

Compostaje de residuo sólido de curtiembre

The tannery solid waste as compost

M.L. Garro^a, B.C. Galarza^{a,b}, P. Sarmiento^c y R.A. Hours^b

^a*Centro de Investigación y Tecnología del Cuero (CITEC; INTI, CICPBA). Camino Centenario e/505 y 508, (1896) Manuel B. Gonnert.*

^b*Centro de Investigación y Desarrollo en Fermentaciones Industriales (CINDEFI; UNLP, CONICET-La Plata)*

^c*Servicio de Microscopía Electrónica, Museo de La Plata. e-mail: marialgarro@hotmail.com, betinagal@hotmail.com*

Resumen

La industria curtidora genera una variedad de desechos altamente tóxicos. Entre las “tecnologías limpias” que se han implementado en las últimas décadas se encuentra el proceso de “depilado conservador del pelo” que disminuye en un 40-60% la DQO del efluente líquido, y los sólidos suspendidos sustentables en un 70%. El nuevo residuo sólido, el pelo bovino parcialmente degradado, se genera en un 10% en peso de las pieles saladas procesadas (una tonelada de pelo húmedo por día para una curtiembre mediana), significando un alto costo económico y ambiental para su disposición en rellenos sanitarios.

Con el propósito de transformar este residuo para su reutilización en forma de enmienda orgánica y minimizar su volumen se ensayó el compostaje del residuo pelo de bovino. Se probaron distintas combinaciones (mezclas, M) de este residuo (RP) (lavado y secado), con estiércol de conejo (E) y restos vegetales (V) [hojas de roble (*Quercus pubescens*) y álamo (*Populus alba*)] en unidades compostadoras de 44 dm³ durante 36 semanas con volteos e hidratación periódicos. Con muestras extraídas a distintos tiempo se prepararon extractos acuosos con una proporción 1:4 (mezcla-agua bidestilada). Se determinó: pH, conductividad eléctrica (CE), la concentración de amonio soluble (método de la urea modificado), la concentración de proteínas solubles (método de Bradford), materia orgánica (MO) (combustión seca a 430 °C) y la relación de absorbancias a 280 nm, 472 nm y 664 nm de los ácidos húmicos previa extracción con NaOH 1 M en condiciones reductoras. Se observaron los cambios morfológicos del RP mediante MEB (JEOL 6360 LV, Museo de La Plata).

A lo largo de todo el proceso el pH se mantuvo entre 6-8; la CE entre 4 mS/cm y 15 mS/cm; la máxima concentración de proteínas (576 µg/ml) se dio en el día 21 en la mezcla 1:6 RP, 1/6 V y 1/6 E; la producción de amonio alcanzó valores elevados durante todo el proceso (entre 400 y 4000 ppm); MO entre 75-80%; la relación de absorbancias a 472 nm/664nm indicó un buen proceso de humificación en la mezcla (M IV) con 2/3 partes de RP, 1/6 E, 1/6 V. Entre los cambios morfológicos observados con MEB se aprecia la ruptura y separación de las capas que rodean al pelo, su adherencia a la superficie de la hoja y la presencia de hongos en la semana 30 de incubación. La CE elevada hace restringido su uso como enmienda orgánica, sin embargo se logró la humificación en M IV. Los microorganismos queratinolíticos del estiércol producen la degradación del RP (sulfitólisis, proteólisis, amonificación y nitrificación). El RP podría actuar como material estructurante aireado y contribuir al aporte lento de sustancias nitrogenadas en suelos empobrecidos.

Palabras clave: curtiembre, residuo pelo, compost.

Introducción

Entre las diversas “tecnologías limpias” que se han implementado a lo largo de estos últimos años en las curtiembres se encuentra el “depilado conservador del pelo”. En este proceso, diversos parámetros de contaminación se ven reducidos notoriamente en relación al “depilado convencional”. Se produce una disminución de la DQO del efluente líquido en un 40-60%, y de los sólidos suspendidos sustentables en un 70%¹. En esta primera etapa del proceso de curtido, donde se produce el depilado de la piel vacuna, el pelo es “inmunizado” mediante el agregado de cal, con lo que se torna más resistente a los agentes químicos utilizados en el depilado (sulfuro de sodio, mercaptanos, aminas orgánicas). Se genera un nuevo residuo sólido (el residuo pelo bovino parcialmente degradado) que, por un proceso de filtrado, deja de formar parte del efluente líquido.

La magnitud de su generación alcanza el 10% (p/p) de las pieles saladas procesadas (aproximadamente 1 ton de pelo/día para una curtiembre mediana) que debe ser transportado y dispuesto en rellenos sanitarios sin tratamiento previo por no considerarse como un residuo peligroso, con el correspondiente costo ambiental y económico².

El pelo, por su composición química y estructura, es altamente refractario a la degradación. Compuesto por α -queratina, macromolécula proteica “fibrosa” rica en cisteína a través de la cual forma numerosos puentes disulfuro que le otorgan una elevada rigidez y resistencia a la hidrólisis. Su estructura tridimensional en α -hélice está estabilizada además por otras interacciones intermoleculares entre sus aminoácidos como las del tipo puente de hidrógeno, hidrofóbicas y electrostáticas. La α -hélice dextrógira se empaqueta sobre sí misma en un superenrollamiento levógiro, para constituir microfibrillas que a su vez se unen en forma retorcida para dar macrofibrillas³.

Los mecanismos por los cuales ocurre la degradación biológica de la queratina implican el ataque, mediante enzimas queratinolíticas, del enlace disulfuro de la cistina (sulfitolisis) y la ruptura de la unión peptídica mediante proteasas específicas, con la consiguiente liberación de amonio (acción de enzimas aminopeptídicas). Algunos microorganismos presentes en el suelo, estiércol, etc., son capaces de ejercer este efecto “queratinolítico”⁴.

En este trabajo se ensayó un método de compostaje del “residuo pelo” para su reutilización como enmienda orgánica o compost, midiendo la evolución de distintos parámetros a lo largo del tiempo de su maduración.

Materiales y métodos

Preparación de las unidades compostadoras

Se prepararon distintas combinaciones de “residuo pelo”, lavado y secado a 40°C, estiércol de conejo (E) y restos vegetales (V) [hojas de roble (*Quercus pubescens*) y álamo (*Populus alba*)] (Tabla 1). Se utilizaron recipientes de madera aireados (unidades compostadoras) de 44 dm³ de volumen, recubiertos en la parte interna con tela media sombra. Se mantuvieron a temperatura ambiente (20°C +/- 5°C) durante 36 semanas con volteos e hidratación periódicos. Se extrajeron muestras de 200 cm³ a distintos intervalos de tiempo. Se prepararon a partir de éstas, extractos acuosos (EA) con una proporción 1:4 (mezcla -agua bidestilada), se filtraron a través de filtro de fibra de vidrio y en el filtrado se analizaron los parámetros descriptos a

continuación.

Tabla 1: Composición de las diferentes mezclas (M) empleadas para compostaje.

Mezcla	Residuo pelo (RP)	Estiércol de conejo (E)	Material vegetal (V)
M I	1/3	1/3	1/3
M II	1/6	2/3	1/6
M III	1/6	1/6	2/3
M IV	2/3	1/6	1/6

Parámetros analizados

Se determinaron: temperatura, pH, conductividad eléctrica, concentración de amonio soluble, concentración de proteína soluble, porcentaje de materia orgánica y relación de absorbancias de ácidos húmicos, según se detalla a continuación.

Temperatura: se determinó la temperatura en forma periódica utilizando un termómetro especial para compost (TFA, Mod. 192088, Germany)

pH: se determinó en el extracto acuoso mediante un pH-metro digital (MettlerToledo GmbH, Switzerland).

Conductividad eléctrica: en el extracto acuoso se midió la conductividad eléctrica mediante conductímetro (Conductivity meter 4150, JENWAY, UK). La calibración se llevó a cabo con agua bidestilada y solución standard de KCl 0,01 M. El resultado se expresó como mS/cm.

Materia orgánica: se calculó por diferencia de peso en muestra previamente secada a 40°C, llevada a peso seco en estufa a 105°C y posterior calcinación en mufla a 430°C durante 3 h como mínimo, enfriada en desecador y finalmente pesada⁵. El resultado se expresó como porcentaje en relación al peso seco de la muestra.

Proteínas solubles: se utilizó el método de Bradford⁶ empleando una curva de calibración utilizando una solución estándar de seralbúmina bovina fracción V (Sigma Chemical St. Louis MO, USA). Se midió la concentración de proteínas en el extracto acuoso y se expresó como µg/ml.

Amonio: se dosó la concentración de ión amonio mediante el método de la urea modificado donde este ión reacciona con una solución fenólica alcalina de nitroprusiato de sodio (reacción de Berthelot) para producir azul de indofenol. Se expresó el resultado como ppm de ión amonio, en relación a una curva de calibración con una solución estándar de sulfato de amonio (intervalo 20 ppm-200 ppm)⁷.

Ácidos húmicos (AH): en la técnica de extracción se utilizó el procedimiento de Kononova⁸ con algunas modificaciones. Se procedió a eliminar carbonatos por tratamiento con HCl 1 M en una proporción 1:10 (g de muestra seca/ml de HCl). Se agitó durante 4 h, luego se dejó decantar y se centrifugó a 3.000 rpm, 20 min. En el precipitado de esta primera extracción, se realizó un tratamiento alcalino con NaOH 1 M-Na₄P₂O₇ 0,4 N en una proporción 1:10 (g de muestra seca/ml de álcali) donde se solubilizaron aproximadamente el 80% de los AH. Se dejó agitando durante 24 h a 180 rpm. Se centrifugó a 3.000 rpm, 20 min. El sobrenadante se conservó, se

midió la absorbancia a 280 nm, 472 nm y 664 nm⁹. Los resultados se expresaron como el cociente de absorbancias: $Q_{2/4}$ (A_{280}/A_{472}), $Q_{2/6}$ (A_{280}/A_{664}), $Q_{4/6}$ (A_{472}/A_{664}).

Resultados y Discusión

La temperatura varió en un rango de 20 °C +/- 5°C durante todo el proceso y no alcanzó la fase termofílica. El rango de pH se mantuvo dentro del rango 6-8.

La conductividad eléctrica se mantuvo entre 4-15 mS/cm, por encima del valor estipulado por Senasa para el buen uso del compost de 4 mS/cm.

La materia orgánica varió entre 77,7 %-81% al principio del proceso (primera semana) y 69,7 %-75% hacia el final del proceso (semana 18).

La concentración de proteínas solubles experimentó un pico a los 21 días y luego disminuyó a valores no dosables hacia el final del proceso.

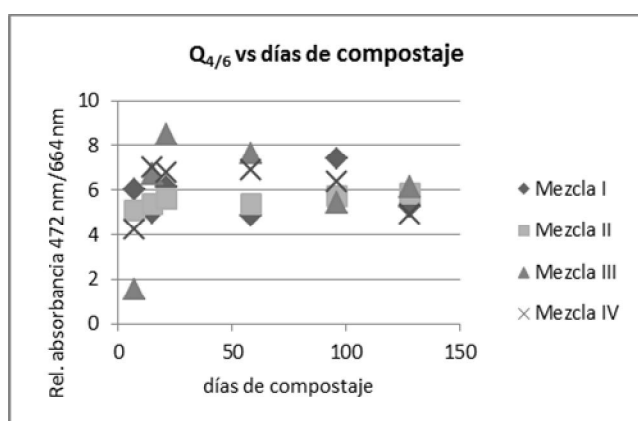
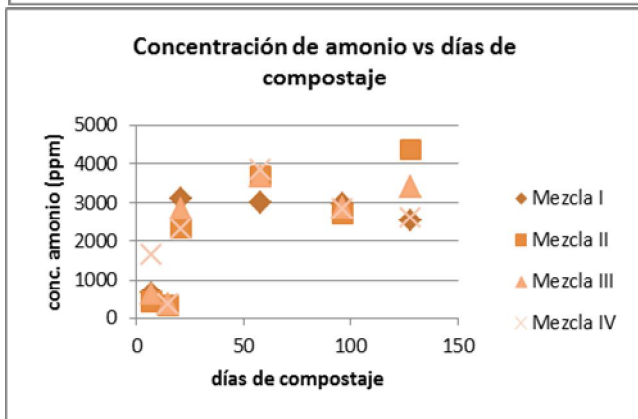
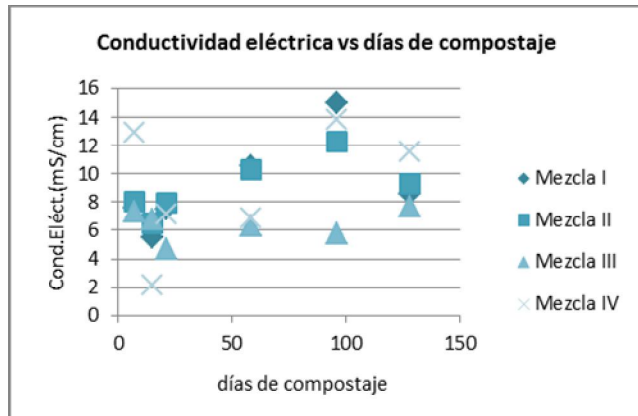
A los 15 días de iniciado el proceso, la concentración de ión amonio supera las 2000 ppm para todas las mezclas y continúa en aumento hacia el final del proceso, evidenciando la proteólisis del “residuo pelo” debida a

microorganismos queratinolíticos del estiércol de conejo y del suelo.

Las relaciones de absorbancia $Q_{2/4}$ (A_{280}/A_{472}), $Q_{2/6}$ (A_{280}/A_{664}), $Q_{4/6}$ (A_{472}/A_{664}) son parámetros útiles que permiten determinar la calidad de la materia orgánica en el suelo, y el grado de humificación de los componentes orgánicos que pueden estar en los primeros estadios de conversión y transformarse en componentes de mayor grado de condensación. Es sabido que a λ : 260-280 nm hay absorción de lignina y quinonas y el material recién comienza su etapa de transformación; la absorbancia a λ : 460-480 nm refleja que la materia orgánica se encuentra en el comienzo de la humificación mientras que la absorbancia a λ : 600-670 nm indicaría la presencia de material altamente humidificado con alto grado de grupos condensados y aromáticos¹⁰.

Para los AHs, valores de la relación $Q_{4/6}$ comprendidos entre “3 y 5,5” indican que en ellos predominan compuestos de PM elevados, de mayor grado de polimerización o de alto grado de aromaticidad¹¹.

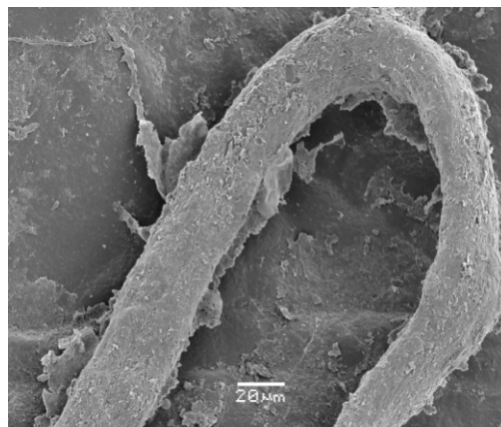
En el caso analizado, se encontró que la relación de absorbancias a 472 nm/664



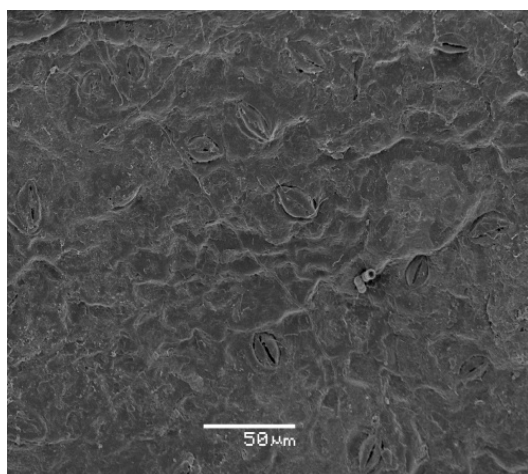
nm (Q4/6) en la mezcla IV (2/3 partes de RP, 1/6 parte estiércol de conejo, 1/6 parte vegetal) arrojó un valor de 5 hacia el final del proceso. Esto daría cuenta de que el proceso de humificación ha sido satisfactorio, lo que coincide con sus características organolépticas.

Observación en Microscopio Electrónico de Barrido de los cambios en el RP durante el compostaje

Durante el proceso en que se extrajeron muestras de las mezclas, se procedió a prepararlas para su observación en MEB. Se deshidrataron con baños de etanol 50° y 70° con tres cambios de 15 min y agitando. En el último pasaje de alcoholes se cambió a alcohol absoluto, se montó en el portaobjeto y se metalizó. La observación se llevó a cabo con el Microscopio Electrónico de Barrido Jeol 6360 LV del Servicio de Microscopía Electrónica del Museo de Ciencias Naturales de La Plata.



Fotografía 1



Fotografía 2

Observación en MEB: en la Fotografía 1 se observa la biodegradación de la fibra del pelo adherido a la hoja y el desprendimiento de sus capas cuticulares en la semana 30 de incubación (600 x). En la Fotografía 2 se observa la hoja en descomposición con sus estomas, microorganismos en su superficie y micelio fúngico (250 x).

Conclusiones

Se obtuvo una enmienda orgánica-compost en cuyo proceso de maduración se alcanzó un grado aceptable de humificación para la mezcla con mayor proporción de pelo (Mezcla IV). Los altos valores de conductividad hacen restringido su uso agronómico siendo necesario probar el producto "in vivo" con especies vegetales con alto requerimiento de N.

Se logró la degradación del residuo pelo, proceso en el que estarían involucrados microorganismos queratinolíticos del estiércol y del suelo.

Los altos valores de ión amonio (amonificación) que se mantienen hasta el final del proceso sugieren que el proceso degradativo del residuo pelo continúa más allá de la conclusión del ensayo.

Finalmente, se puede concluir que el residuo pelo compostado podría contribuir al aporte lento de sustancias nitrogenadas en suelos empobrecidos y al mismo tiempo actuar como material estructurante aireado.

Referencias

- 1-Galarza B., Goya L.M., Cantera C., Garro M.L., Reinoso H., López M.L. Fungal transformation of bovine hair. Part 1: isolation of fungus with keratinolytic activity. JSLTC 88 (2004) 93-98.
- 2-Galarza B.C., Garro M.L., Cavello I., Cazau M.C., Hours R., Cantera C.S. Fungal biotransformation of bovine hair: assessment of structural changes. JSLTC 91 (2007) 229-232.
- 3-Hill P., Brantley H., Van Dyke M. Some properties of keratin biomaterials: kerateines. Biomaterials 31 (2010) 585-593.
- 4-Kunert J. Physiology of keratinophilic fungi. Revista Iberoamericana de Micología, Editors RKS Kushwaha & J. Guarro, Bilbao, ISBN 84-607-0711-3, cap.10, 77-85 (2000).
- 5-IRAM-SAGPyA29571-1. Método de la determinación de materia orgánica por calcinación.
- 6-Bradford, M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. Anal. Biochem. 72 (1976) 248-254.
- 7-Rojas N., Cavalitto S., Mignone C., Hours R. Role of PPase-SE in *Geotrichum klebahnii*, a yeast-like fungus able to solubilize pectin. Electr. J. Biotechnol. 11, 1, (2008).
- 8-Kononova, M. Soil Organic Matter. PWRiL, Warszawa (1968).
- 9-Rodríguez Torres M., Venegas González J., Angoa Pérez M., Montañez Soto J. Extracción secuencial y caracterización fisicoquímica de ácidos húmicos de diferentes composts y su efecto sobre el cultivo de trigo. Bioagro 21(3) (2009) 183-188.
- 10-Antilén M., Silva K., Acevedo S., Amiama F., Faúndez M., Knicker H., Pizarro C. Characterization of humic acids extracted from biosolid amended soils. J. Sci. Plant Nut. 14(4) (2014) 1005-1020.
- 11-Zambrano A., Contreras F., Paolini J., Rivero C. Caracterización espectroscópica de enmiendas orgánicas. Avan. Invest. Agrop. 15(3) (2011) 67-85.