

EFFECTO DE UN TRATAMIENTO ANAERÓBICO EN LA TRATABILIDAD DE AGUAS RESIDUALES DE TENERÍAS

MARÍA CAROLINA PIRE-SIERRA^{1*}, JORGE LUIS HERNÁNDEZ-LEÓN²,
SEDOLFO JOSÉ CARRASQUERO-FERRER², ALTAMIRA ROSA DÍAZ-MONTIEL²

¹Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Barquisimeto. Venezuela. e-mail: mcpirre@ucla.edu.ve

²Departamento Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Universidad del Zulia. Maracaibo. Venezuela.

Recibido: abril 2013

Recibido en forma final revisado: noviembre 2013

RESUMEN

Los tratamientos biológicos de aguas residuales industriales provenientes de las tenerías no remueven por completo los contaminantes orgánicos presentes en ellas, debido principalmente a sus características de baja biodegradabilidad. Por tanto, se planteó evaluar el efecto de un tratamiento anaeróbico sobre la calidad del efluente de una tenería. El tratamiento consistió en almacenar el agua residual en envases cerrados y llenos en su totalidad para minimizar la presencia de oxígeno, a temperatura ambiente (31 ± 1 °C), por períodos de 5, 10 y 15 días. En la Etapa 1 de la investigación se realizó la caracterización y fraccionamiento de la DQO, tanto del agua residual cruda como de la tratada anaeróbicamente. En la Etapa 2, se sometió cada efluente por separado, a un tratamiento biológico aeróbico utilizando un proceso biológico en un SBR de 2 L de volumen útil. Los resultados obtenidos mostraron que el tratamiento fue efectivo para mejorar las características de tratabilidad del agua residual de la tenería. Estadísticamente, la mejor condición se logró cuando la duración del tratamiento fue de 15 días, en la cual la DQO biodegradable se incrementó a 64% y se alcanzó el menor contenido de nitrógeno orgánico ($87,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). La evaluación del SBR mostró mejores eficiencias de remoción de DQO y NTK (N-NH_4^+ y $\text{N}_{\text{orgánico}}$) cuando se utilizó el efluente sometido a 15 días de tratamiento y con ciclos de 24 horas en el SBR. Las remociones netas (tratamiento anaeróbico+SBR) alcanzadas fueron 68,8% para DQO, 84,3% para el NTK y 99,5% para el N-NH_4^+ . El aporte del tratamiento anaeróbico fue de 39,2% para DQO, 25,3% para NTK y 35,4% para el N-NH_4^+ , mientras que el SBR contribuyó con remociones de 51,3, 81,4 y 99,0% para DQO, NTK y N-NH_4^+ , respectivamente.

Palabras clave: Digestión anaeróbica, SBR, Aguas residuales, Tenerías, Eficiencia, Remoción.

EFFECT OF AN ANAEROBIC TREATMENT ON THE TREATABILITY OF TANNERY WASTEWATER

ABSTRACT

Biological treatments of industrial wastewater, especially for tannery effluents, do not remove entirely the organic pollutants due to their low biodegradability. For this reason, the aim of this research was to evaluate the effect of an anaerobic pretreatment on the quality of the tannery effluents. The pretreatment of wastewater consisted in storing it in an oxygen-free closed tank, at ambient temperature (31 ± 1 °C), to be digested anaerobically for periods of 5, 10 and 15 days. The characterization and COD fractionation of the tannery wastewater was done during the first step of this research for raw and pretreated effluents. After that, each effluent was treated biologically using a 2L SBR. Results obtained show that the pretreatment was effective to improve the treatability of tannery wastewater. Statistically, the best result was obtained for a pretreatment of 15 duration days, the COD biodegradable was raised to 64% and the organic nitrogen content was the lowest ($87.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). The evaluation of the SBR showed the best COD and TKN removal efficiencies when the wastewater was pretreated for 15 days and the cycle in the SBR was 24 hours. The global removals (pretreatment + SBR) were 68.8% for COD, 84.3% for TKN and 99.5% for N-NH_4^+ . The pretreatment removed 39.2% of COD, 25.3% of TKN and 35.4% of N-NH_4^+ , while the SBR contributed with removals of 51.3; 81.4 and 99.0% of COD, TKN and N-NH_4^+ , respectively.

Keywords: Anaerobic digestion, SBR, Wastewater, Tannery, Efficiency, Removal.

INTRODUCCIÓN

La industria del curtido de cuero (tenería) genera aguas residuales complejas y con elevada carga de contaminantes, por lo que se requiere tratarlas adecuadamente antes de descargarlas a algún cuerpo de agua o sistema de alcantarillado (Song *et al.* 2000; Stoop, 2003; Vidal *et al.* 2004; Lefebvre *et al.* 2006). Las características principales que presentan los efluentes de las tenerías son elevadas concentraciones de demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total Kjeldahl (NTK), nitrógeno amoniacal (NH_4^+), sólidos suspendidos (SS) y cromo (Mace & Mata-Alvarez, 2002, Lefebvre *et al.* 2005; Ganesh *et al.* 2006).

Adicionalmente, el fraccionamiento de la DQO y nitrógeno de los efluentes de las tenerías, indica que poseen un importante contenido inerte o no biodegradable, por lo que requieren la combinación de procesos biológicos y fisicoquímicos para su tratamiento. Diversos investigadores han reportado que la DQO no biodegradable es muy variable, oscilando entre 17 y 65,1% de la DQO total (Orhon *et al.* 1999; Karahan *et al.* 2008; Insel *et al.* 2009; Pire-Sierra *et al.* 2011). Mientras que el nitrógeno orgánico no amonificable es otro de los problemas graves que limita la eficiencia de los tratamientos de depuración y oscila entre 12,5 y 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Insel *et al.* 2009; Pire-Sierra, 2012).

En Venezuela, la mayoría de las empresas dedicadas al curtido de pieles, principalmente de origen bovino y caprino, no cuentan con la infraestructura necesaria para minimizar sus impactos ambientales (Peña, 2006), con lo cual se viola la legislación ambiental venezolana (MARNR, 1995), evidenciándose una clara necesidad de propuestas de tratamientos de efluentes industriales que sean efectivos para este sector productivo.

La aplicación de procesos biológicos convencionales para estos efluentes industriales es limitado por la presencia de compuestos inhibidores o biorecalcitrantes como son el cromo, la DQO inerte y el nitrógeno orgánico no nitrificable. Diversos investigadores han coincidido en señalar que realizar procesos fisicoquímicos como tratamiento a efluentes industriales (tenerías, mataderos) implica mejoras en su tratabilidad biológica, incrementando la eficiencia de remoción de los contaminantes durante el postratamiento (Merzouki *et al.* 2005; Lefebvre *et al.* 2006; Ryu *et al.* 2007).

La realización de tratamientos como digestiones anaeróbicas, sedimentaciones químicas, ozonizaciones, entre otros, para mejorar la calidad del efluente antes de ser sometido al tratamiento central de depuración, lograrían

convertir compuestos complejos e insolubles (lentamente biodegradables) en sustancias menos complejas y solubles (fácilmente biodegradables), las cuales pueden pasar fácilmente a través de las paredes y membranas celulares, haciéndose más sencilla la absorción de los nutrientes por parte de los microorganismos (Ates *et al.* 1997; Jochimsen *et al.* 1997; Merzouki *et al.* 2005; El-Sheikh, 2009). En el caso de los efluentes complejos como los de las tenerías, estos tratamientos convierten las estructuras largas como las proteínas en compuestos menos complejos como el amoníaco, dióxido de carbono e hidrógeno gaseoso (Lu *et al.* 2001; van Lier *et al.* 2008).

Particularmente, la digestión anaeróbica es un proceso biológico en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en productos gaseosos o “biogás” (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S , entre otros), y en digestato, que es una mezcla de productos minerales (N, P, K, Ca, entre otros) y compuestos de difícil degradación. Las cuatro etapas principales que conforman la digestión anaeróbica son: 1) hidrólisis, 2) acidogénesis, 3) acetogénesis y 4) metanogénesis. Para sustratos solubles, la fase limitante suele ser la metanogénesis, mientras que cuando el sustrato es particulado, la fase limitante es la hidrólisis, cuya velocidad de reacción depende de la superficie de las partículas (IDAE, 2007).

Merzouki *et al.* (2005) aplicaron un tratamiento anaeróbico para el efluente de un matadero, favoreciendo sólo las dos primeras etapas de la digestión y lograron incrementar la concentración de ácidos grasos volátiles (AGV) y disminuir la concentración del nitrógeno orgánico no amonificable, generando un agua residual con mayor tratabilidad biológica.

Resultados similares fueron reportados por Lefebvre *et al.* (2006), al utilizar un sistema combinado de procesos anaeróbicos (UASB, reactor de flujo ascendente) y aeróbicos (SBR, reactor por carga secuencial), logrando remociones de DQO de 96% en aguas residuales de la etapa de pelambre de una tenería. En este caso, la digestión anaeróbica cubrió las 4 etapas, generando metano como producto final. Sin embargo, observaron que la eficiencia del proceso se elevó cuando se utilizaron cargas orgánicas muy bajas durante el proceso anaeróbico, lo que afecta la viabilidad económica del sistema.

Particularmente, fue de interés para esta investigación evaluar el efecto de un tratamiento anaeróbico sobre la tratabilidad biológica del agua residual de una tenería, con el fin de conocer la capacidad de convertir compuestos

carbonados y nitrogenados de gran tamaño, como las proteínas y lípidos, en moléculas más simples y más fácilmente biodegradable. Posteriormente, se empleó el efluente tratado anaeróbicamente en un reactor por carga secuencial (SBR) para determinar la eficiencia final de remoción de DQO, NTK y $N-NH_4^+$.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los estudios se llevaron a cabo utilizando aguas residuales de una tenería ubicada en el Estado Lara (Venezuela), donde procesan, principalmente, pieles de origen caprino. Esta industria almacena sus efluentes en lagunas que sirven de reservorio, donde ocurre el proceso de homogenización y sedimentación de diversos contaminantes, principalmente del cromo que precipita debido a su baja solubilidad al pH del efluente (Loayza-Pérez, 2006).

En esta investigación se ensayaron tres períodos de tratamiento anaeróbico del agua residual de la tenería (5, 10 y 15 días). La selección de la duración se realizó sobre la base de los resultados obtenidos por Merzouki *et al.* (2005) quienes determinaron que el tiempo óptimo para la fermentación de efluentes industriales de mataderos fue de 14 días, indicando que no se observaron mejoras en la calidad del efluente a tiempos superiores a éste.

El procedimiento consistió en recolectar 120 L de agua residual de la tenería y distribuirla en cuatro envases de plásticos de 30 L que fueron llenados completamente para evitar la acumulación de aire en la superficie del líquido y que permanecieron cerrados. La temperatura promedio de trabajo fue de 31 ± 1 °C. Al cumplirse el tiempo programado del tratamiento, el envase fue refrigerado a 4°C para detener el proceso de digestión anaeróbica.

La investigación se desarrolló en dos etapas y se llevó a cabo en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental de la Universidad del Zulia.

Etapas 1: Efecto del tratamiento anaeróbico sobre las características del efluente de la tenería

El efecto del tratamiento anaeróbico fue evaluado por los cambios detectados en las características del agua residual de la tenería. Para esto se realizó la caracterización convencional y el fraccionamiento de la DQO del efluente industrial, inmediatamente cumplido el tiempo de cada digestión anaeróbica.

Durante la caracterización se determinó el pH, sólidos suspendidos totales y volátiles (SST y SSV), demanda

química de oxígeno total (DQO), nitrógeno total Kjeldahl (NTK), nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$), siguiendo los procedimientos establecidos en el método estándar para el tratamiento de aguas residuales (APHA-AWWA-WEF, 1998). Asimismo, mediante el fraccionamiento de la DQO se determinó el contenido biodegradable (DQOBT) y no biodegradable (DQONBT) de la materia orgánica, siguiendo la metodología señalada por Park *et al.* (1997).

Para realizar el fraccionamiento de la DQO se utilizó un reactor por carga de vidrio de 14,5 cm de diámetro y 26 cm de altura con un volumen total de 4 L (Figura 1). El volumen de trabajo fue de 2 L (30% de biomasa aclimatada y el resto de agua residual). El suministro de aire se realizó mediante un difusor de burbujas finas colocado en el fondo del reactor conectado a un compresor marca Elite 801 (Hagen inc, China) de 3 PSI, 2,5 watt/h y flujo de 2.500 cc/min, que mantuvo una concentración mínima de oxígeno de $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La agitación del reactor fue mecánica impulsada por un motor monofásico (SE Motors modelo SE24 de 3500 rpm, 1/20 HP, 120 v, 60 Hz y 2,1 A, EUA) conectado a un eje de acero inoxidable que disponía de un aspa de dos álabes, la cual se sumergió dentro de la mezcla de biomasa y agua residual (licor mezcla). Las revoluciones del motor se fijaron en un rango entre 100 y 150 rpm, por medio de un transformador de voltaje variable (0-140 v, 10 A, 50/60 Hz, marca Powerstat 3PN116C fabricado por The Superior Electric CO, EUA).

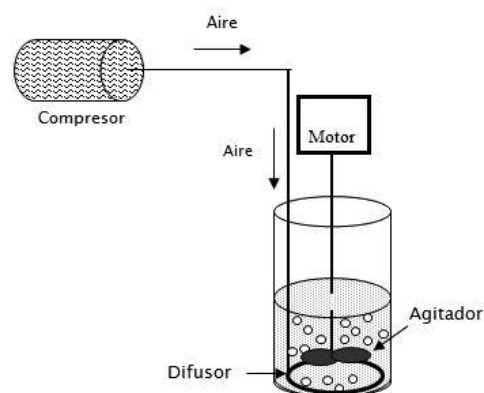


Figura 1. Esquema del reactor por carga empleado para el fraccionamiento de la DQO

La eficiencia del tratamiento se midió de acuerdo con la remoción de DQO_t , sus fracciones y NTK, particularmente, la disminución del contenido de nitrógeno orgánico, luego de cada tiempo de digestión anaeróbica probado. Para el fraccionamiento de la DQO, se realizaron cuatro repeticiones de cada uno de los tratamientos. Los resultados se analizaron mediante un diseño completamente al

azar, comparándolos mediante un análisis de varianza y separación de medias a través de la prueba de Tukey, utilizando el programa estadístico Statistix versión 8.0. Para el resto de las variables medidas durante la caracterización se analizaron los resultados empleando estadística descriptiva, determinando su valor de tendencia central y su dispersión (desviación estándar, DE).

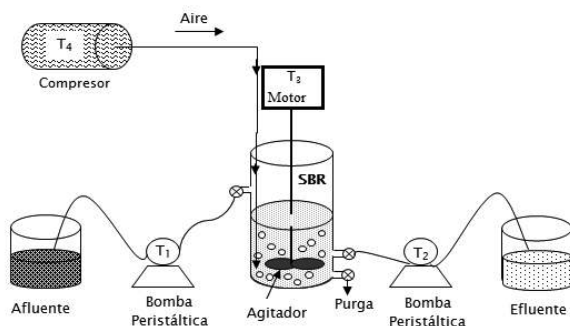
Etapa 2: Efecto del agua residual digerida anaeróticamente en la eficiencia de un SBR

En este experimento se evaluó el efecto de la digestión anaeróbica sobre la tratabilidad del agua residual de la tenería usando un reactor por carga secuencial (SBR), operado a diferentes duraciones del ciclo (8, 10, 12 y 24 h).

Descripción del reactor por carga secuencial (SBR)

El reactor por carga secuencial fue un dispositivo cilíndrico de vidrio cuyas dimensiones fueron similares a la del reactor por carga (14,5 cm de diámetro y 26 cm de alto). Se mantuvo el volumen de trabajo en 2 L (30% biomasa y 70% agua residual). La biomasa utilizada se encontraba aclimatada a las características del efluente de la tenería, ya que se obtuvo de las purgas realizadas durante la prueba de fraccionamiento de la DQO.

El SBR funcionó de manera automatizada por medio de temporizadores digitales (Thomas Scientific, EUA) que controlaban el encendido y apagado de los equipos que integran el sistema de tratamiento a escala de laboratorio (Figura 2). Se emplearon bombas peristálticas (Easy Load II, Masterflex L/S, Cole Parmer, EUA) para cargar y descargar el agua residual en el SBR, mientras que el suministro de aire y agitación se realizó con los mismos equipos descritos en el reactor usado para el fraccionamiento de la DQO (Figura 1).



T: Temporizadores

Figura 2. Sistema automatizado para el funcionamiento del reactor por carga secuencial (SBR)

El SBR fue alimentado con 1.400 mL de agua residual cruda de la tenería y fue sometido a un tratamiento aeróbico siguiendo la secuencia señalada en la Figura 3. La duración del ciclo fue variable, probándose cuatro tiempos (8, 10, 12 y 24 h). Para cada tiempo de ciclo se evaluó la eficiencia del tratamiento biológico mediante la determinación de la remoción de DQO, N-NH₄⁺ y NTK (Ecuación 1). Luego éste mismo procedimiento se repitió alimentando el reactor con cada uno de los efluentes tratados anaeróticamente (5, 10 y 15 d). La edad del lodo en el SBR se mantuvo constante en 15 días para permitir el establecimiento y enriquecimiento de la biomasa de microorganismos nitrificantes. Las condiciones de operación del SBR se resumen en la Tabla 1.

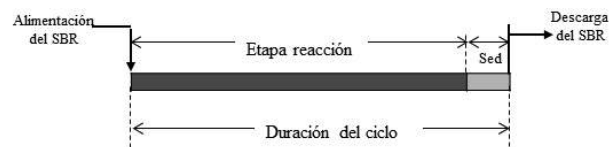


Figura 3. Secuencia operacional del SBR (sed: sedimentación)

Tabla 1. Condiciones de operación del SBR

Parámetro	SBR
Duración ciclo (h)	Variable (8, 10,12 ó 24)
Etapa de llenado (h)	0,083
Etapa de reacción (h)	100% óxica
Etapa de sedimentación (h)	0,75
Etapa de descarga (h)	0,25
Tiempo residencia hidráulico (h)	Variable
Edad lodo (d)	15

Eficiencia de remoción de DQO (E_{DQO} , %):

$$E = \frac{[]_0 - []_f}{[]_0} \cdot 100 \quad (1)$$

donde:

[]₀: Concentración del contaminante (DQO_t, N-NH₄⁺ ó NTK) al inicio de la fase o etapa (mg·L⁻¹)

[]_f: Concentración del contaminante (DQO_t, N-NH₄⁺ ó NTK) al final de la fase o etapa (mg·L⁻¹)

La duración de cada tratamiento fue de 10 días durante los que se realizaron cuatro muestreos con frecuencia interdiaria. Entre los tratamientos se permitieron 5 días de aclimatación a las nuevas condiciones de trabajo.

Los experimentos se llevaron a cabo mediante un diseño completamente al azar con arreglo factorial regular de dos

factores con cuatro niveles para cada uno, para un total de 16 tratamientos. Los factores y niveles fueron los siguientes:

- Factor 1: Tiempo del tratamiento (TP) con niveles de 0, 5, 10 y 15 días.
- Factor 2: Duración del ciclo con niveles de 8, 10, 12 y 24 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Etapla 1: Efecto del tratamiento anaeróbico sobre las características del efluente de la tenería

Comportamiento de los sólidos suspendidos y pH

El tratamiento del efluente de la tenería produjo cambios en sus características físicas y químicas que favorecieron la calidad del agua residual (Tabla 2). Se observó que el pH del agua residual disminuyó a medida de que aumentaba la duración del tratamiento, lo que indicó que ocurrió la acidogénesis, propia del proceso anaeróbico, en el cual los compuestos presentes fueron convertidos, por las bacterias fermentativas, en compuestos más simples (presumiblemente AGV, alcoholes, ácido láctico, CO₂, H₂, NH₃, H₂S y material celular) que son excretados al medio (Akin & Ugurlu, 2005; van Lier *et al.* 2008). A su vez, se observó que el contenido de sólidos suspendidos disminuyó, causando la reducción de la coloración del efluente de la tenería, siendo más perceptible a la vista en los dos últimos tiempos de tratamiento ensayados.

Tabla 2. Características físicas y químicas del efluente de la tenería con diferentes tiempos de tratamiento anaeróbico ($\bar{X} \pm DE$)

Tiempo tratamiento (días)	SST (mg·L ⁻¹)	SSV (mg·L ⁻¹)	pH
0	3870,0 ± 387,3	1548,0 ± 162,7	8,4 ± 0,1
5	2820,0 ± 344,2	1269,1 ± 174,3	8,0 ± 0,1
10	2277,8 ± 287,4	1047,8 ± 109,8	7,7 ± 0,1
15	1750,0 ± 254,8	875,9 ± 126,2	7,9 ± 0,1

Comportamiento de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Los resultados obtenidos mostraron que a medida de que aumentó la duración del tratamiento, la DQO del efluente descendió significativamente ($P \leq 0,05$), lográndose una disminución promedio de 39,2% en la concentración de la DQO entre el efluente crudo y el efluente tratado

anaeróbicamente durante 15 días (Tabla 3).

Tabla 3. Fraccionamiento de la DQO durante los tiempos de digestión anaeróbica estudiados

Variable (mg·L ⁻¹)	Duración del pretratamiento anaeróbico* (d)			
	0	5	10	15
DQO _t	2525,5 a	2500,0 a	1956,5 b	1615,4 b
DQOBT	1320,1 a	1283,4 ab	1053,9 bc	1006,5 c
DQONBT	1205,4 a	1161,8 a	902,6 b	608,9 c
DQOFB	692,3 a	647,5 a	297,9 b	18,3 c
DQOLB	627,9 b	635,9 b	756,0 b	988,2 a
DQONBs	573,1 a	684,2 a	690,8 a	534,2 a
DQONBp	632,3 a	532,6 a	211,7 b	74,7 b

*Letras diferentes en una misma fila representa diferencia estadística. Prueba Tukey ($P \leq 0,05$).

Durante el primer tratamiento anaeróbico (5 días) no se observó cambio en el contenido de DQO_t del efluente de la tenería ($P > 0,05$). Sin embargo, a partir de los 10 días de tratamiento se encontró que la DQO_t disminuyó, causando un efecto sobre la distribución de las fracciones biodegradables e inertes de la DQO. La DQO_t mostró una buena correspondencia con la variación de la DQOBT y DQONBT, estadísticamente éstas disminuyeron de forma significativa, a medida de que se incrementó la duración del tratamiento ($P \leq 0,05$). La mayor disminución se observó para la fracción no biodegradable.

La disminución en el contenido de la DQOFB fue la responsable del comportamiento de la DQOBT durante los primeros 10 días de digestión anaeróbica, debido a que la fracción lentamente biodegradable, permaneció constante ($P > 0,05$). Sin embargo, para el efluente pretratado por 15 días se observó un significativo incremento de la DQOLB del orden de 36,5%, respecto al efluente crudo (Tabla 3).

Por otro lado, al estudiar el comportamiento del contenido inerte o no biodegradable de la DQO, se encontró que la DQONBT disminuyó progresivamente a medida de que aumentó el tiempo de tratamiento. Esta disminución estuvo únicamente relacionada con la sostenida reducción que tuvo el componente particulado (DQONBp) durante la digestión anaeróbica ($P \leq 0,05$), debido a que la DQONBs permaneció constante ($P > 0,05$). Este comportamiento, se soporta en el hecho de que la fracción inerte soluble de la DQO (DQONBs), no es capaz de sedimentar o transformarse a otra fracción de DQO (Ekama & Wentzel, 2008).

Se puede afirmar que la digestión anaeróbica del efluente tuvo un efecto positivo sobre la distribución de las

fracciones de DQO. El tratamiento produjo diferentes tipos de agua residual en términos de componentes de la DQO, para cada tiempo probado. El efluente crudo y con la mínima duración de la digestión (5 días) generó un agua residual con características similares entre sí ($P > 0,05$), pero a mayores duraciones de la digestión, la distribución de los componentes de la DQO cambiaron significativamente, generando un efluente con mínima concentración de DQOFB y DQONBp, así como una marcada acumulación de DQOLB cuando el tratamiento fue de 15 días (Tabla 3).

Efecto general de la digestión anaeróbica sobre el efluente

El tratamiento anaeróbico provocó la remoción casi total del contenido fácilmente biodegradable de la DQO del efluente de la tenería. Este comportamiento fue similar a los resultados reportados por Orhon *et al.* (1998) cuando aplicaron un tratamiento fisicoquímico a efluentes de tenerías y observaron que la precipitación química removió del sistema la DQO, tanto biodegradable como no biodegradable, generando un efluente con baja tratabilidad biológica.

La reducción del contenido de DQOFB fue contrario a lo conseguido por Merzouki *et al.* (2005), quienes al aplicarle una prefermentación a los efluentes de un matadero, lograron que sólo ocurriera la hidrólisis y acidogénesis del sustrato, favoreciendo la obtención de AGV y $N-NH_4^+$ al final del tratamiento. Este efecto no pudo aislarse o identificarse durante la presente investigación, presumiblemente porque ocurrió un proceso anaeróbico más completo que comprendió las cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. De manera que los AGV fueron utilizados de inmediato por la población microbiana natural del efluente, evitando su acumulación y transformándolos en CO_2 y CH_4^+ , gases que no fueron medidos y que presumiblemente, escaparon a la atmósfera cuando se abrieron los recipientes al final de la digestión. Al respecto, IDAE (2007) señalan que el comportamiento deseado en todo proceso de digestión anaeróbica es evitar la acumulación de compuestos intermedios inhibidores o la acumulación de AGV que podría producir una disminución significativa del pH.

Independientemente de la ruta metabólica empleada durante el proceso anaeróbico, la oxidación de la materia orgánica ocurrió durante el tratamiento anaeróbico y se reflejó en la remoción lograda de DQO_p, NTK y $N-NH_4^+$ (Figura 4), así como la disminución del pH observadas entre el efluente crudo y los digeridos anaeróbicamente (Tabla 2). Al respecto, la disminución de la DQO fue debida a la

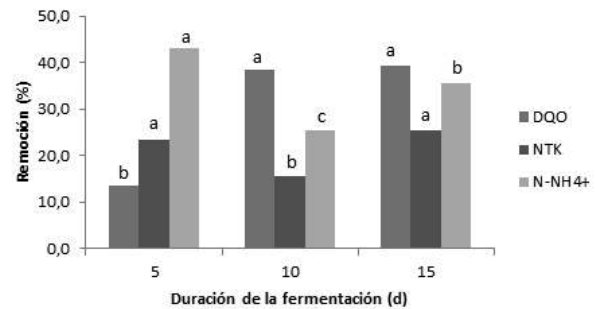


Figura 4. Eficiencia del tratamiento anaeróbico sobre las características del efluente de la tenería.

Letras diferentes para una misma variable representa diferencia estadística. Prueba de Tukey ($P \leq 0,05$).

transformación de una parte de los compuestos orgánicos en CO_2 , CH_4^+ y nuevas células de microorganismos (Merzouki *et al.* 2005; van Lier *et al.* 2008).

En relación con la eficiencia del proceso anaeróbico, Merzouki *et al.* (2005) usando efluentes de mataderos, lograron remociones de DQO_t durante la fermentación de 64,8%, siendo superior a la registrada en esta investigación (39,2%). La diferencia en la eficiencia del tratamiento anaeróbico radicó particularmente en que el efluente de la tenería posee un contenido no biodegradable importante ($\approx 40\%$), lo cual limita significativamente el rango de remoción de DQO_p, debido a que la fracción soluble inerte no puede ser removida por esta vía y permanece constante luego del tratamiento (Ekama & Wentzel, 2008; Pire-Sierra *et al.* 2011).

El proceso anaeróbico afectó el contenido de nitrógeno, observándose el mayor porcentaje de remoción de NTK cuando la duración del tratamiento anaeróbico fue de 15 días, mientras que la mayor remoción de nitrógeno amoniacal se alcanzó a los 5 días (Figura 4). Definitivamente, el tratamiento previo aportó mejoras al efluente, incrementando la eficiencia de remoción a medida de que aumentó su duración. La variación del contenido del nitrógeno orgánico del efluente de la tenería disminuyó ligeramente durante la digestión anaeróbica desde 116 $mg \cdot L^{-1}$ (5 d de tratamiento anaeróbico) hasta 87,5 $mg \cdot L^{-1}$ (15 d de tratamiento anaeróbico). Al respecto, Merzouki *et al.* (2005), aplicando una prefermentación, lograron disminuir significativamente el contenido de nitrógeno orgánico presente en el efluente del matadero desde 690 a 50 $mg \cdot L^{-1}$, manifestándose en un incremento del $N-NH_4^+$ y en mejoras en la tratabilidad biológica del efluente.

Finalmente, entre las características de los efluentes tratados anaeróbicamente, se debe resaltar que la mayor duración del tratamiento anaeróbico (15 días) produjo el efluente con mejores características de biodegradabilidad, por poseer el mayor porcentaje de DQOBT (64%) y menor contenido de nitrógeno orgánico ($87,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Etapa 2: Efecto del agua residual digerida anaeróbicamente en la eficiencia de un SBR.

El efecto del tratamiento sobre el efluente de la tenería fue evaluado midiendo su tratabilidad biológica en un reactor por carga secuencial (SBR), para esto se determinó su efecto en la eficiencia de remoción de DQO, NTK y N-NH_4^+

Efecto del tratamiento anaeróbico en la remoción de DQO usando SBR

El empleo de aguas residuales digeridas en un SBR mejoró la calidad del efluente generado del proceso biológico. Se observó que al incrementar el tiempo de digestión anaeróbica, la concentración de la DQO a la salida del reactor fue menor (Figura 5).

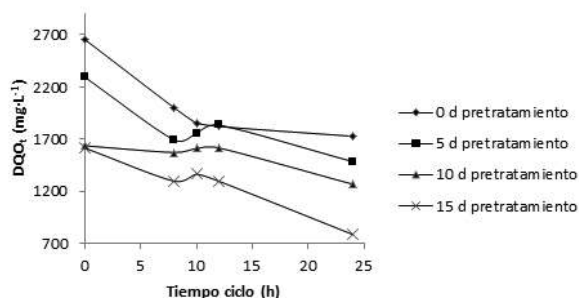


Figura 5. Comportamiento de la demanda química de oxígeno (DQO) durante el tratamiento en el SBR de efluentes crudos y digeridos anaeróbicamente

La condición que más favoreció la remoción de materia orgánica fueron los ciclos netamente óxicos de 24 h de duración ($P \leq 0,05$). Al respecto, cuando se empleó el agua residual cruda sin tratar, el SBR sólo fue capaz de remover 34,9% de DQO. A medida de que se incrementó la duración del tratamiento a 5 y 10 días, la eficiencia de remoción de DQO acumulada (remoción por digestión anaeróbica + remoción por SBR) aumentó a 49,0 y 60,9%, respectivamente. Finalmente, para el mayor tiempo de tratamiento anaeróbico usado (15 d) se logró 68,8% de remoción acumulada de DQO (Tabla 4).

Tabla 4. Efecto del pretratamiento anaeróbico en la remoción de DQO en un SBR

Duración Ciclo / Tratamiento	Remoción DQO_i (%)			
	0d	5d	10d	15d
8 h	25,0 ab	26,2 ab	23,6 b	31,8 a
10 h	28,1a	23,3 a	24,6 a	29,2 a
12 h	28,8 a	20,0 b	25,4 ab	33,1 a
24 h	34,9 b (34,9)	35,2 b (49,0)	22,5 c (60,9)	51,3 a (68,8)

*Letras diferentes en cada fila representan diferencia significativa. Prueba Tukey ($P \leq 0,05$).

En paréntesis la eficiencia de remoción de DQO_i acumulada del tratamiento anaeróbico + aeróbico (SBR) para la mejor duración del ciclo en el SBR.

De acuerdo con fraccionamiento de la DQO (Tabla 3), el 64% de la DQO_i del efluente pretratado por 15 días, correspondía a material biodegradable; sin embargo, el SBR no fue capaz de eliminarla completamente, sino que removi6 en el mejor de los casos 51,3% (Tabla 4). Considerando que prácticamente la totalidad de DQOBT era del tipo lentamente biodegradable, se presume que la relación entre la velocidad de hidrólisis de la DQOLB y el tiempo del ciclo en el SBR, fue la responsable de la diferencia en la remoción alcanzada.

El sistema biológico combinado, conformado por tratamiento anaeróbico + tratamiento aeróbico, fue sinérgico y elevó la eficiencia de remoción biológica de DQO_i en el efluente de la tenería. La mayor eficiencia de remoción de DQOBT fue de 95,2% y se obtuvo para el efluente que utilizó el agua residual tratada de 15 días y ciclos en el SBR de 24 horas. La concentración de DQO_i al final del tratamiento biológico fue de $787,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ tal y como se observa en la Figura 5, de la cual $581,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ corresponde a DQO inerte soluble (36% DQO_i) y $95,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ al producto inerte generado por los microorganismos (5,9% DQO_i , Pire-Sierra, 2012), implicando que sólo $110,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQOBT permaneció remanente. Sin embargo, queda aún por atender el problema de la DQO no biodegradable remanente.

Efecto del tratamiento anaeróbico en la remoción de NTK y N-NH_4^+ usando un SBR

La eficiencia del SBR para la nitrificación y para la remoción de NTK se favoreció cuando se empleó agua residual previamente digerida (Figura 6). La tendencia general de ambas variables fue disminuir su concentración a medida que aumentó el tiempo de la digestión anaeróbica. La mayor remoción de NTK y N-NH_4^+ se logró cuando los ciclos en el SBR fueron los más largos (24 h).

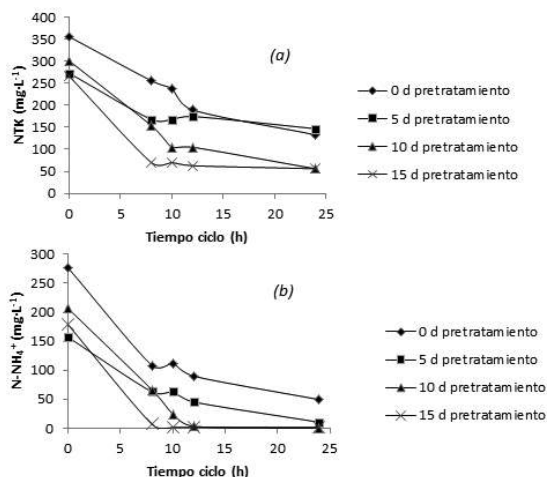


Figura 6. Comportamiento del (a) nitrógeno total Kjeldahl (NTK) y (b) nitrógeno amoniacal ($N-NH_4^+$) para cada tratamiento probado

El uso de agua residual previamente digerida permitió alcanzar remociones de $N-NH_4^+$ elevadas en el SBR (>96%), registrándose concentraciones finales inferiores a 10,5 mg·L⁻¹ cuando el ciclo en el reactor fue de 24 h (Figura 6b), independientemente de la duración del tratamiento ($P>0,05$). Este resultado demostró que la digestión anaerobia favoreció la remoción del $N-NH_4^+$ e incluso evidenció que ciclos más cortos en el SBR fueron suficientes para que la nitrificación se efectuara adecuadamente. Se observó que para efluentes tratados anaeróbicamente por 15 días se logró remover casi en su totalidad el $N-NH_4^+$; siendo la eficiencia de 96% para ciclos de 8 h, mientras que la máxima remoción fue de 99,1% y se logró para ciclos de 10, 12 y 24 h, sin diferencia estadística entre ellos ($P>0,05$).

En el SBR se obtuvo que a mayor duración del tratamiento anaeróbico del agua residual (15 d), mayor fue el efecto de remoción del nitrógeno orgánico, siendo 54,3 mg·L⁻¹ la menor concentración alcanzada. Sin embargo, este valor sigue siendo elevado y afecta la calidad del efluente. Para esta variable, la combinación de los procesos anaerobios y aerobios no fue capaz de amonificar por completo el nitrógeno orgánico, por lo que quedó remanente, siendo el responsable de los elevados contenidos de NTK en la descarga del sistema biológico. Este comportamiento, coincidió con lo señalado por Insel *et al.* (2009) que concluyeron que la etapa limitante para la remoción de nitrógeno en efluentes de tenería es el proceso de amonificación.

La mejor condición para remover NTK en el SBR fue emplear ciclos de 24 horas y 10 ó 15 días de tratamiento

(Figura 6a), sin diferencia estadística entre ellos ($P>0,05$), obteniéndose 81,4% de eficiencia. Por su parte, para remover solamente $N-NH_4^+$ fue suficiente emplear ciclos de 8 horas y 15 días de digestión, lográndose remociones de 99% (Figura 6b). Sin embargo, el objetivo del SBR es remover de forma conjunta DQO y NTK ($N-NH_4^+$ y Norgánico), para esto la mejor condición fue utilizar agua residual digerida anaeróbicamente por 15 d y ciclos en el SBR de 24 h.

Finalmente, las remociones netas (digestión+SBR) alcanzadas para la mejor condición que remueva conjuntamente materia orgánica, NTK y $N-NH_4^+$ fueron 68,8% para DQO, 84,3% para el NTK y 99,5% para el $N-NH_4^+$. El aporte del tratamiento fue de 39,2% para DQO, 25,3% para NTK y 35,4% para el $N-NH_4^+$, mientras que en el SBR se lograron remociones de 51,3, 81,4 y 99% para DQO, NTK y $N-NH_4^+$, respectivamente.

CONCLUSIONES

El tratamiento anaeróbico mejoró las características de tratabilidad del agua residual de la tenería. La mayor duración del tratamiento anaeróbico (15 d) produjo el efluente con menor concentración de nitrógeno orgánico y mayor contenido de DQO biodegradable total, conformada en su mayoría por DQO lentamente biodegradable.

La eficiencia de remoción de DQO, NTK y $N-NH_4^+$ en el SBR se favoreció al usar el agua residual digerida anaeróbicamente, lográndose las mayores remociones para los efluentes tratados por 15 días y operando el SBR con ciclos óxicos de 24 h.

Abreviaturas: DQO_t: Demanda química de oxígeno total, DQOBT: Demanda química de oxígeno biodegradable total, DQONBT: Demanda química de oxígeno no biodegradable total, DQOFB: Demanda química de oxígeno fácilmente biodegradable, DQOLB: Demanda química de oxígeno lentamente biodegradable, DQONBs: Demanda química de oxígeno no biodegradable soluble, DQONBp: Demanda química de oxígeno no biodegradable particulada, NTK: nitrógeno total Kjeldahl.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKIN, B. & UGURLU, A. (2005). Monitoring and control of biological nutrient removal in a Sequencing Batch Reactor. *Process Biochemistry*, 40:2873-2878.
- APHA-AWWA-WEF AMERICAN PUBLIC HEALTH Association. (1998). *Standard Methods for the*

- Examination of Water and Wastewater. 20th edition. American Public Health Association, Washington D.C. Estados Unidos.
- ATES, E., ORHON, D., TUNAY, O. (1997). Characterization of tannery wastewater for pretreatment-selected case studies. *Water Science and Technology*, 36(2-3):217-223.
- EKAMA, G. & WENTZEL, M. (2008). Organic Material Removal. In: *Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design*. Edited by M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama and D. Brdjanovic. Published by IWA Publishing, London, UK. 511 p. Capítulo 4. pp 53-86.
- EL-SHEIKH, M. A. S. (2009). Tannery wastewater pretreatment. *Water Science and Technology-WST*, 60(2):433-440.
- GANESH, R., BALAJI, G., RAMANUJAM, A. (2006). Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor – Respiriometric assessment. *Bioresource Technology*, 97(15):1815-1821.
- IDAE. INSTITUTO PARA LA DIVERSIFICACIÓN Y AHORRO DE LA ENERGÍA. (2007). *Biomasa: Digestores anaeróbicos*. España. 48 p.
- INSEL, H., GÖRGÜN, E., ARTAN, N., ORHON, D. (2009). Model based optimization of nitrogen removal in a full scale activated sludge plant. *Environmental Engineering Science*, 26(3):471-479.
- JOCHIMSEN, J., SCHENK, H., JEKEL, M., HEGEMANN, W. (1997). Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. *Water Science Technology*, 36:209-216.
- KARAHAN, Ö.; DOGRUEL, S.; DULEKGURGEN, E.; ORHON, D. (2008). COD fractionation of tannery wastewaters – Particle size distribution, biodegradability and modeling. *Water Research*, 42:1083-1092.
- LEFEBVRE, O., VASUDEVAN, N., TORRIJOS, M., THANASEKARAN, K., MOLETTA, R. (2005). Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. *Water Research*, 39(8):1471–1480.
- LEFEBVRE, O., VASUDEVAN, N., TORRIJOS, M., THANASEKARAN, K., MOLETTA, T. (2006). Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water Research*, 40(7):1492-1500.
- LOAYZA-PÉREZ, P.J. (2006). Remoción de iones metálicos por precipitación química. *Boletín Electrónico Informativo sobre Productos y Residuos Químicos*, 2(13):1-4.
- LU, S. G., IMAI T., AN D., UKITA M. (2001). A pilot-scale study of tertiary treatment of Jizhuangzi wastewater treatment plant by continuous preozonation-micro-flocculation-filtration process. *Environmental Technology*, 22(3):331-337.
- MACE, S. & MATA-ALVAREZ, J. (2002). Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41:5539-5553.
- MARNR. Ministerio del Ambiente de Recursos Naturales Renovables. (1995). Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. *Gaceta oficial extraordinaria*: 5.021 del 18/12/95. Decreto N° 883. Venezuela.
- MERZOUKI, M., BERNET, N., DELGENÈS, J.P., BENLEMLIH, M. (2005). Effect of prefermentation on denitrifying phosphorus removal in slaughterhouse wastewater. *Bioresource Technology*, 96:1317-1322.
- ORHON, D., SÖZEN, S., UBAY, E., ATES, E. (1998). The effect of chemical settling on the kinetics and design of activated sludge for tannery wastewaters. *Water Science and Technology*, 38(4-5): 355–362.
- ORHON, D., KARAHAN, O., SÖZEN, S. (1999). The effect of residual microbial products on the experimental assessment of the particulate inert COD in wastewaters. *Waters Research*, 30(14):3191-3203.
- PARK, J., WANG, J., NOVOTNY, G. (1997). Wastewater characterization for evaluation of biological phosphorus removal. Wisconsin Department of Natural Resources. Research Report. 174. 29 pp.
- PEÑA, J. (2006). Gestión ambiental del agua en las empresas de curtiembre. *Comunicación Técnica*. Congreso Nacional del Medio Ambiente. Departamento de Ingeniería Ambiental (Universidad del Táchira, Venezuela).
- PIRE-SIERRA, M.C., RODRÍGUEZ, K., FUENMAYOR, M., FUENMAYOR, Y., ACEVEDO, H., CARRASQUERO, S., DÍAZ, A. (2011). Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de

- agua residual producidas en una tenería. *Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 21(2):5-19.
- PIRE-SIERRA, M.C. (2012). Remoción de nutrientes en aguas residuales de una tenería aplicando tratamiento biológico y fisicoquímico. Tesis doctoral presentada en la Universidad del Zulia. Venezuela. 307 p.
- RYU, H., LEE, S., CHUNG, K. (2007). Chemical Oxygen demand removal efficiency of biological treatment process treating tannery wastewater following seawater flocculation. *Environmental Engineering Science*, 24(3):394-399.
- SONG, Z., WILLIAMS, C.J., EDYVEAN, R. G. J. (2000). Sedimentation of tannery wastewater, *Water Res.* 34: 2171–2176.
- STOOP, M. L. M. (2003). Water management of production systems optimised by environmentally oriented integral chain management: case study of leather manufacturing in developing countries. *Technovation*, 23, 265-278.
- VAN LIER, J.B., MAHMOUD, N., ZEEMAN, G. (2008). Anaerobic Wastewater Treatment. In: M. Henze, M.C.M. van Loosdrecht, G.A. Ekama, D. Brdjanovic (eds.), *Biological Wastewater Treatment, Principles, Modelling and Design*. IWA Publishing, London, Reino Unido. pp. 415-456. Capítulo 16.
- VIDAL, G., NIETO, J., COOMAN, K., GAJARDO, M., BORNHARDT, C. (2004). Unhairing effluents treated by an activated sludge system. *Journal of Hazardous Materials B*, 112:143–149.