

Utilización de la explosión de vapor como pre-tratamiento de los residuos de piel curtida al cromo con el fin de producir biogás

Laís Bavaresco¹, Daniele Perondi², Aline Dettmer³

¹Energy and Bioprocess Laboratory, University of Caxias do Sul, Francisco Getúlio Vargas Street, 1130, Petrópolis, Caxias do Sul, RS, Brasil, ZIP CODE 95070-560, phone: +55 54 9144-2089, e-mail: lbavaresco@ucs.br

²Energy and Bioprocess Laboratory, University of Caxias do Sul, Francisco Getúlio Vargas Street, 1130, Petrópolis, Caxias do Sul, RS, Brasil, ZIP CODE 95070-560, phone: +55 54 9989-5200, e-mail: dani.perondi@gmail.com

³Energy and Bioprocess Laboratory, University of Caxias do Sul, Francisco Getúlio Vargas Street, 1130, Petrópolis, Caxias do Sul, RS, Brasil, ZIP CODE 95070560, phone: +55 54 9956-3724, e-mail: adettmer@ucs.br

Abstract

La industria de la piel genera cantidades considerables de residuos sólidos y líquidos. En la industria de la piel de Brasil, la mayor parte de los residuos sólidos de cromo (que consisten principalmente en trozos de piel curtida al cromo) son enviados a los vertederos de residuos industriales peligrosos. La digestión anaeróbica puede ser una alternativa para la gestión de estos residuos. El producto principal de este proceso es el biogás, una fuente de energía primaria. El uso de pre-tratamientos tales como la explosión de vapor, tienen como objetivo romper la unión entre la proteína y el agente curtiente. Es posible mejorar la biodegradación de la piel cuando se combinan estos tratamientos con tratamientos previos tales como la precipitación del cromo. En el presente artículo, las rebajaduras de piel curtida al cromo se sometieron a un proceso de explosión de vapor. Se evaluaron distintas condiciones de tiempo y temperatura para el pretratamiento de la muestra mediante el procesado de 200 g de residuo. El material obtenido se sometió a biodegradación anaeróbica con microorganismos durante cinco semanas. Durante este período, se identificaron y cuantificaron los gases generados en la biodegradación. Mediante la interacción de parámetros como el carbono orgánico, cromo, sólidos totales y volátiles, fue posible identificar las mejores condiciones del pre-tratamiento para una mayor producción de biogás.

Palabras clave: piel, digestión anaeróbica, biogás, explosión de vapor.

Introducción

Actualmente, es un hecho muy relevante establecer condiciones sostenibles en los procesos industriales. El continuo crecimiento de la industria ha generado una mayor cantidad de residuos, los cuales causan impactos ambientales considerables. En términos de producción de piel acabada, las industrias brasileñas tienen una gran participación en el mercado mundial; especialmente las que están en el estado de Rio Grande do Sul, donde las tenerías y las industrias que emplean la piel como materia prima son particularmente importantes para la economía local.

El procesado de la piel animal genera una gran cantidad de residuos líquidos y sólidos. La gestión de los residuos sólidos, especialmente la gestión de residuos de piel curtida con cromo, es un problema difícil al que se enfrentan las industrias. Por lo general, las grandes cantidades de residuos sólidos generados en las industrias del cuero no son el resultado de una ineficiencia del proceso. Éstos son el resultado de la necesidad ineludible de eliminar los constituyentes de la piel, que por sus características o defectos, no pueden formar parte del producto final (Dhayalan et al 2007; Figueiredo 2000).

En Brasil, la mayoría de los residuos sólidos que contienen cromo se envían a los vertederos de residuos peligrosos. Sin embargo, este sistema de gestión de residuos sólidos se vuelve muy inactivo, debido a que el cuero curtido no es biodegradable. Todavía no existe una manera eficaz para que estos materiales vuelvan al proceso de fabricación, lo que genera un ciclo de producción (Vaz et al. 2009). Sin embargo, algunos estudios revelan la posible reutilización de estos materiales (Dettmer et al. 2010; Piccin et al. 2013). Por lo tanto, las investigaciones para encontrar soluciones al tratamiento de estos residuos son importantes a nivel económico y ambiental.

Aproximadamente el 90% de las empresas de curtidos de todo el mundo utilizan sales de cromo como agente de curtido. El uso de otros agentes de curtición no ha producido piel con las mismas buenas características que el cromo confiere al producto final (suavidad, plenitud, fuerza, flexibilidad). La digestión anaerobia es una alternativa para el tratamiento de los residuos de cuero curtido al cromo. Este es un proceso natural que se produce en ausencia de oxígeno molecular, en el cual las poblaciones de bacterias interactúan estrechamente para promover una fermentación estable y auto-regulada la de la materia orgánica (Christy, Gopinath, Divya 2014).

El biogás, una fuente de energía primaria, se forma a partir de la degradación de la materia orgánica y por lo general se compone de 60% de metano, 35% de dióxido de carbono y 5% de una mezcla de gases tales como hidrógeno, nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, oxígeno y aminas volátiles (Figueiredo 2011; Kipper 2013).

Con el fin de aumentar la capacidad de descomposición de los residuos, se necesita un proceso de pre-tratamiento previo. Los residuos de piel curtida al cromo son altamente estables y un pre-tratamiento de éstos hace que sean más susceptibles a la degradación por microorganismos. Estos pre-tratamientos pretenden solubilizar e hidrolizar el material de modo que su degradabilidad en los reactores biológicos es mayor (Siddique, Munaim, Zularisam 2014). El tratamiento previo aplicado a los desechos de piel destinados a lograr la desestabilización de los enlaces entre el agente de curtición y la proteína. Se cree que la explosión de vapor invierte la reacción de

curtición y, por lo tanto, facilita la degradación de las proteínas resultantes y / o aminoácidos.

1 – Materiales y Métodos

1.1. Materiales utilizados

Para los experimentos, se utilizan rebajaduras de piel curtida al cromo y polvo de piel como sustratos. Las rebajaduras fueron proporcionadas por una empresa de curtidos local y el polvo de piel fue suministrado por el Laboratorio de cuero y Medio Ambiente (LAVORO, Porto Alegre, Brasil). El lodo de la estación de tratamiento de efluentes (ETE) de la Universidad de Caxias do Sul (UCS) se utilizó como inóculo.

1.2. Métodos

1.2.1. Producción de biogás

Los residuos de cuero fueron sometidos a un tratamiento previo por explosión de vapor. El proceso se llevó a cabo con aproximadamente 200 g de residuo de cuero a dos temperaturas diferentes, 130 y 150°C, y dos tiempos de retención diferentes, 10 y 20 min, en duplicados. Una nueva explosión de vapor se llevó a cabo en las mismas condiciones que genera más de biogás. En esta muestra, se produce la precipitación de cromo. La precipitación se lleva a cabo primero con ácido sulfúrico concentrado y después con la adición de hidróxido de sodio 12 mol/L.

Para evaluar la producción de biogás, se colocaron las muestras en viales de vidrio. Se añadió el inóculo a las muestras en cinco adiciones de 2 ml cada una, conteniendo los microorganismos previamente aislados (Silva, 2015). Mientras que la primera adición se realizó 24 h después del inicio de la prueba, el resto de adiciones se hicieron cada siete días. Los viales se colocaron en un baño termostático a 35°C. Las pruebas se realizaron por duplicado. La Tabla 1 muestra la lista de las muestras utilizadas en las pruebas.

La determinación del tiempo de ensayo se realiza a través de la medida del gas generado, por lo que cuando no había más generación de gas, las muestras se retiraron del baño termostático. Se determinó el volumen de biogás producido a través del desplazamiento de una columna de agua.

Tabla 1- Ensayos de generación de biogas

Muestra	Composición	Volumen de residuo
AA	Residuo de piel (pre-tratamiento: 150°C/20 minutos)	50 mL de piel + 20 mL de lodo
AB	Residuo de piel (pre-tratamiento:130°C/20 minutos)	50 mL de piel + 20 mL de lodo
AC	Residuo de piel (pre-tratamiento: 150°C/10 minutos)	50 mL de piel + 20 mL de lodo
AD	Residuo de piel (pre-tratamiento:130°C/10 minutos)	50 mL de piel + 20 mL de lodo
AP	Polvo de piel	3 gramos de polvo de piel + 20 mL de lodo
AL	Lodo UCS	20 mL de lodo
AE	Residuo de piel (pre-tratamiento: 150°C/20 minutos + precipitación cromo)	50 mL de piel + 20 mL de lodo

Se realizó el análisis de la fracción molar del gas generado en la digestión anaeróbica con un cromatógrafo de gases (DaniGC). Se elige el nitrógeno como gas portador de los analitos a determinar. Se empleó también un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna capilar Supelco Carboxen TM 1006 (30m x 0,53mm) para los ensayos. Los compuestos analizados fueron el dióxido de carbono, metano e hidrógeno. Se determinó la concentración molar de los compuestos en la muestra usando factores de respuesta (DIETZ 1967).

2.2.2 Caracterización de las muestras

Los residuos de piel se caracterizaron antes y después de llevar a cabo la explosión de vapor. También se caracterizaron las muestras obtenidas tras el proceso de digestión anaerobia. Se determinaron los sólidos disueltos totales, los sólidos fijos disueltos y los sólidos disueltos volátiles de acuerdo con la NBR 14550, ABNT (2000). El carbono o materia orgánica presente en una muestra se determinan por el método gravimétrico o pérdida de masa en la ignición. La determinación del porcentaje de humedad de los residuos de piel se llevó a cabo siguiendo un método adaptado basado en la norma D3790-79, de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM 2012). La determinación del óxido de cromo en piel se basa en la norma ASTM D2807-93 (2009) utilizando el método del ácido perclórico.

3- Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales utilizados

La tabla 2 presenta los resultados obtenidos de la humedad, sólidos totales, fijos y volátiles y cromo total. Se detectan diferencias al comparar los resultados de la literatura en la caracterización de la materia prima y los obtenidos en este estudio. Esto puede explicarse por las diferentes formas de procesado de la piel, diferentes tipos de productos químicos y sus respectivas concentraciones y diferentes etapas del proceso donde se recogió el material.

Tabla 2 – Caracterización de la piel, polvo de piel y el lodo utilizados en el estudio.

Parámetro	Piel	Polvo	Sludge1	Sludge2
Humedad (%)	45,48	16,76	-	-
Sólidos totales (%)	54,52	83,24	1,84	2,39
Sólidos fijos(%)	3,97	0,62	0,80	1,06
Sólidos volátiles (%)	50,55	82,62	1,04	1,33
Cromo total*(%)	4,02	0,53	-	-

*Resultados expresados sobre peso seco.

1.3. Volumen de gas determinado

Se midió el volumen de biogás diariamente para obtener un volumen total de biogás acumulado por gramo de sólido (ml de biogás/g de sólido). Los resultados se presentan en la Figura 1.

Como puede verse en la Figura 1, los

volúmenes más grandes se generaron en muestras AP, AI y AE, (20,22 ml, 38,00 ml y 16,90 ml, respectivamente), mientras que para las otras muestras el volumen medido fue menor. Hubo una mayor generación de biogás en las muestras con menor contenido en cromo, como el polvo de piel y los lodos. Se confirma la toxicidad de este compuesto para los microorganismos responsables de la digestión anaerobia.

El proceso de producción de polvo de piel emplea un nivel mínimo de cromo para su estabilización química. Esta característica hace que sea químicamente y biológicamente menos estable cuando se compara con las rebajaduras de piel curtida al cromo. Por lo tanto, el polvo de piel es más susceptible a la biodegradación. Esto se evidencia en la Figura 1, donde puede observarse claramente que la muestra de polvo de piel genera mayores volúmenes de biogás en comparación con las muestras de los residuos de piel. El tratamiento previo realizado en las muestras sólo rompió los enlaces entre el agente de curtición y la proteína, pero mantuvo el cromo en la solución.

Otros autores compararon el biogás obtenido a partir de rebajaduras de cuero curtido al cromo y polvo de piel. En todos los estudios, las muestras de polvo de piel generan mayor volumen de biogás. (Covington, Paul y Yagoub, 2003; Priebe 2014;. Dhayalan et al, 2007).

En las muestras donde se llevó a cabo la precipitación de cromo, el volumen de biogás producido fue mayor en comparación con las muestras en las que había cromo en mayor concentración (sin precipitación). Aun así, se esperaba un mayor volumen de biogás producido, similar al volumen producido a partir del polvo de piel, el cual no se encontró. Este hecho puede explicarse por las muy altas variaciones de pH durante el proceso de precipitación del cromo, de pH 1 a 9. El proceso puede haber dado lugar a la desnaturalización de las proteínas o cambios en la estructura de otros compuestos esenciales para los microorganismos. También se puede

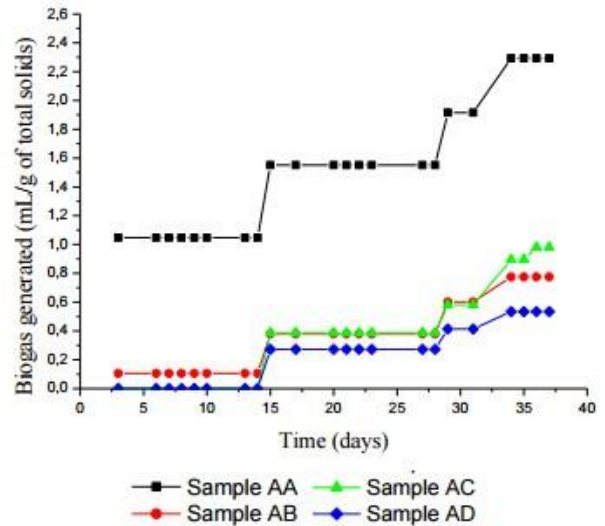


Figura 1 – Volumen de biogás

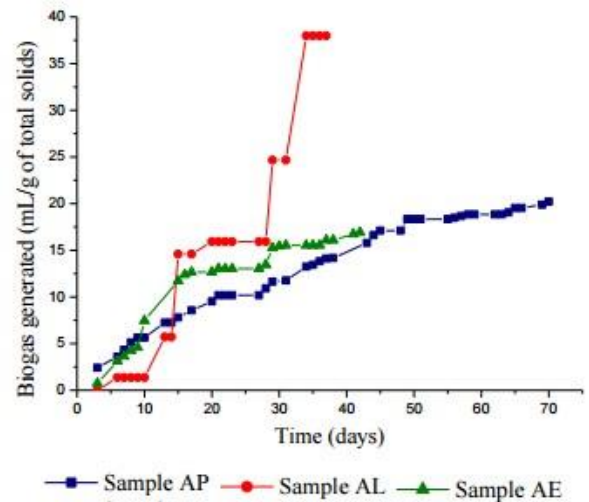


Figura 1 – Volumen de biogás

deducir que las variaciones de pH pueden generar compuestos tóxicos para los microorganismos añadidos.

TOGETHER WE ARE STAHL

Now Clariant's Leather Business is part of Stahl. Together we will offer an increased level of service to the leather and performance coatings industries. As of now Stahl will cover the whole leather processing chain. Our expanded market coverage will result in clear advantages such as more innovation, greater expertise in sustainability and the best in class technical service. Today we combine all our talents, our skills, our ideas and our passion. We are Stahl.



CLARIANT
LEATHER SERVICES

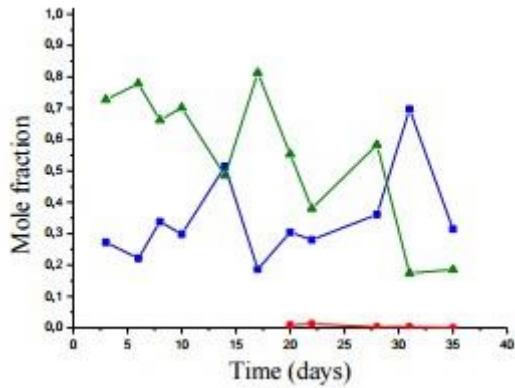
WORLDWIDE COVERAGE

- 1 HQ
- 11 PLANTS
- 42 APPLICATION LABS / SALES OFFICES
- 1800+ EMPLOYEES

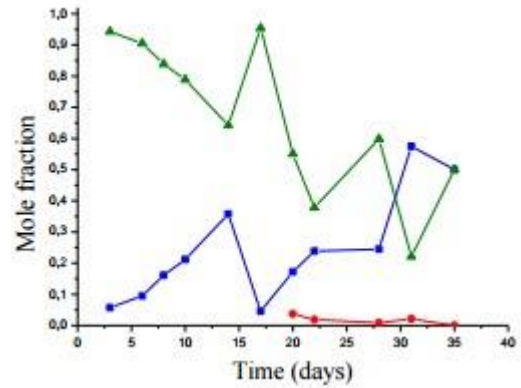
HQ
Headquarters Stahl
Waalwijk, Netherlands



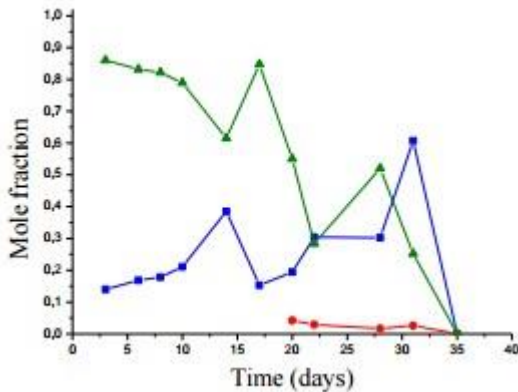
A) Fracción molar del gas generado por la muestra AA



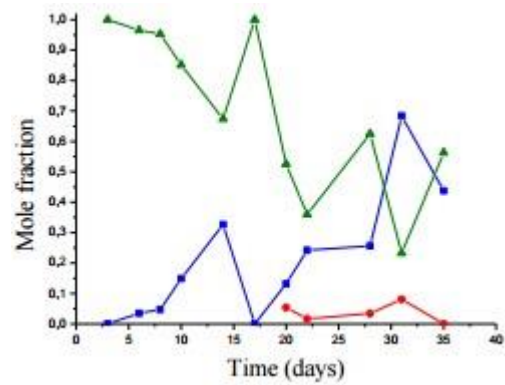
B) Fracción molar del gas generado por la muestra AB



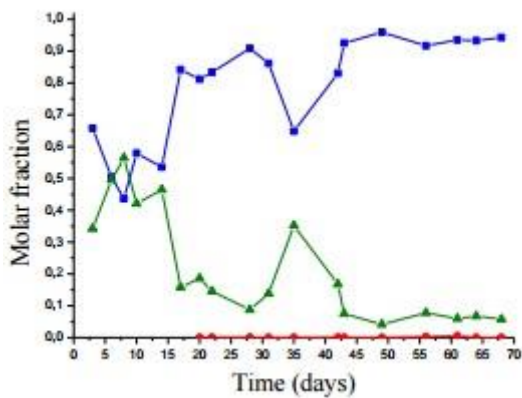
C) Fracción molar del gas generado por la muestra AC



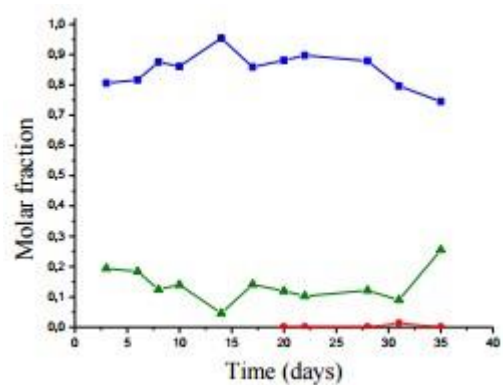
D) Fracción molar del gas generado por la muestra AD



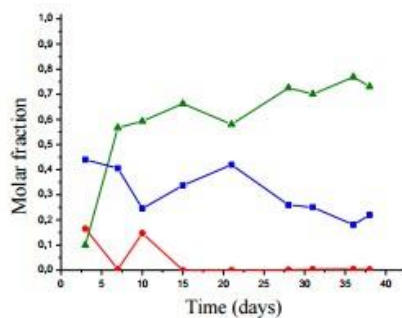
E) Fracción molar del gas generado por la muestra AP



F) Fracción molar del gas generado por la muestra AL



G) Fracción molar del gas generado por la muestra AE



■ Methane

● Hidrogen

▲ Carbon dioxide

Figura 2 - Fracción molar del gas generado en las distintas muestras estudiadas

El compuesto predominante en el gas producido a partir de muestras de residuos de piel curtida al cromo sometidos a explosión de vapor fue el dióxido de carbono. Sin embargo, en todas las pruebas realizadas la concentración de metano alcanzó valores de aproximadamente el 50%. Después del trigésimo día a partir de las pruebas, el metano se convirtió en la fracción molar predominante en algunas muestras. Esto se puede atribuir a los microorganismos añadidos, ya que pueden contribuir a la hidrólisis y a la producción de enzimas, lo cual mejora el proceso de digestión anaerobia. Los experimentos llevados a cabo con el polvo de piel y los lodos de la ETE de UCS mostraron una fracción molar de metano elevada, presentando así la fracción molar que mejor caracteriza el biogás, ya que puede contener hasta un 85% de metano. Los residuos de piel pre-tratados y sometidos a la precipitación del cromo presentaron un mayor volumen de la fracción de gas y metano, por encima del 45%. En los lodos de la ETE de UCS, la fracción de metano generada fue de 90%.

2 – Conclusiones

El uso de la explosión de vapor como pre-tratamiento de la digestión anaeróbica de las rebajaduras de piel curtida al cromo ha demostrado ser una alternativa prometedora para aumentar la generación de biogás a partir de estos residuos. Las condiciones óptimas de tratamiento previo, en las que se genera el mayor volumen de biogás, son una temperatura de 150°C y un tiempo de proceso de 20 min.

Las muestras de polvo de piel generan un mayor volumen de gas, aproximadamente 20,22 ml de biogás/g de sólidos totales, en comparación con las muestras de rebajaduras de piel curtida al cromo sin precipitación. Esto ocurre debido al bajo contenido en cromo presente en este residuo, que muestra la toxicidad de este compuesto hacia los microorganismos y lo importante que es eliminar el cromo antes del proceso de digestión anaerobia.

Las muestras en las que se precipitó el cromo antes de la degradación anaeróbica generaron volúmenes de gas más elevados,

de aproximadamente 16,90 ml de biogás/g de sólidos totales, en comparación con muestras en las que el cromo no había sido precipitado, donde el volumen de biogás varió desde 0,53 hasta 2,29 ml de biogás/g de sólidos totales. También hubo un aumento de la fracción molar de metano en las muestras en las que no se precipitó cromo.

El dióxido de carbono es la fracción molar predominante de los gases generados en la digestión anaeróbica, tanto para las muestras en las que se precipitó el cromo como para las muestras en las que permaneció en solución. Los experimentos con polvo de piel y lodos de la UCS ETE mostraron una alta fracción molar de metano, presentando así la fracción molar que mejor caracteriza el biogás, ya que puede contener hasta un 85% de metano. Las rebajaduras de piel curtida al cromo pre-tratadas y sometidas a la precipitación de cromo generaron un mayor volumen de la fracción de gas y metano de hasta el 45%. En el gas producido a partir de los lodos de la UCS ETE, la fracción de metano fue del 90%.

3 – Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq), la Fundación para el Rio Grande do Sul Estado de Investigación (FAPERGS) y la Universidad de Caxias do Sul (UCS) por el apoyo financiero hacia el presente estudio.

4 - Referencias

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2807: Standart Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation). West Conshohocken, 2009.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D3790: Standart Test Method for Volatile Matter (Moisture) of Leather by Oven Drying. West Conshohocken, 2012.
3. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14.550:Couro - Banho residual e efluente líquido - Determinação do teor de sólidos dissolvidos, dissolvidos fixos e dissolvidos voláteis. Rio de Janeiro, 2000. 3 p
4. CHRISTY, P. M.; GOPINATH, L. R.; DIVYA, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173, 2014.
5. CHRISTY, P. M.; GOPINATH, L. R.; DIVYA, D. A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 34, 167-173, 2014.
6. DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal*, 160, 8-12, 2010.
7. DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 710-714, 2010.
8. DHAYALAN, K. et al. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management*, 27, 760-767, 2007.
9. DIETZ, W. A. Response factors for gas chromatographic analyses. *Journal of Chromatographic Science*, 5, 68-71, 1967.
10. FIGUEIREDO, M. J. Plano nacional de prevenção dos resíduos industriais. Lisboa: PNAPRI, 2000.
11. FIGUEIREDO, N. J. V. Utilização de biogás de aterro sanitário para geração de energia elétrica estudo de caso. 2011. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
12. KAMESWARI, K. S. B. et al. Optimization of inoculum to substrate ratio for bio-energy generation in co-digestion of tannery solid wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14, 241-250, 2012.
13. KIPPER, E. Tratamento enzimático e produção de biogás por resíduos sólidos de curtume. 2013. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
14. PICCIN, J. S.; FERIS, L.A.; COOPER, M.; Gutterres, M. Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58, 873-882, 2013.
15. PRIEBE, G. P. S. Produção de biogás através da biodegradação anaeróbica de resíduos sólidos da indústria coureira. 2014. Exame de Qualificação (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
16. SIDDIQUE, M. N. I.; MUNAIN, M. S. A.; ZULARISAM, A. W. Mesophilic and thermophilic biomethane production by co-digesting pretreated petrochemical wastewater with beef and dairy cattle manure. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 331- 337, 2014.
17. SILVA, J. P. Geração de biogás a partir da co-digestão de resíduos agroindustriais. 2015. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.
18. VAZ, H. P. et al. Aproveitamento dos resíduos de couros curtidos com cromo: resíduos da rebaixadeira. Lins, São Paulo, 2009.

