

## Diferentes tratamientos previos de residuos de piel curtida al cromo y su uso en la producción de biogás

Carolina Gomes<sup>1</sup> Jens-Uwe Repke<sup>2</sup> Michael Meyer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen (FILK) gGmbH, Meißner Ring 1-5, 09599 Freiberg, Germany, +49 3731 366-228, carolina.scaraffunigomes@filkfreiberg.de

<sup>2</sup>Dynamik & Betrieb techn. Anlagen, TU Berlin, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin, Germany

### Resumen

La industria del cuero tiene una importancia económica y ambiental innegable que convierte los subproductos de la industria cárnica en productos de valor añadido. Sin embargo, la producción de piel genera una gran cantidad de residuos sólidos. Por lo general, el proceso de curtido se realiza con sales de cromo. En consecuencia, una parte sustancial de los residuos son rebajaduras de cuero curtido al cromo (CTLW), que en su mayoría se eliminan en vertederos o bien son incineradas. Los CTLW son residuos de colágeno producidos en las tenerías, muy estables a la temperatura y a la degradación enzimática gracias a los enlaces cruzados naturales en la estructura del colágeno y a los enlaces cruzados químicos entre las fibras de colágeno que se forman en la etapa de curtición. Como el colágeno es un material orgánico, puede tenerse en cuenta en la producción de biogás a través de una digestión anaeróbica, pero debe llevarse a cabo una desnaturalización previa de su estructura para facilitar la degradación enzimática y poder producir biogás.

El objetivo de este estudio es acelerar y mejorar la producción de biogás cuando se utilizan los CTLW. Se realizaron como pretratamientos de los residuos el autoclavado, la extrusión y el tratamiento hidrotérmico. Las muestras pretratadas se analizaron con respecto a su grado de degradación. Los resultados muestran que los pretratamientos logran degradar la estructura de los residuos. Las muestras que se sometieron a un tratamiento en autoclave (120°C) muestran más del 90% de degradación enzimática después de 192

minutos de pretratamiento. Los resultados de las muestras extruidas varían con las condiciones de operación, siendo posible alcanzar el 35% de degradación a 170°C. La muestra tratada hidrotermalmente a 170°C alcanzó el 90% de degradación. Los CTLW no tratados solo estaban degradados en un 6%. Durante la producción de biogás, las muestras pretratadas pudieron iniciar dicha producción aproximadamente cinco días antes respecto a la muestra no tratada y presentaron un mayor rendimiento de biogás.

**Palabras clave:** Residuos de piel, Biogás, Colágeno

### 1. Introducción

#### 1.1. Residuos de piel curtida al cromo y su eliminación

En 2014, la fabricación de cuero y productos relacionados en la Unión Europea generó 54 billones de euros en facturación y empleó a 447.535 personas (GROW 2016) destacando la importancia de la industria del cuero en esta área. Esta industria también tiene un papel ambiental importante, ya que su principal materia prima (pieles en bruto) es un subproducto de la industria cárnica.

Solo Europa es responsable de la mayor parte de la producción mundial de cuero, alrededor del 25%, generando aproximadamente 170,000 toneladas de residuos de cuero curtido al año (Dahalayan et al., 2007). Como el proceso de curtido al cromo sigue siendo predominante en todo el mundo (Agrawal et al., 2006), la mayoría de estos residuos contendrán Cr<sup>3+</sup> y necesitan una gestión especial. En la

actualidad, en la mayoría de los casos, los residuos de piel curtida al cromo se eliminan a través de vertederos o procesos de incineración, a pesar de las consecuencias ecológicas (Pati et al., 2014). En los vertederos, la lixiviación de  $\text{Cr}^{3+}$  de los residuos puede contaminar las aguas subterráneas. La incineración a pH elevado (9-10), en presencia de un exceso de oxígeno, puede conducir a la conversión de  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{6+}$ , que es un carcinógeno bien conocido (IULTCS 2008; Kolomaznik et al., 2008).

El aumento de las restricciones ambientales y la escalada en los costes de gestión en el vertedero han alentado a la industria del cuero a desarrollar tecnologías más limpias minimizando los residuos generados y maximizando los que se reutilizan (Mu et al., 2003). Se han realizado intentos para reemplazar el cromo en el proceso de curtido, pero los resultados obtenidos en las pieles no alcanzan la calidad esperada para cuero curtido al cromo. Una opción sería usar agentes curtientes vegetales en el proceso de curtición, pero estos agentes curtientes no pueden considerarse más acordes con el medio ambiente con respecto al cromo, debido a la alta carga contaminante de las aguas residuales y la baja capacidad de tratamiento de dichas aguas residuales en los sistemas convencionales (IULTCS 2008). Por lo tanto, la industria del cuero se continúa enfrentando con los problemas de manipulación y eliminación de CTLW.

### 1.1. Gestión alternativa de CTLW

Entre los métodos de reutilización de los CTLW se destaca la producción de biogás a través de su digestión anaerobia, debido a su capacidad para reducir la cantidad final de residuos y generar energía renovable simultáneamente, con un bajo nivel de complejidad durante el proceso y bajo coste. Hasta el momento actual, se han publicado pocos estudios sobre este tema. Dichos estudios demuestran que es posible producir biogás a partir de CTLW pero, debido a los largos tiempos necesarios para la digestión, este método debe desarrollarse aún más para alcanzar la viabilidad industrial.

El proceso no consiste más que en la digestión anaeróbica de la materia orgánica, un proceso microbiano bastante complejo que tiene lugar

en ausencia de oxígeno con muchos tipos de bacterias anaeróbicas estrictas y facultativas (Murphy y Thamsiriroj 2013; Deublein y Steinhäuser 2008). El biogás es el producto final, el cual está formado por una mezcla de metano (55-70%) y dióxido de carbono (30-45%) con restos de otros gases (Deublein y Steinhäuser, 2008). Mata-Alvarez et al. (2014) examinaron los trabajos sobre digestión anaeróbica publicados entre 2010 y 2013 y concluyeron que los sustratos principales más frecuentemente estudiados son los abonos animales (54%), lodos cloacales (22%) y la fracción orgánica de residuos sólidos municipales (11%). Al mismo tiempo, los co-sustratos más utilizados son residuos industriales (41%), residuos agrícolas (23%) y residuos municipales (20%).

Como los CTLW se consideran residuos complejos debido a su alto contenido en cromo, en la mayoría de las publicaciones sobre producción de biogás que analizan la digestión de los residuos de tenería centran sus esfuerzos en la digestión de carnazas (Shanmugam y Horan 2009), lodo de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Kameswari et al. ), aguas residuales (Banu y Kaliappan 2007), o la co-digestión de dos de ellos (Zupancic y Jemec 2009; Thangamani et al., 2010 y 2015; Kameswari et al., 2011; 2012; 2014b y 2015; Ravindranath et al., 2015).

Los residuos curtidos de piel están compuestos de materia orgánica, por lo que pueden utilizarse como materia prima para producir biogás, a pesar de que la piel por sí misma es lentamente biodegradable. El tratamiento químico con diferentes productos al que se someten las pieles para ser transformadas en cuero (proceso de curtición) los hace aún más estables. Este enfoque sería más factible si se pudiera desarrollar un método simple para revertir los efectos de la curtición (Covington 2009).

Más recientemente, comenzó la investigación de la digestión anaeróbica de CTLW. Dhayalan et al. (2007) y Ferreira et al. (2010) estudiaron la digestión anaeróbica de los CTLW. El primero concluyó que la degradación de dicho residuo es posible utilizando lodo anaeróbico siendo más útil que los residuos de cuero curtido al vegetal; y el último concluyó que los resultados dependen de la concentración de lodo anaeróbico.

Agustini et al. (2015) también estudió la degradación de los CTLW y detectó un 45% de metano en el biogás producido. En todos los casos, los experimentos duraron de uno a cuatro meses, un tiempo considerado como demasiado largo para fines industriales.

Debido a estas dificultades, actualmente no existen plantas de biogás en la industria que utilicen los CTLW como sustrato principal. Sin embargo, la curtiduría SÜDLEDER (Rehau, Alemania) ya tiene una planta de biogás en funcionamiento que utiliza sus propios residuos del proceso de curtido (pelo, proteínas, grasas y aguas residuales) para producir energía (Schuberth-Roth 2013). Este tipo de iniciativa ilustra el interés de la industria en la producción de biogás; aunque el uso de un sustrato tan complejo como los CTLW necesita desarrollarse todavía más.

La piel curtida al cromo es un material colagénico fibroso. Por lo tanto, para comprender la piel es importante empezar por comprender la estructura del colágeno, el cual se sitúa entre las proteínas fibrosas más comunes y está presente en tendones, ligamentos, huesos, dentina, piel, arterias, cartílago y en general, en la mayor parte de la matriz extracelular (Fratzl 2008).

## 1.2. Estructura del colágeno

En la actualidad se conocen más de 50 tipos de colágeno y proteínas similares al colágeno, siendo el colágeno tipo I la proteína más común en los mamíferos (Hulmes 2008). Estas moléculas se ensamblan en diferentes tipos de estructuras fibrosas con propiedades bastante diferentes, como la piel elástica, el cartílago blando, el hueso rígido y el tendón (Fratzl 2008). Lo que todas las moléculas de colágeno tienen en común es que están compuestas por tres cadenas polipeptídicas que forman una disposición en triple hélice. Cada una de las cadenas contiene una o más regiones caracterizadas por la disposición repetitiva de aminoácidos (Gly-X-Y), donde X e Y pueden ser cualquier aminoácido (Hulmes 2008).

Las moléculas de colágeno se estabilizan mediante el desarrollo de enlaces moleculares cruzados entre sí formando las fibrillas y, posteriormente, conforman diferentes tipos de tejidos (Wess 2008). La alta resistencia mecánica resultante y la resistencia al calor y a

la degradación bacteriana de las fibras de colágeno motivaron su uso en la industria del cuero. A pesar de las características naturales del colágeno, existe la necesidad de estabilizar aún más sus fibras mediante enlaces químicos cruzados que aumenten su resistencia mecánica, su temperatura de desnaturalización y su susceptibilidad a la degradación enzimática (Avery y Bailey 2008). Este proceso de reticulación química aplicado a las pieles se conoce como el proceso de fabricación del cuero.

Tal y como se mencionó anteriormente, las moléculas de colágeno no son susceptibles a la degradación por enzimas debido a su estructura estable, y el proceso de curtido aumenta dicha estabilidad. La digestión anaerobia se basa en este tipo de degradación, y por tanto, esta característica impediría la digestión. Para hacer posible el proceso, es necesario realizar una degradación previa de esta estructura, que normalmente se lleva a cabo aumentando la temperatura hasta alcanzar la temperatura de desnaturalización. La desnaturalización del colágeno ocurre cuando este material está expuesto a su temperatura de desnaturalización o superior. En este proceso, la estructura del colágeno se colapsa en cadenas de gelatina (Avery y Bailey 2008). La estructura aleatoria de la gelatina pierde la alta estabilidad y puede degradarse fácilmente. Sin embargo, los CTLW tienen una temperatura de desnaturalización entre 110°C y 120°C, y requieren un proceso de desnaturalización a estas temperaturas. Después de dicho tratamiento, el colágeno curtido al cromo es tan degradable como el colágeno en bruto, y el colágeno desnaturalizado se comporta como cualquier otra proteína, pero contiene algo de Cr<sup>3+</sup> inerte (Covington 2009).

## 1.3. Objetivos

El objetivo de este estudio es acelerar y mejorar el proceso de producción de biogás a través de la digestión anaeróbica de rebajaduras de cuero curtido al cromo (CTLW) que permita su aplicación en la industria. Con este fin, los CTLW se sometieron a un tratamiento previo con diferentes tecnologías mecánicas y de calentamiento. Las modificaciones causadas en la estructura del colágeno de dicho residuo se evaluaron mediante distintos métodos, y algunas de las muestras pretratadas se analizaron para la producción de biogás.

## 2. Materiales y Métodos

El estudio se ha desarrollado en tres etapas distintas. Al principio, los CTLW se sometieron a un tratamiento previo para iniciar la degradación del material. Posteriormente, las muestras pretratadas se evaluaron con respecto a su grado de degradación con diferentes métodos. Finalmente, se investigó el potencial de generación de biogás de algunas muestras seleccionadas a través de los ensayos de producción de biogás para demostrar la viabilidad del método.

### 2.1. Materiales

Las muestras de rebajaduras de piel curtida al cromo (CTLW) de la operación de rebajado del proceso de fabricación del cuero se obtuvieron de una tenería local y se caracterizaron a través de los siguientes ensayos: materias volátiles (DIN EN ISO 4684: 2005 - Cuero - Pruebas químicas - Determinación de materia volátil), cenizas (DIN EN ISO 4047: 1998 Cuero - Determinación de cenizas totales sulfatadas y cenizas sulfatadas insolubles en agua), y contenido en óxido de cromo (DIN EN ISO 5398-1: 2007- Cuero - Determinación del contenido en óxido de cromo). Los resultados de la caracterización del CTLW se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1: Caracterización de las rebajaduras CTLW**

<b>Materias volátiles (%)</b>	20.9 ± 0.18
<b>Cenizas (%)*</b>	11.0 ± 0.01
<b>Cromo (%)*</b>	4.4 ± 0.05

\*Peso seco; media ± desviación estandar, n = 3

### 2.2. Pre-tratamientos

Con el fin de desnaturalizar los CTLW y favorecer la degradación de los residuos y la producción de biogás, se ensayaron diferentes técnicas de pretratamientos térmicos y mecánicos.

#### 2.2.1. Autoclave

Para reproducir las condiciones de una autoclave (alta temperatura y presión), los

ensayos se llevaron a cabo utilizando micro tubos con tapón de rosca herméticamente cerrados a través de una junta tórica de sellado y un calentador en bloque (Stuart SBH130D) a 120°C.

Los CTLW se humedecieron previamente con agua destilada hasta saturación y se dejaron durante la noche a temperatura ambiente. Este procedimiento se lleva a cabo para favorecer la desnaturalización del colágeno, que es el objetivo principal del pretratamiento. Todas las muestras se colocaron en los microtubos, se cerraron herméticamente y posteriormente se introdujeron en el calentador en bloque a 120°C. Los microtubos se precalentaron durante 3 minutos y 30 segundos, el tiempo estimado necesario para que las muestras alcancen la temperatura de autoclavado. Cada muestra se expuso a las condiciones de autoclave durante un tiempo predeterminado (de 3 a 384 minutos). A continuación, las muestras de CTLW se secaron en un horno de secado a 30°C durante un día.

#### 2.2.2. Extrusión

La extrusión se realizó con un extrusor de doble husillo co-rotativo Werner & Pfleiderer ZSK 25 a diferentes temperaturas (100°C, 130°C, 150°C y 170°C) y condiciones de humedad (seca o húmeda) en un proceso en continuo. Los CTLW húmedos se humedecieron previamente con agua, se homogeneizaron bien y se dejaron en reposo durante la noche. Las muestras secas se manipularon sin ningún proceso de humidificación, exactamente como fueron entregadas por la tenería. El proceso se inicia alimentando con CTLW desde una tolva hacia el barril de la extrusora. Posteriormente, el material se degrada gradualmente por la energía mecánica generada en el giro de los tornillos y los calentadores dispuestos a lo largo del cilindro, lo que toma aproximadamente 3 minutos.

Las muestras originadas a partir de CTLW secos y húmedos difieren en apariencia. La extrusión de CTLW secos dio como resultado muestras con aspecto granular. Por otro lado, los CTLW húmedos dieron lugar a una muestra en polvo.

### 2.2.3. Tratamiento hidrotérmico

Los CTLW se sometieron a tratamiento hidrotérmico a través de un sistema de autoclave continuo unido a un refinador (ANDRITZ) a diferentes condiciones de temperatura y presión. La temperatura se ajustó con respecto a la presión relativa del vapor saturado. Sin embargo, debido a razones técnicas, la temperatura no fue tan exacta como se esperaba (140°C, 150°C y 170°C). El tiempo de pretratamiento fue de aproximadamente 45 segundos.

### 2.3. Valoración de las muestras pre-tratadas

La susceptibilidad a la degradación anaeróbica de las muestras pretratadas y las rebajaduras de piel se evaluó con dos métodos. La entalpía medida a través del DSC (Calorímetro Diferencial de Barrido) representa la entalpía del proceso de desnaturalización. En otras palabras, la energía necesaria para romper los enlaces de hidrógeno que estabilizan la triple hélice del colágeno. La degradación por tripsina rompe los enlaces covalentes entre los átomos de carbono, un proceso similar a la digestión enzimática real.

#### 2.3.1. DSC

Los perfiles térmicos de las muestras pretratadas se midieron desde 0 hasta 130°C usando un equipo DSC (DSC 1 STARe System Mettler Toledo) para evaluar los cambios térmicos en función de la temperatura. El pH de las muestras se ajustó previamente a 7 sometiéndolas a un proceso de lavado con una solución tampón de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  /  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

#### 2.3.2. Degradación con tripsina

El grado de desnaturalización de las muestras pretratadas se midió con la ayuda de tripsina, una enzima que actúa para degradar las proteínas. Esta prueba de enzima se basa en la medición de la velocidad de degradación del cuero tratado con calor. Como el colágeno no desnaturalizado es estable frente a la degradación enzimática, es posible determinar la fracción de las muestras que

se desnaturalizó en el pretratamiento. Las muestras se colocan en tubos de microcentrífuga de bloqueo seguro con solución tampón y se dejan durante la noche. A continuación, se añadió la solución de tripsina (1382 U /ml) a 37°C (calentador de bloque Stuart SBH130D) durante 5 horas. El grado de degradación por tripsina en determinado momento (DDt) es la porción de la muestra que se solubiliza en agua después del tratamiento con tripsina y se representa mediante la ecuación 1:

$$DD_t = 100 - \left( \frac{w_f}{w_0} \cdot 100 \right) \% \quad \text{Eq. (1)}$$

Donde  $w_0$  (mg) es el peso inicial de las muestras CTLW y  $w_f$  (mg) es el peso después del tiempo de tratamiento predefinido, ambos pesos se consideraron sobre peso seco.

### 2.4. Producción de Biogas

Se realizaron experimentos de digestión anaeróbica en condiciones mesófilas (37°C  $\pm$  2°C) de acuerdo con la norma VDI 4630 (2006) por triplicado. Los ensayos se realizaron usando matraces de reacción de 65ml en dos tandas, con agitación (baño de agua con agitación SW-20C de julabo a 150 rpm) y sin agitación (unidad de secado Fratelli Carlessi ARMADIO 5B). La producción de gas se monitoreó diariamente con un manómetro digital (Leo 3 Keller). El inóculo anaeróbico mesófilo utilizado fue lodo anaeróbico de la planta local de tratamiento de aguas residuales. La producción de biogás se expresa en litros (273K y 1013hPa) por kg de materia seca orgánica (N.kgoDM).

Al final del proceso, se analizó la biomasa resultante con respecto a su pH, materias volátiles (DIN EN ISO 4684:2005), cenizas (DIN EN ISO 4047:1998) y contenido en óxido de cromo (DIN EN ISO 5398-1:2007). Los resultados se utilizaron para desarrollar el balance de masas necesario para comprender los procesos en curso en la producción de biogás y la degradación real final de los sustratos.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Valoración de las muestras pre-tratadas

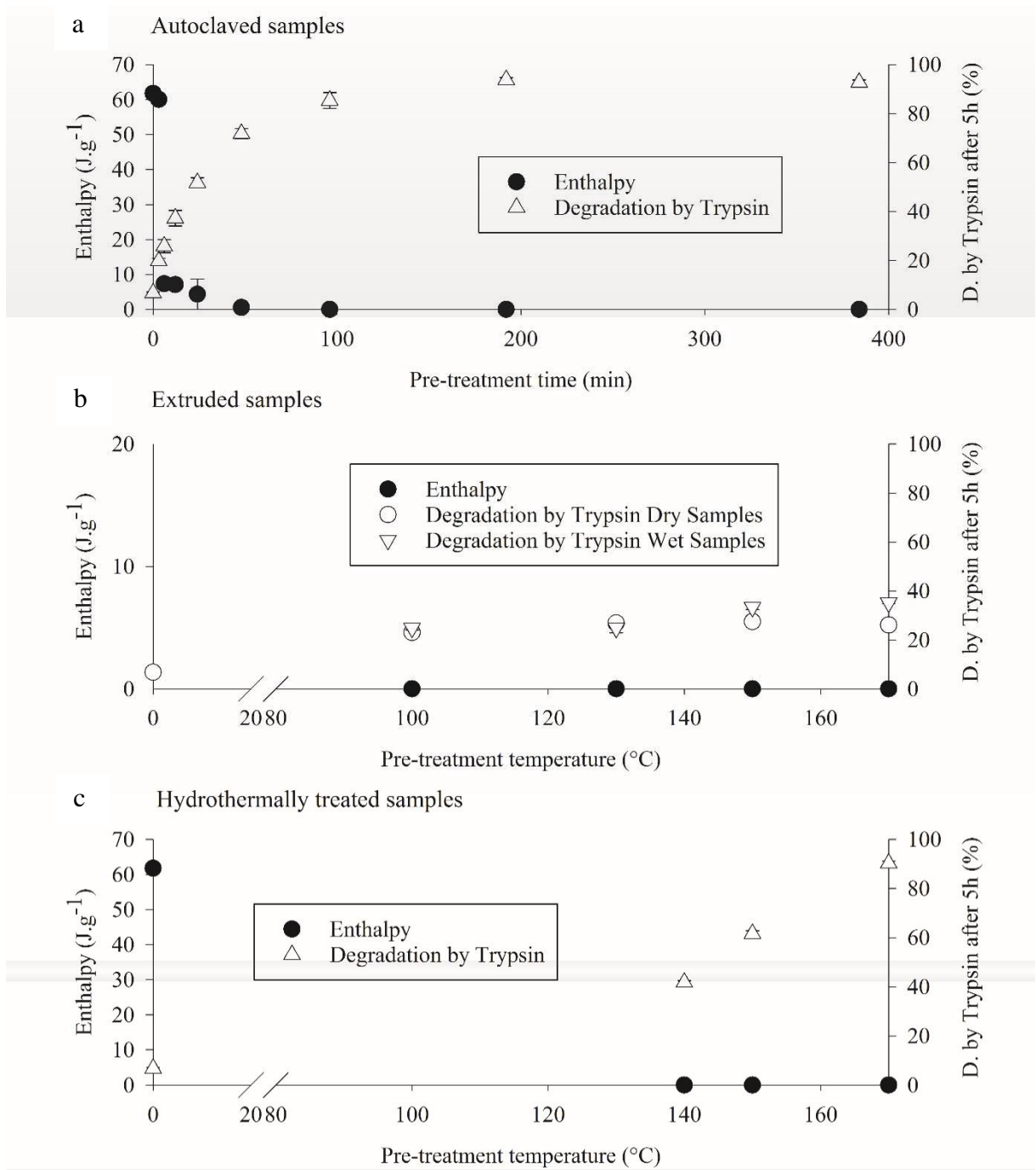
En base al análisis de las curvas DSC y los resultados de la degradación por tripsina (Figura 1), es posible concluir que los pretratamientos lograron degradar la estructura en triple hélice de las muestras. En todos los casos, la degradación por tripsina es más sensible para evaluar la susceptibilidad de las muestras pretratadas a la degradación enzimática con respecto a las curvas DSC. Los resultados satisfactorios que presentan las muestras pretratadas, incluso con un contenido en cromo superior al 4%, indican que el cromo en dicha cantidad no es tóxico para la tripsina, lo que implica que probablemente el desecho no sea tóxico para las enzimas en la digestión anaeróbica.

Las muestras tratadas en autoclave (Figura 1.a) incluso con tiempos de pretratamiento cortos presentaron una alta degradación. Después de solo tres minutos de pretratamiento térmico, la degradación de los residuos pasó de 6.7% a 25.8% y en solo 24 minutos fue posible que se alcanzara más del 50% de la degradación y se alcanzó más del 90% después de 192 minutos. A partir de 192 minutos de tratamiento térmico, la degradación alcanza un punto muerto y aplicar un

proceso de autoclave más largo no sería productivo.

La Figura 1.b muestra que con la extrusión es posible aumentar el grado de degradación de la muestra no tratada mediante la aplicación de la tripsina, aumentando la degradación desde el 6.7% hasta 35.2% en la temperatura más alta ensayada. Los resultados mostraron una tendencia creciente a la degradación al aumentar la temperatura de extrusión. Las muestras extruidas previamente humedecidas obtuvieron niveles de degradación ligeramente más altos. Sin embargo, aún es preferible realizar el proceso de humidificación de las muestras antes de la extrusión debido a la facilidad de manejo con muestras granulares en lugar de polvo.

Las muestras tratadas hidrotérmicamente mostraron una tendencia de crecimiento lineal con la temperatura. La muestra pretratada a 170°C alcanzó una degradación por la tripsina del 90% (Figura 1.c). Las muestras también difieren en apariencia. La muestra pretratada a 170°C, que alcanzó el mayor grado de degradación, vio su estructura de colágeno afectada debido a la alta temperatura, convirtiéndose completamente en gelatina. Las muestras pretratadas a 150°C y 140°C son muy similares, con una apariencia pastosa.

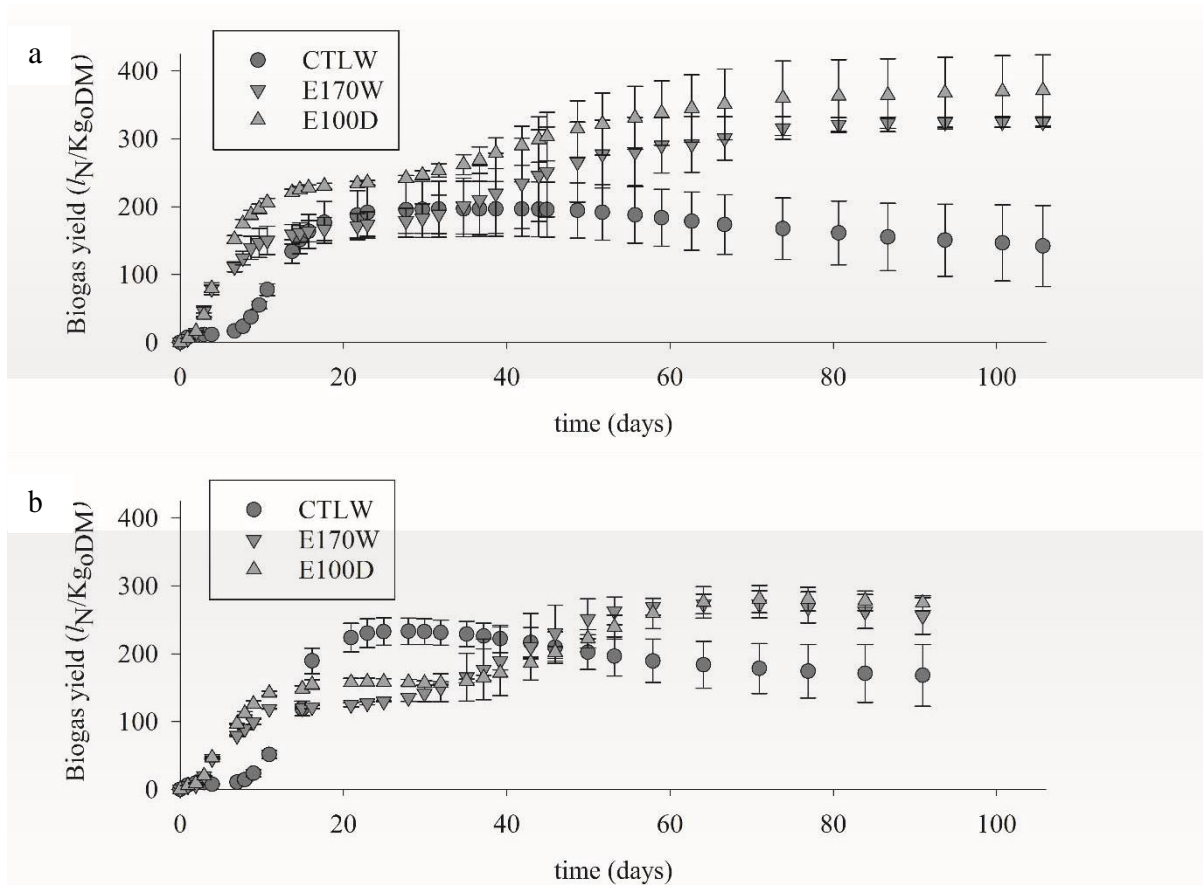


**Figura 1:** Entalpía del proceso de desnaturalización y grado de degradación por tripsina de los CTLW y de las muestras tratadas en autoclave en función del tiempo de pretratamiento (a), muestras extruidas (b) y muestras tratadas hidrotérmicamente en función de la temperatura de pretratamiento (c).

### 3.2. Producción de Biogás

Dos de las muestras extruidas y las rebajaduras de piel no tratadas se ensayaron para producir biogás. La muestra extruida en seco a 100°C (E100D) y extruida en húmedo a 170°C (E170W) se seleccionaron

porque representan los extremos del tratamiento de extrusión, siendo E100D la muestra con el menor grado de tratamiento y E170W la muestra con el mayor grado de tratamiento. Los resultados se representan en la figura 2.



**Figura 2:** Producción acumulada de biogás para CTLW, E170W y E100D en bioreactores agitados (a) y en bioreactores no-agitados (b).

Comparando las muestras no tratadas y extruidas para la producción de biogás, las muestras pretratadas pudieron empezar la producción aproximadamente cinco días antes respecto a la muestra no tratada. Además, después de una fase de retraso, las muestras extruidas empezaron a producir biogás nuevamente, observándose diauxia (descomposición en dos fases), mientras que las rebajaduras de piel permanecen estancadas. El crecimiento diauxico se observa comúnmente en los sistemas aeróbicos, pero no hay mucha información disponible para los sistemas anaeróbicos. Marin et al. (2010) llevaron a cabo curvas de crecimiento diauxicas para sustratos que contienen proteínas y su ocurrencia se atribuyó a la presencia de compuestos

biodegradables fácilmente accesibles que son digeridos en primer lugar. La forma de la curva del CTLW indica una degradación retardada, lo que sucede cuando el sustrato se degrada con dificultad (VDI 4630 2006).

En comparación con la muestra no tratada, las muestras extruidas presentaron mayores rendimientos finales de biogás en ambos casos, lo que indica que el pretratamiento puede facilitar el proceso. Al comparar las muestras extruidas, es posible ver que presentaron resultados muy similares, que ocurrieron en los reactores agitados y no agitados, aunque E100D se degradó menos por la tripsina E170W. Una razón puede ser que esta muestra es un material similar al polvo que favorece la transferencia de masa



# RETANAL A FF

- Blandura
- Excelente Igualación de tinte
- Sulfona Anfótera



# PLE NI TUD

**CROMOGENIA** LINTS  
YOUR SPECIALIST FOR OPTIMALITY

[www.cromogenia.com](http://www.cromogenia.com)

dentro de los reactores y; por lo tanto, favorece su contacto con el inóculo y las bacterias anaeróbicas.

Una comparación de los resultados para ambos lotes (con y sin agitación) indicó que la agitación favorece la producción de biogás. La muestra E170W tuvo rendimientos finales de biogás de  $325.0 \pm 7.6$  y  $273.4 \pm 14.5$  IN.kgoDM en los ensayos

con y sin agitación, respectivamente. La muestra E100D tuvo rendimientos finales de biogás de  $371.2 \pm 52.7$  y  $280.8 \pm 20.1$  IN.kgoDM; un aumento de más del 30% para los ensayos con agitación. Para la muestra no tratada, el rendimiento final en ambos lotes fue muy similar. Probablemente la agitación del sistema facilita la transferencia de masa en los bioreactores y favorece la producción de biogás.

Tabla 2: Caracterización de la biomasa después de la digestión y estimación de la destrucción final de la materia orgánica.

<b>Bioreactores agitados</b>					
	<b>pH</b>	<b>Sustancias volátiles (%)</b>	<b>Cenizas (%)*</b>	<b>Cromo (%)*</b>	<b>Destrucción materia orgánica (%)</b>
<b>Blanco</b>	8.07	$97.9 \pm 0.5$	$61.2 \pm 0.2$	$0.9 \pm 0.0$	-
<b>CTLW</b>	8.50	$94.7 \pm 0.2$	$36.0 \pm 0.1$	$2.2 \pm 0.0$	$27.0 \pm 0.4$
<b>E170W</b>	8.56	$96.2 \pm 0.0$	$53.7 \pm 0.1$	$3.9 \pm 0.5$	$76.7 \pm 1.4$
<b>E100D</b>	8.57	$95.7 \pm 0.7$	$54.9 \pm 0.6$	$2.2 \pm 0.1$	$71.8 \pm 0.4$
<b>Bioreactores no-agitados</b>					
	<b>pH</b>	<b>Sustancias volátiles (%)</b>	<b>Cenizas (%)*</b>	<b>Cromo (%)*</b>	<b>Destrucción materia orgánica (%)</b>
<b>Blanco</b>	8.05	$97.8 \pm 0.0$	$59.4 \pm 0.6$	$0.6 \pm 0.1$	-
<b>CTLW</b>	8.58	$95.1 \pm 0.0$	$38.3 \pm 0.2$	$2.1 \pm 0.1$	$37.6 \pm 2.4$
<b>E170W</b>	8.65	$96.4 \pm 0.0$	$53.6 \pm 0.1$	$3.1 \pm 0.3$	$81.4 \pm 0.5$
<b>E100D</b>	8.66	$96.5 \pm 0.1$	$54.3 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.0$	$81.2 \pm 0.1$

\*Peso seco; media  $\pm$  desviación estándar, n = 3

La caracterización del lodo final permitió estimar la destrucción de materia orgánica (Tabla 2). Las muestras extruidas presentaron una destrucción de la materia orgánica entre el 70% y el 82%, una destrucción muy alta del sustrato original; mientras que la muestra no tratada solo pudo llegar al 27% y al 38%. Esto indica que el CTLW es un sustrato complejo y los tratamientos previos son muy importantes para asegurar la reducción de los residuos finales.

## 1. Conclusiones

Se realizaron tres tratamientos previos distintos para facilitar la digestión anaeróbica de las rebajaduras de piel curtida al cromo. La evaluación de las muestras pretratadas mostró que es posible aumentar la degradabilidad de los residuos, alcanzando más del 90% de degradación mediante el uso de la tripsina en los casos de las muestras tratadas en autoclave y las tratadas hidrotérmicamente, y

del 35% para las muestras extruidas.

En los ensayos de producción de biogás con muestras extruidas, el pretratamiento disminuyó el tiempo inicial de producción de biogás de las rebajaduras de piel en 5 días. Las muestras extruidas también presentaron mayores rendimientos de biogás en comparación con la muestra no tratada, alcanzando hasta 370 l<sub>N</sub>.kgOD, mientras que la muestra no tratada solo pudo llegar a 233 l<sub>N</sub>.kgOD. También se demostró que los ensayos con agitación presentaron un mejor rendimiento en las muestras tratadas previamente, lo que facilita la transferencia de masa dentro de los reactores. El pretratamiento de extrusión también aumentó la destrucción de la piel mientras se producía el biogás, siendo posible destruir aproximadamente el 80% de las muestras pretratadas.

Los resultados obtenidos hasta el momento

muestran que los tratamientos previos pueden aumentar la eficiencia de la producción de biogás a partir de rebajaduras de piel curtida al cromo. Los tratamientos previos aceleran el proceso y mejoran el rendimiento final, además de mejorar la destrucción de los residuos. Todas estas mejoras aumentan la idoneidad de este método para la industria.

## 2. Referencias

- Agrawal A, Kumar V, Pandey B D, Remediation options for the treatment of electroplating and leather tanning effluent containing chromium – A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2006, **27**, 99–130.
- Agustini C, Neto W, Costa M, Gutterres M, Biodegradation and biogas production from solid waste of tanneries, *XXXIII IULTCS Congress*, Novo Hamburgo, Brazil, 2015.
- Avery N C, Bailey A J, *Restraining cross-links responsible for the mechanical properties of collagen fibers: natural and artificial*; In: *Fratzl P. (Ed.). Collagen: structure and mechanics*, Springer, New York, 2008.
- Banu J R, Kaliappan S, Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2007, **6**, 415–421.
- Covington A D, *Tanning Chemistry: The Science of Leather*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- Deublein D and Steinhäuser A, *Biogas from Waste and renewable Resources; An Introduction*, Wiley- VCH, Weinheim, 2008.
- Dhayalan K, Fathima N N, Gnanamani A, Rao J R, Nair B U, Ramasami T, 2007. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management*, 2007, **27**, 760–767.
- Ferreira M J, Almeida M F, Pinho S C, Santos I C, Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products, *Waste Management*, 2010, **30**, 1091–1100.
- Fratzl P, *Collagen: structure and mechanics; an introduction, chapter 1*; In: *Fratzl P. (Ed.). Collagen: structure and mechanics*, Springer, New York, 2008.
- GROW - Informatics unit - EDW team, *Estimations of structural data – Leather*, 2016.
- Hulmes D J S, *Collagen diversity, synthesis and assembly, chapter 2*; In: *Fratzl P. (Ed.). Collagen: structure and mechanics*, Springer, New York, 2008.
- IULTCS, *IUE4: Assessment for chromium containing waste from leather industry*, 2008.
- Kameswari K S B, Kalyanaraman C, Porselvam S, Thanasekaran K, Optimization of inoculum to substrate ratio for bio-energy generation in co-digestion of tannery solid wastes, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2012, **14**, 241–250.
- Kameswari K S B, Kalyanaraman C, Thanasekaran K, Effect of ozonation and ultrasonication pretreatment processes on co-digestion of tannery solid wastes, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, **13**, 517–525.
- Kameswari K S B, Kalyanaraman C, Thanasekaran K, Evaluation of various pre-treatment processes on tannery sludge for enhancement of soluble chemical oxygen demand, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, **16**, 369–376. (a)
- Kameswari K S B, Kalyanaraman C, Thanasekaran K, Optimization of organic load for co-digestion of tannery solid waste in semi-continuous mode of operation, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2015, **17**, 693–706.
- Kameswari K S B, Kalyanaraman C, Umamaheswari B, Thanasekaran K, Enhancement of biogas generation during co-digestion of tannery solid wastes through optimization of mix proportions of substrates, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2014, **16**, 1067–1080. (b)
- Kolomaznik K, Adamek M, Andel I, Uhlírova M, Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **160**, 514–520.
- Marin J, Kennedy K J, Eskicioglu C, Effect of microwave irradiation on anaerobic degradability of model kitchen waste, *Waste Management*, 2010, **30**, 1772–1779.
- Mata-Alvarez J, Dosta J, Romero-Güiza M S, Fonoll X, Peces M, Astals S, A critical review on an aerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, **36**, 412–427.

## Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la DAAD (German Academic Exchange Service) por la ayuda financiera recibida en este trabajo.

- Mu C, Lin W, Zhang M, Zhu Q, Towards zero discharge of chromium-containing leather waste through improved alkali hydrolysis, *Waste Management*, 2003, **23**, 835–843.
- Murphy J and Thamsiroj T, *Fundamental science and engineering of the anaerobic digestion process for biogas production, chapter 5. In: Wellinger A., Murphy J. and Baxter D. (Ed.), The biogas handbook*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013.
- Pati A, Chaudhary R, Subramani S, A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues, *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, **21**, 11266–11282.
- Ravindranath E, Chitra K, Porselvam S, Srinivasan S V, Suthanthararajan R, Green energy from the combined treatment of liquid and solid waste from the tanning industry using an upflow anaerobic sludge blanket reactor, *Energy Fuels*, 2015, **29**, 1892–1898.
- Schuberth-Roth V T, *Erster Schritt in neue Energie-Ära*, Frankenpost, Rehauer Tagblatt, 2013.
- Shanmugam P, Horan N J, Optimising the biogas production from leather fleshing waste by co-digestion with MSW, *Bioresource Technology*, 2009, **100**, 4117–4120.
- Thangamani A, Parthiban L, Rangasamy P, Two-phase anaerobic digestion model of a tannery solid waste: experimental investigation and modeling with ANFIS, *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2015, **40**, 279–288.
- Thangamani A, Rajakumar S, Ramanujam R A, Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: biodegradation kinetics and metabolite analysis, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2010, **12**, 517–524.
- VDI 4630, *Fermentation of organic materials, Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests*, The Association of German Engineers, Düsseldorf, Germany, 2006.
- Wess T J, Collagen fibrillar structure and hierarchies, chapter 3; In: Fratzl P (Ed.). *Collagen: structure and mechanics*. Springer, New York, 2008.
- Zupancic G D, Jemec A, Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes,