílice DB-5 J&W, Folstom (EUA) amb les següents característiques: 60 m, DI 0,25 mm, 0,25 µm d'espessor de fase. Es va fer servir com a portador (*carrier*) heli a una velocitat lineal de 32 m/s, a una temperatura inicial de 70 °C (1 min.) i 5 °C/min. fins a 280 °C (10 min).

Per a les mostres de la resta banys residuals s'ha utilitzat un cromatògraf Hewlett Packard HP6890 amb un espectròmetre de masses HP5973 i amb una columna cromatogràfica Ultra-2 d'Agilent Technologies, de 5 % fenilmetilsiloxà. Fa 25 m de llargada, 0,2 mm de diàmetre intern i 0,33 µm d'espessor de fase. Per a cada tipus de compostos s'utilitzen diferents programes de temperatura detallats a les **figures 32 i 33** de l'annex 12.

7.2.2. Descripció de l'equip d'espectrometria de masses

Un cas especial de detecció és la utilització d'un espectròmetre de masses. Si es registra el corrent iònic generat a la font d'ions s'obté un cromatograma dels diferents productes que hi han entrat. L'espectrometria de masses es pot utilitzar igualment com un detector universal i com un detector molt selectiu d'un determinat compost, sempre que es monitoritzi el cromatograma d'un ió determinat. A més, permet obtenir un espectre de masses per a cada temps d'adquisició, fet que possibilita la identificació dels pics per comparació amb biblioteques d'espectres de diferents substàncies.

La tècnica de l'espectrometria de masses té les característiques següents (Johnstone i Rose, 1996):

És capaç d'identificar de compostos.

Té utilitat quantitativa.

És capaç d'analitzar barreges complexes.

Té una gran sensibilitat.

És universal i específica.

Pot proporcionar informació estructural de la molècula.

Ofereix informació isotòpica.

És una tècnica molt ràpida.

El procés es basa a introduir la mostra dins del sistema (que està sotmès al buit) i ionitzar-la. La ionització es pot aconseguir mitjançant diferents sistemes, i el més utilitzat és el d'impacte electrònic, que és el de l'equip utilitzat per a l'elaboració d'aquest estudi. En l'impacte electrònic es bombardeja la molècula amb electrons d'una certa energia (de 12 eV a 100 eV), capaços de provocar l'emissió estimulada d'un electró de la molècula i, d'aquesta manera, s'ionitza positivament la molècula a baixa pressió (de 10^{-5} mmHg a 10^{-7} mmHg).

La molècula ionitzada és l'ió molecular, però al mateix temps es formen ions fragment a causa de la descomposició d'ions moleculars amb excés d'energia. El tipus i la proporció relativa de cada fragment són característics de la molècula analitzada i de les condicions del procés de ionització.

Una vegada ionitzades les molècules, els ions són accelerats mitjançant camps elèctrics. La velocitat que adquireixi cada ió dependrà de la seva massa. Seguiran una trajectòria de la qual seran desviats mitjançant camps elèctrics o magnètics, i la desviació dependrà de la seva massa o la velocitat. Variant el valor del camp aplicat entre uns certs límits, els ions de diferents masses es podran dirigir cap al col·lector. Finalment, l'arribada d'ions s'amplifica i es registra.

Hi ha dos tipus bàsics d'espectròmetres que es poden acoblar a un cromatògraf, el de sector magnètic i el filtre de masses quadrupol, que presenten diferents característiques de velocitat d'escombratge, sensibilitat i interval dinàmic útil.

En el resultat obtingut, l'espectre de masses es pot considerar l'empremta digital de la molècula. S'ha pres com a base una energia de ionització de 70 eV per obtenir espectres comparables entre laboratoris i amb biblioteques d'espectres.

Quan s'acobla l'espectrometria de masses a la cromatografia de gasos, es pot operar en dos modes d'adquisició de dades, mode SCAN i mode SIM.

El mode SCAN consisteix a efectuar un escombratge de tots els ions per a cada unitat de temps d'adquisició. D'aquesta manera obtenim un espectre de masses per a cada temps del cromatograma i es pot identificar a quin compost correspon cada pic. Es compara l'espectre del màxim de cada pic amb el més semblant de la biblioteca d'espectres.

S'utilitza principalment per a l'anàlisi qualitativa de les mostres, encara que també es pot utilitzar per quantificar.

El mode SIM (*single ion monitoring*) o SIR (*single ion recording*) consisteix a monitoritzar només el cromatograma corresponent a un o diversos ions seleccionats. És útil quan ja es tenen els compostos identificats, i s'escull l'ió més representatiu de cadascun. No es fa l'escombratge d'ions.

Un cromatograma d'aquest tipus no dona informació qualitativa, ja que no hi ha un espectre de masses per a cada punt. Malgrat això, és molt útil per quantificar, ja que l'adquisició d'un menor nombre d'ions augmenta la sensibilitat de manera considerable i així permet arribar a límits de detecció molt més baixos.

7.2.3. Procediment per l'anàlisi cromatogràfica

En el present projecte s'han analitzat diversos efluent procedents de diferents banys del procés d'adob de pells i pertanyents a l'empresa de referència. També s'han analitzat els efluent durant el seu tractament en l'estació depuradora de l'empresa d'adob.

La recerca de contaminants orgànics se centrarà en dos grups, els compostos orgànics volàtils i els compostos orgànics semivolàtils, diferenciables pel mètode utilitzat. En el primer cas els compostos s'analitzen directament, mentre que en el segon cal efectuar una extracció de la mostra amb un solvent orgànic.

7.2.3.1. Anàlisi dels compostos orgànics volàtils (COV)

L'anàlisi de COV es fa amb les tècniques de cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses i la injecció per espai de cap.

Com que en tots els casos la mostra és un líquid aquós, s'introdueix directament en un vial d'espai de cap i s'injecta la fase vapor en equilibri amb el líquid. En la primera aproximació s'efectua l'adquisició del cromatograma en mode SCAN per permetre la identificació dels compostos presents.

Posteriorment, una vegada es té la informació relativa a la presència d'uns compostos volàtils en concret, es procedirà a fer-ne la quantificació. L'esquema del procediment es pot observar a la **figura 11**.

En aquest estudi per quantificar els compostos detectats s'ha utilitzat la tècnica del patró extern. Per això només s'han quantificat els productes dels quals es disposava de substància patró per poder preparar una recta de calibratge que permetés la quantificació.

Es prepara una recta de calibratge formada per sis patrons de concentracions diferents. Es parteix d'unes solucions mare en metanol dels analits d'interès i, per injecció d'uns determinats microlitres dins d'un vial d'espai de cap de 20 ml (que conté 10 ml d'aigua ultrapura), es construeixen solucions de concentracions diferents.

Les mostres s'injecten en les mateixes condicions, i les concentracions de les mostres es determinaran per interpolació a la recta de patrons de cada compost.

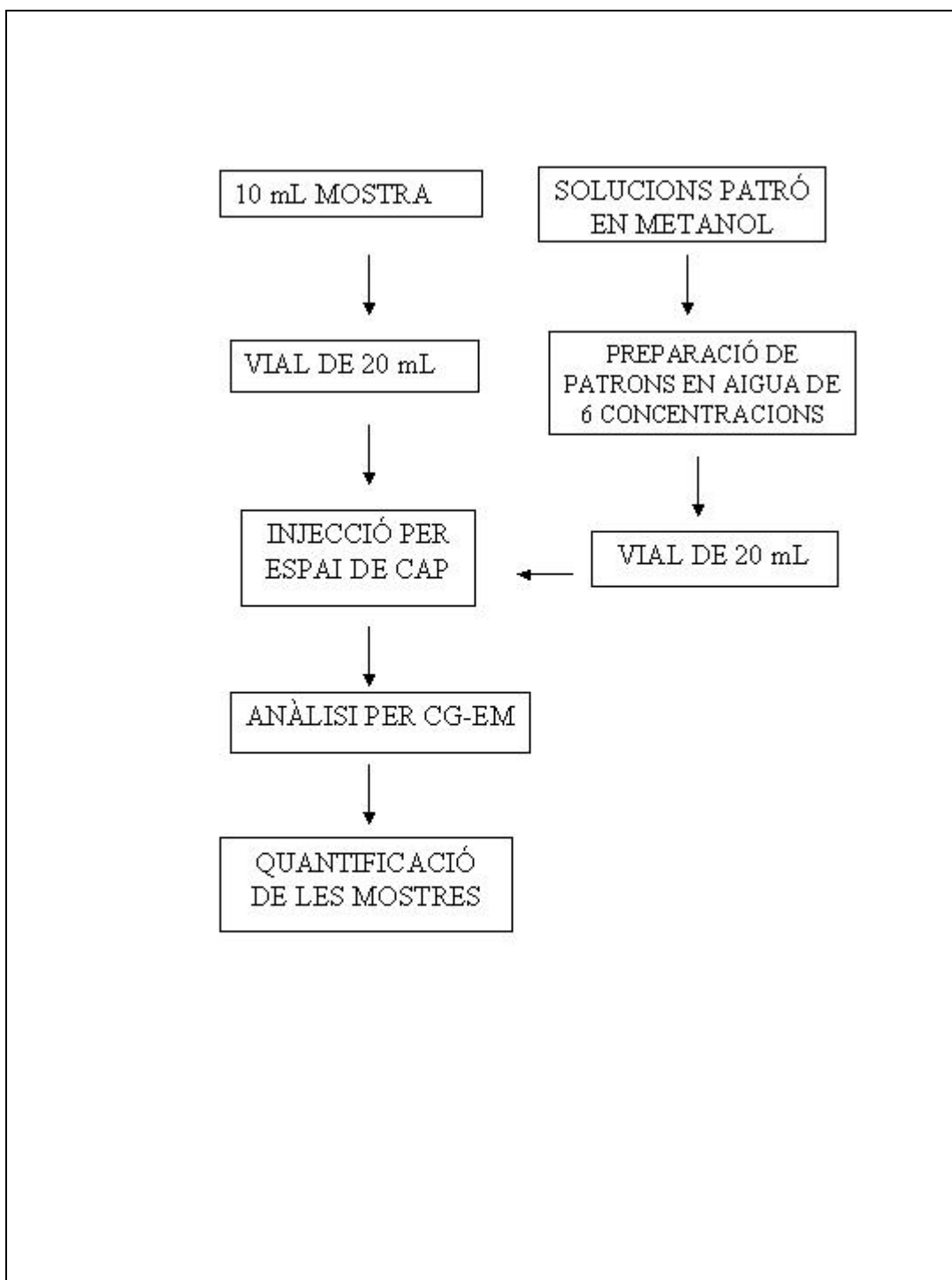


Figura 11. Procediment d'anàlisi de compostos orgànics volàtils.

7.2.3.2. Anàlisi dels compostos orgànics semivolàtils (COSV)

L'anàlisi dels COSV s'ha portat a terme per injecció directa d'un extracte de la mostra en

diclorometà. S'utilitza, com en el cas anterior, la cromatografia de gasos acoblada a l'espectrometria de masses.

Per preparar l'extracte s'ha seguit la norma EPA 625 (US EPA method 625, 1984) d'anàlisi d'aigües residuals. Consisteix a efectuar tres extraccions seguides amb diclorometà, prèvia basificació de la mostra. D'aquesta manera s'extreuen tant els compostos bàsics com els neutres. Posteriorment es pot acidular la mostra i efectuar el mateix procés per extreure els àcids.

S'ha realitzat l'anàlisi qualitativa en tots els casos i s'han identificat tots els compostos factibles de ser reconeguts. En canvi l'anàlisi quantitativa només s'ha fet en aquells casos en què es disposava de patrons per als compostos d'interès. De fet, l'objectiu principal és tenir una visió general de quins són els contaminants que apareixen en cada part del procés.

7.2.3.3. Patrons interns o *surrogates*

La dissolució de patrons interns utilitzada conté nitrobenzè-D5, P-terfenil-D14 i 2-fluorobifenil, i es prepara tal com es detalla a l'annex 12. Aquests compostos se solen afegir per extreure'ls amb la fracció bàsica i neutra. Dos són deuterats, cosa que és útil a l'hora d'analitzar-los per espectrometria de masses, ja que permet diferenciar-los.

7.2.3.4. Mètode d'extracció

Tant per a l'extracció líquid-líquid amb diclorometà com per a les condicions d'anàlisi, s'han seguit les recomanacions de la norma EPA 625 (US EPA method 625, 1984). A partir de 250 ml de mostra dels banys residuals del procés d'adobament prèviament basificada es va fer l'extracció líquid-líquid amb 25 ml de diclorometà, i la fase orgànica es va concentrar fins al volum necessari perquè es pogués injectar en el cromatògraf. Per a més detalls del protocol seguit, vegeu l'annex 12.

A la **figura 12** es pot observar l'esquema del procediment d'anàlisi dels compostos orgànics semivolàtils.

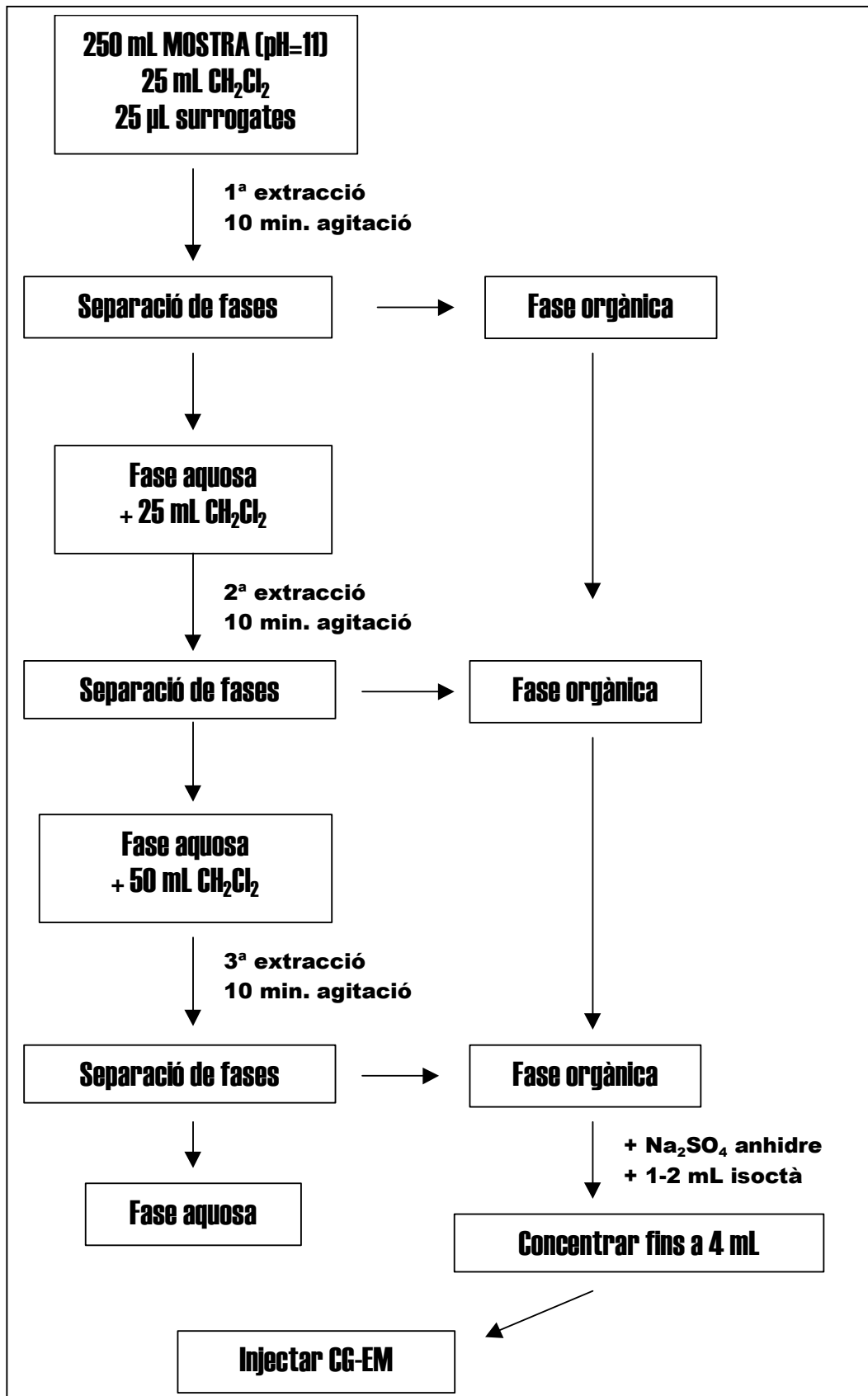


Figura 12. Procediment d'anàlisi de compostos orgànics semivolàtils.

7.3. RESULTATS I DISCUSSIÓ DE LA DETERMINACIÓ DELS COMPOSTOS ORGÀNICS VOLÀTILS I SEMIVOLÀTILS DELS BANYS RESIDUALS DEL PROCÉS D'ADOBATGE

S'ha considerat important en aquest estudi identificar els compostos orgànics (clorats o no) que es troben en els efluent residual del procés d'adobatge, ja que hi ha pocs estudis genèrics sobre aquest tipus d'efluents.

Tenim només d'algunes dades específiques d'alguns compostos que es poden trobar en els efluent de l'adobatge de pells. Per exemple, Reemtsma i Jekel (1997) han caracteritzat els contaminants orgànics de baix pes molecular i les seves característiques toxicològiques. Però, com afirmen aquests autors, fa falta una caracterització detallada de la matèria orgànica residual junt amb una identificació dels compostos persistents i tòxics.

Els macroparàmetres determinats en els capítols anteriors (DQO, TOC, AOX, toxicitat, etc.) ajudem a tenir una primera valoració dels efluent, però l'estudi cromatogràfic permet identificar quins compostos emanen de cada bany residual i també permet determinar-ne la persistència després del procés de depuració de l'efluent homogeneïtzat.

S'ha fet la determinació dels compostos orgànics volàtils i semivolàtils de tots els banys residuals d'adob de pell ovina, excepte de l'efluent residual del primer rentat de dessulfuració de la llana, l'encalçament, el desgreixatge i el greixatge, a causa de les interferències que ocasiona l'alta concentració de matèria orgànica present a les mostres.

El bany residual del primer remull té un interès especial perquè és el bany residual que s'obté quan les pells en brut es posen en contacte amb aigua per primer cop. Per tant, en aquest bany es detecten els compostos de la mateixa pell en brut i els que porta extrínsecs al procés d'adob, com poden ser els compostos per a la conservació de la pell. Com a cas especial, es va fer l'anàlisi dels COSV de la fracció àcida de l'extracte i de la fracció bàsica i neutra. En la fracció àcida (**figura 13**) s'observa la presència de l'èster metílic de l'àcid nonanoic. Es pot considerar que prové de la degradació de nonilfenols, utilitzats com a detergents (Planas *et al.*, 2002). En la fracció bàsica i neutra (**figura 14**) es creu que el 4-metilfenol també pot procedir, com en el cas anterior, de la degradació de nonilfenols. I el colesterol, el dihidrocolesterol i el lanosterol provenen simplement de les mateixes pells.

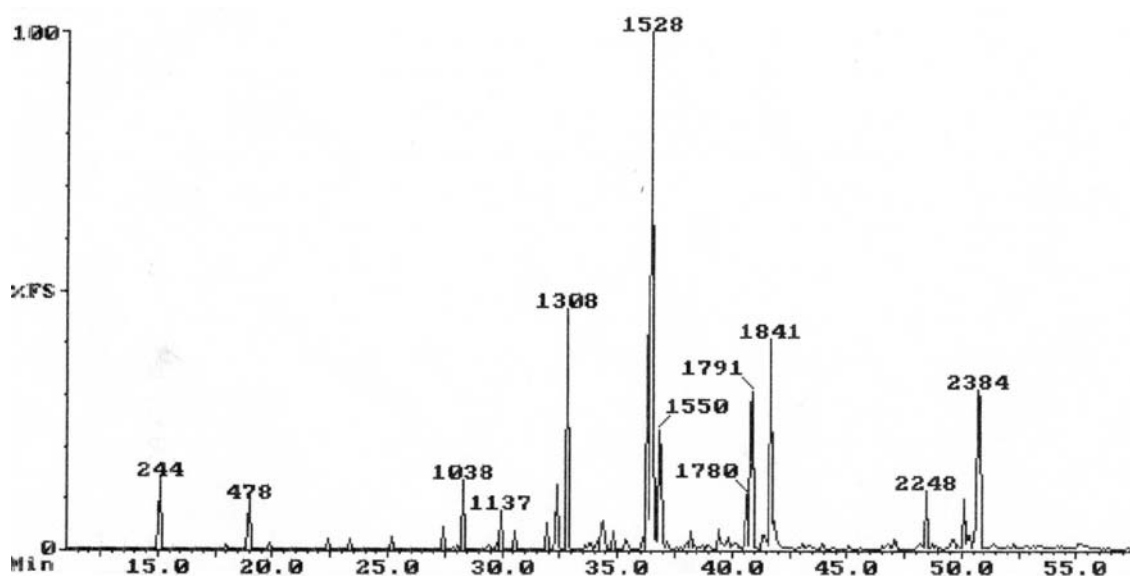


Figura 13. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció àcida de l'extracte del bany residual del primer remull (lot 35040): èster metílic de l'àcid nonanoic (15.100).

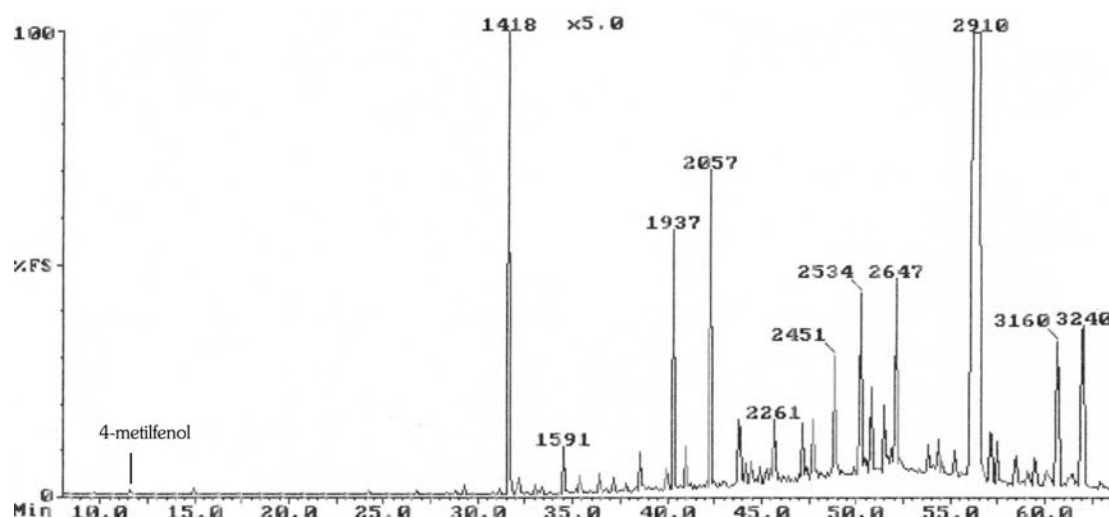


Figura 14. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del primer remull (lot 35040): 4-metilfenol, colesterol (2910), dihidrocolesterol (3160) i lanosterol (3240).

En el bany residual del descalcament i en tots els banys del procés següents que es detallen a continuació només s'ha fet l'anàlisi dels COSV bàsics i neutres, i dels COV, a causa de la poca rellevància de la fracció àcida, a excepció del bany residual de readobatge, en que s'han

determinat els COSV de la fracció àcida.

Per al procés de descalcament s'utilitza un producte auxiliar compost principalment per un àcid sulfònic aromàtic. Se sospita que porta com a additiu l'alcohol isopropílic, detectat com a COV, tal com es pot veure en la **figura 14**, ja que sap que no s'utilitza com a producte auxiliar per al descalcament.

Per altra banda, l'hexanal pot haver-se generat en el procés i el limonè és una essència àmpliament present a la naturalesa, encara que també pot procedir de detergents. I finalment el metilnaftalè pot estar associat a la seva utilització com a conservant per a les pells.

Entre els compostos detectats en l'extracte de compostos orgànics semivolàtils bàsics i neutres (**figura 15**) destacarem el 2-etil-1-hexanol, que probablement forma part del producte auxiliar afegit al bany, com l'isopropanol. El terpineol és un compost terpènic, que pot provenir o bé de la seva utilització com a essència en detergents, o bé del medi natural. L'isobutilftalat és, com ja s'ha comentat, un plastificant, i el colesterol prové de les mateixes pells.

La caprolactama s'utilitza per a la manufactura de fibres sintètiques (Hawley, 1993). La seva presència podria estar relacionada amb algun tipus de material amb què hagin estat en contacte les pells.

No es pot deduir la procedència del bifenil. El benzotiazole tampoc té procedència coneguda, però per bibliografia es coneix la presència del 2-mercaptobenzotiazole (Fienh, Weneger, 1998) en efluent d'adob de pells, i per tant és possible que d'alguna manera estiguin relacionats, ja que pertanyen a la mateixa família. Els derivats del benzotiazole s'utilitzen com a fungicides en els processos d'adob (Jochimsen i Jekel, 1997).

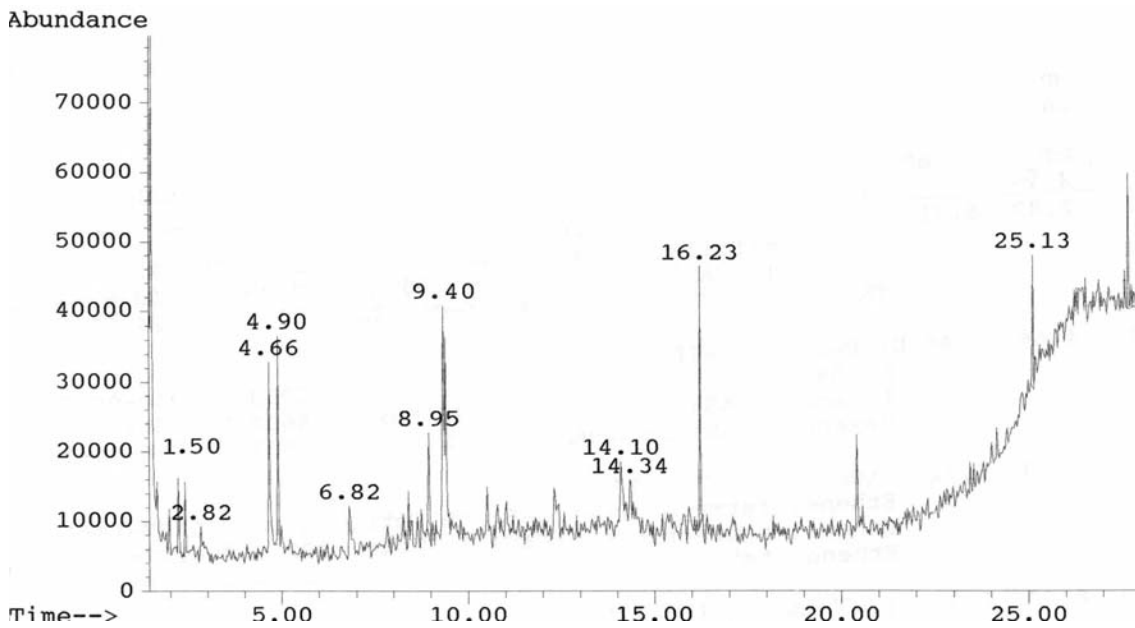


Figura 14. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del desencalçament (lot 92056): isopropanol (1.5), hexanal (4.66), limonè (9.40) i metilnaftalè (14.34).

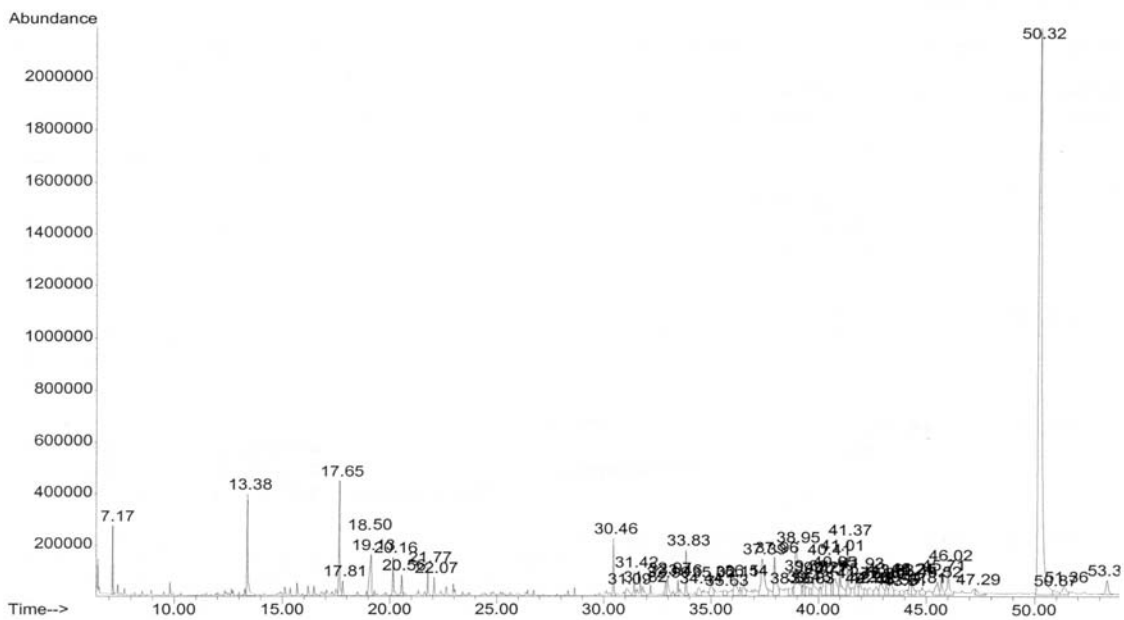


Figura 15. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del desencalçament (lot 92056): hexanal (7.17), 2-etil-1-hexanol (13.38), terpineol (17.65), benzotiazol (18.50), caprolactama (19.12), metilnaftalè (20.16), bifenil (21.77), aldehyd mirístic (30.46), isobutilfitalat (31.41) i colesterol (50.32).

En el bany residual del rendiment, entre els COV (**figura 16**) s'ha trobat també l'isopropanol que deu estar associat, com en el bany de descalcament, a la seva utilització en el procés. El naftalè se suposa que prové de possibles conservants de la pell. Es desconeix la procedència del terpinolè, compost terpènic de procedència possiblement natural o sintètica. Es tracta d'una essència, igual que el limonè.

S'han pogut quantificar dos d'aquests compostos. Les concentracions són bastant elevades, tant per a l'isopropanol com per al naftalè (**taula XVI**). Aquest fet indica que els dos compostos s'han utilitzat en gran quantitat. El naftalè té una volatilitat intermèdia, cosa que fa que es detecti en tots dos procediments. És tòxic per a l'home a concentracions en aire superiors a 250 ppm. Es fa servir com a agent sintètic per a l'adobatge i si és sulfonat es fa servir com a agent actiu de superfície.

En la **figura 17** es presenta el cromatograma dels COSV del bany residual del procés de rendiment. S'hi troba l'1-octanol, que pot provenir de degradació de tensioactius, mentre que el 2-etil-1-hexanol, com ja s'ha comentat en el bany de descalcament, és un compost utilitzat com a producte auxiliar de l'adob. El colesterol continua sent un compost que es troba reiteradament a causa de la seva procedència animal i al fet que la pell encara no s'ha desengreixat.

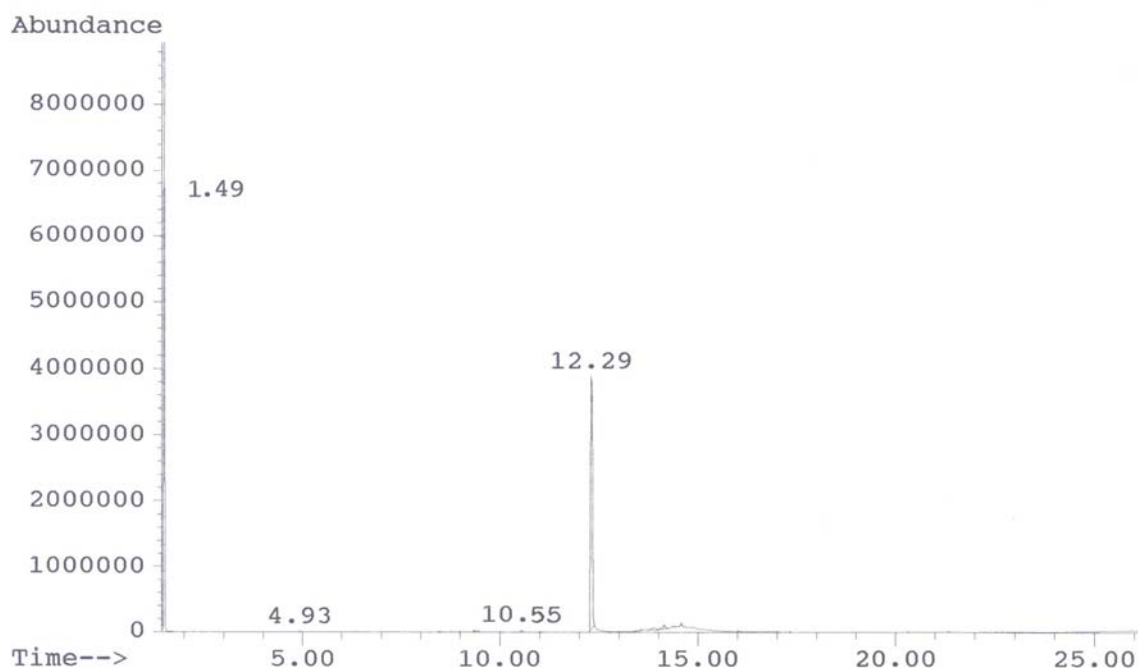


Figura 16. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany del rendiment (lot M-60): isopropanol (1.49), terpinolè (10.55) i naftalè (12.29).

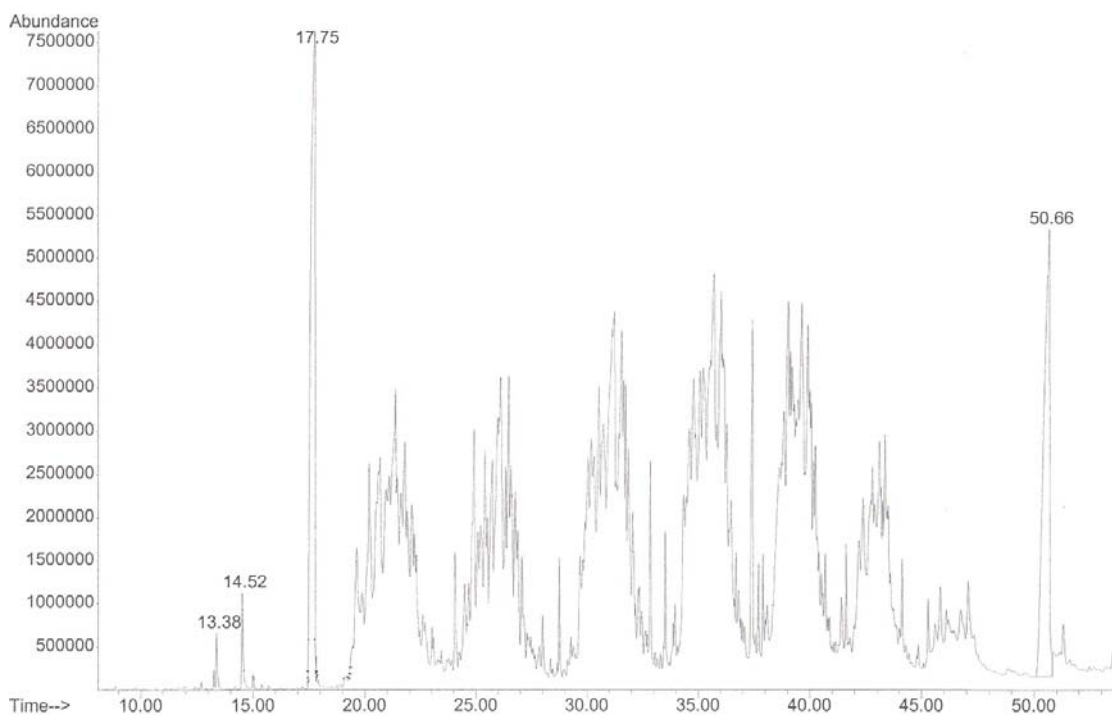


Figura 17. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del rendiment (lot M-60): 2-etil-1-hexanol (13.38), 1-octanol (14.52), naftalè (17.75) i colesterol (50.66).

En el bany residual del piquelatge es detecta un altre alcohol (**figura 19**): el 2-butoxietanol (monobutilèter de l'etilenglicol). És un dissolvent que s'utilitza en molts tipus d'indústria (laques, vernissos, neteja en sec, tèxtil, etc.) (Hawley, 1993), per la qual cosa és probable que també s'inclogui en el procés d'adob. Com es pot observar, la concentració de 2-butoxietanol és força elevada, de 33,33 ppm (**taula XVII**), fet que dóna suport a la hipòtesi de la seva utilització directa en el procés.

És probable que el naftalè i els seus derivats vinguin del seu ús com a conservants de la pell i que, malgrat que ja hagin passat pel remull, encara en quedin prou restes perquè es puguin detectar (**figura 18**).

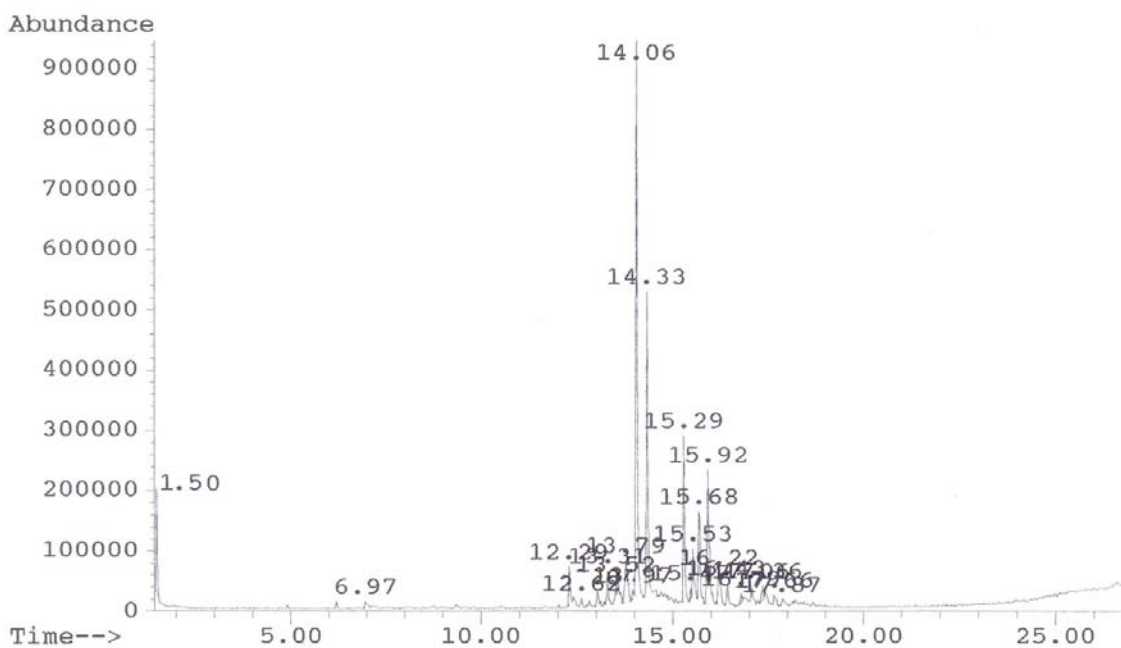


Figura 18. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del piquelatge (lot 35052): isopropanol (1.5), 2-butoxietanol (6.97), naftalè (12.29), alquilbenzens (12.62), metilnaftalens (14.06 i 14.33), bifenil (15.29), etilnaftalè (15.53), dimetilnaftalens (15.62 i 15.92), 4-metilbifenil (16.79) i trimetilnaftalè (17.06).

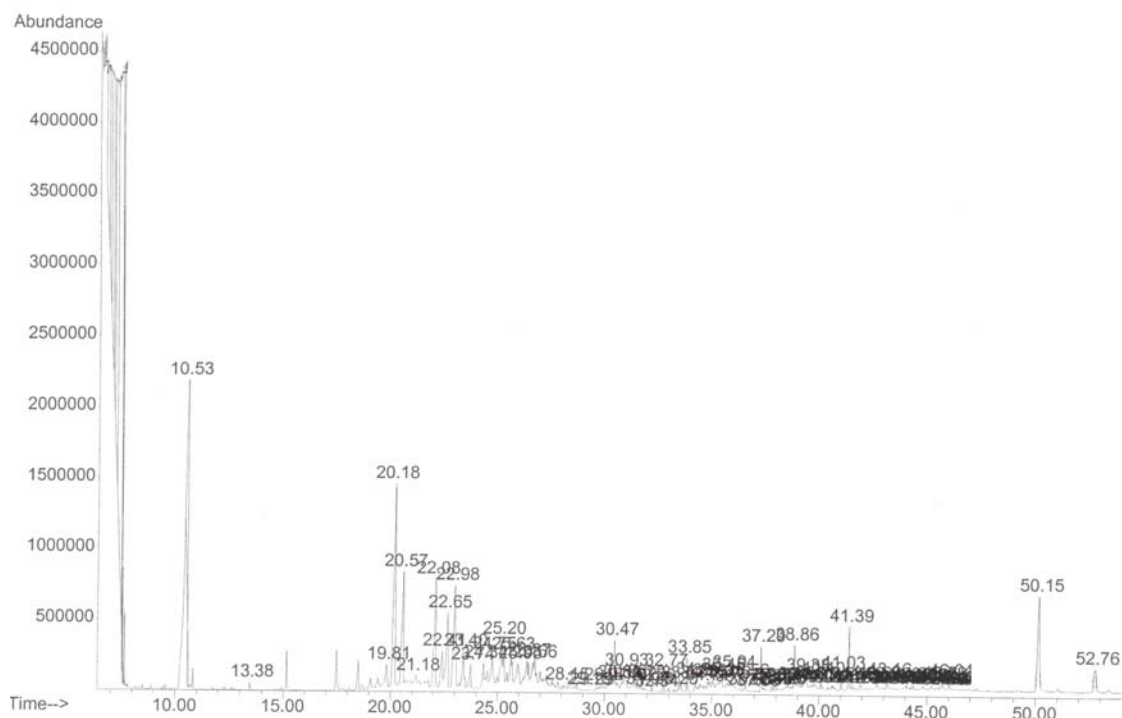


Figura 19. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de

l'extracte del bany residual del piquelatge (lot 35052): 2-butoxietanol (10.53), 2-etil-1-hexanol (13.38), metilnaftalè (20.18), bifenil (22.09), etilnaftalè (22.40), dimetilnaftalè (22.99), 4-metilbifenil (24.34), trimetilnaftalè (25.20), fluorè (26.38), hidrocarburs lineals (30.47, 33.85 i 41.39).

En l'efluent procedent del bany d'adobatge s'han identificat com a COV (**figura 20**) l'isopropanol i alguns hidrocarburs aromàtics, en concret el toluè, l'etiltoluè i el trimetilbenzè. L'isopropanol probablement s'ha afegit al procés anterior com a part del producte desengreixant. No se sap, en canvi, si els hidrocarburs aromàtics s'afegeixen d'alguna manera. Normalment formen part d'algun tipus de barreja de dissolvents, però no es té constància que s'hagin utilitzat.

Els semivolàtils detectats són els hidrocarburs lineals, hidrocarburs aromàtics com ara l'etiltoluè i el trimetilbenzè, el 2-butoxietanol, el 1-nonanol, el metilnaftalè, el 4-cloro-3-metilfenol, la caprolactama i els ftalats (**figura 21**). Els efluentes que contenen clorofenols i compostos afins són especialment problemàtics per a la seva persistència en el medi ambient i per la seva alta solubilitat amb els greixos (Sponza, 2003). Dels valors recopilats per Ren i Frymier (2003), el 4-cloro-3-metilfenol és un dels compostos que dona més toxicitat amb l'assaig del Microtox[®].

Alguns dels compostos, com és habitual, ja s'han observat en analitzar els volàtils. Només aquells de volatilitat molt elevada apareixen únicament en l'anàlisi per espai de cap.

Cal comentar que l'1-nonanol pot provenir de la degradació de nonilfenols (Planas *et al.*, 2002). El 4-cloro-3-metilfenol pot ser algun producte que s'hagi format dins del mateix bany a partir d'altres components, però això no es pot assegurar perquè no hi ha prou informació disponible.

Els hidrocarburs lineals també podrien procedir de la degradació de detergents, i els altres compostos ja s'han estat comentat en altres banys.

Encara que els ftalats no són compostos de toxicitat aguda, són persistents en el medi aquós i produeixen trastorns hormonals (Jobling *et al.*, 1995).

l'extracte del bany residual de l'adobament (lot 15404): nonà (9.61), 2-butoxietanol (9.92), etiltoluè (11.98), trimetilbenzè (12.38), decà (12.51), undecà (15.24), 1-nonanol (17.14), caprolactama (19.27), 4-cloro-3-metilfenol (20.27), metilnaftalè (25.05), ftalats (33.06) i hidrocarburs (33.54, 35.12, 36.62, 39.45, 40.77).

En el bany residual del readobatge no hi ha noves aportacions quant als COV (**figura 22**). Tots els compostos identificats ja apareixien en altres banys.

El toluè pot ser fruit d'algun producte de degradació de l'efluent. No es té constància que provingui d'un producte addicionat.

Per als semivolàtils s'ha efectuat en aquesta ocasió l'extracte de compostos bàsics més neutres (**figura 23**) i també d'àcids (**figura 24**). En aquest darrer cas, només s'ha detectat fenol, compost que probablement prové de la degradació de nonilfenols.

Molts dels compostos ja s'han observat i comentat anteriorment. Només cal destacar que en aquest bany, juntament amb el benzotiazole, també s'ha identificat el 2-(metiltio)-benzotiazole. La seva presència pot anar associada a la utilització d'algun fungicida del tipus benzotiazole. De la mateixa manera, es desconeix la procedència del dimetilciclohexà i del bifenil.

També apareix un perfil d'hidrocarburs lineals. Té l'origen o bé en la contaminació per algun tipus de combustible o bé la degradació d'altres compostos tipus tensioactius; no es pot saber amb certesa.

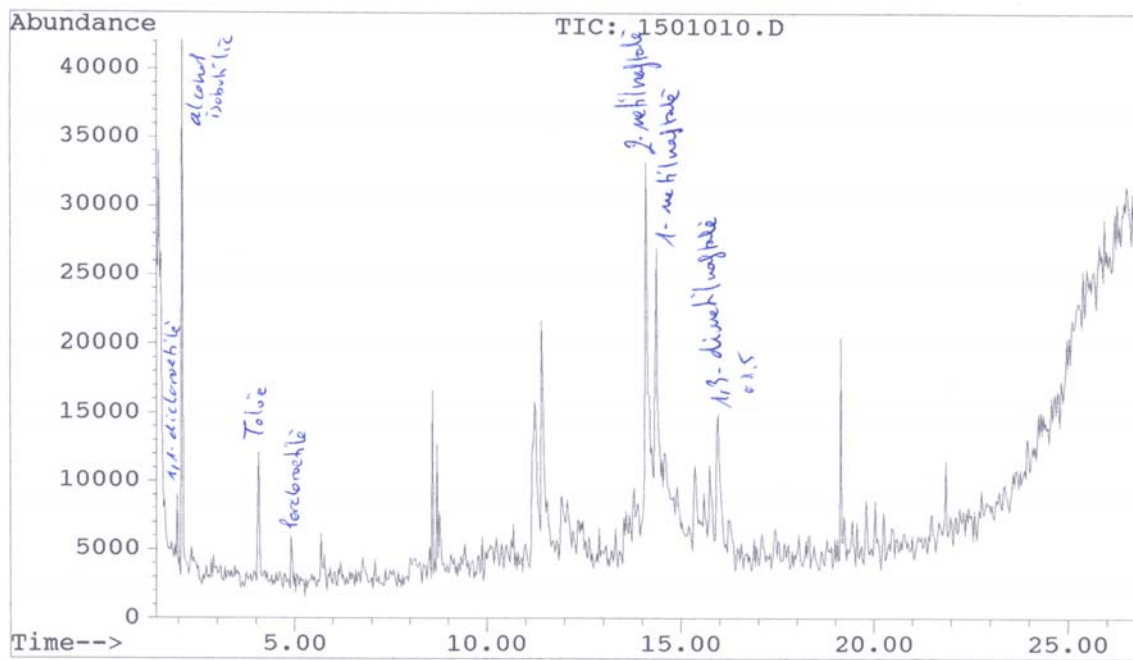


Figura 22. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del readobatge (lot 35045): isopropanol (1.50), toluè, 2-metilnaftalè, 1-metilnaftalè, toluè, isobutanol i naftalè.

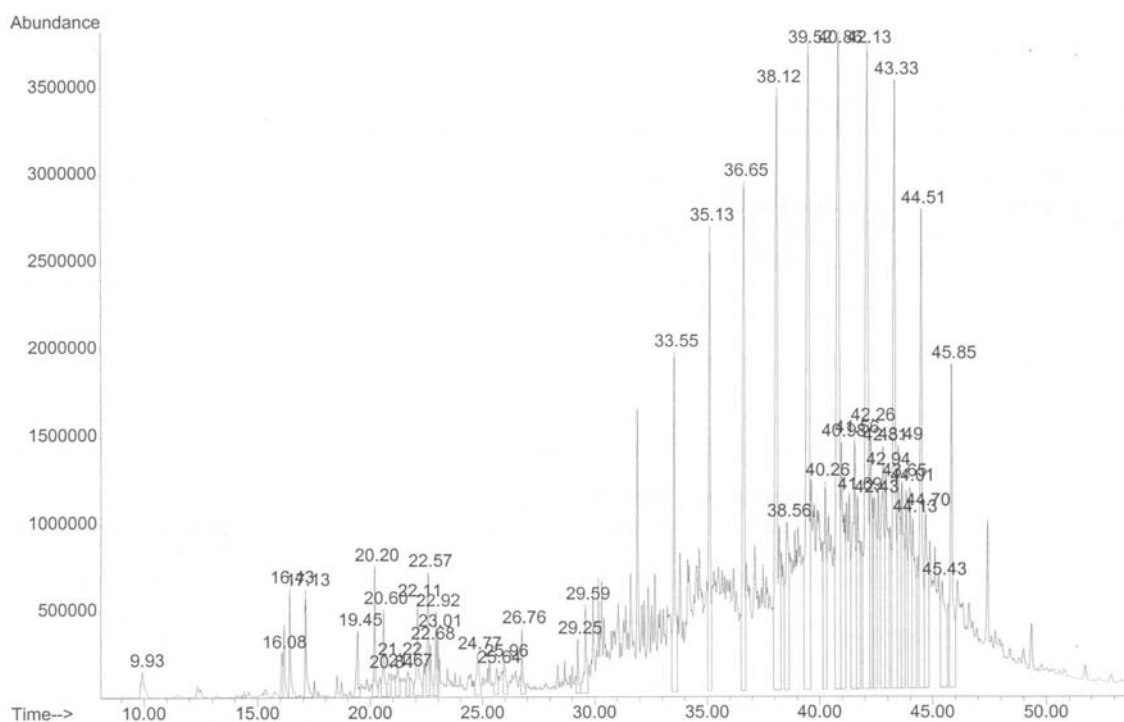


Figura 23. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual del readobatge (lot 35045): 2-butoxietanol (9.94), dimetilciclohexà (16.43), naftalè (17.52), benzotiazole (18.52), metilnaftalè (20.20), bifenil (22.11), dimetilnaftalè (22.68, 23.01), trimetilnaftalè (25.64), 2-(metiltio)-benzotiazol (26.76) i hidrocarburs (33.55, 35.13, 36.65, 38.12, 39.52, 40.97, 42.13).

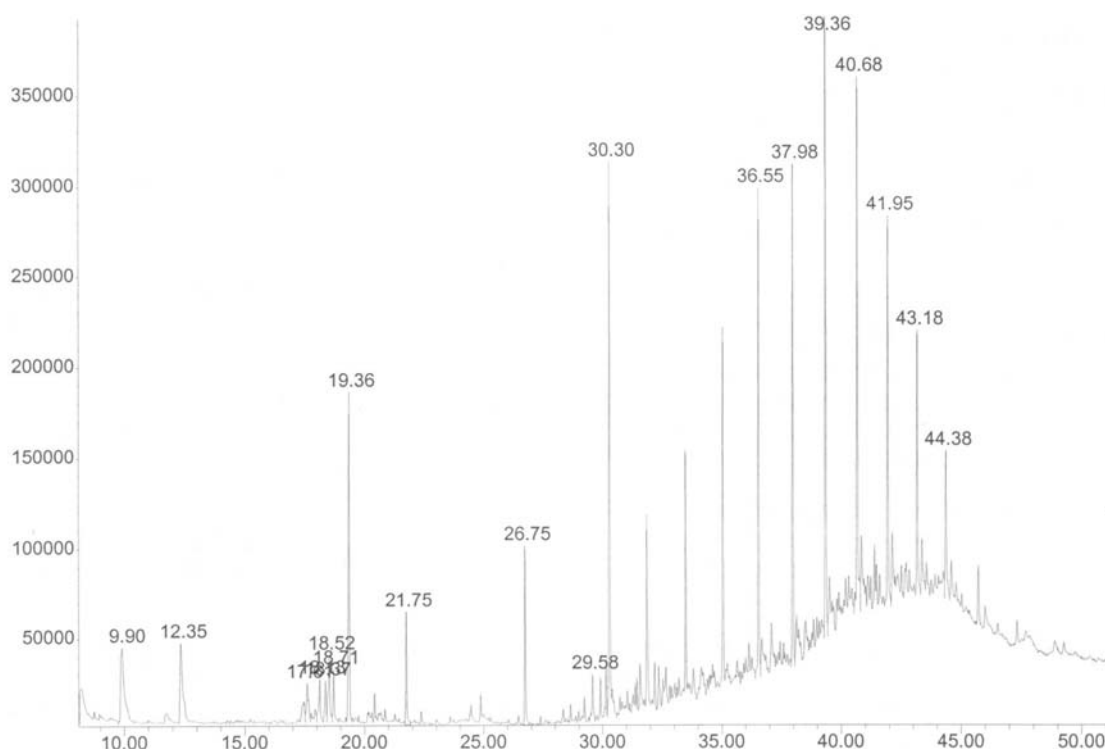


Figura 24. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de la fracció àcida de l'extracte del bany residual del readobatge (lot 35045): 2-butoxietanol (9,90), fenol (12,35), benzotiazole (26,75) i hidrocarburs (36,55; 37,98; 39,36 i 40,68).

En el bany residual de la tintura s'han analitzat dos efluents procedents de dues tintures de composicions diferents que s'han anomenat I i II.

L'anàlisi dels COV dels banys residuals de tintura no dona gaire informació nova, ja que s'hi observen compostos habituals en banys anteriors. Com a diferència destaca que en el cas de la tintura II hi ha diversos hidrocarburs aromàtics i lineals que en la tintura I no hi són, tal com es pot apreciar en les **figures 25 i 26**. Aquests hidrocarburs es podrien associar a la utilització d'alguns tipus de dissolvent, encara que no se sap el tipus de dissolvent que porten alguns productes auxiliars. Cal tenir en compte també que les pells provenen de l'etapa d'engreix i per tant en la tintura hi podem trobar compostos romanents d'aquest procés.

Les concentracions de toluè i naftalè també són baixes. Probablement procedeixen d'altres etapes. L'isopropanol presenta una concentració més elevada fruit de la seva utilització en el procés, especialment en el cas de la segona tintura, que conté aquest compost en ppm. I també apareix l'1- metilnaftalè, que s'utilitza com agent per a la tintura.

Quan s'ha fet l'anàlisi dels COSV (**figures 27 i 28**) s'ha vist que en aquest cas sí que dóna informació sobre les diferents característiques químiques dels productes utilitzats. No se sap la procedència dels compostos, però segurament la majoria són components de la fórmula del procés de tintura.

La diferència més evident entre la tintura I i la II és que en la primera s'utilitzen anilina i alguns derivats, mentre que en la segona no s'utilitzen anilines i s'observen altres components relacionats amb els colorants. Es podria pensar a associar la presència d'hidrocarburs aromàtics amb la utilització d'algun tipus de dissolvent que en contingui.

En la tintura I es troba fenol i nonanol, possiblement procedents de la degradació de nonilfenols, ja que és dubtós que s'hagi utilitzat directament en el procés. No se sap, però, d'on prové el poliol (2-metil-2,4-pentanodiol) que s'ha detectat.

Hi ha dos compostos no habituals més, tots dos clorats, el p-cloronitrobenzè i el 4-cloro-3-metilfenol. No se'n pot deduir la procedència; podrien ser compostos associats als greixants utilitzats en l'anterior procés de greixatge.

En la tintura II, a part dels hidrocarburs ja comentats, es detecta clorur palmític. Se sap que en el greixatge s'han utilitzat parafines clorades. Per tant, és molt probable que aquest compost provingui de l'etapa anterior de greixatge.

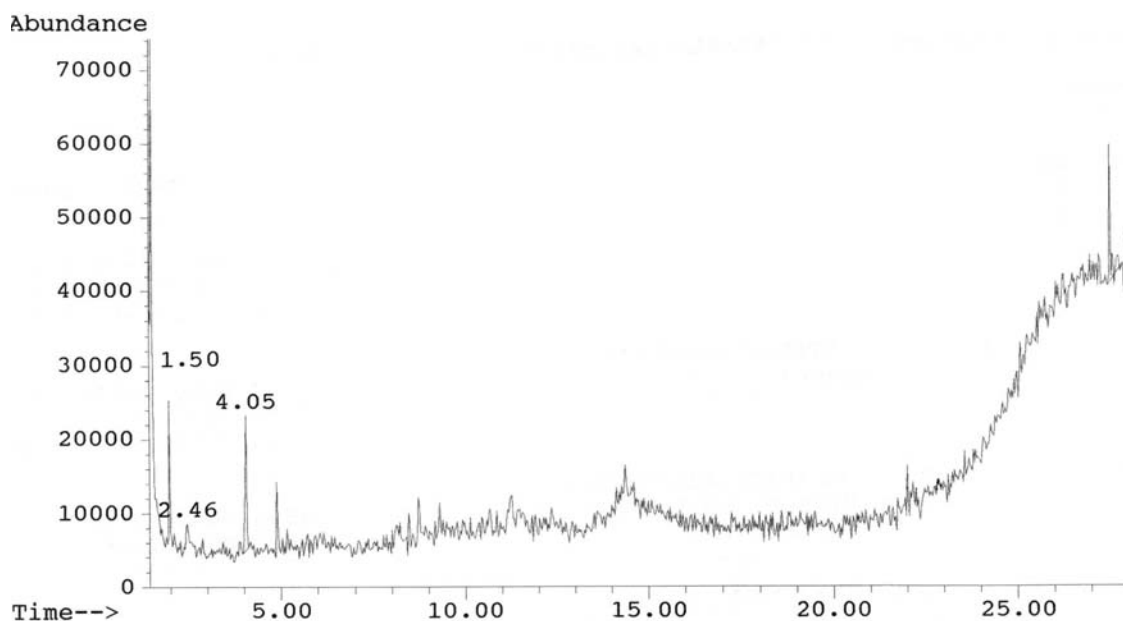


Figura 25. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de l'extracte del bany residual de tintura I: isopropanol (1.50) i toluè (4.05).

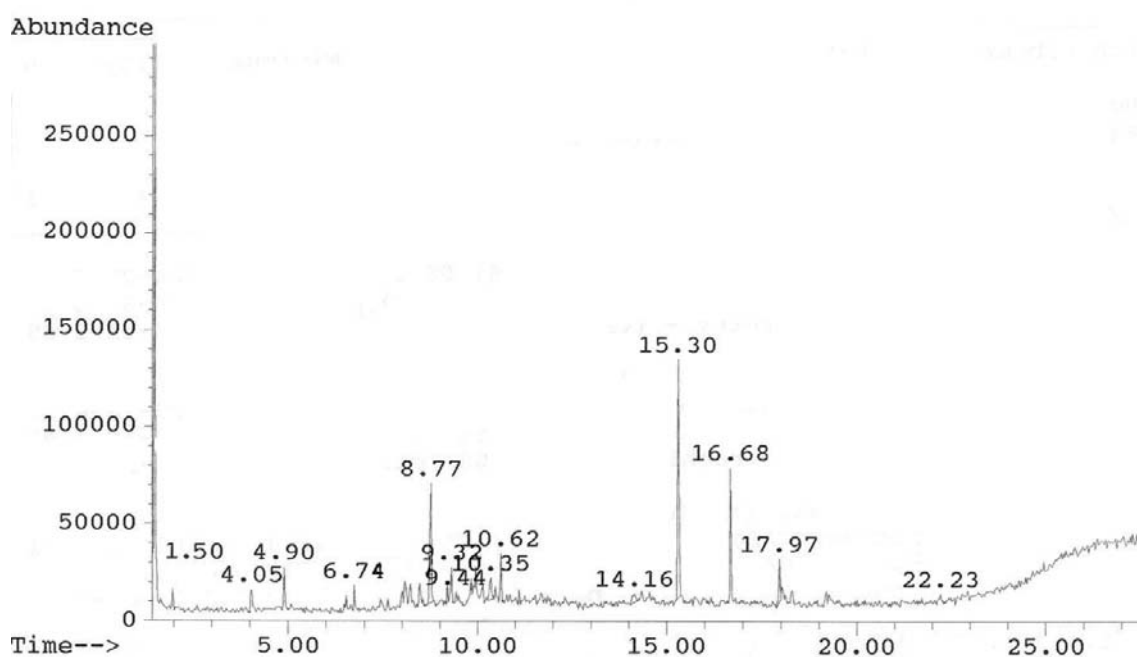


Figura 26. Cromatograma dels COV (temps de retenció) de l'extracte del bany residual de tintura II: isopropanol (1.50), toluè (4.05), cumè (8.07), etiltoluè (9.32), hidrocarburs lineals (8.77; 10.62; 15.30; 16.68 i 17.97), 1-metilnaftalè (14.16).

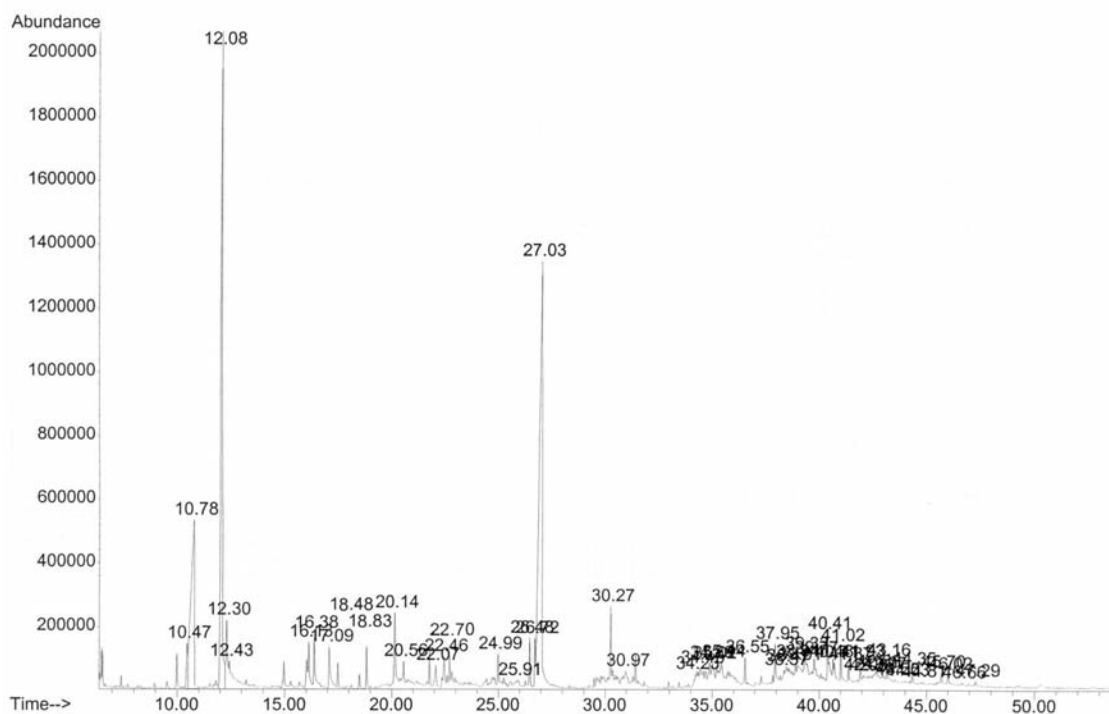


Figura 27. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual de tintura I: 2-metil-2,4-pentanodiol (10.78), anilina (12.08), fenol (12.30), nonanol (17.08), benzotiazol (18.48), P-cloronitrobenzè (18.83), 4-cloro-3-metilfenol (20.14), metilnaftalè (20.56), O-nitroanilina (22.70), bifenil (24.99), 2-(metiltio)-benzotiazole (26.73) i 3-nitroanilina (27.04).

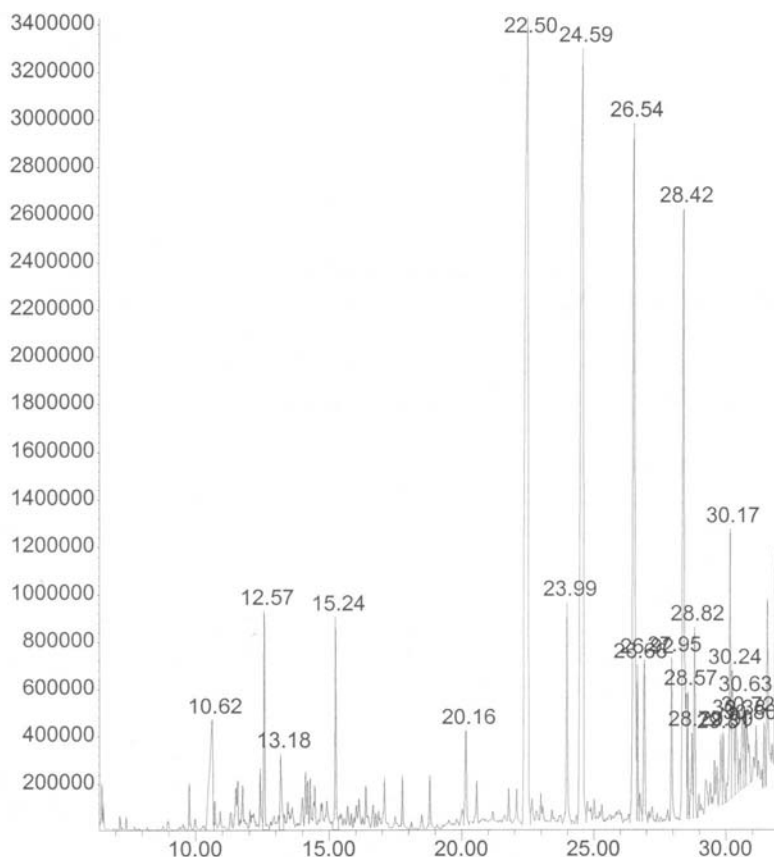


Figura 28. Cromatograma dels COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte del bany residual de tintura II: propilbenzè (11,30), etiltoluenè (11,55), trimetilbenzè (12,41), metilpropilbenzè (13,98), tetradecè (22,50), clorur palmític (29,80) i hidrocarburs lineals.

A la bassa d'homogeneïtzació i aeració van a parar tots els efluent procedents dels diversos processos d'adobament abans de ser depurats.

Els compostos que s'hi trobin dependran de les etapes de l'adobament que s'hagin realitzat el dia de la recollida de la mostra, ja que no s'hi aboquen cada dia tots els banys residuals.

D'entrada, no s'ha detectat la presència de COV, cosa totalment justificada pel fet que la bassa està sota un procés d'aeració. Això fa que si queden traces de volàtils quedin per sota del límit de detecció.

Com que es tracta d'una barreja d'efluents de diferents processos, la procedència dels semivolàtils (COSV) determinats no és fàcil d'esbrinar. El resultat de la cromatografia es presenta

a la **figura 29**. La major part dels alcohols detectats poden procedir dels banys en què s'han utilitzat aquests elements, com ja s'ha descrit en banys residuals anteriors.

Els derivats del benzotiazole i els ftalats poden provenir, com és habitual, de material que està en contacte amb els efluents. Els hidrocarburs, per altra banda, poden ser productes de degradació o bé restes de dissolvents utilitzats en el procés de desgreixatge o en algun altre procés.

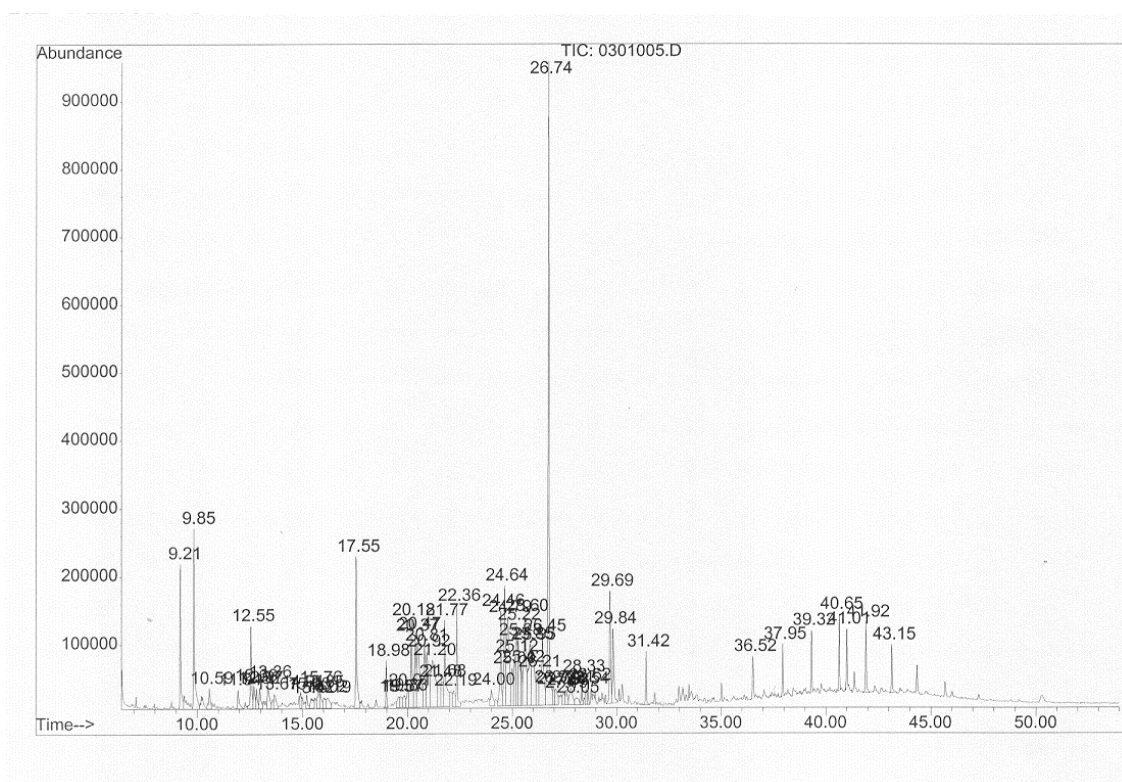


Figura 29. Cromatograma COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte de les aigües de la bassa d'homogeneïtzació i aeració: ciclohexanol (9.20), 2-butoxiètanol (9.85), 2-etil-1-hexanol (13.36), 2-(2-butoxiètoxi)-etanol (17.55), indole (20.18), hidrocarburs \geq C14 (22.35) (24.46), 2-(metiltio)-benzotiazole (26.74) i ftalats (31.42).

Aquí no es detecten molts dels compostos vistos anteriorment en els diferents efluents. Els principals motius són, per una banda, la dilució a què se sotmet tot el conjunt en barrejar diverses aigües, i per una altra, al fet que la mostra es recull en un dia diferent de la resta de mostres i no té per què contenir tots els compostos estudiats anteriorment.

A la **figura 29** es pot observar el cromatograma de GC-EM (mode SCAN) per a l'extracte de les

aigües de la bassa d'homogeneïtzació i aeració.

I finalment s'ha analitzat una mostra de les aigües després del tractament de depuració. Aquesta depuració, com s'ha descrit en l'apartat 2.4.2, consisteix en un tractament fisicoquímic de coagulació i sedimentació i un tractament biològic, que tenen la funció d'eliminar la major part dels contaminants.

Pel que fa a la part de compostos analitzables per cromatografia de gasos, és més difícil observar algun canvi i extreure'n alguna conclusió, ja que per efecte de la dilució, la majoria d'aquests compostos ja no s'observen en l'etapa prèvia al tractament. La matèria orgànica, que és el volum més gran de càrrega contaminant que s'elimina en el procés de depuració, no s'ha tingut en consideració amb les tècniques cromatogràfiques utilitzades i per tant només s'han considerat els microcontaminants.

A la vista dels resultats no s'observa cap compost volàtil, ja que aquests compostos han estat eliminats per la injecció d'aire a la bassa d'homogeneïtzació i aeració.

La majoria de semivolàtils (COSV) són de molt poca importància, tal com es pot veure a la **figura 30**. Els que es troben en major quantitat són el 2-(metiltio)benzotiazole i el butil-(2-etilhexil)ftalat, que probablement vénen de processos anteriors i no s'han aconseguit eliminar del tot. Segurament, es pot dir el mateix, de la resta de components, encara que alguns, com la ciclohexanona i l'estirè, podrien ser productes de la degradació de matèria orgànica.

En tot cas, sembla que s'observa una millora en la desaparició de pics de fons de l'extracte de l'aigua de la depuradora (**figura 30**) respecte al de la bassa (**figura 29**). El pic principal és el del derivat del benzotiazole.

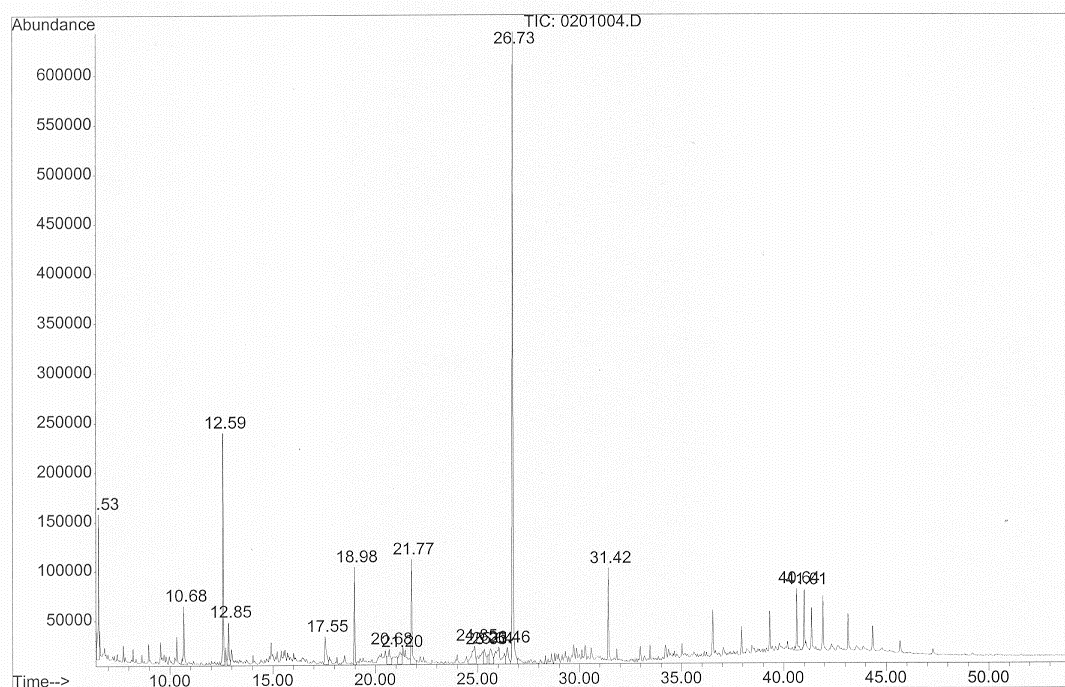


Figura 30. Cromatograma COSV (temps de retenció) de la fracció bàsica i neutra de l'extracte de les aigües de sortida de la depuradora: 2-(1-metiletoxi)-etanol (6.53), estirè (9.51), ciclohexanona (10.68), butil hidròxid toluè (24.85), 2-(metiltio)-benzotiazol (26.72) i butil-(2-etilhexil)ftalat (41.00) i hidrocarburs \geq C14 (43.15) (44.34).

Quan s'analitzen aigües residuals industrials hom s'enfronta a una barreja complexa de diverses substàncies orgàniques que destorben l'extracció i l'anàlisi dels compostos que es volen investigar. I les aigües residuals del procés d'adob de pells no en són una excepció. Són uns efluents que tenen una càrrega alta de components inorgànics (per exemple, derivats del crom) i de components orgànics (Castillo *et al.*, 2001) que en alguns casos han impedit treure bons resultats de les anàlisis.

A les **taules XVI i XVII** es presenten els COV i COSV presents en els banys residuals de l'adob de pell ovina, de forma qualitativa o quantitativa en els casos en què es disposa de valors dels diferents compostos identificats per a cada bany residual.

Taula XVI. Detecció i quantificació puntual dels COV dels banys residuals del procés d'adobament de pells ovines. S'hi indica la presència d'un determinat compost (X) o la concentració en ppm si s'ha pogut quantificar per a cada bany residual.

Compostos orgànics semivolàtils (ppm)	Bany residual i número de lot										
	1r REMULL LOT 35040	DESENCALCINAM. LOT 92056	RENDIMENT LOT M-60	PIQUELATGE LOT 35052	ADOBAMENT LOT 15404	READOBATGE LOT 35045	TINTURA I LOT 92019	TINTURA II LOT 92206	BASSA D'HOMOG. I AERACIÓ	EFUENT FINAL TRACTAT	
Isopropanol		X	13,43	X	X	0,215	1,913	1,198			
Isobutanol						X					
2-butoxietanol				X							
Hexanal		X									
Hidroc. lineals								X			
Naftalè			1,045	X		0,024	0,013				
Metilnaftalè		X		X							
2-metilnaftalè						X					
1-metilnaftalè						X		X			
Etilnaftalè				X							
Dimetilnaftalè				X							
Trimetilnaftalè				X							
Bifenil				X							
4-metilbifenil				X							
Alquilbenzens				X							
Trimetilbenzè					X						
Toluè					X	0,005	0,021	0,014			
Etiltoluè					X			X			
Limonè		X									
Terpinolè			X								
Cumè								X			

Taula XVII. Detecció i quantificació puntual de la fracció bàsica i neutre dels COSV dels banys residual del procés d'adobament de pells ovines. S'hi indica la presència d'un determinat compost (X) o la concentració en ppm si s'ha pogut quantificar per a cada bany.

Compostos orgànics semivolàtils (ppm)	Bany residual i número de lot										
	1r REMULL LOT 35040	DESENCALCINAM. LOT 92056	RENDIMENT LOT M-60	PIQUELATGE LOT 35052	ADOBAMENT LOT 15404	READOBATGE LOT 35045	TINTURA I LOT 92019	TINTURA II LOT 92206	BASSA D'HOMOG. I AERACIÓ	EFLUENT FINAL TRACTAT	
Èster metílic de l'àcid nonanoic	X										
Aldehid mirístic		X									
Ciclohexanona											X
Fenol						X	X				
4-metilfenol	X										
4-cloro-3-metilfenol							X				
2-(1-metiletoxi) - etanol											X
2-etil-1-hexanol		X	X	0,110					X		
Ciclohexanol									X		
2-(2-butoxi etoxi)-etanol									X		
2-butoxietanol				33,33	X	X			X		
1-octanol			X								
1-nonanol					X		X				
2-metil-2,4-pentanodiol							X				
Benzotiazole		X				X	X				
2-(metiltio)-benzotiazole						X	X		X	X	
Indol									X		
Hexanal		X									

Continuació de la **taula XVII**

Compostos orgànics semivolàtils (ppm)	Bany residual i número de lot										
	1r REMULL LOT 35040	DESENCALCINAM. LOT 92056	RENDIMENT LOT M-60	PIQUELATGE LOT 35052	ADOBAMENT LOT 15404	READOBATGE LOT 35045	TINTURA I LOT 92019	TINTURA II LOT 92206	BASSA D'HOMOOG. I AERACIÓ	EFLUENT FINAL TRACTAT	
Dimetil ciclohexà						X					
Nonà					X						
Decà					X						
Undecà					X						
Clorur palmític (c16)								X			
Hidroc. lineals				X				X			
Hidrocarburs (fuel?)					X	X			X	X	
Naftalè			X			X					
Metilnaftalè		X		X	X	X	X				
Etilnaftalè				X							
Dimetilnaftalè				X		X					
Trimetilnaftalè				X		X					
4-cloro-3-metilfeno					X						
Bifenil		X		X		X	X				
4-metilbifenil				X							
Trimetilbenzè					X			X			
Propilbenzè								X			
Metilpropil benzè								X			
P-cloronitro benzè							X				
Ftalats					X				X		
Isobutilftalat		X									

Continuació de la **taula XVII**

Compostos orgànics semivolàtils (ppm)	Bany residual i número de lot										
	1r REMULL LOT 35040	DESENCALCINAM. LOT 92056	RENDIMENT LOT M-60	PIQUELATGE LOT 35052	ADOBAMENT LOT 15404	READOBATGE LOT 35045	TINTURA I LOT 92019	TINTURA II LOT 92206	BASSA D'HOMOG. I AERACIÓ	EFLUENT FINAL TRACTAT	
Butil-(2- etilhexil)ftalat											X
Etiltoluè					X			X			
Tetradecè								X			
Fluorè				X							
Estirè											X
Terpineol		X									
Caprolactama		X			X						
Colesterol	X	X	X								
Dihidro colesterol	X										
Lanosterol	X										
Anilina							X				
O-nitroanilina							X				
Butil hidròxid toluè											X

En conjunt, els resultats de l'estudi dels COV i COSV presents en els banys residuals de l'adob de pell ovina ens indiquen dues tendències. La primera és que en tots els banys residuals destaca la presència majoritària d'isopropanol i de compostos naftalènics lleugers, detectats com a COV. I la segona és que com a COSV majoritàriament també s'hi troben compostos naftalènics, més pesants que els volàtils, i alcohols.