

**DOCUMENTS DE REFERÈNCIA SOBRE LES
MILLORS TÈNIQUES DISPONIBLES
APLICABLES A LA INDÚSTRIA**

6

**LA INDÚSTRIA
DE L'ADOBAMENT
DE LA PELL**

Biblioteca de Catalunya - Dades CIP:

Centelles i Ràfales, Marina

La Indústria de l'adobament de la pell. (Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria ; 6)

ISBN: 84-393-6825-9

I. Avellaneda Bargués, Albert, dir. II. Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge III. Títol IV. Col·lecció: Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria ; 6

1. Cuir i pells - Indústria i comerç - Aspectes ambientals
675:504.06

La indústria de l'adobament de la pell

(Documents de referència sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria; 6)

© Generalitat de Catalunya

Departament de Medi Ambient i Habitatge

<http://www.gencat.net/mediamb/>

Primera edició: Juny de 2005

Tiratge: 800 exemplars

Impressió: ALTÉS arts gràfiques, s.l.

Autor: Marina Centelles Ràfales, CEMA, SA

Coordinació tècnica: Albert Avellaneda Bargués, Direcció General de Qualitat Ambiental

Col·laboradors: Ramon Queralt Torrell (Agència Catalana de l'Aigua), Jordi Caldes Cases (Agència de Residus de Catalunya), Meritxell Rodríguez Viloca, Josep Ignasi Olivella Comas (D.G. Qualitat Ambiental), Belén Gallego Peire, Ramón Serra Fabregó (CEMA, SA), Antoni Ylla-Català Genís (Colomer Munmany, SA), Miquel Vila Guitart (Gremi de Blanquers d'Igualada), Xavier Marginet Ribera, Joan Ballester Bonet (Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas), Anna Garcia Garcia (Unió d'Adobats de Catalunya)

Aquesta publicació ha estat realitzada amb paper ecològic estucat mat de 125 g i les cobertes de cartolina ecològica de 400 g.

DL: B, 34.146-2005

ISBN: 84-393-6825-9

Índex

1.	Introducció	5
2.	El sector adober a Catalunya: descripció dels processos	7
2.1.	El sector adober	7
2.1.1.	Volum d'activitat i localització geogràfica	7
2.1.2.	Tipologia de les empreses	11
2.2.	Descripció del procés	14
2.2.1.	Operacions prèvies	17
2.2.1.1.	Classificació	17
2.2.1.2.	Retallament	17
2.2.1.3.	Conservació i emmagatzematge	18
2.2.2.	Ribera	19
2.2.2.1.	Remull	19
2.2.2.2.	Pellam i calciner per a pells bovines	21
2.2.2.3.	Empastament, desllanatge i calciner per a pells ovines	21
2.2.2.4.	Descarnament	22
2.2.2.5.	Divisió per a pells bovines	24
2.2.2.6.	Desencalçament	25
2.2.2.7.	Rendiment	25
2.2.2.8.	Piquelatge	26
2.2.2.9.	Desgreixatge	27
2.2.3.	Adobament	28
2.2.3.1.	Apilament, escorreguda, repassat	30
2.2.3.2.	Divisió	31
2.2.3.3.	Rebaixatge	31
2.2.4.	Postadobament	32
2.2.4.1.	Neutrització	33
2.2.4.2.	Blanqueig	34
2.2.4.3.	Readobament	34

2.2.4.4.	Tintura	35
2.2.4.5.	Greixatge	36
2.2.4.6.	Assecatge	37
2.2.5.	Acabat	38
2.2.5.1.	Operacions mecàniques de l'acabat	39
2.2.5.2.	Aplicació de capes d'acabat	41
3.	Aspectes ambientals	43
3.1.	Consum de matèries primeres	45
3.2.	Consum d'aigua i generació d'aigües residuals	46
3.3.	Generació de residus	51
3.4.	Emissions a l'atmosfera	54
4.	Les millors tècniques disponibles (MTD)	57
4.1.	Aspectes generals	57
4.2.	Integració de MTD en els processos	59
4.3.	Substitució de productes químics	74
4.4.	MTD per a la gestió i el tractament de l'aigua	79
4.4.1.	Gestió de l'aigua	79
4.4.2.	Tractament de les aigües residuals	81
4.5.	MTD per a la gestió i tractament de residus	83
4.6.	MTD per la gestió de les emissions a l'atmosfera	85
5.	Consideracions en l'àmbit de Catalunya	86
5.1.	Mesures del procés	87
5.2.	Gestió de l'aigua	91
5.2.1.	Emissions al sistema públic de sanejament	92
5.2.2.	Emissions a la llera pública	93
5.3.	Gestió dels residus	94
5.4.	Gestió d'emissions a l'atmosfera	98
Annex 1:	Esquemes de procés	105
Annex 2:	Taules resum de les MTD i altres consideracions	110

1. Introducció

El mes de febrer de l'any 2003 l'Information Exchange Forum (IEF), d'acord amb l'article 16.2 de la Directiva 96/61/CE, relativa a la prevenció i el control integrat de la contaminació (IPPC), va aprovar el document de referència (BREF: BatREFerence) sobre les millors tècniques disponibles aplicables a la indústria d'adobament de la pell. L'esmentat BREF va ser adoptat per la Comissió per la Decisió 2003/C 40/07, d'11 de febrer de 2003, publicada en el DOUE, sèrie C, número 12, de 19 de febrer de 2003.

L'objectiu d'aquesta publicació és disposar d'un document de síntesi que, d'acord amb l'article 8 del Reglament general de desplegament de la Llei 3/1998, de 27 de febrer, d'intervenció integral de l'Administració ambiental, permeti una comprensió més àgil del document esmentat a les parts interessades (empreses, enginyeries, consultories...) i alhora serveixi d'orientació en les tasques que té encomanades el Departament de Medi Ambient i Habitatge (unitat tècnica central i unitats tècniques territorials) en la fixació de límits d'emissió i prescripcions tècniques de caràcter general pel que fa a les activitats sotmeses al règim objecte de l'esmentada Llei.

INTRODUCCIÓ

El document s'estructura en set apartats: introducció, el sector adober i la descripció del procés de fabricació, aspectes ambientals associats, millors tècniques disponibles aplicables al sector, consideracions en l'àmbit de Catalunya, bibliografia i annexos.

Per a l'elaboració d'aquest document, s'ha comptat amb el suport tècnic del personal del Departament de Medi Ambient i Habitatge i amb la col·laboració de la Unió d'Adobadors de Catalunya (UDAC), el Gremi de Blanquers d'Igualada i l'Asociación de Investigación de las Industrias del Curtido y Anexas (AIICA).

Finalment, cal agrair al personal tècnic de les empreses del sector les seves opinions en l'elaboració d'aquest document, el seu suport i la seva col·laboració.

2. El sector adober a Catalunya: descripció dels processos

2.1. El sector adober

L'adobament de la pell és una activitat industrial de llarga tradició a Catalunya, que des d'uns inicis totalment artesans ha anat evolucionant progressivament.

El procés d'adobament es basa a sotmetre la pell en brut a una sèrie de tractaments químics i mecànics que permetin aturar el procés de descomposició natural del teixit, estabilitzar-lo químicament i donar-li unes propietats físiques que la facin apta per als usos als quals anirà destinada, com poden ser confecció, calçat, marroquineria, tapisseria, etc.

2.1.1. Volum d'activitat i localització geogràfica

La indústria de l'adoberia de Catalunya té una posició capdavantera dins d'Espanya, on representa el 50% de la producció. Es tracta d'un subsector format per 84 empreses que donen ocupació a 2.720 treballadors, amb una mitjana de 32 treballadors per empresa i un volum de negoci de 580 milions d'euros.

EL SECTOR ADOBER A CATALUNYA: DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS

La distribució d'empreses i treballadors del sector per comunitats autònomes es mostra a la *Taula 1*, en què s'observa que a Catalunya es localitzen el 45% de les empreses i el 44% dels treballadors del sector.

Taula 1

DISTRIBUCIÓ DE LA INDÚSTRIA DE L'ADOBAMENT PER COMUNITATS AUTÒNOMES (31 de desembre de 2003)				
COMUNITATS AUTÒNOMES	NÚM. D'EMPRESES	%	NÚM. DE TREBALLADORS	%
CATALUNYA	84	45	2.720	44
VALÈNCIA	56	30	1.550	25
MÚRCIA	23	12	891	15
MADRID	5	3	112	2
ALTRES	19	10	883	14
TOTAL	187	100	6.156	100

Font: CEC-FECUR

La distribució geogràfica de les adoberies catalanes presenta una forta concentració de les empreses a l'Anoia, especialitzada en pell grossa, i a Osona, especialitzada en pell petita. La resta d'empreses estan repartides entre les comarques del Vallès, el Pla de l'Estany i d'altres. Per volum d'ocupació, la comarca d'Osona representa el 39,9% de l'ocupació total del sector, seguida de l'Anoia, amb un 27%, i el Vallès, amb un 25,7%. El 7,4% restant correspon principalment als centres situats al Pla de l'Estany, la Garrotxa i l'Alt Camp.

EL SECTOR ADOBER A CATALUNYA: DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS

La *Taula 2* mostra la distribució de les empreses i del volum d'ocupació per comarques, així com el tipus de pell amb què treballen majoritàriament. Actualment cal comptabilitzar el tancament de diverses empreses dels municipis de Mollet del Vallès, Igualada, Montornès del Vallès i Vic. S'estima que al 2004 hi ha una pèrdua directa de més de 500 llocs de treball.

Taula 2

DISTRIBUCIÓ DE LA INDÚSTRIA DE L'ADOBAMENT PER COMARQUES (31 de desembre de 2003)				
COMARCA	NÚM. D'EMPRESSES	%	VOLUM D'OCUPACIÓ (%)	TIPUS DE PELL
Anoia (Igualada)	46	54,8	27,0	Boví
Osona (Vic)	15	17,8	39,9	Oví, cabrum
Vallès	13	15,5	25,7	Boví, oví, cabrum
Altres	10	11,9	7,4	Oví, cabrum

Font: Unió d'Adobadors de Catalunya (UDAC)

Cal destacar que, en el conjunt de la Unió Europea i també a Catalunya, el subsector mostra, en els darrers anys, una tendència regressiva en la seva activitat, la qual es desplaça a països que s'estan industrialitzant, com ara la Xina, Turquia, l'Índia, etc. Allí, a més d'uns costos de producció reduïts, s'afegeix la facilitat d'accés a les matèries primeres, la pell en brut.

EL SECTOR ADOBER A CATALUNYA: DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS

La *Taula 3* mostra l'evolució del nombre d'empreses i de treballadors en els darrers anys a Catalunya i a Espanya.

Taula 3

	NÚM. D'EMPRESSES						NÚM. DE TREBALLADORS					
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Catalunya	110	105	91	87	86	84	3.700	3.250	3.363	3.256	3.142	2.720
Espanya	255	241	223	211	206	187	8.000	7.290	7.399	7.122	6.651	6.156

Font: CEC-FECUR

La *Taula 4* presenta la distribució d'empreses i treballadors a les diferents àrees de Catalunya, així com l'evolució en el període 2002-2003.

Taula 4

DESGLOSSAMENT PER ZONES DEL CENS DE LA UNIÓ D'ADOBADORS DE CATALUNYA (31 de desembre de 2003)									
	De 0 a 5 treballadors		De 6 a 10 treballadors		D'11 i més treballadors		TOTAL		
	Empreses	Treballadors	Empreses	Treballadors	Empreses	Treballadors	Empreses	Treballadors	
Gremi d'Igualada	17	37	10	68	19	628	46	46	733
Gremi d'Osona	1	1	1	8,0	13	1.077	15	15	1.086
Comarca del Vallès	1		3	24	9	674	13	13	698
Barcelona	1	1	-	-	-	-	1	1	1
Resta província Barcelona	1	3	1	6	1	14	3	3	23
Pla de l'Estany	-	-	1	9	2	52	3	3	61
Resta província Girona	-	-	-	-	1	43	1	1	43
Província Tarragona	1	1	-	-	1	74	2	2	75
TOTAL CENS 2003	22	43	16	115	46	2.561	84	84	2.720
TOTAL CENS 2002	20	43	17	121	49	2.978	86	86	3.142
VARIACIÓ 2002/2003	10%	0%	-6%	-5,3%	-6%	-14%	-2%	-2%	-13,4%

2.1.2. Tipologia de les empreses

Com en altres sectors, habitualment les empreses adoberes es classifiquen en funció de diversos paràmetres.

1. Segons les fases del procés que es duen a terme, és a dir, si es realitza el procés d'adobament complet o només de manera parcial.
2. Segons el tipus d'adobament utilitzat.
3. Segons el tipus de matèria primera utilitzada;

Segons els processos d'adobament que es realitzin

Els diferents processos (descrits al capítol 3) que conformen l'adobament de la pell es divideixen en 4 grans etapes consecutives: ribera, adobament, post-adobament i acabats. En funció de les etapes realitzades les empreses es divideixen en:

- les que només realitzen el treball de ribera;
- les que fan el procés d'adobament, post-adobament i acabats (ribera ja realitzada);

- les que realitzen ribera i adobament;
- les que fan postadobament i acabats;
- les que fan acabats;
- les de cicle complet: des de ribera fins a acabats.

A Catalunya, són presents tots els casos, encara que cada vegada és més freqüent l'especialització en alguna de les etapes, de manera que disminueix el nombre d'empreses que fan el cicle complet.

Segons el tipus d'adobament utilitzat

- Adobament mineral, en general amb sals de crom i utilitzat per a tot tipus de pell.
- Adobament vegetal, en general amb tanins, quinones i/o resines. Normalment només s'utilitza per a pells bovines, en especial per al cuir, generalment, aplicat a les soles de sabata, les plantilles, la tapisseria i la marroquineria.

Segons el tipus de matèria primera utilitzada

- Empreses que tracten principalment pells bovines (pell grossa).
- Empreses que tracten principalment pells ovines, i caprines (pell petita).

EL SECTOR ADOBER A CATALUNYA: DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS

A Catalunya, un 50% de les empreses s'ha especialitzat en l'adob de pell petita (oví i cabrum principalment), seguit d'un 30% d'empreses que es dediquen prioritàriament a l'adob de pell grossa (bovi). El percentatge restant correspon a les empreses que practiquen l'adob de serratge i els altres tipus de pell.

La necessitat d'una maquinària i processos diferents per al tractament de cada tipus de pell fa que la majoria de les empreses s'especialitzin en un sol tipus de pell i article final.

Amb relació a la resta de l'Estat espanyol, les empreses catalanes es diferencien per la seva forta especialització en el tractament de pells petites (de major valor afegit) i aporten el 72% d'aquesta especialitat a tota Espanya.

A la *Taula 5* es presenta l'especialització de les adoberies a Catalunya per tipus de pell, s'hi indiquen els usos a què són destinades, i es destaca el més freqüent per a cada tipus de pell.

Taula 5

ESPECIALITZACIÓ DE LES ADOBERIES A CATALUNYA SEGONS EL TIPUS DE PELL (any 2001)		
TIPUS DE PELL	%	USOS
BOVINA	31	<u>Calçat</u> , tapisseria, marroquineria, confecció
OVINA	30	<u>Confecció</u> , calçat, marroquineria
CABRUNA	21	<u>Confecció</u> , calçat
SERRATGE	11	<u>Calçat</u> , confecció
ALTRES	7	Confecció, calçat, marroquineria

14

2.2. Descripció del procés

El procés seguit per obtenir una pell adobada a partir d'una pell en brut es pot dividir en 5 grans etapes:

- Operacions prèvies
- Ribera
- Adobament
- Postadobament
- Acabat

Les operacions seguides a cada fàbrica per a cadascuna d'aquestes etapes dependrà de la matèria primera emprada i dels productes acabats produïts. En tot cas, a continuació s'indiquen les operacions més habituals a cadascuna d'aquestes cinc etapes. El procés seguit per cada cas podrà no incloure totes aquestes operacions o no seguir aquest ordre exactament. A l'annex I d'aquesta publicació es mostra un seguit d'esquemes de procés.

L'etapa d'*operacions prèvies* inclou les operacions de:

- Classificació
- Conservació
- Retallament

L'etapa de *ribera* inclou les operacions de:

- Remull
- Pellam i calciner (pells grosses)
- Empastament, desllanatge i calciner (pells petites, excepte doble faç)
- Descarnament
- Divisió (pells grosses)
- Desencalcinament
- Rendiment

EL SECTOR ADOBER A CATALUNYA: DESCRIPCIÓ DELS PROCESSOS

- Piquelatge
- Desgreixatge (pells petites)

L'etapa d'*adobament* inclou les operacions de:

- Adobament
- Apilament/Escoleguda
- Divisió
- Rebaixatge

L'etapa de *postadobament* inclou les operacions de:

- Neutralització
- Blaqueig
- Readobament
- Tintura
- Greixatge
- Assecatge

L'etapa d'*acabats* inclou les operacions:

- Mecàniques d'acabat
- D'acabat

2.2.1. Operacions prèvies

La indústria de la pell s'inicia a la sortida de l'escorxador, on normalment les pells són recollides pels magatzemistes, que són els que tenen cura de preparar les pells en lots uniformes, conservar-les i emmagatzemar-les per a la venda posterior a la indústria adobera. La preparació de la pell comporta les operacions de classificació, conservació i retallament.

2.2.1.1. Classificació

Es preparen els cuirs o les pells i es formen lots o grups per tipus de pell, qualitat, mida, pes. Generalment és una tasca que realitzen els magatzemistes, en primer lloc, i, a posteriori, la indústria adobera mateixa.

2.2.1.2. Retallament

El retallament es realitza normalment de forma simultània a la classificació. Consisteix a retallar les parts no desitjades de la pell: potes, caps, cues. En general, aquesta operació la realitzen els magatzemistes abans de la conservació, encara que si no es realitza amb prou cura, després cal repetir-la a la fàbrica adobera, abans de la fase de ribera.

2.2.1.3. Conservació i emmagatzematge

La finalitat de la conservació és aturar el procés natural de descomposició de la pell, de manera que es conservi en bon estat des que l'animal ha estat sacrificat a l'escorxador i se n'ha separat la pell de la resta del cos, fins que arriba a l'adober per treballar-la.



Els mètodes habituals de conservació són:

- La refrigeració, per a períodes curts.
- L'assecatge de la pell o el cuir (a l'aire, o en cambra).
- El salatge en fresc: mitjançant l'addició de sal comuna o salmorra.
- El salatge sec: assecatge de les pells/els cuirs tractats amb sal.

El mètode de conservació més emprat a Catalunya és el salatge. El mètode de salatge més habitual consisteix a escampar sal (clorur sòdic) per damunt

la pell fins a cobrir-ne la superfície. Després es col·loca una altra pell a sobre i es fa una altra capa de sal, i així repetidament fins a formar una pila d'un metre aproximadament. Una alternativa al sistema anterior és l'aplicació de salmorra en bombos o molinetes.

Per incrementar la qualitat del salatge, és freqüent la dosificació d'additius, així com la conservació a baixa temperatura.

2.2.2. Ribera

La ribera engloba el conjunt d'operacions de preparació de la pell abans de l'adobament. Aquestes operacions, que són les que requereixen el major consum d'aigua de tot el procés, es realitzen en bombos o molinetes, on les pells es posen en contacte amb diferents banys i se sotmeten a diverses condicions de temperatura, velocitat d'agitació, temps, etc.

2.2.2.1. Remull

La seva funció és la de restablir el nivell d'hidratació de la pell i començar la seva neteja i preparació per a l'adobatge.

El mètode de remull depèn de l'estat de les pells i del mètode de conservació emprat. En general, es realitza en dues fases: una primera de neteja i una segona d'humectació, en què es realitzen diferents canvis de bany, així com l'addició de compostos auxiliars: tensioactius, biocides, productes alcalins, enzims de remull.

El procés pot realitzar-se en diferents tipus de recipients: tines, molinetes, bombos, míxers; la durada hi va des d'hores fins a un o dos dies.

El remull és una operació que genera un gran consum d'aigua.



Figura 2.1. Bombo de remull¹

¹ Font: A. Bacardit i Ll. Ollé. *Maquinaria de curtidos*. Ed. Escola Superior de Tècnica. 2002.

2.2.2.2. Pellam i calciner per a pells bovines

La funció del pellam i calciner és la de separar el pèl de la pell, així com aconseguir una relaxació de l'estructura interfibril·lar i l'eliminació de l'epidermis, per obrir les fibres i afavorir la penetració de productes en etapes posteriors.

L'eliminació del material queratinós (pèl, arrels del pèl, epidermis) i el greix s'aconsegueix mitjançant l'ús de sulfurs (NaHS , Na_2S) i hidròxid càlcic.

2.2.2.3. Empastament, desllanatge i calciner per a pells ovines

L'empastament consisteix en l'aplicació de solucions de sulfur sòdic i hidròxid càlcic pel costat carn de la pell i la posterior extracció de la llana de forma manual o mecànica, en l'operació de desllanatge.

La funció del desllanatge és separar la llana de les pells ovines, sense danyar la pell, i permetre l'aprofitament posterior de la llana. A continuació es fa un tractament alcalí en bany que s'anomena calciner. Les pells ovines destinades a doble faç (antellana) no se sotmeten a aquest procés.

Per a pells amb llana el desllanatge i el calciner es realitzen separatament, mentre que per a pells amb pèl s'efectuen les dues operacions conjuntament.

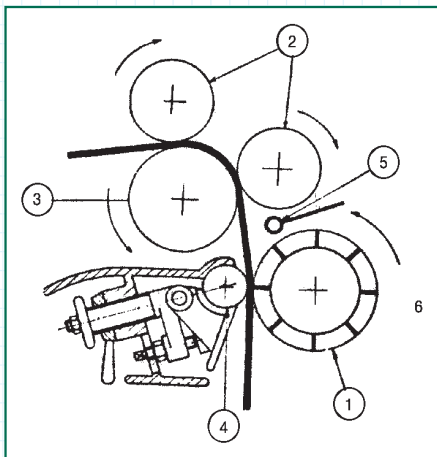
El calciner s'efectua en bombos o molinetes mitjançant l'addició de sulfur sòdic, sulfhidrat sòdic, hidròxid de calci, tensioactius i algun additiu específic. Amb el calciner s'eliminen els residus de llana (arrel) o pèl, s'aconsegueix un relaxament interfibril·lar de la pell, s'elimina l'epidermis i es produeix una certa saponificació grassa.

22

Les operacions de pelatge/desllanatge i calciner són les que aporten més càrrega de DQO i DBO al procés, a més d'un pH bàsic elevat (10-12).

2.2.2.4. Descarnament

El descarnament és una operació mecànica per netejar la pell i eliminar el teixit adipós adherit a la part interna de la pell (anomenat carnassa), i deixar-la neta, homogènia i preparada per rebre els reactius de les operacions següents.



1. Cilindre de ganivetes
2. Cilindres de transport
3. Cilindre de suport
4. Cilindre de pressió
5. Conducció d'aigua
6. Esmoladora

Figura 2.2. Esquema de la màquina de descarnament (vg. nota 1, pàg. 20)

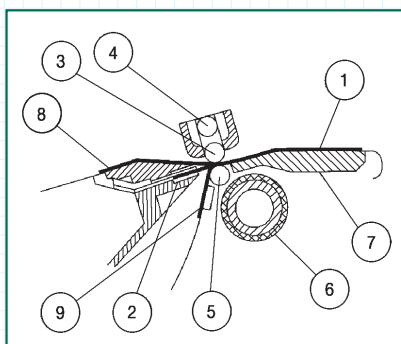
El descarnament es pot realitzar en diferents estats de la pell, quan la pell és fresca (després de l'escorxament), després del remull (descarnament en verd), després del calciner (descarnament en tripa), després del desencalcinament-rendiment o després del piquelatge. A Catalunya, el més freqüent és el descarnament en tripa.

2.2.2.5. Divisió per a pells bovines

Per divisió s'entén l'operació en la qual es regula el gruix de les pells o els cuirs mitjançant el tall horitzontal del material, procés que dóna lloc a dues capes de cuir o pell: la capa flor (la capa valuosa, amb gruix uniforme) i el serratge (la resta).

Es realitza amb les màquines de dividir, equipades amb una cinta tallant sense fi, amb un gruix de tall regulable.

La divisió es pot realitzar a les pells en tripa, adobades o en *crust* sec. El cas més freqüent és la divisió de pells en tripa.



1. Pell sense dividir
2. Ganiveta sense fi
3. Cilindre de transport o arrossegament (regulador del gruix)
4. Cilindre de suport superior
5. Cilindre articulat
6. Cilindre de suport inferior
7. Taula d'alimentació
8. Costat flor
9. Costat carn (serratge)

Figura 2.3. Esquema de la màquina de dividir (vg. nota 1, pàg. 20)

2.2.2.6. Desencalçament

El desencalçament permet l'eliminació de restes d'alcalinitat causades principalment per hidròxid sòdic i sulfur càlcic, i porta el pH de la pell a zones més neutres per procedir a continuació al rendiment enzimàtic.

Aquesta operació es realitza en molinetes, bombos o mixers, amb aigua temperada a 30-35 °C, sulfat amònic, àcids febles, auxiliar tensioactiu, i blanquejants (bisulfit). Aquesta operació s'estima que aporta aproximadament un 20% de l'amoni de les aigües residuals generades a la ribera i l'adobament.

Les pells de doble faç no passen per aquesta operació, ja que no se'ls ha fet el pelatge calciner.

2.2.2.7. Rendiment

El rendiment es realitza a continuació del desencalçament, que es fa per eliminar l'alcalinitat, els sulfurs i la calç, al mateix bany o en un bany a part, mitjançant l'addició d'enzims a temperatura de 38-40 °C i pH de 8,5.

El seu objectiu és la degradació parcial de les fibres estructurals (cimentants) de la demis a fi d'aconseguir la relaxació i l'obertura fibril·lar suficients, fer la pell tova, donar finor a la flor i elasticitat a la pell, així com fer una neteja general de la mateixa.

Al final de l'operació es realitza un bon rentat amb aigua freda per eliminar la brutícia, desactivar els enzims i refredar les pells.

Encara que normalment es realitza a un pH lleugerament bàsic, també pot efectuar-se a un pH àcid per a pells doble faç o bovines en *wet-blue*.

26

2.2.2.8. Piquelatge

El piquelatge és l'operació que provoca la interrupció definitiva de l'efecte enzimàtic del rendiment, i deixa la pell preparada per a l'adobatge posterior o, si es desitja, en estat de conservació.

Consisteix a baixar el pH de la pell fins a un valor de 3 i 3,5 o inferior, mitjançant l'addició de solucions salines (ClNa) i l'ús d'àcids forts i febles, orgànics i inorgànics (sulfúric, fòrmic...), i fungicides en el cas de mantenir les pells en estat de conservació.

Els efluents que es generen presenten una càrrega contaminant salina i àcida molt elevada, i una DQO igualment elevada.

Aquesta operació és particularment útil per a pells ovines, ja que permet una bona eliminació posterior de la grassa natural i evita els problemes de *repousse*.

2.2.2.9. Desgreixatge

Les pells ovines i porcines tenen un elevat contingut de greix, que cal eliminar per evitar defectes de qualitat en el producte final: fluorescència greixosa, sabons de crom insolubles, i no-uniformitat tintòria.

Les pells de cabrum no posseeixen tanta quantitat de greix.

Segons el tipus de pell i l'article final al qual es destina, es fan servir diferents mètodes de desgreixatge:

- Mitjançant l'ús de tensioactius en medi salí i aquós, a 35 °C.
- Mitjançant l'ús de solvent en màquines de neteja en sec, amb circuit tancat de recuperació de solvents.

En pells de xai amb llana (doble faç) és freqüent realitzar els dos mètodes de desgreixatge.

Aquesta operació genera uns efluents amb una càrrega orgànica i salina molt elevada. Freqüentment, els efluents greixosos es gestionen de forma segregada per evitar el seu abocament directe a la xarxa de clavegueram.

2.2.3. Adobament

En el procés d'adobament, la pell es tracta amb agents minerals, vegetals o sintètics, que actuen sobre les fibres de col·lagen de la pell i generen una estabilització de la matèria, i d'aquesta manera impedeixen la seva putrefacció posterior. S'obté, així, la pell preparada per a la seva estabilització definitiva (*wet-blue*, *wet-white*...) i llesta per donar-li l'acabat desitjat.

Els diferents tipus d'adobament són:

—L'adobament mineral: habitualment es fa amb sals de crom III. Prop del 100% de la pell petita, per a articles de confecció (napa i vellut), i la major part del cuir, per a sabates i tapisseria, es realitza amb aquest tipus d'adobament. El procés utilitza salmorra a una concentració d'entre 6 i 12° Be;

s'acostumen a utilitzar pre-adobants (aldehids, sulfats de crom, sulfats mixts d'alumini i potassi, auxiliars...) per afavorir la penetració; emmascarants orgànics (ftalats...) i basificants (carbonat, bicarbonat, format sòdics) per afavorir la fixació; addició de greixos estables i un tractament final amb fungicides.

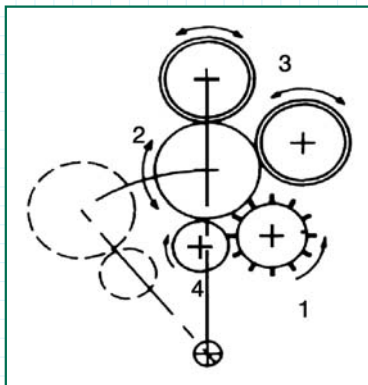
—L'adobament amb extractes vegetals: principalment per a pells de cabra i boví, destinat al calçat (sola, folres, plantilles) i per a marroquineria. El procés utilitza aigua sense sal o amb poca sal i extractes vegetals (extrets d'escorces, fustes, fulles i fruits), a més de sintans preadobants i dispersants, per millorar la qualitat; i algun àcid dèbil, per fixar els tanins. Finalment, també s'afegeixen petites ofertes de fungicides per evitar l'aparició de fongs.

—L'adobament amb sintans sintètics (aldehids, resines) per obtenir adobats *wet-white*.

En general, la càrrega contaminant que es desprèn dels banys d'adobament es caracteritza per tenir presència de sals, especialment de crom III (per a l'adobament mineral), DQO (adobament vegetal), fungicides, productes de greixatge i tensioactius, tant al bany com al rentat acidulat següent.

2.2.3.1. Apilament i escorreguda

Després de les operacions d'adobament, les pells s'apilen sobre cavallets i es deixen en repòs unes hores perquè s'acabin de fixar els productes adobants.



1. Cilindre de ganivetes
2. Cilindre de suport
3. Cilindre recobriments de feltre
4. Cilindre d'apropament

Figura 2.4. Esquema de la màquina d'escorreguda/repasat (vg. nota 1, pàg. 20)

A continuació es procedeix a una escorreguda mecànica per extreure l'aigua. En pell ovina es pot procedir, en aquesta etapa, a una operació de repasat per estirar la pell.

Es generen aigües residuals del bany d'adobament, amb les mateixes característiques que les esmentades en el punt anterior.

2.2.3.2. Divisió

Les pells bovines que no s'han dividit en tripa o que són massa gruixudes per a l'article final desitjat es tallen en dues capes amb la màquina de dividir, de manera que s'obtenen la part externa del cuir (flor) i el serratge (sense flor).

2.2.3.3. Rebaixament

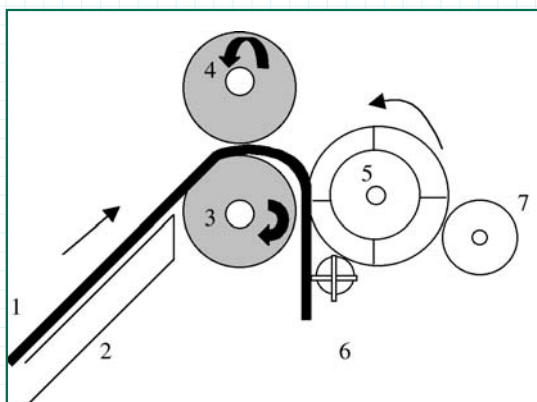


Figura 2.5. Esquema de la màquina de rebaixat (vg. nota 1, pàg. 20)

El rebaixatge és una operació mecànica per aconseguir un ajust del gruix de la pell, tant de les bovines (dividides o no) com de les ovines. Les pells es-

corregudes, obertes i planes passen a la màquina de rebaixar per igualar les seves grossors, i obrir possibles arrugues i colls.

En aquesta operació es generen encenalls de pell en crom o vegetal. Els encenalls procedents de pells petites no són aptes per a la seva utilització posterior en la fabricació de làmines de cuir regenerat, a causa de les seves longituds de fibra curta. Els encenalls de cuir al crom, però, de longituds de fibra més llarga, sí que són aptes per al cuir regenerat.

Es pot realitzar aquesta operació en humit, quan les pells o cuirs estan adobats o readobats, i en sec, quan les pells estan en *crust*, tenyides o acabades.

2.2.4. Postadobament

El postadobament inclou les operacions de neutralització, blanqueig, readobament, tintura, greixatge i assecatge.

La finalitat d'aquesta etapa és dotar la pell de les característiques requerides per l'article final: fermesa, plenitud, tacte, suavitat, color, finor de flor, etc. L'ob-

tenció d'aquestes i altres característiques dependrà dels productes aplicats i dels tractaments posteriors.

2.2.4.1. Neutralització

Aquesta operació pot efectuar-se abans o després del readobament.

La finalitat de la neutralització és eliminar l'acidesa lliure procedent de l'adobament, per tal d'evitar els riscos d'hidròlisi lenta de la proteïna de la pell, així com afavorir la penetració uniforme i sense precipitacions a la flor dels productes de readobament, tintura i greixatge.

La neutralització s'efectua en bombo amb aigua i sals alcalines tipus format sòdic o càlcic, bicarbonat sòdic o amònic, carbonat sòdic, així com amb neutralitzants i complexants sintètics (derivats de l'àcid naftalensulfònic o similars). Té una durada d'1 o 2 hores en funció del gruix de la pell. Una vegada neutralitzada la pell es fa un rentat amb aigua per eliminar les restes de sals neutres.

2.2.4.2. Blanqueig

Les pells adobades al vegetal poden necessitar que s'apliqui un blanqueig per eliminar possibles taques, abans de procedir al readobament i la tintura.

Aquesta operació es realitza en bombo, i utilitza productes redox, tipus metabisulfit sòdic, àcids orgànics i productes auxiliars com segrestants de ferro.

2.2.4.3. Readobament

En aquesta fase es torna a tractar la pell ja adobada amb noves substàncies de caràcter adobant, per tal de donar a la pell certes propietats (tacte, resistència mecànica, resistència química, etc.) requerides per l'article final a obtenir.

El readobament es fa en bombos o molinetes amb diversos productes readobants de naturalesa diversa:

Minerals: sals de crom

Vegetals: tanins vegetals

Sintètics: resines acríliques, resines fenòliques, resines urea-formol, resines base melamina, aldehids, etc.

2.2.4.4. Tintura

La finalitat d'aquesta operació és donar a la pell la coloració d'acord amb les especificacions establertes en cada cas concret. La tintura es realitza a temperatura en bombos o molinetes, per addició de colorants (àcids, de complex metàl·lic, bàsics o reactius), i productes auxiliars de penetració-igualació dels colorants (amoníac, tensioactius i dispersants).

Al final de la tintura, s'hi afegeixen àcids orgànics (fòrmic) per fixar el colorant a la pell i esgotar el colorant que resta al bany.

Les diferents tècniques de tintura determinaran el major o menor grau de rendiment dels colorants, i, per tant, el major o menor grau de contaminació a les aigües residuals per colorants no fixats, així com les càrregues de sals que porta el producte, i els àcids emprats.

En alguns casos, abans de la tintura es realitzen operacions mecàniques (divisió, retallament, rebaixament, etc.) per eliminar de la pell la càrrega de materials no desitjats.

2.2.4.5. Greixatge

Les pells neutralitzades i readobades, al mateix bany de tintura o en un bany a part, es tracten amb olis emulsionables a fi de lubricar les fibres i també d'evitar que s'uneixin en l'operació d'assecatge, de manera que s'obtinguin així la flexibilitat i suavitat necessàries, a més d'un augment de les resistències físiques de la pell.

Els productes emprats són olis vegetals, animals i sintètics convertits en emulsionables mitjançant processos de sulfatació, sulfonació, sulfatació, fosfatació, sulfocloració i/o mitjançant l'addició de tensioactius i algun alcohol miscible a l'aigua.

El greixatge es realitza en bombos o molinetes emulsionant alguns dels olis descrits o una combinació d'aquests amb aigua calenta.

La fixació del greixatge es fa per disminució de pH amb àcid fòrmic. Al final del procés es pot fer una esbandida abans d'apilar les pells.

Els banys del procés contenen restes de greixos no fixats, tensioactius i algun alcohol, així com restes d'àcid fòrmic i de fungicida si s'han emprat.

2.2.4.6. Assecatge

Dins d'aquest apartat, hem englobat les operacions que es realitzen des de la sortida del bombo fins a la pell seca (12% d'humitat), preparada per a l'acabat.

En sortir dels bombos o les molinetes, les pells es col·loquen a sobre dels cavallets, on reposen i eliminen aigua del rentat. A continuació es realitzen les operacions mecàniques d'escorreguda, estiratge i repassat, que, a més de reduir la humitat fins al 50%, estiren la pell, i la deixen ben plana i sense arrugues per, finalment, procedir a l'assecatge de les pells. Les tècniques d'assecatge més freqüents són: a l'aire, al buit, en túnel i per pinçament. La utilització d'una tècnica o d'una altra o, fins i tot, d'una combinació de tècniques depèn del producte final a obtenir.

Amb l'assecatge s'estabilitzen els productes de la pell i s'aconsegueix la seva fixació amb la dermis i se li donen les característiques desitjades, segons l'article.

El consum d'energia de l'operació d'assecatge pot arribar fins al 45% del total del procés. També es generen aigües amb restes de productes no fixats

(readobants, colorants, greixos, àcids) i vapors d'aigua, d'àcid fòrmic i dels components volàtils dels readobants, colorants i greixos utilitzats.

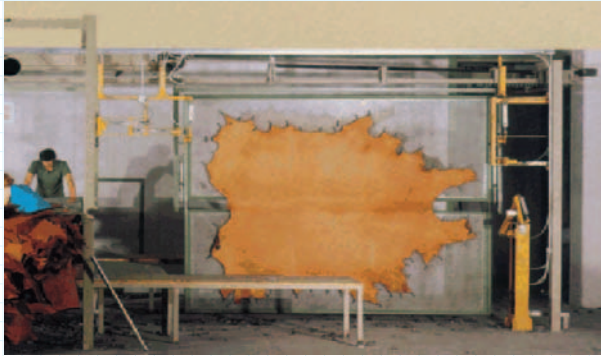


Figura 2.6. Assecatge per pinçament (vg. nota 1, pàg. 20)

38

2.2.5. Acabat

L'acabat es defineix com les darreres operacions a les quals se sotmeten les pells per tal de conferir les característiques finals de l'article i les prestacions per a l'ús al qual va adreçat. Aquestes són:

- Color
- Brillantor

- Tacte, suavitat, flonjor, superficial o de tota la pell
- Flexibilitat, resistència, propietats físiques de la superfície: adhesió, resistència al desgast, als elements i a l'ús superficial, permeabilitat al vapor i resistència a l'aigua... segons l'ús final.

2.2.5.1. Operacions mecàniques de l'acabat

L'objectiu d'aquestes operacions és deixar el cuir o la pell llisos, oberts i amb el grau de flonjor adequat, a fi de:

- Obtenir el producte final.
- Rebre la pell l'aplicació de capes d'acabat i obtenir el producte final.
- Rebre la pell l'aplicació de capes d'acabat i alguna operació mecànica posterior, per obtenir el producte final d'acord amb els requisits del client.

El conjunt d'operacions mecàniques següents són les més comunes:

- Condicionament per humitat.
- Estovament de la pell, per flexibilitzar-la.
- Estirament de la pell.

- Esmerilament/desempolsament, a fi d'eliminar algun defecte de flor i polir el cantó carn.
- Batanatge o estovament de la pell mitjançant bombos.
- Pinçament, per estirar la pell.
- Premsatge i gravat del dibuix.
- Abrillantament/poliment, per donar un aspecte més brillant a la superfície de la pell.
- Planxada de la pell, per obtenir la flor llisa i apujar el color.
- Retallament de les parts arrugades i amb defectes.
- Classificació
- Empaquetatge

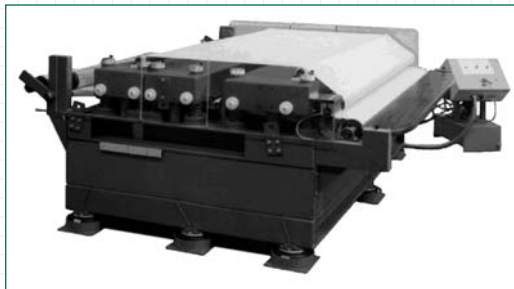


Figura 2.7. Màquina d'estovament (vg. nota 1, pàg. 20)

En el cas de la pell petita, també es realitzen les operacions finals següents:

- Estirament
- Rasament de la llana
- Planxada de la llana, per donar-li aspecte de llis com el pèl.

Els residus que es generen són, principalment, pols, retalls de pell tenyida, llana molt curta, trossos de pell, rebuigs...

2.2.5.2. Aplicació de capes d'acabat

Consisteix a aplicar diferents solucions (pigments i colorants, laques, resines, ceres naturals i sintètiques, lligants proteínics, oli etc) amb la finalitat de:

- Donar resistència a l'aigua, l'oli, la pols, el terra, la llum, el fregament.
- Aconseguir el color i matís desitjats, i dissimular així els defectes propis de la matèria primera.
- Donar tacte superficial i la brillantor desitjada.
- Donar efectes de moda.
- Complir els requisits dels clients per als seus dissenys.

Els productes que s'apliquen es posen sobre la pell en capes de diferent composició, segons la capa de fons, una o diverses capes intermèdies, una capa d'aprest i una capa de fixació final, i amb assecatges intermedis. El solvent utilitzat pot ser l'aigua o bé un dissolvent orgànic, en funció de la naturalesa dels constituents de la capa d'acabat.

Existeix una àmplia gamma de mètodes d'aplicació d'acabats, d'entre els quals podem destacar:

- Polvorització amb pistola aerogràfica o air-less
- Màquina de rodets o màquina Roller
- Màquina de cortina,
- Amb pelfa o raspall
- Transferència d'un suport: paper, plàstic... per adhesió termoplàstica.

3. Aspectes ambientals

En aquest capítol es presenten els consums de recursos i la generació de corrents residuals típics dels processos d'adobament.

Els valors que es donen són el resultat de mitjanes, ja que hi ha molta varietat de dades en funció del procés que s'utilitzi, del producte que s'obtindrà i de l'empresa, i, per tant, s'han de prendre com a valors indicatius. Quan ha estat possible, s'ha distingit entre els processos de fabricació de pells petites i pells grosses.

En primer lloc, es presenta un balanç global de matèria per als processos convencionals de fabricació de pells ovines sense llana (figura 3.1) i bovines (figura 3.2), i a continuació es fa una breu descripció dels aspectes ambientals agrupats per consum de matèries primeres, generació d'aigües residuals i consum d'aigua, generació de residus i generació d'emissions atmosfèriques.

ASPECTES AMBIENTALS

ENTRADES		SORTIDES			
Pell salada	1.000 kg	Pell acabada	250 kg		
Aigua	100-160 m ³	Aigües residuals	100-160 m ³	DQO	200-300 kg
				SS	100-180 kg
				Crom III	2-4 kg (*)
Productes químics	600-900 kg	Residus sòlids	770 kg	Retalls	170 kg
				Llana	200 kg
				Altres residus insolubles o solubilitzats	400 kg

(*) En homogeneïtzar les aigües residuals, pel seu tractament el Cr precipita i passa als fangs

Figura 3.1. Entrades i sortides per a un procés convencional de pell ovina sense el rentat de llana

Font: *Estudio de aplicación de las mejores tecnologías disponibles para el sector de curtidos*.
Febrer de 2001. Estudis realitzats en diverses empreses del sector

ENTRADES		SORTIDES			
Pell salada	1.000 kg	Cuir	200-250 kg		
Aigua	20-40 m ³	Aigües residuals	20-40 m ³	DQO	230-250 kg
				DBO	100 kg
				SS	150 kg
				Crom III	2-4 kg (*)
				Sulfurs	10 kg
Productes químics	400-600 kg	Residus sòlids	450-730 kg	Retalls no adobats	120 kg
				Camasses no adobades	170-350 kg
				Serratges, rebaixadures i retalls adobats	225 kg
				Pols d'esmerilament	2 kg
				Retalls d'acabats	30 kg
				Llots de depuració	500 kg
Energia	9,3-42 GJ	Aire	40 kg	Dissolvents orgànics	

(*) En homogeneïtzar les aigües residuals, pel seu tractament el Cr precipita i passa als fangs

Figura 3.2. Entrades i sortides per a un procés convencional de pell ovina sense el rentat de llana

Font: *Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins*.
Febrer de 2003. Estudis realitzats en diverses empreses del sector

3.1. Consum de matèries primeres

El consum de matèries primeres varia segons el procés utilitzat, però es pot indicar que, de mitjana, el processament d'una tona de pell bovina salada requereix entre 400 i 600 kg de productes químics, mentre que el processament d'una tona de pell ovina sense llana salada en requereix entre 600 i 900 kg. A la figura 3.3 s'han agrupat els productes per funcions i per naturalesa, de manera que es presenta una mitjana de consum de cada família en el cas de pells bovines i ovines. Els valors s'expressen en percentatge respecte al total de productes químics utilitzats; no s'ha inclòs la sal consumida a la conservació de les pells.

PRODUCTES QUÍMICS UTILITZATS	Pell bovina ¹	Pell ovina ²
Productes inorgànics (àcids, bases, sulfurs...)	36	47
Productes adobants (crom, vegetals, aldehids...)	30	20
Productes d'acabat (pigments, lligants...)	3	-
Agents de greixatge	16	8
Altres productes orgànics (àcids, bases, sals...)	5	13
Dissolvents orgànics	2	8
Colorants i auxiliars	6	4
D'altres (tensioactius, enzims, biocides...)	2	-
TOTAL	100	100

Fonts: 1. Estudis realitzats en diverses empreses del sector.
2. *De la pell en brut a l'acabat. Introducció al sector de la pell*. Generalitat de Catalunya. 1993.

Figura 3.3. Consum de productes químics per a dos processos convencionals d'adobament

3.2. Consum d'aigua i generació d'aigües residuals

El consum d'aigua varia molt entre fàbriques, segons quin sigui el procés seguit, la matèria primera utilitzada i l'article final obtingut. Així, el consum d'aigua és sensiblement superior per a l'adobament de pells ovines (45-85 m³/t pell) que per a les bovines (20-40 m³/t pell). D'altra banda, les diferències fonamentals en el consum d'aigua vindran donades per les etapes que es realitzin. Les fàbriques que no fan l'etapa de ribera tenen un consum menor respecte a les que fan el procés complet o les que només fan ribera.

46

A continuació es mostren en diferents taules valors estadístics de generació d'aigües residuals en volum i càrregues contaminants per a les diferents etapes d'un procés convencional de pell bovina i ovina, amb llana i sense llana.

La figura 3.4 presenta valors de generació d'aigües residuals per a pells bovines salades adobades al crom.

PELL BOVINA ADOBADA AL CROM									
Etapes	Aigua m³/t	MES kg/t	DQO kg/t	DBO kg/t	NTK kg/t	S ²⁻ kg/t	Cr kg/t	Cl ⁻ kg/t	SO ₄ ²⁻ kg/t
Ribera ¹	7-25	70-120	120-160	40-60	9-14	4-9	—	120-150	5-20
Adobament	1-3	5-10	10-20	3-7	0-1	—	2-5	20-60	30-50
Postadobament	4-8	10-20	15-40	5-15	1-2	—	1-2	5-10	10-40
Acabat	0-1	0-5	0-10	0-4	—	—	—	—	—
TOTAL	12-37	85-155	145-230	48-86	10-17	4-9	3-7	145-220	45-110

¹. Des del remull fins al descalciniament.
 Font: Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Febrer de 2003.

Figura 3.4. Valors de càrrega contaminant per a un procés convencional de pells bovines salades adobades al crom

La figura 3.5 mostra valors de generació d'aigües residuals per a pells ovines sense llana adobades al crom.

PELLS OVINES SENSE LLANA ADOBADES AL CROM*									
Etapes	Aigua m³/t	MES kg/t	DQO kg/t	DBO kg/t	NTK kg/t	S ²⁻ kg/t	Cr kg/t	Cl ⁻ kg/t	SO ₄ ²⁻ kg/t
Ribera	26-36	60-120	100-240	40-104	6-12	2-8	—	60-160	2-16
Desgreixatge-adobament	6-10	6-12	20-120	8-40	2-4	—	3-5	16-80	12-20
Postadobament	12-20	4-8	12-40	6-14	0,8-2	—	0,4-1	8-16	4-8
Acabat	0-3	0-0,8	0-2	0-0,8	—	—	—	—	—
TOTAL	44-68	70-141	132-402	54-159	8-18	2-8	4-6	84-256	18-44

Font: Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Febrer de 2003. Estudis realitzats en diverses empreses del sector.

Figura 3.5. Valors de càrrega contaminant per a un procés convencional de pells ovines sense llana

* Per passar les unitats originals de les dades (l/pell i g/pell) a m³/t i kg/t, s'ha considerat un pes de 2,5 kg/pell.

ASPECTES AMBIENTALS

La figura 3.6 mostra valors de generació d'aigües residuals per a pells ovines amb llana adobades al crom.

PELLS OVINES AMB LLANA ADOBADES AL CROM*									
Etapes	Aigua m ³ /t	MES kg/t	DQO kg/t	DBO kg/t	NTK kg/t	S ²⁻ kg/t	Cr kg/t	Cl ⁻ kg/t	SO ₄ ²⁻ kg/t
Ribera	34-40	40	220	60	6	—	—	160	—
Adobament	28-32	6	60	18	0,8	—	6	184	—
Tintura	14-28	32	32	10	1	—	2	20	—
TOTAL	76-100	78	312	88	8	—	8	364	—

Font: Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Febrer de 2003. Estudis realitzats en diverses empreses del sector.

Figura 3.6. Valors de càrrega contaminant per a un procés convencional de pells ovines amb llana

48

S'observa que l'adobament de pells ovines genera major volum d'aigües residuals que el de les bovines i, alhora, que el processament de pells amb llana produeix més aigües residuals que el de pells sense llana.

En els tres casos, la ribera és l'etapa del procés amb més repercussió quant a volum i càrrega contaminant abocada a les aigües residuals. De fet, molts dels contaminants tabulats (MES, DQO, DBO, NTK i S²⁻) provenen majoritàriament de la matèria primera mateixa (brutícia de la pell i proteïnes solubles

* Per passar les unitats originals de les dades (l/pell i g/pell) a m³/t i kg/t, s'ha considerat un pes de 2,5 kg/pell.

en aigua o sal), i de l'etapa de ribera, amb l'excepció del Cr^{3+} , que s'origina a l'etapa d'adobament, i els clorurs, ocasionats per una mala praxi de la conservació de la pell en brut i en menor quantitat a la ribera i a l'adobament.

La conservació per salatge augmenta la concentració de clorurs dels efluents, i amb un tractament de depuració complet, sense dilució posterior, és molt difícil complir els límits de conductivitat que s'estableixen habitualment en els abocaments.

Si considerem les operacions incloses a les diferents etapes, es pot destacar que:

- La DBO i la DQO provenen majoritàriament de la pell en brut i les operacions de calciner i pellam.
- L'emissió de clorurs prové principalment de la conservació, el remull i el piquelatge, quan es realitza la conservació amb sal, que, d'altra banda, és el més habitual; la resta, del procés d'adobament i de les operacions posteriors.
- La principal generació de MES correspon a l'operació de pellam.

ASPECTES AMBIENTALS

—El nitrogen total (NTK) descarregat prové principalment de les proteïnes i del desencalçament, quan aquesta operació es realitza amb sulfat d'amoni, que és el més comú.

—La majoria del crom total procedeix de l'etapa d'adobatge, òbviament quan s'adoba al crom, i la resta prové d'operacions posteriors.

—Les operacions d'adobatge també són les causants del contingut de sals i àcids (pH de prop de 4) en els efluent residuals.

A la figura 3.7, es presenten les dades disponibles sobre les aigües residuals abocades pel sector d'adobament de la pell a Catalunya, l'any 2001.

PARÀMETRE (UNITATS)	VALOR
Cabal (hm^3/any)*	2,8
MES (tones/any)*	700
DQO (tones/any)*	2.900
N (tones/any)*	265
P (tones/any)*	10
Cl (tones/any)**	7.000
Cr ³ (tones/any)**	20

Font: Agència Catalana de l'Aigua.

* Declaracions de l'ús i de la contaminació de l'aigua (DUCA), 2004.

** Valor estimat.

Figura 3.7

3.3. Generació de residus

Durant la conservació i el processament de les pells es produeixen quantitats de residus sòlids, de composició i naturalesa diferents segons el tipus de pell utilitzada i l'article final a obtenir. A la figura 3.8, es presenta la quantificació dels residus sòlids generats en el tractament d'una tona de pell bovina i ovina.

RESIDUS SÒLIDS		
Residus	Quantitat (kg)	
Sense adobar	Boví (per tona de pell en brut)	Oví (per tona de pell en brut seca)
Sal expulsada	50	-
Retalls en brut	30	170
Carnasses en tripa	250	155
Retalls en tripa	30	-
Greixos	-	33
Pèl immunitzat (sec)	50	-
Llana	-	200
Adobats		
Rebaixadures	100	40
Retalls pell wet-blue	20	-
Retalls serratges wet-blue	107	-
Retalls en pasta i acabats	30-60	60
Altres residus		
Llots de depuradora (FQ)	380-420 (70%)	180 (70%)

Font: Unió d'Adobadors de Catalunya (UDAC).

Figura 3.8

ASPECTES AMBIENTALS

El pèl s'origina en el procés de pelatge-calciner, quan se separa de la pell mitjançant un filtratge amb tamís rotatori o fix. Si no es fa aquesta separació, el pèl s'elimina amb els efluents de la ribera, i contribueix a la càrrega de MES i DQO dels efluents i a la quantitat de llots generats en el tractament d'aigües residuals. Si el pèl es recupera, es poden assolir reduccions de l'ordre del 60% de MES, del 40% de DQO i del 25% de nitrogen en les aigües residuals del procés de ribera.

Pel que fa a la llana, s'origina en el desllanatge de pells llanars i es ven com a matèria primera per a la indústria tèxtil de la llana.

Els retalls es produeixen en l'etapa inicial de classificació i retallament de la pell en brut, i poden contenir biocides, sals i altres matèries contaminants com sang, fems, terres o cascàries. També es poden originar en l'etapa de ribera, en concret, en el descarnament i la divisió. Els retalls d'estats posteriors del procés, com l'adobament, el postadobament o l'acabat, poden ser reutilitzats per produir pell regenerada.

La carnassa sorgeix de la neteja del cantó carn de la pell en la *màquina de descarnar* i està formada per restes de carn, greix i altres teixits no desitjats.

El descarnament de la pell es pot realitzar en verd, amb la possibilitat de valoritzar la carnassa per diversos usos industrials.

Les rebaixadures corresponen al residu resultant de l'ajust del gruix de la pell a les necessitats tècniques de l'article, en treure pel cantó cam la quantitat de pell necessària amb l'acció mecànica d'unes ganivetes. Es generen en dos moments del procés: després de l'adobatge, en humit, i després de la tintura i el greixatge, en sec.

La sal prové de les operacions d'emmagatzematge, manipulació, transport i dessalatge de les pells. La sal residual es pot reutilitzar per conservar noves pells o per a banys de píquel, un cop neta i esterilitzada.

Els fangs es produeixen en el tractament de les aigües residuals, des de la primera fase fins al tractament complet dels efluents. A la figura 3.9 s'especifica com pot ser una composició de llots d'un tractament biològic d'aigües d'adobatge seguit d'un procés de deshidratació.

COMPOSICIÓ DE LLOTS		
	% Mínim	% Màxim
Aigua	55	75
Matèria orgànica	40	75
Matèria inorgànica	25	60
Carboni orgànic	21	38
Amoníac	0,1	1,6
Nitrogen orgànic	1,3	7
Fòsfor	0,01	0,06
Crom III	0,8	5
Alumini	0	5
Ferro	0,6	12
Calci	1	15
Sulfur total	0,7	7

Font: Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. Febrer de 2003.

Figura 3.9

3.4. Emissions a l'atmosfera

Les adoberies s'associen principalment a les males olors, més que a altres tipus d'emissions. Com amb la resta de corrents residuals, les emissions a l'aire depenen del procés emprat. En aquest cas, les emissions més significatives són les següents:

- Dissolvents (COV): tenen lloc en les operacions d'acabats i també en el procés de desgreixatge de base dissolvent de la pell ovina per a pelleteria.

- Sulfur d'hidrogen: el sulfur d'hidrogen podria formar-se durant el desencalcinament i el piquelatge, quan els efluents alcalins es mesclen amb els efluents àcids (d'aquí la importància de segregar els abocaments d'aquestes operacions), i també es pot formar durant el tractament d'aigües residuals per l'acció de bacteris anaerobis sobre els sulfats, durant l'emmagatzematge de fangs en els espessidors i les seves operacions de deshidratació.
- Amoníac: es forma, de manera difusa, durant el procés de desencalcinament i, en menor grau, durant el procés de tintura.
- Partícules: la majoria provenen de la fase seca del procés, és a dir, l'esmerilament, el batanatge i els acabats de la pell en general.
- Gasos de combustió: es desprenen de les instal·lacions auxiliars de producció energètica, bàsicament de les calderes de combustió utilitzades per escalfar banys o assecar pells.
- Olors en general: les olors es poden desprendre de les pells emmagatzemades, per la degradació de la matèria orgànica, o de substàncies químiques.

ASPECTES AMBIENTALS

ques afegides en les operacions de ribera (sulfurs, amoníac), de l'amoníac afegit a la tintura, dels dissolvents de la fase d'acabats i del tractament d'aigües residuals.

4. Les millors tècniques disponibles (MTD)

Les millors tècniques disponibles, d'ara en endavant MTD, establertes en el document de referència del sector de l'adobament de la pell se centren en el consum d'aigua, l'ús adequat i la substitució de certs productes químics, i la reducció de residus.

En el primer apartat es discutirà, de manera general, la gestió ambiental de l'empresa, l'energia o la descontaminació de terres. En els punts següents es descriuen les alternatives de gestió ambiental per a cada una de les etapes del procés d'adobament descrites al capítol 3 i, a continuació, es presenten les possibilitats de substitució dels productes químics utilitzats en el procés per altres de menys perillosos o més respectuosos amb el medi ambient. Finalment, es discuteixen breument altres factors que cal tenir en compte, com la gestió i el tractament de l'aigua, els residus i l'aire.

4.1. Aspectes generals

Dins d'aquest capítol, es pot destacar una sèrie d'aspectes relacionats amb les MTD que poden tenir-se en compte:

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

- *Sistemes de gestió ambiental*

A més dels aspectes tecnològics que es descriuen més endavant, és necessari també un compromís de la direcció de l'empresa i una dedicació dels recursos necessaris per dur a terme les accions ambientals. Per això, la millor alternativa és la implantació d'un sistema de gestió ambiental.

- *Energia*

És convenient controlar el consum energètic d'electricitat, calor (vapor i calefacció) i aire a pressió. Per això, és útil portar un registre de l'energia consumida i realitzar informes del rendiment energètic.

- *Desmantellament de la planta*

És convenient prendre les mesures de prevenció de l'impacte ambiental per a quan la planta ja no estigui en funcionament, a fi de facilitar la seva restauració i l'ús posterior del terreny. Això inclou el desmantellament d'edificis, equips, maquinària i residus del seu lloc d'ocupació, així com la prevenció de la contaminació d'aigües, sòl o aire.

4.2. Integració de MTD en els processos

En aquest apartat es presenten les tècniques reconegudes com a MTD per a cada una de les etapes del procés d'adobament.

MTD en l'etapa de conservació i remull

1) Refredament i ús de pells fresques, sempre que sigui possible

Refredar el cuir o la pell es considera un mètode de conservació a curt termini, i ambientalment correcte.

Les limitacions d'aquest tipus de processos són les següents:

- les pells fresques no refrigerades han de processar-se abans de 8-12 hores,
- les pells conservades a 10-15 °C han de processar-se al cap de 24 hores com a màxim,
- les pells conservades a 2 °C han de processar-se abans d'una setmana,
- pot dificultar l'estocatge de grans quantitats.

Hi ha diferents mètodes per refredar:

- per contacte amb trossos de gel,
- passar les pells per un tanc de glicol-aigua freda i afegir gel al contenidor,
- utilitzar unitats de refrigeració.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

Un possible mètode seria el següent: rentar les pells immediatament, efectuar el descarnament, sotmetre-les a un procés de desinfecció lleuger i refredar-les a uns 5 °C. En aquest estat les pells poden passar a procés fins a una setmana després. Cal dir que, en ocasions, s'observa l'aparició d'unes taques en el producte acabat, ja que amb el refredament sofert no desapareixen les venes de sang, motiu pel qual aquest procés seria insuficient per a pells d'alta qualitat.

Els retalls en brut i les carnasses es reciclen més fàcilment i, en tot cas, causen menys impacte ambiental si provenen de pells no salades.

Font: Estudis realitzats en diverses empreses del sector.

2) Reduir tant com sigui possible la quantitat de sal utilitzada

La realització del rentat, el retallament, el descarnament i la conservació de pells i cuirs als escorxadors redueix el pes i la quantitat de sal necessària per a la seva conservació. Aquesta pràctica no és una mesura que han d'aplicar els adobers, sinó que seria convenient aplicar-la des dels escorxadors i intermediaris de la pell.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

En el cas de noves fàbriques d'adobament, la proximitat als escorxadors podria ser un factor a tenir en compte. Amb aquesta pràctica es pot reduir en un 18-24% el pes de pell a tractar, i el consum de sal¹ com a conservant se suprimiria.

Una altra possibilitat és l'ús de conservants o biocides, sense que això afecti significativament la qualitat de les aigües residuals.

Font: 1 Willy Frendrup: *Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing*. Danish Technological Institute. 1999.

MTD en l'etapa de pelatge/desllanatge i calciner

1) Utilitzar tecnologies amb recuperació de pèl i llana

En el cas del pèl, s'aconsegueix mitjançant la immunització prèvia amb àlcali i ajustant la quantitat de sulfur i sulfhidrat sòdic, de manera que s'ataquin les arrels del pèl sense destruir-lo. El pèl es recupera poc hidrolitzat i sencer del bany mitjançant recirculació.

Per a pells bovines aquestes tècniques són ben conegudes i permeten obtenir, en molts casos, cuirs d'alta qualitat³.

³ Carlos S. Santera. *World Leather*. Novembre de 1999.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

Per a pells ovines es recupera la llana mitjançant l'operació d'empastament, que consisteix a aplicar una pasta semifluida composta per material inert (caolí...), sulfur sòdic i hidròxid de calç, pel costat carn. El procés pot durar diverses hores a una temperatura màxima de 30 °C.

Els avantatges principals d'aquests mètodes són la reducció de la càrrega contaminant de les aigües residuals (MES⁴, DQO, DBO, nitrogen, sulfur) i el volum de llots generats (15-30%).

La figura 5.1 del capítol 5 presenta un balanç de les millores que suposa l'ús d'aquesta tecnologia en aplicar-se en un cas real a escala industrial.

2) Reduir el consum de sulfurs aplicant preparacions enzimàtiques

L'eliminació total del sulfur no és possible, però sí que es pot reduir considerablement. Es poden afegir combinacions d'enzims i amines per facilitar el peletatge reduint la quantitat de sulfur necessària. El procés requereix un control mitjançant l'anàlisi química.

⁴ MES: matèria en suspensió.

Per a pells ovines la substitució parcial del sulfur no és aconsellable a causa de la necessària revalorització de la llana com a subproducte.

L'avantatge principal és la reducció de la DQO i el contingut en sulfurs a les aigües residuals, de l'ordre del 40-70%.

3) Recircular licors usats per al processament de pells ovines.

Els banys de sulfurs es poden recircular si prèviament han estat filtrats per eliminar els sòlids en suspensió, i s'han ajustat les concentracions de productes químics. Aquesta tècnica s'utilitza des de fa anys i, més freqüentment, en el cas de pells ovines desllanades per empastament.

Els avantatges principals són la disminució del consum d'aigua (entre un 50 i un 70%) i els productes químics, de la càrrega contaminant de les aigües residuals i de la quantitat de llots.

Fonts: Willy Frendrup: *Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing*. Danish Technological Institute. 1999.
Stazione Sperimentale (Itàlia). *Italian BAT contribution*. 1998.
J. W. Scheijgrond, *BAT in tanneries* (Esborrany). BLC.
BASF. *The Ecological Aspects of Leather Manufacture*. 1997.
R. D. Higham. *Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies*. 1994.

MTD en l'etapa de divisió

1) Dividir després del calciner

En la majoria de casos, la divisió després del calciner és ambientalment més correcte que la divisió després de l'adobatge. Els avantatges són els següents:

- Major rendiment en superfície.
- El serratge es pot adobar o utilitzar per a la manufactura de productes derivats del col·lagen (gelatina...). En aquest últim cas, es redueix el consum d'aigua i de productes químics en les etapes posteriors, ja que només es processa una part del cuir.
- Reducció del temps en les etapes posteriors.
- Reducció de la quantitat de residus sòlids adobats.
- En obtenir-se cuirs i serratges més prims, el desencalçament amb CO_2 és més efectiu.

Inconvenients de la divisió després del calciner:

- La manipulació de la pell és més difícil i, a causa del pH molt alcalí, requereix que els operaris es protegeixin amb guants.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

—En alguns casos (cuirs molt prims abans de dividir, cuirs per a l'empenya de calçat o quan es necessita un gruix molt ajustat), la divisió després del calciner pot no ser la millor opció.

Fonts: J. W. Scheijgrond. *BAT in tanneries* (Esborrany). BLC.
R. D. Higham. *Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies*. 1994.

2) Potenciar l'ús del serratge

Si amb la divisió el serratge queda prou gruixut, es pot adobar per convertir-lo en matèria primera d'una altra línia de fabricació o comercialitzar-lo. En cas contrari, es fa servir per fabricar coles industrials i gelatines.

MTD en l'etapa de desencalcinament i rendiment

1) Substituir parcialment el sulfat amònic per CO₂

L'ús del CO₂ com a substitut de les sals amòniques per al desencalcinament és una tecnologia de menor impacte ambiental. La substitució pot ser total per a cuirs no massa gruixuts, o parcial, afegint d'altres auxiliars com àcids orgànics febles.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

La possible formació de H_2S pot prevenir-se mitjançant l'addició d'aigua oxigenada o bisulfit sòdic. El bisulfit sòdic té l'inconvenient que pot donar lloc a la formació de SO_2 i l'aigua oxigenada pot fer malbé els bombos de fusta, raó per la qual s'ha de dosificar molt bé la quantitat que s'utilitza.

La forma d'utilització més freqüent és la injecció directa de CO_2 gas al bombo, que es dissol i dona àcid carbònic, el qual actua com a àcid feble disminuint el pH del bany.

Els avantatges d'aquest mètode són la reducció en un 20-30% del nitrogen total Kjeldahl i en un 30-50% de la DBO de les aigües residuals. A més, contribueix a millorar la qualitat de les pells, ja que la disminució gradual del pH dona lloc a una flor més suau i una tintura final més igualada.

Com a desavantatge cal esmentar que el procés de descalcament amb CO_2 sol ser més llarg que el convencional. El cost pot ser superior però es compensa amb l'estalvi aconseguit al tractament dels efluent.

2) Substituir les sals amòniques per àcids febles

Àcids làctic, fòrmic, acètic, lactat de magnesi o èsters d'àcids orgànics poden substituir les sals amòniques. L'avantatge és que es redueix el nivell de nitrogen a les aigües residuals encara que s'augmenta la DQO.⁵

Fonts: V. Kustula i A. Weaver. *BAT Candidate for Tanning Industry: Delimiting Using Carbon Dioxide*. Universitat de Jyväskylä (Finlàndia).
The Ecological Aspects of Leather Manufacturing. BASF, 1997.

MTD en l'etapa de piquelatge

1) Reciclar i reutilitzar licors de piquelatge

El reciclatge de banys de piquelatge permet reduir la quantitat de sal en l'efluent alhora que pot disminuir el seu consum en un 80% i el consum d'àcids (principalment fòrmic) en un 10-25%.

Abans de reutilitzar els banys, cal ajustar-los per tenir un bon control del procés. En cas de realitzar-se de forma inadequada, podria repercutir en la qualitat final del producte.

⁵ L'àcid bòric no és recomanable, ja que se superaria el límit de bor als efluent.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

2) Realitzar el piquelatge en banys curts

El procés de piquelatge en banys curts redueix el consum d'aigua en un 50-60% (equivalent a 0,5-0,6 m³ per tona de cuir descarnat), sal i àcids.

Alguns tipus de pells, com les d'alta qualitat, poden resultar danyades per l'acció mecànica, si es processen en banys excessivament curts, motiu pel qual aquest mètode pot ser inadequat.

Fonts: R. P. Pearson [et al.]. *BLC Information Document number 200*. BATs. 1999.
R. D. Higham. *Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies*. 1994.
Aplicacions del Manual MEDIA (Minimización Económica Del Impacto Ambiental) a sectors industrials - Sector d'adobats de pells animals. 1997.

MTD en l'etapa de desgreixatge de pells ovines

1) Optimitzar el desgreixatge aquós de pells ovines amb tensioactiu no iònic. (amb o sense dissolvent orgànic)

El desgreixatge aquós requereix l'ús de diversos banys fins a un total del 1.000% (100 tones d'aigua per cada 10 tones de pell) d'aigua a temperatura, i l'addició de tensioactius no iònics (3-10%).

És recomanable utilitzar productes fàcilment biodegradables. Fins ara, per a pells ovines molt grasses l'alternativa als nonilfenol etoxilats (NPE) és complexa, però és possible.

Quan el primer bany (1,5-2 l/kg de pell) es tracta separatament per escalfament a 90 °C, es pot eliminar el 60-80% de la DQO. Posteriorment es poden reduir (per tractament fisicoquímic seguit de biològic) el 90% de nonilfenol (NP) i el 98% de nonilfenol etoxilat (NPE).

2) Fer el desgreixatge en sec en màquines de cicle tancat

L'ús de dissolvents orgànics és molt freqüent per al desgreixatge de pells ovines molt greixoses i per a l'obtenció d'articles de doble faç.

Aquest procés es realitza en màquines de cicle tancat amb tractament d'emissions (per exemple, amb filtres de carbó actiu) i aigües.

Els dissolvents es poden recuperar per destil·lació fins a un 80%, de manera que els nivells d'emissions són molt baixos. Aquesta recuperació és més difícil si s'usen mescles de dissolvents.

Fonts: R. D. Higham. *Low Waste Technology Suitable For Tanneries in Developing Economies*. 1994.

MTD en l'etapa d'adobament al crom

1) Augmentar el rendiment del procés d'adobament

Algunes accions poden ajudar a millorar el rendiment de l'etapa d'adobament: optimitzar l'oferta de crom, controlar estrictament els paràmetres del procés (volum de bany, pH, temperatura, velocitat del bombo) o allargar el temps per facilitar la penetració.

Els avantatges són una reducció del consum de productes químics i del volum d'aigües residuals. Pot aconseguir-se fixar fins al 80-90% del crom.

Aquestes mesures han de realitzar-se en combinació amb una recuperació del crom (mitjançant precipitació/filtració/redissolució) de les aigües residuals amb continguts superiors a 1 g de Cr_{total}/l . Aquesta operació pot no ser viable si no són prou purificats.

2) Utilitzar mètodes d'alt esgotament

Es pot aconseguir un esgotament alt del bany de dues maneres:

—usant productes adobants modificats de manera que penetrin millor;

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

—usant productes adobants especials (àcids aromàtics dicarbònics) que augmenten el nombre de grups reactius del col·lagen on es fixa el crom.

L'avantatge és una reducció del consum de productes i del contingut en crom de les aigües residuals. Aquest mètode pot no ser adequat per a alguns processos. La utilització de productes complexants pot dificultar la precipitació del crom en el procés de depuració i pot fer que no es compleixin els límits de crom en els efluents.

Fonts: R. P. Pearson [et al.], *BLC Information Document number 200*. BATs. 1999.
Willy Frendrup: *Practical Possibilities for Cleaner Production in Leather Processing*. Danish Technological Institute. 1999.

MTD en l'etapa d'adobament vegetal

1) Aconseguir el màxim esgotament dels licors procedents de l'etapa d'adobament vegetal en contracorrent o reciclat

Per a l'adobament en bombos, cal utilitzar banys molt curts per aconseguir una bona penetració dels agents tànnics.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

Per a l'adobament en molineta, cal realitzar el piquelatge i preadobament amb àcid sulfúric i polifosfats abans de procedir a l'adobament durant un període de 7 a 21 dies. Aproximadament un 87% dels agents adobants es fixen a la pell.

Font: Willy Frentrup: *Practical Possibilities for Cleaner Production in leather Processing*. Danish Technological Institute. 1999.

MTD en l'etapa de postadobament

1) En l'etapa de readobatge, neutralització i fixació del crom

—Mitjançant l'optimització dels processos es pot aconseguir un major esgotament de productes readobants.

—Reducir el contingut en sals dels banys residuals.

2) En l'etapa de tintura, aconseguir un major esgotament de productes colorants i utilitzar colorants concentrats i de baix contingut de sal

3) En l'etapa de greixatge, aconseguir un major esgotament dels productes greixants

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

- 4) Optimitzar l'eliminació d'aigua en les etapes anteriors a l'assecatge, quan sigui possible, per economitzar en l'etapa d'assecatge.

MTD en l'etapa d'acabat

1) Màquina de rodets o màquina Roller

Consisteix en l'aplicació de l'acabat mitjançant uns rodets amb una trama de buits que recullen la solució de l'acabat i la dipositen mecànicament a la superfície.

Respecte al mètode clàssic de polvorització, permet una reducció de fins a un 70% de producte d'acabat.

2) Pistoles de polvorització HVLP

Es tracta d'equips de polvorització que utilitzen una gran quantitat d'aire a baixa pressió, amb els quals s'aconsegueix un efecte de rebot molt menor i s'estalvia en productes químics. Permet millorar l'eficàcia de la polvorització fins a un 75%. No és utilitzable per a certs tipus de productes. S'usa principalment per a tapisseria.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

3) Pistoles de polvorització air-less

L'acabat és projectat sense la utilització d'aire amb la qual cosa s'assequen menys els vapors. Permet millorar l'eficàcia de la polvorització fins a un 75%.

4.3. Substitució de productes químics

Les MTD relacionades amb la substitució de matèries primeres consisteixen en l'ús de productes químics menys contaminants en detriment d'aquells que tenen un elevat potencial contaminant o característiques tòxiques. En aquest cas, no es distingirà entre l'adobament de pell bovina o ovina, ja que la majoria de productes s'utilitzen en ambdós casos.

MTD per a la substitució de biocides

1) Substitució per productes d'impacte ambiental i toxicitat més baixos

Diversos compostos orgànics halogenats s'han utilitzat durant molt de temps: bronopol, tiadiazina, etc. Aquests es poden substituir per productes de

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

menys impacte ambiental i toxicitat com, per exemple, dimetilditiocarbamat sòdic o potàssic.

Font: R. P. Pearson [et al.]. *BLC Information Document number 200*. BATs. 1999.

MTD per a la substitució de compostos orgànics halogenats

1) **Poden substituir-se totalment en la majoria de casos.** Inclou la substitució en: remull, desgreixatge, greixatge, tintura i, en especial, en agents de postadobament.

Excepció: el seu ús en desgreixatge d'algunes pells de doble cara (peleteria).

MTD per a la substitució de dissolvents orgànics no halogenats

1) **Substitució de processos de desgreixatge**

És aconsellable utilitzar un sol dissolvent i evitar les mescles de dissolvents, per poder recuperar-lo i reutilitzar-lo després de la destil·lació.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

2) Substitució de dissolvents en els sistemes d'acabat

- Es poden utilitzar sistemes d'acabat en base aquosa, excepte quan el producte requereixi uns elevats estàndards de qualitat de resistència.
- Es poden utilitzar també sistemes d'acabat amb proporcions baixes de dissolvent i sistemes d'acabat amb baix contingut d'aromàtics.

MTD per a la substitució de la sal

- 1) **Conservar la pell en brut per fred o assecatge (pell petita)**, o processar directament la pell després de l'escorxament.

MTD per a la substitució de tensioactius

- 1) **Substitució del nonilfenol etoxilat (NPE)**

Poden utilitzar-se al seu lloc alcohols etoxilats, quan sigui possible.

MTD per a la substitució d'agents segrestrants

- 1) **Substitució de l'EDTA i NTA per altres productes**

Sempre que sigui possible, en lloc d'EDTA i NTA poden utilitzar-se EDDS o MGDA, que són productes més biodegradables.

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

MTD per a la substitució de sals amòniques en el desencalçament

- 1) Substitució parcial o total del sulfat amònic per CO_2 i/o àcids orgànics

MTD per a la substitució d'agents d'adobament

- 1) Substitució d'una part del licor de crom per licor de crom recuperat

Es pot substituir fins al 20-35% del licor de crom fresc.

- 2) Quan s'usen sintans o resines com a agents adobants, utilitzar productes amb un baix contingut de monòmers (formaldehid, fenol o àcid acrílic).

MTD per a la substitució de colorants

- 1) Emprar colorants en líquid o sense pols
- 2) Utilitzar colorants d'esgotament elevat que tinguin un baix contingut en sals.
- 3) Substituir l'amoníac per productes auxiliars, com ara productes penetrants.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

- 4) Substitució de colorants halogenats per colorants reactius de vinil sulfona

MTD per a la substitució d'agents de greixatge

- 1) Utilitzar greixants lliures d'halogenats orgànics adsorbibles (AOX), excepte en cuir resistent a l'aigua.
- 2) Emprar barreges lliures de dissolvents i, si no és possible, emprar mescles amb un baix contingut de dissolvents.
- 3) Aconseguir el màxim esgotament dels productes per reduir la DQO

MTD per a la substitució d'agents d'acabat

- 1) Substituir els sistemes tradicionals basats en productes polimèrics per lligants (*binders*) basats en resines amb menys contingut de monòmers. Una altra alternativa són els polímers que contenen grups de N-metilolamina.
- 2) Substituir dissolvents orgànics per sistemes aquosos quan sigui possible.

MTD per a la substitució d'agents repel·lents a l'aigua

- 1) Es poden usar sistemes amb un baix contingut d'halogenats, a excepció dels cuirs resistents a l'aigua.
- 2) També es poden usar productes sense dissolvents orgànics, o, quan no sigui possible, de baix contingut orgànic.
- 3) Utilitzar productes lliures de metalls, a excepció dels cuirs resistents a l'aigua.

MTD per a la substitució de retardants de flama

- 1) Substituir productes que contenen brom o antimoni per productes basats en fosfats.

4.4. MTD per a la gestió i tractament de l'aigua

4.4.1. Gestió de l'aigua

La gestió de l'aigua durant el procés depèn de les etapes que es realitzen dins del procés global d'adobament de la pell, i de la localització de la plan-

LES MILLORS TÈCNIQUES DISPONIBLES (MTD)

ta. Pel que fa al manteniment i les bones pràctiques, i a les mesures integrades als processos, es consideren MTD:

—Augmentar el control dels consums d'aigua que s'usa realment en el procés, a fi d'evitar pèrdues amb rentats excessius, omplir excessivament els recipients, pèrdues en canonades, etc. Dosificació automàtica mitjançant sistemes de gestió i barreja d'aigües.

—Realitzar rentats tipus *batch* en lloc de rentats en continu. Aquest tipus de rentat pot aplicar-se després del calciner, desencalçament/rendiment, adobament al crom, de tintura, etc.

—Adaptar els processos i la maquinària per treballar amb banys curts: permet la reducció del consum d'aigua, el temps del procés i el consum de productes químics.

—Reutilitzar i reciclar l'aigua en etapes poc crítiques i sempre que sigui possible: per exemple, els banys residuals dels rentats del remull principal es poden reciclar per al primer bany de remull (excepte per a pell bovina); part de les aigües del segon rentat de calciner es poden reciclar per començar un nou calciner.

—Reciclar o reutilitzar licors de procés quan sigui possible.

4.4.2. Tractament de les aigües residuals

Respecte al tractament dels efluents, es consideren MTD:

- Segregar els efluents que contenen sulfurs d'altres efluents, i mantenir-los a un pH alt fins que s'hagi eliminat el sulfur amb l'objectiu d'evitar les emissions de sulfur d'hidrogen a l'atmosfera. Després de la dessulfuració (normalment mitjançant oxidació), es poden aconseguir aigües residuals amb continguts en sulfurs de 2 mg de S^{2-} /l. Posteriorment, aquest efluent pot barrejar-se amb la resta d'aigües residuals per al seu tractament posterior.
- Quan existeixi un sistema de recuperació del crom, caldrà disposar d'un sistema de recollida selectiva.
- Es recomana recollir de forma separada les aigües residuals que contenen una concentració superior a 1 g de Cr_{total} /l per recuperar el crom. Aquesta operació pot no ser viable si no existeix una planta especialitzada o si els licors recuperats no són suficientment purificats.
- Tractar els efluents que contenen una concentració inferior a 1 g de Cr_{total} /l conjuntament amb altres efluents.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

—Realitzar un tractament mecànic (filtració) a les aigües residuals, per eliminar el material més gruixut, i els greixos i olis mitjançant flotació. Es pot realitzar fora o dintre de la fàbrica.

—Utilitzar tractaments biològics directament o després del tractament mecànic i fisicoquímic. Les possibilitats són el tractament aeròbic o l'anaeròbic, i les opcions d'operació poden ser filtres biològics o llots activats. Es pot realitzar fora o dintre de la fàbrica.

—Realitzar un tractament correcte dels llots: sedimentació per separar el llot de la fase líquida, seguit d'escorreguda per reduir el contingut d'aigua i volum dels llots per a la seva deposició. L'ús de filtres premsa, centrifugadores o altres sistemes permet d'obtenir llots amb un contingut de sòlids del 25 al 35%. Es pot realitzar fora o dintre de la fàbrica.

—Tractament d'estabilització dels llots per digestió anaeròbia o posteriorment amb compostatge.

Cada situació específica requerirà un tractament o un altre (tractament mecànic, fisicoquímic, biològic o manipulació de llots) en funció del funcionament de la planta (aigües a tractar, quantitats, localització i altres factors) i de si el

tractament serà individual o conjunt amb altres plantes. Altres tractaments específics poden ser necessaris en alguns casos. Quan sigui possible, és recomanable un tractament conjunt dels efluent a causa de la millora en els rendiments de depuració i al factor d'economia d'escala.

4.5. MTD per a la gestió i tractament de residus

Pel que fa al tractament de residus, es consideren MTD, per ordre de prioritat:

- la prevenció
- la reducció
- la reutilització
- el reciclatge/la recuperació
- els tractaments tèrmics

Durant el procés d'adobament de la pell es genera una gran quantitat de residus de característiques molt diferents. És de vital importància la segregació de residus per poder assegurar un tractament posterior adequat. També s'han de manipular de manera que no produeixin pudors ni emissions a l'aire. Sempre que sigui possible, s'ha d'intentar valoritzar o comercialitzar els residus com a subproductes.

LES MILLORS TÈCNiques DISPONIBLES (MTD)

La taula següent mostra alguns dels residus que es generen i la seva possible utilització.

RESIDU	REUTILITZACIÓ, RECICLATGE, RECUPERACIÓ I TRACTAMENTS
Serratges	Producció de cuirs, producció de cuir regenerat, marroquineria, peces de pell petites, proteïna hidrolitzada, gelatina i cola
Serratges sense adobar	Col·lagen, proteïna hidrolitzada i tripa artificial
Camasses	Recuperació de greix, cola i proteïna hidrolitzada
Retalls de pell en brut	Recuperació de greix i cola
Rebaixadures	Producció de cuir regenerat, cola i proteïna hidrolitzada
Retalls adobats	Producció de cuir regenerat, peces de pell petites i marroquineria
Pèl i llana	Proteïna hidrolitzada, llana, compostatge i fertilitzants per a l'agricultura amb transformació prèvia
Greixos	Valorització
Dissolvents	Recuperació
Envasos, contenidors, palets, plàstic, paper, cartró, etc.	Reciclatge
Residus de depuració d'aire	Regeneració dels filtres de carbó

84

Es consideren MTD les accions encaminades a identificar les oportunitats d'implantar, quan sigui possible, les opcions de recuperació, reciclatge o tractament descrites a la taula anterior, i a assegurar que les accions esmentades es duen a terme.

4.6. MTD per la gestió de les emissions a l'atmosfera

La prevenció de la formació d'olors és l'aspecte a què han de dirigir-se les accions més importants:

- Cal prevenir la formació de sulfur d'hidrogen a les aigües residuals de pe-latge i calciner. És convenient recollir les aigües residuals separadament d'altres aigües.
- L'amoníac i el sulfur d'hidrogen que provenen del desencalçament, el pi-quelatge i la tintura poden tractar-se mitjançant, per exemple, torres de ren-tat (*wet-scrubbing*).
- Els compostos orgànics volàtils provinents del desgreixatge, l'assecatge i l'acabat poden tractar-se mitjançant torres de rentat (*wet-scrubbing*).
- Els aerosols, els dissolvents i altres compostos volàtils poden tractar-se també mitjançant torres de rentat (*wet-scrubbing*).
- Les emissions diverses dels tractaments d'aigües residuals poden tractar-se mitjançant torres de rentat (*wet-scrubbing*), absorció o biofiltres.

5. Consideracions en l'àmbit de Catalunya

En aquest capítol es mostren algunes de les consideracions que cal tenir en compte, tant pel que fa a actuacions de prevenció i control de la contaminació com a valors d'emissió proposats. En general, les mesures i tècniques esmentades en el capítol 4 es consideren aplicables en l'àmbit territorial de Catalunya. No obstant això, també cal tenir en compte d'altres mesures que, tot i no aparèixer en el document de referència (BREF) adoptat, poden comportar un balanç ambiental favorable. En l'annex 2 del document es mostren taules resum que incorporen tots els aspectes.

Igualment cal tenir present que els valors d'emissió que s'associen a les millors tècniques disponibles en el BREF s'han determinat, lògicament, sense poder considerar els condicionaments locals, ja que es tracta d'un document de referència l'àmbit d'aplicació del qual és tot el territori de la Unió Europea. Els valors límit a concretar per a cada instal·lació requereixen atendre la seva localització concreta i els seus condicionaments territorials. També s'ha de tenir en compte que el progrés econòmic i social ha de ser compatible amb el respecte al medi ambient.

És important remarcar que les propostes que es realitzen en aquest document tenen un caràcter orientatiu, i en tot cas s'haurà de procedir a l'estudi individual de cada instal·lació (antiguitat, característiques del medi receptor, condicions de funcionament, característiques de les substàncies emeses, etc.) per fixar els límits d'emissió corresponents en l'autorització ambiental.

5.1. Mesures en el procés

Etapa de conservació i remull

Batanatge de pells salades abans del remull

La fase de remull de la pell, a l'inici del procediment de l'adobatge, genera aigües residuals amb una forta càrrega de sal. Amb l'objectiu de limitar aquesta salinitat, es fa necessari reduir la presència en excés de sals lliures en pells salades.

Abans del remull s'han de sacsejar les pells a mà o a màquina correctament. Aquesta simple operació disminueix entre un 10 i un 20% el contingut de sal de la pell. Així, tota aquesta sal separada no entra al procés humit de ribera

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

i, conseqüentment, no es dissol amb l'aigua. D'aquesta manera, es redueix la salinització de les aigües residuals generades. Cal gestionar com a residu la sal separada.

Avui dia existeixen mètodes avançats, basats en l'ús d'un bombo perforat, per fer el sacseig de forma mecànica.

- S'ha de considerar la possibilitat de reutilitzar les sals en la mateixa fàbrica o en un altre sector industrial.
- Les pells s'han de sacsejar amb compte a fi d'evitar possibles danys, com pot ser el trossejament de la matèria primera.
- Amb l'aplicació d'aquesta tècnica s'aconsegueix reduir el consum d'aigua i la concentració de sal en els efluent.

Etapa de pelatge/desllanatge i calciner

Utilitzar tecnologies amb recuperació de pèl

A continuació es mostra un exemple dels beneficis ambientals i econòmics de l'aplicació de les MTD. Aquest cas es refereix a substituir el pelatge tradi-

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

cional pel pelatge amb recuperació de pèl. El residu s'estabilitza i es valoritza per compostatge, si bé el procés té un cost important.

Les dades que es presenten es refereixen a un estudi realitzat el 1996 per tretze empreses d'Igualada d'adobament de pell bovina⁶.

		Procés sense recuperació de pèl	Procés amb recuperació de pèl	Estalvi	
Entrades	Matèries primeres (cuir) (t/mes)	2.000	2.000	—	
	Aigua (m ³ /mes)	42.000	30.000	29%	
	Productes químics (t/mes)	190	145	24%	
Sortides	Aigües residuals	DQO (%)	100	60	40%
		MES (%)	100	40	60%
	Residus (pèl) (t/mes)	—	400	—	
Costos anuals (milers €)	Consum d'aigua	47,2	33,7	13,5	
	Abocament d'aigües residuals	1.304,2	751,3	552,9	
	Productes químics (sulfur, calç i auxiliars)	740,5	614,8	125,6	
	Manteniment i control	—	240,4	-240,4	
	Gestió de residus (pèl)	—	79,3	-79,3	
ESTALVI ANUAL (milers d'euros)				372,3	

Figura 5.1. Balanç de matèria i econòmic del pelatge amb i sense recuperació de pèl

A la taula anterior s'observa la reducció significativa del consum d'aigua i productes químics:

⁶ Font. Fitxa de producció + neta núm. 12:
<http://www.gencat.net/mediamb/cema/files/fitxa/fitxa12.pdf>

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

—El consum d'aigua passa de 21 a 15 metres cúbics per tona de pell (29% de reducció).

—El consum de productes químics (sulfur, calç i auxiliars) passa de 95 a 72,5 kg de productes per tona de pell (24% de reducció).

Pel que fa a la càrrega contaminant de les aigües residuals procedents de l'etapa de pelatge, s'observa una reducció significativa de la DQO i la matèria en suspensió (un 40% i un 60%, respectivament). Això es deu, principalment, al fet que amb aquesta tècnica es recupera el pèl com a residu sòlid (400 tones al mes amb un 25% de matèria seca) i s'evita que vagi a parar a les aigües residuals. Una possible valorització d'aquest residu sòlid disminuiria, encara més, els costos del procés.

Quant al balanç econòmic, s'aconsegueixen avantatges a causa del menor consum d'aigua i productes químics i a la disminució del cost del tractament de les aigües residuals. En contrapartida apareixen els costos de manteniment i control del nou procés i de gestió del residu sòlid. Encara així, l'estalvi anual és de 372.300 euros. Atès que la inversió necessària per realitzar les

modificacions en el procés és d'uns 600.000 euros, es dedueix que el període de retorn de la inversió és d'1,6 anys.

Etapa d'adobament al crom

Augmentar el rendiment del procés d'adobament

Modificar algunes etapes prèvies també pot ajudar en l'etapa d'adobament: un calciner en profunditat ajuda a la fixació del crom, i la divisió permet millorar la penetració.

5.2. Gestió de l'aigua

Pel que fa a l'ús industrial de l'aigua, cal considerar amb caràcter general:

- L'aplicació de les MTD tant en relació amb la minimització del consum de l'aigua com també de la seva càrrega contaminant associada al procés productiu.
- El manteniment preventiu per evitar fugues i pèrdues en canonades o maquinària (bombos, molinetes...).

- La instal·lació de comptadors d'aigua (amb lectura a cada torn) situats als punts en què hi ha un major risc que es produeixi un ús poc acurat d'aigua.
- La gestió conjunta de les aigües residuals quan sigui possible (per economia d'escala i rendiment de depuració).

Cal tenir en compte un efecte pervers derivat de la reutilització interna de l'aigua, com és l'augment de la salinitat a les aigües residuals, la depuració biològica de la qual pateix llavors una baixada de rendiment que pot comportar sobrepassar el límit d'abocament autoritzat en el paràmetre de salinitat i afins.

Els paràmetres de qualitat de les aigües s'estableixen en funció de l'indret on es fa l'abocament: llera pública o sistema públic de sanejament.

5.2.1. Emissions al sistema públic de sanejament

La gran majoria d'adobadors de Catalunya aboquen les seves aigües residuals a la xarxa de clavegueram i, per tant, la qualitat de referència es correspon a l'establerta al Decret 130/2003, de 13 de maig (DOGC núm. 3894, de 29 de maig de 2003).

Quan aquestes aigües són poc carregades, les corresponents característiques de qualitat s'acostumen a assolir només sotmetent-les a una homogeneïtzació i una depuració fisicoquímica de coagulació/floculació/clarificació. En canvi, quan la càrrega és elevada cal complementar el tractament anterior amb una depuració biològica, normalment per mitjà d'un procés de llots activats.

Pels abocaments del sector industrial dels adobadors, en general, es pot establir que actualment ja s'han aconseguit els objectius més immediats en relació amb la càrrega contaminant, com pot ser la DQO (1.500 mg/l) i les MES (750 mg/l), i s'està en curs d'assolir, de forma immediata, els del crom (3 mg/l) i els sulfurs (1 mg/l). Ara resta pendent afrontar una major reducció de la concentració de clorurs i de l'amoni, els límits dels quals són 2.500 mg/l i 60 mg/l, respectivament.

5.2.2. Emissions a la llera pública

Les poques autoritzacions atorgades per abocar a la llera pública tenen com a referent la taula 3 del Reglament d'11 d'abril de 1986, del domini públic hidràulic, de la Llei d'aigües (BOE de 30 d'abril de 1986), actualment dero-

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

gat, en el qual s'indica que la concentració de crom és de 0,2 mg/l i la de sulfurs d'1 mg/l. A les futures revisions d'aquestes autoritzacions s'hauran de tenir en compte les característiques del medi receptor a fi de complir els objectius de qualitat assenyalats al pla hidrològic corresponent, tal com indica el RD 606/2003, de 23 de maig (BOE núm. 135, de 6 de juny de 2003), especialment a la disposició addicional tercera.

En tots els casos s'ha de plantejar una depuració fisicoquímica seguida d'una biològica i, en cada cas, caldrà ajustar els rendiments en la línia de depuració, la qual podrà integrar un tractament terciari per reduir la concentració d'amoni.

En aquests abocaments es pot establir que en tots els casos s'han assolit els objectius més immediats pel que fa a la càrrega contaminant, com pot ser la DQO i les MES, i també en els més específics de crom i sulfurs. Ara cal incidir en una major reducció de la salinitat.

5.3. Gestió dels residus

En les directives comunitàries sobre gestió de residus es marca clarament la prelació de sistemes d'eliminació dels residus basats en la valoració d'a-

quests, sempre que sigui possible. Estableixen com a prioritat la màxima recuperació dels diferents materials que componen els residus, la qual cosa implica la separació dels residus en origen, fraccions reutilitzables i reciclables, matèria orgànica susceptible dels processos de compostatge, entre altres.

El segon element a prioritzar és la valorització energètica en els casos en què no és possible recuperar-ne els materials, com ara la incineració i la metanització. Fixen, com el menys recomanable dels sistemes de tractament de residus, el que anomenen «eliminació final» i que implica la incineració sense recuperació d'energia i l'abocament o el dipòsit indefinit, ja que aquests sistemes no contribueixen a l'estalvi dels recursos.

Per tal de realitzar la gestió correcta dels residus, a Catalunya s'han de tenir en compte les prescripcions següents:

1. Els residus generats s'han de gestionar d'acord amb les prescripcions que estableix el Decret 93/1999, sobre procediments de gestió de residus, pel que fa a la tramitació de les fitxes d'acceptació i els fulls de seguiment.

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

2. El temps màxim d'emmagatzematge dels residus perillosos no pot superar els sis mesos, i s'han d'emmagatzemar sota cobert.
3. Els residus líquids s'han d'emmagatzemar en zona pavimentada, amb un sistema de recollida dels possibles vessaments.
4. D'acord amb l'article 12.2 de la Llei 10/1998, de residus, cadascun dels residus valoritzables s'ha de classificar i emmagatzemar diferenciadament, a fi d'evitar tota mescla que en dificulti la gestió posterior.
5. S'ha de disposar d'un registre de residus, d'acord amb el que indica l'article 5.2 del Decret 93/1999, sobre procediments de gestió de residus.
6. D'acord amb la periodicitat indicada a la disposició addicional segona del Reial decret 952/1997, s'han de presentar a l'Agència de Residus de Catalunya els corresponents estudis de minimització dels residus perillosos.
7. La pell té la consideració de subproducte de la indústria de l'alimentació. Seria molt recomanable que es reconegués a la pell el seu valor en tot el seu cicle de vida (des de la indústria ramadera fins que arriba a la indústria d'adobament), aplicant la cadena del fred, amb el doble objectiu d'incrementar la qualitat de la pell i poder eliminar la pràctica del salatge.

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

La taula següent mostra alguns dels residus que es generen i la seva possible utilització.

RESIDU DEL SECTOR ADOBER	REUTILITZACIÓ, RECICLATGE, RECUPERACIÓ I TRACTAMENTS
Carnasses i serratges d'encalcinament	Fabricació de col·lagen, gelatina, coles i extracció de greix per a ús industrial
Residus d'encalcinament	Compostatge
Residus de desgreixatge que contenen dissolvents sense fase líquida	Extracció de dissolvents i greixos per a ús industrial.
Residus líquids d'adob que contenen crom	Tractament de l'efluent i recuperació del crom i de les aigües
Residus líquids d'adob que no contenen crom	Tractament de l'efluent i recuperació de les aigües
Llots, en particular els procedents del tractament in situ d'efluents, que contenen crom	Dipòsit controlat o planta de tractament fisicoquímic
Llots, en particular els procedents del tractament in situ d'efluents, que no contenen crom	Compostatge
Residus de l'adob de pell (làmines, rebaixadures, retalls, pols) que contenen crom	Fabricació de planxes de fibra de cuir i fabricació d'hidrolitzats proteics previ a l'extracció del crom
Residus de l'acabat sense dissolvents	Fabricació de planxes de fibra de cuir i fabricació d'hidrolitzats proteics
Retalls de pells adobades, retalls de cuir	Confecció, marroquineria i fabricació de col·lagen, gelatina i coles
Rebaixadures i llagasta	Fabricació de cuir artificial i hidrolitzats proteics

Com en qualsevol altre procés industrial, es poden generar els residus següents: olis hidràulics minerals no clorats, envasos de plàstic, envasos de

fusta, envasos que contenen restes de substàncies perilloses, paper i cartó, vidre, plàstics, metalls, residus generals no classificats, i altres residus generats en petites quantitats o esporàdicament (runes, residus de fuel, envasos de productes químics, tubs fluorescents, draps impregnats, piles, tòners...) que també cal gestionar.

5.4. Gestió d'emissions a l'atmosfera

Els valors límit d'emissió que s'associen a les millors tècniques disponibles del BREF s'han determinat, lògicament, sense poder tenir en compte els condicionaments locals, ja que es tracta d'un document de referència l'àmbit d'aplicació del qual és tot el territori de la Unió Europea. Els valors límit a concretar per a cada instal·lació requereixen atendre la seva localització concreta i els seus condicionaments territorials.

És important remarcar que aquesta proposta té un caràcter orientatiu, i en tot cas s'haurà de procedir a l'estudi individual de cada instal·lació (antiguitat, característiques del medi receptor, condicions de funcionament, característiques de les substàncies emeses, etc.) per tal de fixar els corresponents límits d'emissió en l'autorització ambiental.

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

És per això que, en el cas de Catalunya, es considera que, en general, els valors límit d'emissió aplicables a les instal·lacions de les adoberies, per als principals contaminants que es poden emetre, són:

Gasos de combustió

S'aplica el Decret 319/1998, de 15 de desembre, sobre límits d'emissió per a instal·lacions industrials de combustió de potència tèrmica inferior a 50 MWt i instal·lacions de cogeneració. Els valors límits d'emissió a l'atmosfera són els que es relacionen a continuació:

CALDERES					
COMBUSTIBLE	LÍQUID		GASÓS		
Contaminant	LE (mg/Nm ³)	Observacions	LE (mg/Nm ³)	Observacions	
Partícules sòlides	130	Pt > 5 MWt	—	—	
SO _x (com SO ₂)	1.700	Fuel	300	Gasos procedents de processos industrials	
	350	Gasoil			Fins al 31.12.07
	180				A partir del 01.01.08
CO	500	—	100	—	
NO _x (com NO ₂)	450	Pt > 5 MWt per al gasoil	450	—	
	650	Pt > 5 MWt per als altres			
Opacitat (Bacharach)	4	Qualsevol tipus de fuel	—	—	
O ₂ de referència (%)	3%		3%		

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

TURBINES	COMBUSTIBLE GASÓS	
Contaminant	LE (mg/Nm ³)	Observacions
SO _x (com SO ₂)	300	Gasos procedents de processos industrials
CO	100	—
NO _x (com NO ₂)	450	—
O ₂ de referència (%)	15%	

Els límits d'emissió referents al SO₂ són més restrictius que el que indica el Decret 319/1998, atesos el RD 287/2001, de 16 de març, i el posterior RD 1700/2003, de 15 de desembre, pel qual es redueix el contingut de sofre de diferents combustibles.

Els mètodes de mesura que cal emprar per als diferents contaminants es mostren a la taula següent:

CONTAMINANT/PARÀMETRE	MÈTODE DE MESURA
NO _x (com a NO ₂)	ASTM D 6522 - 00
CO	ASTM D 6522 - 00
Partícules	UNE-EN 13284-1:2002
Opacitat	ASTM D 2156 - 94 (Reapproved 2003)
SO ₂	ASTM D 6522 - 00 (calderes/turbines)
O ₂	ASTM D 6522 - 00

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

Si en un futur s'aproven normes EN o UNE l'àmbit d'aplicació de les quals inclogui instal·lacions d'aquest tipus, s'hauran d'adoptar els nous mètodes per adoptar les mesures corresponents.

Compostos orgànics volàtils

Pel que fa als compostos orgànics volàtils, els criteris a establir diferencien entre les instal·lacions afectades pel Reial decret 117/2003, de 31 de gener, sobre la limitació de les emissions de compostos orgànics volàtils causades per l'ús de dissolvents en determinades activitats, i les no afectades.

- Afectades pel RD 117/2003

Els líndars de consum i límits dels dos processos principals es poden veure a la taula següent:

PROCÉS: RECOBRIMENT DE CUIR (ANNEX II, APARTAT A, 13)			
Consum de dissolvent (tones/any)	LE gasos residuals (mg C/Nm ³)	Emissió difusa (% entrada de dissolvents)	Límit d'emissió total (g/m ²)
10 - 25	—	—	85
> 25	—	—	75
> 10 (bosses-mobles)	—	—	150

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

PROCÉS: NETEJA

Annex II, apartat A, 4 – Dissolvents **amb** frase de risc

Consum de dissolvent (tones/any)	LE gasos residuals (mg C/Nm ³)*	Emissió difusa (% entrada de dissolvents)	Límit d'emissió total
1 – 5	20	15	—
> 5	20	10	—

* El límit es refereix a la massa de compostos en mg/Nm³, i no al carboni total.

Annex II, apartat A, 5 – Dissolvents **sense** frase de risc

Consum de dissolvent (tones/any)	LE gasos residuals (mg C/Nm ³)*	Emissió difusa* (% entrada de dissolvents)	Límit d'emissió total
2 – 10	75	20	—
> 10		15	—

* Les instal·lacions que demostrin que el contingut mitjà de dissolvents orgànics de tot el material de neteja emprat no supera el 30% en pes estaran exemptes d'aplicar aquests valors.

102

Els mètodes de mesura a emprar seran:

	CONTAMINANT	MÈTODE DE MESURA
COT	No presenten frase de risc	UNE-EN 13526
	Presenten frase de risc	UNE-EN 13649

- No afectades pel RD 117/2003

Si la instal·lació no està afectada pel Reial decret 117/2003 s'atendrà el criteri general de límit d'emissió de 150 mg/Nm³, expressat com a carboni orgà-

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

nic total, per a emissions màssiques superiors a 3 k/h (segons el mètode de mesura VDI 3481 o EPA 25A).

Per als compostos orgànics volàtils amb frase de risc R45, R46, R49, R60, R61 i halogenats R40, s'hauran d'avaluar les possibilitats de substitució d'aquestes substàncies o, en el cas que aquesta actuació no fos viable, les alternatives per reduir-ne les emissions al medi. L'objectiu final ha de ser complir els límits d'emissió següents:

FRASES DE RISC	LÍMIT D'EMISSIÓ	MÈTODE MESURA
R45, R46, R49, R60, R61	2 mg/Nm ³ si l'emissió màssica és ≥ 10 g/h (*)	EN 13649:2001
Halogenats R40	20 mg/Nm ³ si l'emissió màssica és ≥ 100 g/h (*)	EN 13649:2001

* Límit establert com a suma de les masses dels diferents compostos.

Atès que en determinades activitats existents aquests límits, per als compostos orgànics volàtils, poden no ser directament assumibles en les condicions de funcionament actuals, és possible establir, en el marc de les autoritzacions o llicències ambientals, acords particulars sobre les mesures a adoptar per adequar-les, així com la data d'aplicació.

CONSIDERACIONS EN L'ÀMBIT DE CATALUNYA

Altres contaminants

Contaminant	Unitat	Límit d'emissió	Mètode mesura
Sulfur d'hidrogen	mg/Nm ³	20	Mèt. 701 de l'Intersociety Committee of Air Sampling
Amoníac	mg/Nm ³	30	Mèt. 401 de l'Intersociety Committee of Air Sampling
Partícules	mg/Nm ³	50	UNE-EN 13284-1:2002

Olors

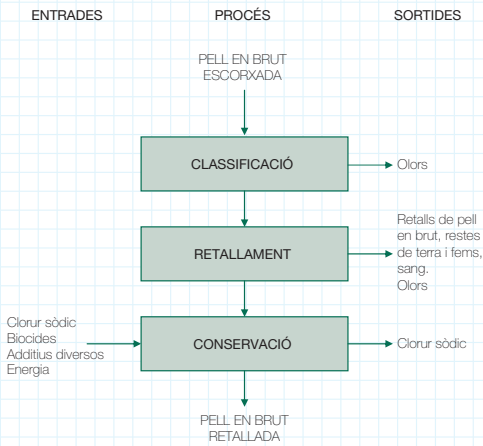
Actualment no existeix normativa en l'àmbit autonòmic o estatal que estableixi valors límit d'emissió per a olors. En alguns casos poden existir ordenances municipals particulars.

El Departament de Medi Ambient i Habitatge està treballant en l'elaboració d'una normativa general autonòmica sobre les olors que precisarà les consideracions a tenir en compte per a la seva correcta gestió.

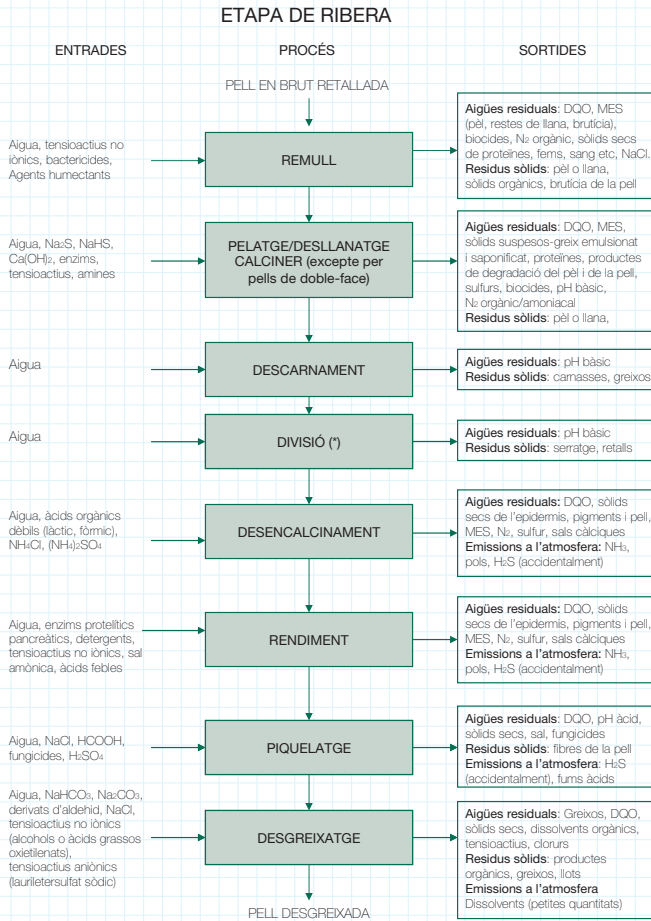
En qualsevol cas és necessari adoptar mesures preventives que evitin les molèsties causades per les olors. I, en aquest sentit, cal considerar els criteris per a les olors establerts en aquest BREF i les que s'estableixen als BREF horitzontals dels tractaments de residus i de les depuracions de les emissions a l'aire i a les aigües.

Annex 1: Esquemes de procés

ETAPA D'OPERACIONS PRÈVIES

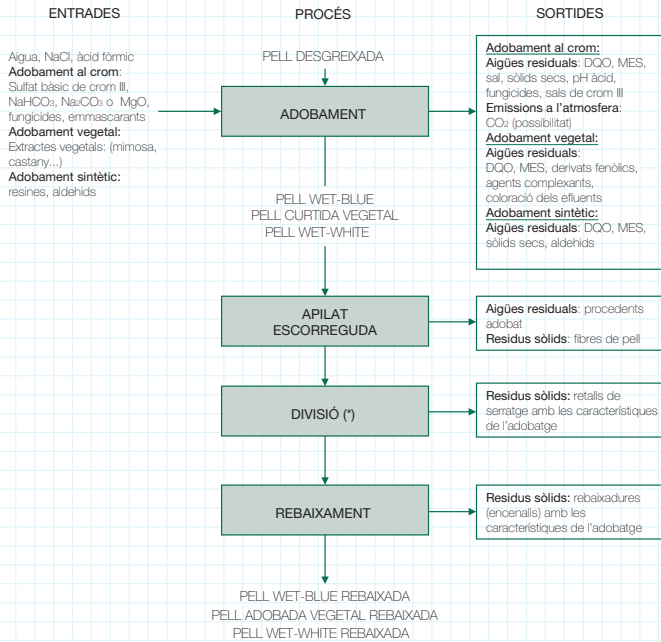


ANNEX 1: ESQUEMES DE PROCÉS



ANNEX 1: ESQUEMES DE PROCÉS

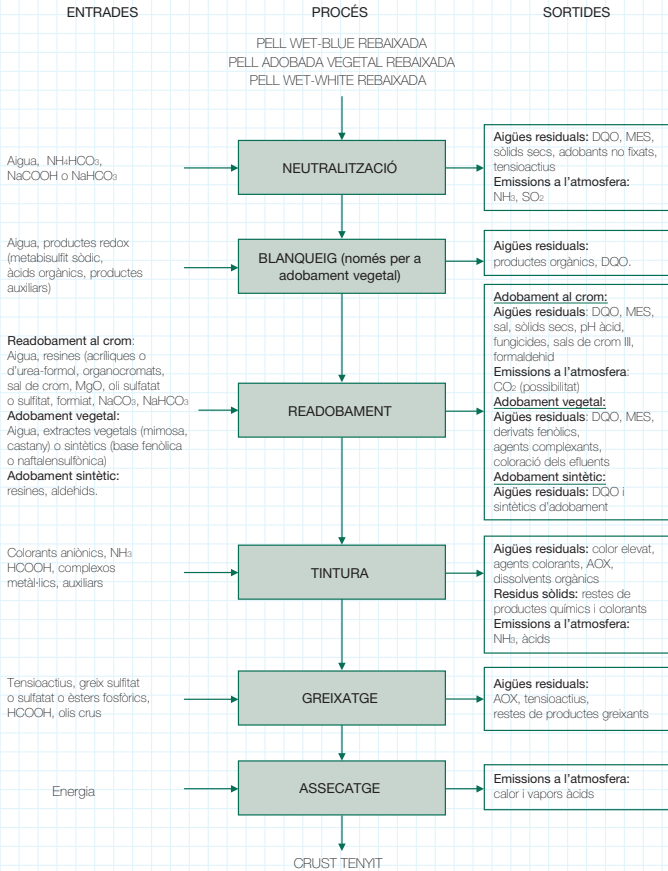
ETAPA D'ADOBAMENT



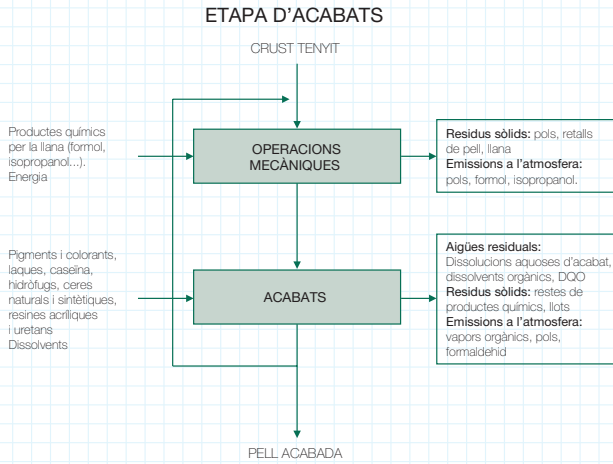
(*) La divisió es pot fer després del descarnament, és a dir, quan estan en tripa, o després de l'etapa d'adobament.

ANNEX 1: ESQUEMES DE PROCÉS

ETAPA DE POST-ADOBAMENT



ANNEX 1: ESQUEMES DE PROCÉS



Annex 2: Taules resum de les MTD i altres consideracions

En aquest apartat es presenta una taula resum amb els principals impactes ambientals, les opcions de millora i els seus avantatges, de cada una de les etapes del procés d'adobament.

ETAPA	CONSERVACIÓ I REMULL
Principals impactes ambientals	Consum d'aigua i elevada DQO de les aigües residuals Elevat contingut de sals (clorurs) de les aigües residuals Males olors i AOX elevades
Opcions de millora	No utilitzar sal. Utilitzar biocides de baix impacte ambiental i toxicitat. Ús de pells fresques, només és viable quan el temps que es tarda a començar el procés d'adobament no passa d'unes poques hores a temperatura ambient o uns pocs dies conservada en fred. En aquells casos que sigui possible, conservar la pell en sec (oví). Conservació per refredament. Recuperar la sal, per batanatge, mentre no se suprimeixi la conservació per salatge.
Avantatges	Reduir la presència de sal en aigües residuals. Reduir el consum d'aigua. Complir els límits d'adobament.

ETAPA	DESCARNAMENT
Principals impactes ambientals	DQO i brutícia a les aigües residuals Residus sòlids de greixos i restes de carn
Opcions de millora	Descarnament en verd, assegurant que, abans de descarnar, el cuir o la pell estan nets pel cantó del pèl, ja que en cas contrari podria danyar-se la pell.
Avantatges	Reducció del consum d'aigua i productes químics de fins a un 10-20%

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

ETAPA	PELATGE/DESLLANATGE I CALCINER
Principals impactes ambientals	DQO, brutícia, sulfurs, nitrogen a les aigües residuals Residus sòlids de pèl i llots càlcics. Consum d'aigua. Risc de formació de sulfhídric. Males olors. Generació de sulfats per oxidació.
Opcions de millora	Tecnologia de recuperació de pèl. Reducció del consum de sulfur usant enzims i/o amines, excepte per a pells de xai. Reciclatge dels licors de sulfur, previ filtrat i ajust de la concentració de productes químics. Prevenió de les emissions de sulfur d'hidrogen mitjançant la segregació dels efluents i tractament posterior.
Avantatges	La recuperació del pèl permet la reducció de la DQO i el nitrogen en aigües residuals, així com la quantitat de llots. La reducció del consum de sulfur permet la reducció de la concentració de sulfurs i DQO a les aigües residuals. El reciclatge dels licors de sulfur permet l'estalvi de productes químics, consum d'aigua i DQO en els efluents. La prevenió de les emissions de sulfur d'hidrogen permet la reducció del risc associat a la formació de sulfur d'hidrogen.

ETAPA	DIVISIÓ
Principals impactes ambientals	Residus sòlids (serratge, retalls)
Opcions de millora	Dividir després del calciner (tripa) en lloc de dividir després de l'etapa d'adobament.
Avantatges	Reducció del consum d'aigua i de productes químics. Reducció dels residus sòlids adobats.

ETAPA	DESENCALCINAMENT I RENDIMENT
Principals impactes ambientals	Aigües residuals alcalines amb un alt contingut de nitrogen i sulfats.
Opcions de millora	Desencalcinament mitjançant CO ₂ en lloc de sulfat amònic. Substitució de sals amòniques per àcids orgànics: àcid làctic, fòrmic, acètic.
Avantatges	L'ús de CO ₂ en lloc de sulfat amònic permet la reducció en gran part del contingut de nitrogen i de la DBO de les aigües residuals. L'ús d'àcids orgànics permet la reducció del contingut de nitrogen de les aigües residuals, encara que pot augmentar la DQO.

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

ETAPA	PIQUELATGE
Principals impactes ambientals	Aigües residuals molt àcides i amb clorurs.
Opcions de millora	Reduir el volum del bany al màxim en alguns casos. No sol ser possible en el cas de pell petita o en algun altre cas en el qual es provoquen danys a la pell. Reciclatge de licors de piquelatge, excepte per a pells o cuirs d'alta qualitat. Piquelatge sense sal o amb reducció de sal utilitzant polímers d'àcids sulfònics.
Avantatges	Disminució del volum d'efluent, de la quantitat de sal i d'àcids. Disminució de la quantitat de sal, encara que augmenta la DQO i no és clar l'efecte ambiental dels àcids sulfònics.

ETAPA	DESGREIXATGE
Principals impactes ambientals	Emissió de COV i tensoactius (sobretot per a pell petita).
Opcions de millora	Desgreixatge aquós de pells ovines amb tensoactiu no iònic (amb o sense dissolvent orgànic). De vegades, si la pell presenta un alt contingut de greix, aquest mètode no és suficient per a un degreixatge complet. Optimització de l'ús de dissolvents orgànics per al degreixatge en sec de pell ovina en màquines de cicle tancat. Separació del greix de pells ovines per a la seva reutilització.
Avantatges	Recuperació del dissolvent, sempre que no s'utilitzin barreges. No usar dissolvents, encara que sovint el greix emulsionat amb l'aigua contribueix a augmentar la DQO dels efluentes. Disminució de l'emissió de COV i de la DQO.

ETAPA	ADOBAMENT AL CROM
Principals impactes ambientals	Efluent àcid amb contingut apreciable de crom (III) i de diversos auxiliars.
Opcions de millora	Increment del rendiment de l'adobatge al crom. Processos d'alt esgotament. Reciclatge i reutilització de bany de crom: reciclatge de bany d'adobament per a piquelatge o per a adobament. Recuperació del crom per precipitació. Preadobament amb agents lliures de crom, per exemple poliàcrilats, derivats aldehids, sintans o silicats.
Avantatges	Reducció del consum de crom i de la quantitat de crom en els efluent. Reducció del consum de sal.

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

ETAPA	ADOBAMENT VEGETAL
Principals impactes ambientals	Els agents no tànnics romanen a la solució, són descarregats als efluents i causen una elevada DQO i color. A més, alguns tenen una biodegradabilitat molt baixa.
Opcions de millora	Maximitzar l'esgotament dels licors vegetals en contracorrent o reciclat. Utilitzar productes d'alt contingut de tanins i baix contingut de no tanins.
Avantatges	Disminució del consum de producte adobant i de la quantitat d'efluents.

ETAPA	OPERACIONS DE POSTADOBAMENT
Principals impactes ambientals	Aigües residuals d'elevada DQO. En alguns casos, emissió d'altres productes utilitzats: amoníac, colorants, etc.
Opcions de millora	Minimitzar el contingut de sals dels banys residuals i aconseguir un alt esgotament, en les etapes de readobament, neutralització i fixació del crom. En les etapes de tintura i greixatge, aconseguir un major esgotament de productes colorants i greixants, respectivament. Aplicar tecnologies d'assecatge a baixa temperatura o d'altres que redueixin el consum energètic.
Avantatges	Estalvi en el consum de productes químics. Disminució de les emissions de components indesitjables. Estalvi d'energia.

ETAPA	ACABAT
Principals impactes ambientals	Batanatge i esmerilament: generació de pols. Aplicacions superficials, pigmentació, etc.: COV.
Opcions de millora	Aplicar tècniques de captació de pols. Aplicar tecnologies d'acabat a cortina, Roller, amb pistoles de baixa pressió (HMLP) o air-less.
Avantatges	Disminució de l'emissió de pols. Estalvi de productes químics i disminució de les emissions.

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

Substitució de productes químics

Biocides

Producte	Compostos orgànics halogenats.
Funció	Preservar els cuirs i pells de l'atac de fongs i bacteris, abans de començar el procés d'adobament. Per tant, la propietat que es busca en aquests és la seva toxicitat.
Etales on s'usa	Conservació, remull, piquelatge i adobament.
Inconvenients	Emissió de compostos orgànics halogenats absorbibles (AOX).
Alternatives	Utilitzar la dosi més baixa possible de productes. Substituir-los per productes de més baix impacte ambiental i toxicitat.

Compostos orgànics halogenats

Producte	Dissolvents halogenats.
Funció	Propietats desgreixants.
Etales on s'usa	Desgreixatge.
Inconvenients	Emissió de compostos orgànics halogenats absorbibles (AOX).
Alternatives	Poden substituir-se totalment, excepte en el desgreixatge de pells de doble cara (pelleteria). Inclou la substitució en: remull, desgreixatge, greixatge, tintura i, en especial, en agents de postadobament. Excepció: el seu ús en el desgreixatge de pells de doble cara. Processos de desgreixatge aquosos (inconvenient: es genera una gran quantitat d'aigües residuals). Ús de dissolvents no halogenats, amb mesures per minimitzar el risc d'incendi en les operacions d'emmagatzematge, manipulació i transport.

Producte	Compostos halogenats.
Funció	Propietats greixants repel·lents a l'aigua o retardants de flama.
Etales on s'usa	Greixatge, postadobament i acabats.
Inconvenients	Emissió de compostos orgànics halogenats absorbibles (AOX). La majoria dels productes repel·lents a l'aigua necessiten sals metàl·liques (Cr, Al, Zn) per a la seva fixació.
Alternatives	Substitució de productes en els processos de greixatge.

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

Tensioactius

Producte	Tensioactius alquilfenoletoxilats (APEO), concretament el més freqüent és el nonilfenoletoxilat (NPE).
Funció	Propietats detergents i emulsionants.
Etapas on s'usa	Remull, calciner, desgreixatge, adobament i tintura.
Inconvenients	Pot degradar-se a compostos de cadenes més curtes i nonilfenol, que són tòxics.
Alternatives	Alcohols etoxilats

Agents segrestants

Producte	Agents complexants tipus etilendiamintetraacetat (EDTA) i nitrilotriacetat (NTA).
Funció	Per segrestar cations de l'aigua.
Etapas on s'usa	Postadobament i acabat.
Inconvenients	Poden dificultar el tractament d'aigües residuals.
Alternatives	Etilendiamindsuccinat (EDDS) o metilglicinadiacetat (MGDA).

Agents de desencalçament

Producte	Sulfat amònic.
Funció	Disminuir el PH de la pell per procedir a continuació al rendiment.
Etapas on s'usa	Desencalçament.
Inconvenients	Aigües residuals amb alt contingut de nitrogen i sulfats.
Alternatives	Desencalçament mitjançant CO ₂ . Substitució de sals amòniques per àcids orgànics.

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

Clorur sòdic

Producte	Clorur sòdic.
Funció	Conservació de les pells abans de transportar-les a les empreses del sector de l'adoberia.
Etapas on s'usa	Conservació, piquelatge, desgreixatge, adobament i regeneració de permutadors.
Inconvenients	La major part del clorur que contenen les aigües residuals del sector de l'adoberia prové de la conservació de la pell. El problema dels clorurs a les aigües residuals és la impossibilitat d'eliminar-los, ja que l'osmosi inversa no és aplicable per raons tècniques i econòmiques.
Alternatives	Minimitzar el seu ús en tot el procés, per exemple, mitjançant reciclatge de banys de piquelatge. Treballar amb pells fresques sense sal o conservades per fred o assecatge.

Sulfurs

Producte	Sulfurs.
Funció	Depilació de les pells.
Etapas on s'usa	Pelatge.
Inconvenients	Presència de sulfurs a les aigües residuals. Risc de formació de sulfur d'hidrogen. Excés de sulfat a les aigües residuals. Males colors.
Alternatives	Utilitzar la quantitat més baixa possible i estudiar la seva substitució parcial per altres productes com, per exemple, enzims o amines, o altres processos de pelatge.

Agents d'adobament

Producte	Sals de crom.
Funció	Estabilització de l'estructura de col·lagen.
Etapas on s'usa	Adobament.
Inconvenients	Presència de crom a les aigües residuals i sobretot als fangs.
Alternatives	Utilitzar la quantitat més baixa possible i processos d'elevat esgotament. Recirculació de banys. Recuperar el crom dels banys finals

ANNEX 2: TAULES RESUM DE LES MTD I ALTRES CONSIDERACIONS

Agents d'acabat

Producte	Dissolvents, laques, colorants, resines, reticulants.
Funció	Aplicació de les capes de l'acabat.
Etapes on s'usa	Acabats.
Inconvenients	Emissió de COV, pols.
Alternatives	Substituir per sistemes basats en dissolucions aquoses. Substituir sistemes tradicionals basats en productes polimèrics per lligants basats en resines amb menys contingut de monòmers. Disminuir la proporció de dissolvents a les bases. Emprar colorants en líquid o sense pols. Utilitzar colorants d'elevat esgotament que continguin baix consum de sals. Substituir l'amoniac per productes auxiliars (penetrants). Substituir colorants halogenats per colorants reactius de vinil-sulfona.



Generalitat de Catalunya
Departament de Medi Ambient
i Habitatge

ISBN 84-393-6825-9



9 788439 368250