

## Evaluación y aplicación del tratamiento biológico de efluentes de pieles de oveja curtidas utilizando procesos de lodos activados

Lorena Cortizo<sup>a</sup>, María Laura Garro<sup>a</sup> and Betina Galarza<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología del Cuero (CITEC), Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), Camino Centenario y 508, Gonnet, Buenos Aires (1897), Argentina. +54 (221) 4840244 ext. 128. [cortizolore@gmail.com](mailto:cortizolore@gmail.com)

### Resumen

Debido a la variedad de productos químicos añadidos en diferentes etapas del procesamiento de cueros, las aguas residuales de la industria de curtiduría tienen características complejas. El objetivo de este trabajo fue evaluar un tratamiento biológico a escala de laboratorio en reactores aeróbicos tipo batch utilizando efluentes obtenidos en los procesos de curtido de pieles de oveja con el fin de obtener un modelo cinético para el diseño de reactores a escala real. Las aguas residuales de curtiduría se utilizaron como afluentes para el tanque de aireación. Se estimaron los sólidos suspendidos volátiles (SSV) y la demanda química de oxígeno (DQO). Después de la adaptación en el tratamiento biológico, se realizó el ensayo de tratabilidad para determinar los parámetros cinéticos referidos a la tasa de degradación del efluente. Los parámetros cinéticos  $K$  (tasa máxima de remoción del sustrato) y  $K_s$  (coeficiente de saturación) se obtuvieron utilizando el modelo cinético de Monod, a partir de estos se calculó el tiempo de residencia (50 horas) y la relación alimento / microorganismos ( $F / M = 0,47 / \text{día}$ ) para una DQO inicial de  $5000 \text{ mg / l}$ , y SSV  $3500 \text{ mg / l}$ . Al mismo tiempo se monitoreó la evolución del sistema a través del análisis cualitativo relacionado con la sedimentación macroscópica del lodo y se realizaron observaciones microscópicas en las que se identificaron diferentes grupos de ciliados.

**Palabras clave:** efluente, curtiduría, microorganismos, tratamiento aeróbico, demanda química de oxígeno (DQO).

### 1. Introducción

En las curtiembres, para controlar la contaminación, las medidas correctivas nuevas y apropiadas representan un costo económico que no todas las empresas están dispuestas a asumir. Esto ha llevado a la aplicación de medidas para prevenir la contaminación.

Los efluentes de la industria del cuero constituyen uno de los residuos más complejos debido a sus altos niveles de contaminantes, empleando sustancias químicas nocivas en sus procesos. Las curtiembres generan aguas residuales en el rango de  $30 - 35 \text{ l / Kg}$  piel procesada con pH variable y altas concentraciones de sólidos suspendidos, DBO, DQO y taninos incluyendo cromo [1]. En Argentina, el 86% de la producción de cuero se realiza a partir de curtido mineral que emplea sales de cromo, mientras que el 14% restante es curtido vegetal llevado a cabo por medio del uso de taninos naturales o sintéticos [2]. Los efluentes de curtiembres se caracterizan por una elevada concentración de compuestos orgánicos (tales como proteínas y lípidos), inorgánicos (sulfuros, cromo trivalente, cloruros), sólidos en suspensión (pelo degradado, cal no disuelta), alta salinidad, anilinas y otros componentes que varían de acuerdo con la materia prima piel procesada (vaca, oveja, cabra) como también de los productos utilizados en cada caso [3].

**Autor:** Lorena Cortizo, Bióloga, campo de acción: tratamiento de aguas residuales.

Los productores de cuero deben cumplir con los parámetros de calidad del agua con respecto a los efluentes generados.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la viabilidad del proceso de lodos activados para el tratamiento de las aguas residuales de

curtiduría y determinar los coeficientes cinéticos.

La biodegradación de los residuos líquidos de curtiembre, mediante procesos de lodos activados, ha sido reportada por muchos investigadores [4]. El reactor de flujo discontinuo secuencial (SBR) es una modificación del proceso de lodos activados, que se ha utilizado con éxito para tratar aguas residuales municipales e industriales. La tecnología SBR ha ganado cada vez más importancia en las plantas de tratamiento de aguas residuales [5]. La eficiencia del tratamiento se caracteriza por la determinación de parámetros fisicoquímicos y bioindicadores [6]. El funcionamiento óptimo de un sistema de tratamiento biológico depende de parámetros específicos y del comportamiento de la biomasa y de los microorganismos activos en el sistema.

El buen funcionamiento de un sistema de purificación puede definirse por la presencia o ausencia de ciertos tipos de organismos. El examen microscópico es un complemento en el análisis del efluente. En un sistema estable de lodos activados, existe un equilibrio entre los diferentes grupos tróficos presentes (bacterias, protozoos, rotíferos, algas y nematodos). Sin embargo, las alteraciones en el proceso de purificación, debido a una mala operación de la planta o a un error accidental, pueden mover este equilibrio. Generalmente, los protozoos ciliados y los rotíferos son los primeros en alterarse por la presencia de tóxicos, choques de pH y bajos niveles de oxígeno disuelto. También en lodos activados, bajo la presencia de productos tóxicos o adversos, pueden comportarse como bioindicadores [7].

## 2. Materiales y Métodos

El efluente usado fue generado en la planta piloto de curtiduría del Centro de Investigación y Tecnología del Cuero empleando pieles de ovejas. El pre-tratamiento se realizó sobre la línea de curtido y de ribera por separado para evitar la formación de gases tóxicos. Ambas líneas fueron sometidas a aireación, sedimentación y precipitación a través de un proceso físico-químico. Cada efluente fue sedimentado y aireado para oxidar sulfuros. Los lípidos suspendidos se eliminaron en este paso. En el tratamiento primario, se utilizaron coagulantes y floculantes para eliminar sólidos suspendidos y coloidales. Se dejó sedimentar y se retiró el sedimento. Este tratamiento estuvo

destinado a proteger los procesos posteriores. Antes de la prueba de tratamiento biológico, los efluentes tratados se mezclaron y caracterizaron: DBO, DQO, pH, NKT, conductividad y NaCl según métodos normalizados [8].

Las experiencias del tratamiento biológico o secundario se realizaron por duplicado utilizando reactores con aireación discontinuos tipo batch de 1 litro de capacidad, y con lodos como inóculo provistos por una planta de tratamiento de aguas residuales. El pH se mantuvo alrededor de 7-8. En la "etapa de adaptación" del reactor biológico, se determinó la concentración de microorganismos presentes: SSV (Sólidos Suspendidos Volátiles), donde este reactor funcionaba para concentraciones de 3000 y 3500 mg / l. El caudal (Q) fue estimado tanto para el efluente industrial como para el sustrato de alimentación (leche). En esta etapa, los reactores biológicos fueron alimentados con un porcentaje de incremento progresivo (Q) del efluente industrial mientras que el porcentaje de leche decrecía. De este modo, se logró la adaptación de los microorganismos durante los 15 y 18 días antes del ensayo de tratabilidad. El efluente se suplementó con fósforo en la siguiente proporción: carbono: nitrógeno: fósforo 100: 5: 1. Se utilizó la siguiente ecuación para calcular el Q, donde la relación F / M (relación alimento / microorganismos) fue de 0,1:

$$Q = \left(\frac{F}{M}\right) \cdot V_r \cdot SSV / DBO$$

$$V_r \text{ (volumen reactor)} = 1000$$

$$SSV = 3000-3500 \text{ mg/l}$$

### 2.1 Ensayo de tratabilidad biológica

En el inicio del ensayo se emplearon una concentración de microorganismos de 3000 mg / l y un volumen de efluente calculado de 160 ml. Para cada tiempo, se tomaron muestras del reactor bajo agitación continua y se determinaron SSV y DQO del filtrado de la muestra. A partir de estos resultados, las variables cinéticas fueron calculadas, K (velocidad máxima de eliminación del sustrato) y Ks (coeficiente promedio de velocidad) utilizando los modelos cinéticos de Monod y Eckenfelder. El modelo cinético que mejor se ajustó fue adoptado para el diseño. Con el modelo cinético ya definido y teniendo

en cuenta el valor de vuelco admisible, se calcularon los tiempos de retención hidráulica que deben tenerse en cuenta para la degradación del efluente [9].

## 2.2 Bioindicadores del fango activo

El estado del fango activo puede ser caracterizado adecuadamente a través de la observación del desarrollo del lodo empleando técnicas microscópicas en conjunto con parámetros físico-químicos. La observación microscópica de fangos activos se considera como un bioindicador del estado de funcionamiento de la planta de tratamiento. Proporciona una evaluación de la calidad ambiental reflejando las características físico-químicas. Este monitoreo resulta tener alta sensibilidad porque cualquier cambio se ve reflejado en la composición de las especies presentes en el lodo. Las poblaciones de protistas desempeñan un papel fundamental en la depredación de las bacterias libres y por su contribución a la biofloculación. A edad temprana del lodo (cerca de 4 días) están presentes las formas de vida más simples; esto incluye amebas y flagelados. A medida que la edad del lodo aumenta (mayor a 4 días), aparecen organismos más complejos como los ciliados nadadores libres y los ciliados fijos. A edades maduras del lodo se pueden encontrar animales multicelulares tales como rotíferos [10]

Para el procedimiento de la observación microscópica se extrajeron muestras homogéneas del licor mezcla del reactor biológico en tubos tipo Falcon, manteniendo una capa de aire suficiente para no agotar el oxígeno hasta su traslado al laboratorio de microscopía. Las muestras fueron observadas con microscopía óptica de campo claro.

## 2.3 Macroscopía del flóculo

La metodología consistió en tomar una muestra del licor mezcla del reactor aerobio, se agitó suavemente, se introdujo en una probeta de litro, y se dejó sedimentar durante 30 minutos. A continuación se realizaron las siguientes observaciones: color, volumen de sedimentación (sólidos sedimentables), turbidez y presencia de flóculos suspendidos.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1 Características químicas del efluente

Después del tratamiento primario, ambas líneas, ribera y curtido se mezclaron en una relación 4: 1 y constituyeron el afluente para el tratamiento secundario. La tabla I muestra las características del efluente mezcla del proceso de curtición de piel de oveja.

Tabla I

Características del efluente del curtido de oveja	
DBO	1860 mg/l
DQO	5400 mg/l
pH	4,6
Conductividad	40 mS
Cloruros	24 g/l
NKT	0,25-0,38 g/l

Se evaluó la tasa de degradación del efluente por oxidación biológica de microorganismos. El objetivo fue obtener un modelo cinético para el diseño de sistemas de tratamiento biológico aeróbico. Se optó por el sistema aeróbico porque el sulfuro residual presente en este tipo de efluente puede afectar la eficiencia del tratamiento anaeróbico.

Después del tratamiento secundario, el parámetro DQO cambió de 5400 mg de O<sub>2</sub> / l (Tabla I) a 526 mg de O<sub>2</sub> / l (Tabla II). La determinación de SSV permitió el monitoreo del lodo donde los valores obtenidos fluctuaron entre 4000 - 5000 mg / l durante las 24 horas del ensayo. Sin embargo, para una curtiembre específica, los estudios a escala son necesarios para descubrir los valores óptimos de estos parámetros antes del diseño de la unidad biológica. Con los datos obtenidos de SSV y DQO en el ensayo (Tabla II, gráfico 1 y 2), el modelo que mejor se ajustó fue el de Monod, cuya tasa máxima de remoción del sustrato (K) fue de 1,71 / día y el coeficiente de saturación (K<sub>s</sub>) fue de 1090 mg / l. Estos parámetros cinéticos se aplicaron en la siguiente ecuación linealizada.

$$\frac{Xt}{S_{in} - S} = \frac{K_s}{K} \cdot \frac{1}{S} + 1/K$$

t tiempo de retención hidráulica

S<sub>in</sub>: DQO inicial (5400 mg/l)

S: DQO final permitida (250 mg/l)

X: SSV (mg/l)

K<sub>s</sub>: coeficiente de saturación (mg DBO/l)

**We create  
chemistry  
that makes  
perfect shoes  
love grain  
defects.**



Performance matters, especially in leathers that reflect perfect craftsmanship. Working on stylish designs using low quality hides, BASF's new **SS** Surface Coating System for Corrected Grain Leather hides grain defects, increases cutting yield by up to 20% and achieves high fastness standards. Process complexity is also reduced, offering users the **SS** of Superiority, Simplicity and Security. When leather performs as well as it looks, it's because at BASF, we create chemistry.

[www.basf.com/leather](http://www.basf.com/leather)

**BASF**  
We create chemistry

K: Tasa máxima de remoción del sustrato (1/día). El tiempo de retención hidráulico fue de 50 horas con una relación alimento/microorganismos (F/M = 0.47 / día) [11].

Tabla II Valores obtenidos para calcular los coeficientes cinéticos de los modelos de Monod y Eckenfelder

Tiempo (min)	SST (mg/l)	SSF (mg/l)	SSV (mg/l)	DQO (mg/l)
1	7650	3470	4180	1157
5	8100	3650	4450	1052
10	7310	3290	4020	1157
15	7080	3190	3890	1262
20	8960	3980	4980	946
30	8200	3620	4580	1262
60	9280	4200	5080	946
120	8590	4020	4570	946
180	7300	3480	3820	946
240	9020	3990	5030	736
300	8430	3880	4550	736
360	6720	3070	3650	631
480	7570	3490	4080	631
1440	8170	3840	4330	526

SST: Sólidos Suspendidos Totales

SSF: Sólidos Suspendidos Fijos

Gráfico 1: SSV del licor mezcla de acuerdo a los diferentes tiempos de retención hidráulico

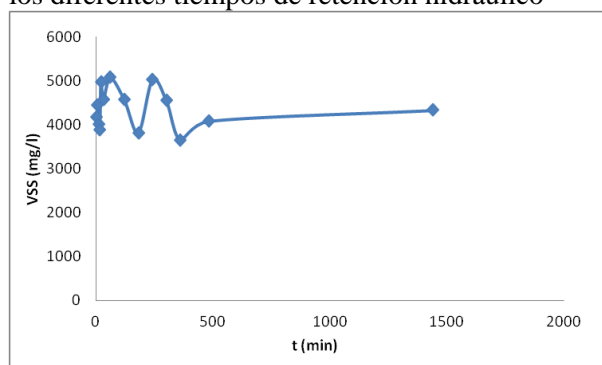
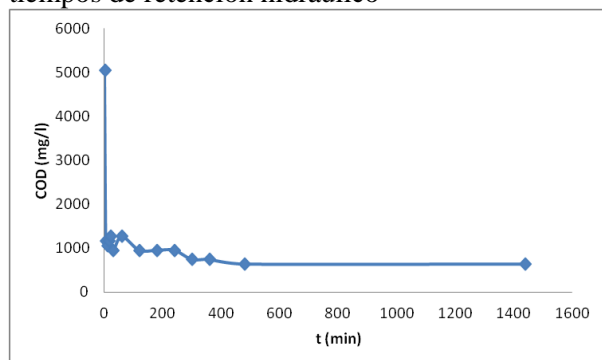


Gráfico 2: remoción de DQO a diferentes tiempos de retención hidráulico



### 3.2 Características macro y microscópicas

En el ensayo macroscópico se observó una tonalidad marrón del licor mezcla durante los primeros minutos de sedimentación. Esta característica está asociada con su madurez. Después de 30 minutos se observó una turbidez baja a media, la presencia de flóculos en suspensión fue baja y la velocidad de sedimentación rápida.

Las principales características microscópicas del flóculo observadas fueron: forma irregular, tamaño mediano, estructura compacta, textura débil, cobertura mediana (10-50%), división de protozoos 4-7 sp. Este estudio simplificado permitió determinar un buen índice de lodos, siendo una evaluación preliminar, rápida y sencilla de los rendimientos de depuración [12].

En el análisis de la microbiota, se detectaron rotíferos de las familias Philodinidae y Lecanidae (Fig. 1) al comienzo del ensayo pero no al final del mismo cuando ya presentaba un 100% de efluente. Estas comunidades, representantes de fangos viejos, fueron observadas debido a que este ensayo se inició con un lodo de alta edad, con flóculos que presentaban excesivo tiempo de permanencia en el reactor. Además, se han detectado amebas desnudas de la familia Amoebidae (Fig. 2) y diferentes grupos de protistas alveolados. Los ciliados son microorganismos colonizadores sucesionales que ocupan diversos nichos ecológicos; su presencia disminuye la cantidad de bacterias libres, por lo tanto la turbidez, mejorando la calidad del efluente. Se encontró una mayor diversidad de ciliados protistas dentro de la clase Oligohymenophorea, los cuales se pueden clasificar en tres familias. Ciliados nadadores bacterívoros de la familia Cyclidiidae, Cyclidium sp. (muy activo, nunca permanece en reposo, sólo cuando se alimenta) (fig. 3), y ciliados nadadores de la familia Parameciidae. Durante las últimas etapas aparecen los ciliados sésiles, básicamente peritricos de la familia Vorticellidae (Vorticella sp.) (Figura 4); en este grupo se ha identificado la formación de larvas móviles (Fig. 4'). Los organismos que se alimentan de bacterias, pueden encontrarse solos o formar colonias, son particularmente evidentes en sistemas de tratamiento de lodos activados asociados con flóculos. Además en esta etapa aparecen los pleurostomatos nadadores predadores/omnívoros de la familia

Litonotidae (Fig. 5) y los ciliados reptantes bacterívoros espirotricos de la familia Aspidiscidae (Fig. 6) [13,14]. (Fig. 7) Los ciliados reptantes utilizan sus estructuras como cirros o cilios para sus desplazamientos en el flóculo donde se alimentan de bacterias que están en la superficie del mismo.

La observación microscópica del lodo activado constituye un valioso aporte en el arranque de un reactor, en el momento evolutivo del fango biológico, como así también si éste sufre alguna alteración. Una de las medidas más eficientes es conocer la composición y dinámica de la comunidad biológica ya que indica en cada momento su estado de funcionamiento, ofreciendo la posibilidad de resolver problemas de forma predecible y mejorar los rendimientos.

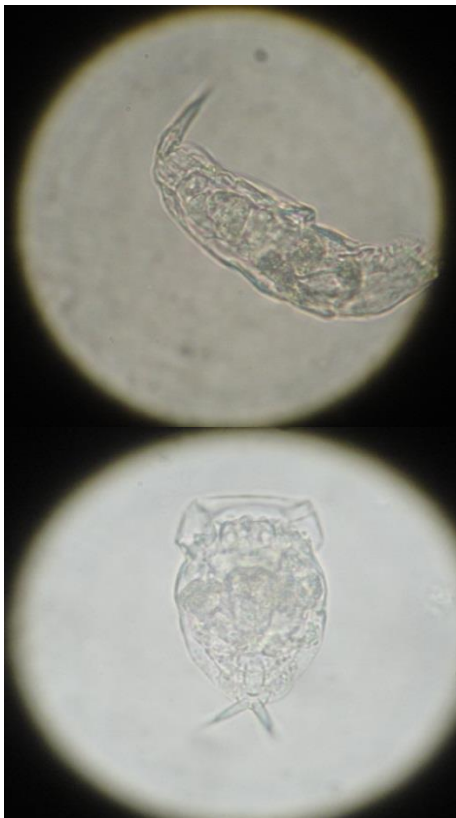


Fig. 1-Metazoos Familia Lecanidae 40 x



Fig. 2-Ameba desnuda 40 x



Fig. 3-Familia Cyclidiidae 40x



Fig. 4-Ciliados sésiles Vorticella sp 40x



Fig. 4'-Ciliados pedunculados unidos al flóculo



40x Fig. 5-Familia Litonotidae 40x

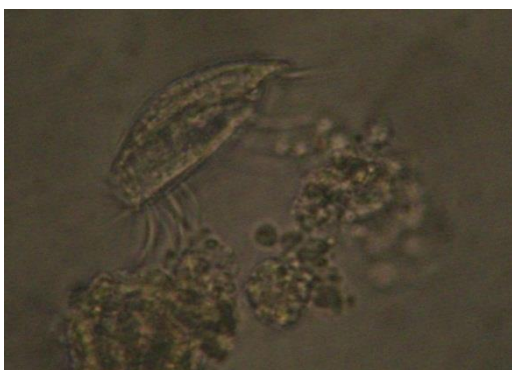


Fig. 6-Familia Aspidiscidae 40x

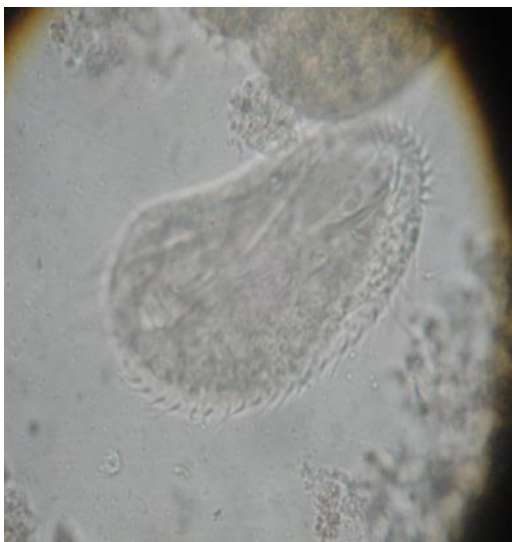


Fig. 7-Ciliados reptantes-espirotricos 40x

#### 4. Conclusiones

Los problemas de contaminación en la industria del curtido están siendo estudiados para establecer cuál podría ser el mejor tratamiento práctico de los residuos industriales. La determinación del coeficiente de saturación ( $K_s$ ) y la tasa máxima de remoción del sustrato ( $K$ ) en un sistema de

lodos activados puede ser útil para comprender la cinética de utilización de sustrato por los microorganismos y el diseño de instalaciones de tratamiento biológico para aguas residuales de curtiembre. Se necesitaría más de 24 horas con un lodo similar para alcanzar los valores permitidos de vuelco del parámetro DQO con un efluente de las mismas características.

Las características del efluente tratado han afectado la evolución de la microfauna que compone el lodo activado. Como se ha observado, el número de rotíferos vivos disminuyó mientras que el grupo de los litostomados se desarrolló en todas las condiciones. Estos individuos presentan un amplio rango de tolerancia a la alta concentración de sales en el medio y precisamente en este tipo de efluente se presenta una alta concentración de NaCl. Se ha observado que las bacterias libres proliferan en la solución interflocular, aumentando así la turbidez del licor mezcla. Además, en las últimas etapas sucesionales se ha identificado la presencia de larvas telotrocas nadadoras que aparecen cuando las condiciones del medio se tornan desfavorables, pudiendo convertirse en quistes, o emitir un nuevo pedúnculo si el ambiente se vuelve propicio. Finalmente se confirmó que las características del efluente tratado afectó la evolución de la microfauna que compone el fango activado.

En este sentido se verificó la viabilidad del ensayo de tratabilidad biológica y se utilizó la caracterización del componente biológico como indicador del funcionamiento del sistema.

#### Referencias

- [1] Nandy, T., Kaul, S., Shastry, S., Manivel, W., Deshpande, C.1999 . “Wastewater management in cluster of tanneries in Tamilnadu through implementation of common treatment plants”. *Journal of Scientific and Industrial Research*. 58: 475- 516.
- [2] Bergagna,F.2010.“Reconversión Efluentes Líquidos de Curtiembres”.Trabajo Profesional de Ingeniería Industrial, Facultad de Ingeniería U.B.A
- [3] Cantera, C., Angelinetti A.1987. “Remojo, depilado y sus aguas residuales. Problemas y Soluciones. Departamento de ediciones del Instituto Nacional de Tecnología Industrial, INTI. Migueletes, Prov de Buenos Aires, Argentina. 13-29.
- [4] Durai, G., Rajasimman, M., Rajamohan, N. 2011. “Kinetic studies on biodegradation of tannery wastewater in a sequential batch bioreactor” *Journal of Biotech Research*. 3: 19-26.
- [5] Franta, J.R., Wildere, P.A. 1997. “Biological treatment of dairy wastewater by sequencing batch reactor technology to reduce residual organic”, *Water Science and Technology*. 35(3): 129-133.
- [6] Haydar, S., Aziz, J.A., Ahmad, M. S. 2007. “Biological Treatment of Tannery Wastewater Using Activated Sludge Process” *Pakistan Journal of Engineering and Applied Sciences*. 1: 61-66.

- [7] Méndez Pampín, R., Vidal Sáez, G., Lorber, K., Marquez Romegialli, F. 2007. Producción limpia en la industria de curtiembre. Universidad de Santiago de Compostela.
- [8] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th. Edition. 1992. American Public Health Association. Baltimore, Maryland. United States of America.
- [9] Lateef, A., Chaudhry, M.N., Ilyas, S. 2013. "Biological treatment of dairy wastewater using activated sludge". *ScienceAsia*, 39: 179-185.
- [10] Vázquez, R.J., Delgado, F.A., Sosa, G.E., Tello, D.A. 1999 Correlation between activated sludge bioindicators and the performance of the sewage plant in El Rompido (Huelva, Spain) *Tecnología del agua*, 193: 41-55.
- [11] Metcalf & Eddy, 2004. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. 3rd edition, McGraw-Hill, New York 704-16.
- [12] Salvado, H., Rius, M., Gracia, M.P., Amigo, J.M. 1997 "Capacidad indicadora de los distintos grupos de Protozoos y Metazoos en sistemas de depuración por fangos activos según su modo de alimentación y tipo de relación con el flóculo". *Revista de la Sociedad Mexicana de Historia Natural*. 47: 99-107.
- [13] Kudo, R. 1946. *Protozoology*. 3<sup>rd</sup> Edition, Charles Thomas Publisher. Illinois, USA.
- [14] Pérez-Uz, B., Arregui, L., Calvo, P., Salvado, H., Fernández, N., Rodríguez, E., Zornoza, A., Serrano, S. 2010. "Assessment of plausible bioindicators for plant performance in advanced wastewater treatment systems". *Water Research* 44: 5059-5069.