

## **EVALUACIÓN Y TRATAMIENTO DE EFLUENTES DEL REMOJO CONVENCIONAL Y ENZIMÁTICO DE PIELES, POR PRECIPITACIÓN DE PROTEÍNAS Y COAGULACIÓN**

Yasmín Liseth Castañeda C<sup>a</sup>, Rocío Vargas P.<sup>b</sup>, Mary Flor Césare C<sup>a</sup>, Lizardo Visitación F.<sup>a</sup>

### **RESUMEN**

Esta investigación evaluó y caracterizó efluentes del proceso de remojo convencional y enzimático de pieles, fue realizada a escala industrial con 20 pieles de ganado vacuno en las instalaciones de la empresa Helianthus S.A.C. Lima, Perú. Asimismo, se evaluó un sistema de tratamiento para dichos efluentes, constituido por precipitación de proteínas seguida de coagulación. Finalmente, el lodo seco de cada tratamiento se evaluó por separado para su potencial uso como fertilizante. La precipitación química de proteínas fue realizada aplicando un pH de 10, 11 y 12, usando KOH; mientras que en la coagulación se usaron dosis de 600, 800 y 1000 mg/L de sulfato de aluminio al 17%. En el remojo convencional, el sistema de tratamiento propuesto logró eficiencias de 70,3%; 84,9%; 92,4%; 93,4%; 61,8%; 93,9% y 99,6%; mientras que en el remojo enzimático, 80,5%; 83,8%; 93,3%; 93,8%; 59,3%; 93,5% y 99,4% en términos de DBO, DQO, SST, AyG, NTK, S<sup>2-</sup> y turbidez, respectivamente. El agua residual del proceso enzimático presentó mayor carga contaminante que el proceso convencional, probablemente relacionado a una mejor limpieza de las pieles por parte de la enzima Tanzyme RD04 utilizada. Para el tratamiento del efluente del remojo convencional y el enzimático, el pH óptimo de precipitación química fue 12 y la dosis óptima de coagulante, 800 mg/L. Los lodos residuales obtenidos presentan un alto contenido orgánico.

**Palabras clave:** Remojo enzimático, remojo convencional, precipitación de proteína, coagulación, tratamiento.

## **EVALUATION AND TREATMENT OF EFFLUENTS OF THE CONVENCIONAL AND THE ENZYMATIC LEATHER SOAKING PROCESSES, BY PROTEIN PRECIPITATION AND COAGULATION**

### **ABSTRACT**

This research consisted of the evaluation and characterization of wastewater generated during

<sup>a</sup> Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental del Departamento Académico de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM Lima - Perú.

<sup>\*</sup> e-mail: ycastanedacalderon@gmail.com

<sup>b</sup> Helianthus SAC, Laboratorio de desarrollo e Investigación curtiembre, Av. Guardia Civil #314 Chorrillos - Lima - Perú

the leather soaking process, both in its conventional method and its enzymatic method. The experiments were conducted at an industrial scale at the Helianthus S.A.C. Company in Lima, using 20 cow hides. Likewise, a treatment process was evaluated for these effluents consisting of protein precipitation and was followed by coagulation. Finally, the dry sludge from each treatment method was evaluated separately for its potential use as fertilizer. The process for the chemical precipitation of proteins consisted of applying KOH until reaching pH values of 10, 11 and 12; while the coagulation process consisted of the application of doses of 600, 800 and 1000 mg/L of aluminum sulphate 17%. When using the conventional soaking process wastewater, the proposed treatment system achieved removal efficiencies of 70.3%, 84.9%, 92.4%, 93.4%, 61.8%, 93.9% and 99.6%; when using the enzymatic soaking process wastewater, the system achieved 80.5%, 83.8%, 93.3%, 93.8%, 59.3%; 93.5% and 99.4% removal efficiencies of BOD, COD, TSS, O&F, TKN, S<sup>2-</sup> and turbidity, respectively. The wastewater from the enzymatic soaking process had a higher level of pollutants than the one from conventional soaking, likely due to a better soaking of the hides with the Tanzyme RD04 enzyme which was used.

For the treatment of effluents from the conventional as well as the enzymatic soaking process, the optimum precipitation pH was 12 and the optimum coagulation dose for both effluents was 800 mg/L. The organic content in the sludge was high.

**Key words:** Enzymatic soaking, conventional soaking, protein precipitation, coagulation, treatment.

## INTRODUCCIÓN

La primera operación de una curtiembre es el remojo, en donde se tratan las pieles con agua<sup>1</sup>. El remojo convencional utiliza de 100 a 1000% de agua con respecto al peso de piel salada<sup>1,2</sup>, NaOH (basificante) para saponificar grasas, nonil fenol (tensoactivo) para acelerar la humectación de la piel, solubilizar suciedades y emulsificar grasas, Na<sub>2</sub>S para favorecer el hinchamiento débil y penetración del agua a las fibras, bactericida (antiséptico) con la finalidad de eliminar bacterias y evitar perjuicios en la calidad final del cuero. También, busca la remoción de proteínas solubles en agua e insumos usados en la conservación de la piel<sup>1,3</sup>. El nonil fenol es altamente tóxico, capaz de interferir con los sistemas de regulación de diferentes tipos de células y, tiene alta persistencia en el ambiente, incluso en algunos países está prohibido su uso<sup>4</sup>.

El uso de enzimas forma parte de una Producción Más Limpia<sup>1,2</sup>, estas sustituyen a tensoactivos, basificantes y sales neutras. La biotecnología se encuentra en continuo avance, diversos tipos de enzimas se vienen ensayando para el remojo, la enzima Tanzyme RD 04 usada en esta investigación es recomendada para una operación más rápida que el proceso convencional, una alta remoción de materia orgánica, una mayor actividad queratolítica, mediana actividad lipolítica y una baja actividad colagenolítica<sup>5</sup>. Se alcanzaron resultados exitosos utilizando esta tecnología en comparación con los procesos químicos convencionales de remojo<sup>5,6</sup>,

obteniéndose mayor grado de rehidratación y limpieza debido a la eliminación de proteínas y grasas<sup>6</sup> y, menor tiempo de remojo requerido<sup>5,6</sup>, obteniendo una mejor calidad de cuero y menor impacto ambiental.

El efluente de remojo de pieles preservadas con sal tiene menor posibilidad de ser tratado por un sistema biológico convencional, a pesar de su alto contenido de proteínas, materia suspendida como suciedad, excremento y sangre<sup>7</sup>. Asimismo, debido a su elevado contenido de impurezas y un pH favorable para el crecimiento de bacterias, presenta condiciones propicias para su putrefacción<sup>1,7</sup>, siendo un efluente no idóneo para reciclaje, al menos no en su totalidad. Por tal motivo, requiere un sistema de tratamiento químico. Las proteínas del efluente pueden ser removidas con un pH óptimo de precipitación química, lo cual es corroborado por muchas investigaciones, las cuales han obtenido hasta 60% de remoción<sup>8</sup>. Asimismo, han reportado que se ha conseguido muy buenos resultados<sup>9</sup> con el tratamiento físico químico mediante coagulación, constituyendo una buena alternativa de tratamiento para la remoción de sólidos y materia orgánica del efluente de remojo.

El objetivo de la presente investigación fue evaluar la calidad del efluente para un remojo convencional (con químicos) y un remojo alternativo (con enzimas). Así como evaluar un sistema de tratamiento mediante precipitación de proteínas con ajuste de pH, seguido de un proceso de coagulación para los efluentes de ambos remojos, con la finalidad de que cumplan con los Valores Máximo Permisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario indicados en el D.S. 001-2015 VIVIENDA. Se evaluó también el potencial uso como fertilizante de los lodos residuales producidos por el sistema de tratamiento propuesto.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y métodos

#### Procedimiento de proceso de remojo

Se evaluaron dos tipos de remojo, convencional y alternativo, previa preservación de pieles con sal. El remojo convencional considera las condiciones promedio llevadas a cabo en las curtiembres del Perú; mientras que el remojo alternativo utiliza enzimas microbianas en sustitución de tensoactivos, desengrasantes y basificantes. Las fórmulas químicas para la realización de ambos remojos se indican en la tabla 1, las cuales fueron proporcionadas por la empresa Helianthus S.A.C.

**Tabla 1.** Materias primas utilizadas en el remojo convencional y en el enzimático.

Etapa	Productos	Remojo		Tiempo
		Conv.	Enz.	
Lavado inicial del remojo	Agua (28°C)	200,0	200,0	60'
	Agua (28°C)	200,0	100,0	
Remojo principal	NaOH	0,2	-	6 horas: 5' mov. / 25' parada
	Tensoactivo Nonil fenol	0,3	-	
	Na <sub>2</sub> S	0,1	-	
	Bactericida	0,1	0,1	
Lavado final del remojo	Enzima Tanzyme RD 04	-	0,2	15'
	Agua (28°C)	100,0	100,0	

\*Todos los productos son dados en % con respecto al peso del cuero fresco salado (peso tomado después de la preservación de las pieles).

### Caracterización de efluentes de los remojos convencional y enzimático

Los efluentes de los remojos convencional y enzimático fueron colectados como resultado de una prueba a escala industrial con 20 pieles de ganado vacuno, cada uno, realizada en un botal en las instalaciones de la empresa Helianthus S.A.C. Lima, Perú. Posteriormente, fueron caracterizados. En la tabla 2 se puede observar los parámetros analizados.

Se efectuaron ajustes a los valores de DQO, el alto contenido de Cl<sup>-</sup> generó grandes interferencias, por ello se realizaron blancos de Cl<sup>-</sup>.

**Tabla 2.** Parámetros analizados a los efluentes de remojo.

Parámetros	Unid.	Método
Turbidez	NTU	20 <sup>va</sup> ed. 2130 B M. Nefelométrico.
EC	mS/cm	M. Electrométrico
SST	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 2540 D SST secados a 103-105°C.
SS	ml/L	20 <sup>va</sup> ed. 2540 F Sólidos sedimentables.
DBO <sub>5</sub>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 5210 B Prueba ROB de 5 días.
DQO	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 5220 D Reflujo cerrado, M. Colorimétrico.
pH	-	20 <sup>va</sup> ed. 4500-H <sup>+</sup> Electrométrico.
AyG	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 5520 B Partición - gravimetría.
S <sup>2-</sup>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 4500-S <sup>2-</sup> E Yodométrico.
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 4500-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> E Turbidimétrico.
NH <sub>3</sub>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 4500-NH <sub>3</sub> E Titulométrico.
NTK	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 4500-N <sub>org</sub> C Semi-micro- Kjeldahl.
Cl <sup>-</sup>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 4500-Cl <sup>-</sup> B Argentométrico.
Cr <sup>+6</sup>	mg/L	20 <sup>va</sup> ed. 3500-Cr B Abs. Atómica para Cr total.
Hg	mg/L	21 <sup>ra</sup> ed. 3112-B Espectrométrico Abs. Atómica de vapor frío.
Metales Totales	mg/L	EPA 200.7 (1994).

### **Sistema de tratamiento propuesto de efluentes**

El sistema de tratamiento propuesto para los efluentes de los procesos de remojo convencional y enzimático se desarrolló en dos etapas. Cada remojo presentó tres baños, es decir, tres efluentes; el tratamiento fue realizado al efluente mezcla de los tres baños. La primera etapa consistió en la precipitación de proteínas por cambio de pH utilizando HCl e KOH (grado reactivo), se ensayaron pH ácidos de 2, 3 y 5 y, básicos de 10, 11 y 12. Se evaluó la influencia del pH sobre la remoción de proteína en términos de NTK, DQO, SST y turbidez. Se determinó el pH óptimo de precipitación y a este se le realizaron análisis adicionales de AyG, S<sup>2-</sup> y SS.

El sobrenadante de la precipitación de proteínas fue sifonado hacia otros recipientes donde se ajustó a pH neutro. Posteriormente, fue sometido a coagulación mediante el uso de test de jarras bajo las condiciones recomendadas para agua residual industrial<sup>10</sup>. Siendo las dosis de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> aplicadas: 600, 800 y 1000 mg/L. Posteriormente, se evaluó la influencia de las dosis de aluminio en la remoción de contaminantes en términos de NTK, DQO, SST y turbidez. Se determinó la dosis óptima de coagulación y a esta se le realizaron análisis adicionales de AyG, S<sup>2-</sup> y SS.

Para ambos tratamientos se realizaron pruebas por triplicado.

### **Análisis estadístico de los resultados**

El software utilizado fue IBM SPSS Statistics. Se planteó un Diseño Completamente al Azar (DCA). Para ambos tipos de remojo y para los dos tipos de tratamientos consecutivos aplicados, se realizó validación estadística evaluada por ANOVA (análisis de variancia) para analizar si los pH o las dosis de aluminio aplicados influyen en los parámetros analizados. Se utilizó la Prueba de Tukey para evaluar la significancia entre los tratamientos realizados. Adicionalmente, se evaluó el Coeficiente de Variabilidad en términos porcentuales entre los tratamientos para verificar la dispersión correspondiente a una serie de datos respecto al valor medio.

### **Evaluación del potencial como fertilizante de los lodos provenientes del sistema de tratamiento propuesto**

Los lodos residuales obtenidos en los tratamientos con pH óptimo de precipitación y dosis óptima de coagulación para los efluentes del remojo convencional y el enzimático, fueron secados y pulverizados, posteriormente analizados por su potencial como fertilizante y fueron comparados con el vermicompost. El vermicompost es un abono de establo, orgánico producido como el compost por la alimentación de materiales de desechos orgánicos por parte de las lombrices. Este tipo de abono contiene una fuente de nutrientes en equilibrio que es preferido para la agricultura ecológica y respetuosa con el medio ambiente<sup>3</sup>. Los parámetros evaluados se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros analizados al lodo residual.

Parámetros	Abrev.	Unid.
Humedad	H	%
Ceniza	-	% MS
Carbono orgánico total	COT	% MS
Nitrógeno	N	% MS
Relación carbono-nitrógeno	C/N	-
Contenido de potasio	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%
Contenido de fósforo	K <sub>2</sub> O	%

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de efluentes de los remojos convencional y enzimático

Los resultados de la caracterización de efluentes de los remojos convencional y enzimático, son presentados en la tabla 4.

Para el efluente “lavado inicial del remojo convencional”, los AyG (228 mg/L), DQO (2227 mg/L) y NTK (158,1 mg/L) fueron menores a los indicados por Bornhardt, Vidal y Torres (395 y 2890, 215 mg/L, respectivamente)<sup>11</sup>; mientras que los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (78 mg/L) y DBO<sub>5</sub> (620 mg/L) fueron mayores a los reportados por dichos autores (60 y 390 mg/L, respectivamente)<sup>11</sup>. Los SST (1208 mg/L) y NH<sub>3</sub> (77,6 mg/L) resultaron menores a los dados por Méndez, Vidal, Lorber y Márquez<sup>12</sup> (1500 y 86 mg/L, respectivamente); mientras que el S<sup>2-</sup> (14,1 mg/L) fue mucho mayor y, el pH (7) muy similar a los reportados por dicho autor (0,003 mg/L y 6,9, respectivamente)<sup>12</sup>. Este efluente, en términos de SST, DBO y DQO, es superado en 1,87; 0,37 y 0,17 veces más, respectivamente. por el efluente del lavado inicial del remojo enzimático. Las diferencias en las concentraciones entre ambos efluentes y las encontradas con otros autores, se atribuyen a las características de la piel, ya que el único insumo utilizado en esta etapa, además de la piel, fue el agua. Por lo tanto, las pieles usadas en el remojo enzimático presentaron mayor grado de ensuciamiento pero se mantuvieron en mejor grado de conservación (NH<sub>3</sub>=56,35 mg/L) que las usadas en el remojo convencional (NH<sub>3</sub>=77,6). Los parámetros EC y Cl<sup>-</sup>, están relacionados directamente con la conservación y, su variación se debe al grado de absorción del agua en la piel.

Para el efluente “remojo principal convencional”, la DQO (13807 mg/L) fue similar a lo indicado por Bornhardt *et. al*<sup>11</sup> (13780 mg/L), sin embargo los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (237,7 mg/L) y NTK (660,3 mg/L) fueron menores y, los Cl<sup>-</sup> (17073 mg/L) mayores a lo indicado por dicho autor (350, 795 y 11675 mg/L, respectivamente). El pH (9) y NH<sub>3</sub> (96,7 mg/L) resultaron similares a lo reportado por Méndez *et. al*<sup>12</sup> (8,7 y 18 a 210 mg/L, respectivamente), mientras que los S<sup>2-</sup> (37,6 mg/L) y los SST (5621 mg/L) fueron superiores (3 y 4140 mg/L, respectivamente) y, la DBO<sub>5</sub> (1000 mg/L) menor a lo indicado por dicho autor (2870 mg/L). Este efluente en términos de SST, DBO, DQO, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>3</sub> y NTK es superado en 0,8; 0,35; 0,11; 0,83; 0,65 y 0,31 veces más, respectivamente, por el efluente de remojo principal enzimático. El tensoactivo generó mayor emulsión de grasas lo que se traduce en un mayor contenido de AyG en el baño; mientras que la enzima realizó un mejor ataque a proteínas y un mejor remojo de la piel, generando mayor carga contaminante en el baño.

Los valores de NTK (167,07 mg/L) y SST (1687 mg/L) fueron similares a lo reportado por Bornhardt *et. al*<sup>11</sup> (175 y 1470 mg/L, respectivamente); mientras que el DQO (3874 mg/L),  $SO_4^{2-}$  (139,2 mg/L),  $NH_3$  (75,1) y el pH (8,85) resultaron mayores (3000, 35, 3 mg/L y 7,6, respectivamente) y, el valor de AyG (196 mg/L) fue menor a lo reportado por dicho autor (545 mg/L). Este efluente en términos de SST, DQO, AyG y NTK es superado en 1,8; 0,75; 0,54 y 0,72 veces más, respectivamente, por el efluente del lavado final del remojo enzimático. El poder limpiador de la enzima utilizada se impuso sobre el del tensoactivo, generando un mayor ataque a proteínas (actividad queratolítica) y grasas (actividad lipolítica) que generaron mayor carga contaminante en el efluente.

En lo que respecta al efluente mezcla del remojo convencional, el pH (8,2),  $NH_3$  (84,7 mg/L) y NTK (360,7 mg/L) fueron similares a lo reportado por Lefebvre, Vasudevan, Torrijosa, Thanasekaran y Moletta<sup>13</sup> (7,8 y 90 y 350 mg/L, respectivamente); mientras que la DQO (7188 mg/L) fue menor a lo indicado por dichos autores (8280 mg/L). Los SST (3069,1 mg/L) resultaron semejantes a lo indicado por Ilou, Souabi y Digua<sup>14</sup> (3000 mg/L); mientras que los  $S^{2-}$  (26,3) fueron casi el doble de lo indicado por dichos autores (13,43 mg/L). La  $DBO_5$  (908 mg/L) fue similar a lo reportado por Iyappan, Boopathy, Suguna, Ranganathan y Vedaraman<sup>15</sup> (1016 mg/L); los AyG (323,4 mg/L) se encontraron en el rango dado por Miller, Gagnet y Worde<sup>16</sup> (200 a 400 mg/L). Este efluente en términos de SST, DQO y NTK es superado en 1,8; 0,75 y 0,72 veces más por el efluente del lavado final del remojo enzimático. El mayor contenido de NTK en el remojo enzimático se debe a un mejor ataque a las proteínas de la piel generada por las enzimas<sup>5</sup>. El mayor contenido de AyG en el remojo convencional se debe a un mayor ataque de lípidos generado por la acción del nonil fenol (tensoactivo) y el NaOH. La concentración de  $S^{2-}$  superior en el remojo convencional se debe al uso de Na<sub>2</sub>S. En términos generales el empleo de enzimas genera pieles mejor remojadas, lo que se traduce en una mejor limpieza de las mismas y mayor carga contaminante en el efluente.

**Tabla 4.** Caracterización de los efluentes del remojo convencional y enzimático.

Parámet.*	Remojo Convencional				Remojo Enzimático			
	Lav. Inicial	Remojo Princip.	Lav. Final	Efluente mezcla	Lav. Inicial	Remojo Princip.	Lav. Final	Efluente mezcla
T	22,0	22,0	21,0	-	24,0	24,3	25,0	-
Turbidez	-	-	-	3165,0	-	-	-	4470,0
P	-	-	-	29,32	-	-	-	51,05
EC	52,6	36,2	12,0	37,9	60,1	63,4	24,2	51,9
SST	1208,0	5621,0	1687,0	3069,1	3463,0	10137,0	4738,0	5450,3
SS	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**	N.D.**
$DBO_5$	620,0	1000,0	1300,0	908,0	850,0	1350	1050,0	1025,0
DQO	2227,0	13807,0	3874,0	7188,0	2618,2	15401	6784,9	6855,0
pH	7,0	9,0	8,9	8,2	7,4	7,2	7,5	7,4
AyG	228,0	482,5	196,0	323,4	84,0	428,0	302,0	224,5
$S^{2-}$	14,1	37,6	28,2	26,3	10,6	18,8	21,9	15,5
$SO_4^{2-}$	78,0	237,7	139,2	154,1	85,8	436,1	143,9	187,9
$NH_3$	77,60	96,7	75,1	84,7	56,4	159,7	66,9	84,8
NTK	158,1	660,3	167,1	360,7	201,1	865,3	286,9	388,6
$Cl^-$	24144,0	17073,0	5476,0	17582,0	27592,9	29317	9082,2	23906,6

\*Todos los parámetros a excepción de T (°C), Turbidez (NTU), EC (mS/cm), SS (ml/L) y pH; son dados en mg/L.

\*\*N.D. No detectable

Con respecto al contenido de metales del efluente mezcla del remojo convencional, Ilou *et.al*<sup>14</sup> reportó valores de: 0,004; 0,202; 0,12; 8,27; 0,01; 0,007; 0,73 y 1,85 mg/L, para: cadmio, cromo, cobre, hierro, mercurio, níquel, plomo y zinc, respectivamente; mientras que los valores encontrados en la presente investigación fueron: 0,082; 0,357; 0,039; 1,89; <0,0001; 0,0048; 0,081 y 0,587, respectivamente (tabla 5). La concentración de hierro encontrada es baja, este metal tiene una relación muy estrecha con la sangre eliminada en el baño del remojo (en algunos lugares de beneficio del ganado vacuno, lavan las pieles después de la matanza, reduciendo la sangre). En general, las concentraciones de metales están relacionadas a la alimentación del ganado vacuno, fuentes de agua y pastizales con presencia de metales en donde ellos han sido criados. No se evidencia valores altos de ninguno de los metales analizados a diferencia del sodio, valor alto producto de la conservación previa con sal industrial.

**Tabla 5.** Caracterización de metales en los efluentes mezcla de los remojos convencional y enzimático.

Parámetro*	Efluente mezcla remojo	
	Convencional	Enzimático
Cr <sup>+6</sup>	<0,01	<0,01
Hg	<0,0001	0,0009
Al	0,965	1,406
Sb	0,013	0,081
As	< 0,005	0,024
Ba	0,0536	0,0864
Be	<0,0002	<0,0002
Bi	0,023	0,025
B	0,299	0,369
Cd	0,0082	0,0196
Ca	229,4	344,5
Ce	<0,004	0,007
Co	0,003	0,006
Cu	0,039	0,717
Cr	0,357	0,565
Sn	0,162	0,241
Sr	1,69	2,64
Fe	1,891	2,656
Li	0,131	0,130
K	136,4	178,7
Na	>20,0	>20,0
Ti	0,013	0,033
V	0,0031	0,0078
Zn	0,587	0,773
Mg	21,54	>50,0
Mn	0,083	0,192
Mo	0,0111	0,0976
Ni	0,0048	0,0089
Ag	<0,0009	0,0114
Pb	0,081	0,112

\*Todos los parámetros son dados en mg/L

### Influencia del pH en el tratamiento y precipitación de proteína

La precipitación en medio ácido no consiguió una adecuada desestabilización de proteínas, lo cual indica que el punto isoeléctrico de la mezcla de proteínas del efluente mezcla para ambos remojos no se encontraba en medio ácido, generando una pobre formación de coágulos.

Las máximas remociones de eficiencia obtenidas para el efluente mezcla del remojo convencional fueron 88,4; 56,1; 43,2 y 26,4% (tabla 7); mientras que para el efluente mezcla del remojo enzimático, 97,8; 81,3; 57,9 y 31,2% (tabla 7) en términos de turbidez, SST, DQO y NTK, respectivamente. La eficiencia alcanzada en SST para remojo convencional es similar a lo reportado por Mijaylova, Moeller y Juárez<sup>17</sup> (60%) para el baño de curtido. Las eficiencias obtenidas para DQO (tabla 7) son semejantes a los 44,3% reportados por Córdova<sup>18</sup> para un pH de 10,71 del efluente de curtido. La eficiencia de NTK para ambos remojos (tabla 7) es menor a lo indicado por dicho autor (59,75%) debido a que el efluente de curtido presentó mayor proteína en el baño. En general, las concentraciones de los parámetros evaluados disminuyen en los efluentes de ambos remojos cuando se incrementa el pH, alcanzando remociones máximas a pH 12 (tabla 7). La mezcla de proteínas cuyo punto isoeléctrico es cercano a 12, ha sido removida en su totalidad o en gran proporción del efluente para ambos tipos de remojo, limitando su solubilidad y facilitando su precipitación. El valor aún alto de nitrógeno en el efluente (tabla 7), indica que quedan en disolución las proteínas cuyos valores de pH isoeléctricos se hallen por debajo o por encima de 12.

**Tabla 6.** Caracterización de metales en los efluentes mezcla de los remojos convencional y enzimático.

Efluente	Parámetros*	C. inicial	Valor de pH					
			10		11		12	
			C. Final	E.R. **	C. Final	E.R. **	C. Final	E.R. **
Remojo Conv.	Turbidez	3165,0	829,0	73,8	496,3	84,3	368,0	88,4
	SST	3069,1	2353,0	23,3	2011,0	34,5	1348,0	56,1
	DQO	7188,0	5843,0	18,7	4640,0	35,4	4083,0	43,2
	NTK	360,7	319,7	11,4	297,4	17,6	265,4	26,4
Remojo Enz.	Turbidez	4470,0	550,1	87,7	390,7	91,3	97,2	97,8
	SST	5450,3	1371,0	74,8	1322,0	75,7	1021,0	81,3
	DQO	6855,0	4030,0	41,2	3843,0	43,9	2883,0	57,9
	NTK	388,6	319,8	17,7	308,4	20,6	267,4	31,2

\* Todos los parámetros a excepción de la turbidez (NTU) son dados en mg/L.

\*\* E.R.: eficiencia de remoción en %.

### Influencia de la dosis de aluminio en el tratamiento

Las máximas remociones de eficiencia obtenidas para el efluente mezcla del remojo convencional fueron 96,8; 82,7; 73,5 y 48,1% (tabla 8); mientras que para el efluente mezcla del remojo enzimático, 73,4; 64,4; 60,7 y 40,8% (tabla 8) en términos de turbidez, SST, DQO y NTK, respectivamente. Las eficiencias alcanzadas en turbidez, DQO y SST fueron similares a lo reportado por Cerón<sup>9</sup> (94,45; 58,5 y 89,2%, respectivamente) para el efluente de remojo con 250 mg/L de FeCl<sub>3</sub>. En términos generales, las eficiencias obtenidas por una dosis mayor a 800 mg/L de Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> al 17% disminuyen (tabla 8), lo que se asocia a una resuspensión de los coloides a causa de un exceso en la dosificación del coagulante. A partir de estas observaciones, la dosis de 800 mg/L fue seleccionada como la dosis óptima de coagulación para ambos remojos. De los valores obtenidos (tabla 8), se observa que en el efluente tratado aún existe alto contenido orgánico disuelto.

**Tabla 7.** Influencia de la dosis de aluminio en el tratamiento

Efluente	Parámetros	C. inicial	Dosis de aluminio (mg/L)					
			600		800		1000	
			C. Final	E.R. **	C. Final	E.R. **	C. Final	E.R. **
Remojo Conv.	Turbidez	368,0	25,8	93,0	11,8	96,8	18,17	95,1
	SST	1348,0	545,0	59,6	232,8	82,7	421,1	68,8
	DQO	4083,0	1963,0	51,9	1083,0	73,5	1533,0	62,5
Remojo Enz.	NTK	265,4	180,9	31,8	137,7	48,1	164,6	38,0
	Turbidez	97,2	37,0	61,9	25,9	73,4	30,8	68,3
	SST	1021,0	464,0	54,6	363,0	64,4	405,0	60,3
	DQO	2883,0	2043,0	29,1	1133,0	60,7	1720,0	40,3
	NTK	267,4	171,0	36,1	158,3	40,8	169,0	36,8

\* Todos los parámetros a excepción de la turbidez (NTU) son dados en mg/L.

\*\* E.R: eficiencia de remoción en %.

### Sistema de tratamiento de efluentes propuesto

Para ambos tipos de remojos, el pH óptimo fue 12 (tabla 7) y la dosis óptima de aluminio fue 800 mg/L (tabla 8). Con el sistema de tratamiento propuesto se obtienen remociones en S<sup>2</sup>- de 93,9% y 93,5% para el remojo convencional y el enzimático, respectivamente (tabla 9). Asimismo, las eficiencias totales obtenidas por el sistema de tratamiento propuesto fueron similares, sin variación significativa. Se obtuvieron remociones de DBO<sub>5</sub> por encima del 70% para ambos remojos (tabla 9).

Las concentraciones de los parámetros analizados obtenidas posteriores al tratamiento propuesto (tabla 9), de los parámetros analizados, cumplen con los Valores Máximo Permisibles (VMA) indicados en el D.S. 001-2015 VIVIENDA, a excepción de la DQO que en ambos remojos se requerirá un sistema de pulimento del efluente ya que su límite según normativa es 1000 mg/L.

**Tabla 8.** Caracterización del sistema de tratamiento de efluentes propuesto

Parámet.	Remojo convencional				Remojo enzimático			
	Efluente mezcla	Trat. 1 (***)	Trat. 2. (****)	E.R. **	Efluente mezcla	Trat. 1 (***)	Trat. 2. (****)	E.R. **
DBO <sub>5</sub>	908,0	500,0	270,0	70,3	1025,0	600,0	200,0	80,5
DQO	7188,0	4083,0	1083,0	84,9	6855,0	2883,0	1133,0	83,5
SST	3069,1	1348,0	232,8	92,4	5450,3	1021,0	363,0	93,3
AyG	323,4	55,5	21,5	93,4	224,5	27,0	14,0	93,8
NTK	360,7	265,4	137,7	61,8	388,6	267,4	158,3	59,3
Turbidez	3165,0	368,0	11,8	99,6	4470,0	97,2	25,9	99,4
Sulfuros	26,3	5,5	1,6	93,9	15,5	1,4	1,0	93,5
SS	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Cloruros	17 582,0	17 590,4	17 547,3	-	23906,6	24057,5	23971,3	-
EC	37,9	38,4	38,1	-	51,9	53,3	52,7	-

\*Todos los parámetros a excepción de Turbidez (NTU) y SS (ml/L) son dados en mg/L.

\*\* E.R: eficiencia de remoción %.

\*\*\*:E.M. Después de precip. pH óptimo.

\*\*\*\*: Después de coagulación con dosis óptima.

### Análisis estadísticos de los resultados

Para los parámetros evaluados: DQO, SST, NTK y turbidez; en la determinación del pH óptimo de precipitación con hidróxido de potasio, y en la dosis óptima de aluminio para los efluentes del remojo convencional y el enzimático, según el análisis de ANOVA al menos un valor de pH y una dosis de aluminio influyen sobre la concentración de los parámetros evaluados (el valor de significancia para cada parámetro evaluado fue menor a 0,05 por lo cual se rechaza la hipótesis de igualdad de varianzas)<sup>19</sup>. Según el análisis de Tukey realizado, los distintos tipos de pH y dosis óptima de aluminio generan efectos de remoción diferentes entre los parámetros evaluados, por los que estadísticamente son diferentes. Para todos los resultados obtenidos, el coeficiente de variabilidad entre las concentraciones de los parámetros analizados, resultaron menores de 25%, lo que respalda la obtención de resultados homogéneos entre las repeticiones realizadas.

### Caracterización del lodo residual

De los resultados obtenidos (tabla 10) se observa que el contenido de COT para los lodos de ambos remojos provenientes de la coagulación con aluminio (14,4 Conv. y 14,6 Enz.) es cercano al valor del vermicompost<sup>3</sup>; mientras que para el de precipitación con KOH el valor (29,3 Conv. y 24,9 Enz.) es casi tres veces lo recomendado<sup>3</sup>. En la tabla 10 se puede observar que el contenido de nitrógeno para ambos tipos de lodos se encuentra cercano al valor del vermicompost<sup>3</sup>; mientras que el contenido de fósforo es mayor en el lodo de la precipitación con KOH del remojo convencional (1,44). Para los demás casos, se encuentra por debajo del valor del vermicompost<sup>3</sup>. El contenido de potasio es mucho mayor para todos los tipos de lodos generados (tabla 10).

Debido a la conservación de la piel con sal industrial, el lodo residual tiene alto contenido de sal, ya que proviene de un efluente con una concentración de NaOH mayor a 20 mg/L (tabla 5), lo cual no lo hace viable como buen fertilizante, a pesar de su alto contenido en nutrientes

y compuestos orgánicos. Si se utilizase un tipo de conservación que no implique la adición de sodio, tal como preservación de pieles por refrigeración o el uso de pieles frescas, estos lodos podrían ser usados como fertilizante.

**Tabla 9.** Caracterización de lodo residual

Parámetro	Unid.	Vermicompost <sup>3</sup>	Remojo Conv.		Remojo Enz.	
			Precip. KOH	Precip. Al	Precip. KOH	Precip. Al
Humedad	%	-	93,50	94,80	94,00	96,00
Ceniza	% MS	-	46,80	71,20	51,80	67,20
COT	% MS	9,97-10,62	29,30	14,40	24,90	14,60
N	% MS	1,80	2,30	2,80	2,30	3,10
C/N	-	-	12,70	5,20	10,60	4,80
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,90	1,44	0,26	0,76	0,18
K <sub>2</sub> O	%	0,40	1,94	3,20	2,51	2,80

## CONCLUSIONES

El efluente mezcla del remojo alternativo con enzimas presenta mayor carga contaminante que el efluente mezcla del remojo convencional con químicos, debido a la mayor acción limpiadora y más eficiente remojo de pieles generada por la enzima Tanzyme RD04 en comparación con los otros químicos. Sin embargo, el remojo enzimático usa 20% menos de agua que el remojo químico, es decir, el efluente tiene ligeramente más carga pero su volumen es menor. Se obtuvieron remociones muy altas en el sistema de tratamiento aplicado a los efluentes de ambos remojos. Para ambos tipos de remojo, el pH óptimo de precipitación con hidróxido de potasio es de 12 y la dosis de coagulante sulfato de aluminio es de 800 mg/L. El contenido orgánico del lodo es alto, si se utilizara un método alternativo a la preservación de pieles con cloruro de sodio, el lodo podría tener un uso como fertilizante.

## AGRADECIMIENTO

Se agradece al Fondo de Investigación y Desarrollo para la Competitividad (FIDECOM) que por medio de los Proyectos de Innovación Productiva para Empresas Individuales (PIPEI) y el Convenio N°022-FINCYT-FIDECOM-PIPEI-2012, entre la empresa HELIANTHUS S.A.C y el Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) del Departamento Académico de Química de la UNALM, financiaron la investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hoinacki E, Moreira M, Kiefer C. Manual básico de processamento de couro. Porto Alegre: Ed. SENAI/RS; 1994.
2. Centro de Promoción de Tecnologías Sostenibles (CPTS). Guía Técnica de Producción más limpia para curtiembres. 1ra ed. La Paz: CPTS; 2003.
3. Das C, DasGupta S, De S. Treatment of soaking effluent from a tannery using membrane separation processes. *Desalination*. 2007;216(1-3):160-73.
4. Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN. Nonyphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *J Environ Int*. 2008; 34: 1033-1049.
5. Souza F, Guterres M. Application of enzymes in leather processing: a comparison between chemical and coenzymatic processes. *Braz J Chem Eng*. 2012; 29 (3): 473-482.
6. Herrmann L. Enzimas no proceso de Industrialização do Couro. *Revista do Couro*. 2006; 186: 92-94.
7. Kaul SN, Nandy Tapas, Szpyrkowicz L, Gautam A, Khanna DR. Wastewater management with special reference to tanneries. New Delhi: Discovery Publishing House; 2005.
8. Kbdasli I, Ölmez T, Tüng O. Nitrogen removal from tannery wastewater by protein recovery. *Water Sci Technol*. 2003; 48: 215-223.
9. Cerón P. Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre [Tesis de pregrado]. Quito: Universidad San Francisco de Quito; 2011.
10. Haydar S, Aziz J. Characterization and treatability studies of tannery wastewater using chemically enhanced primary treatment (CEPT). A case study of Saddiq Leather Works. *J Hazard Mater*. 2009; 163: 1076-1083.
11. Bornhardt C, Vidal G y Torres M. Reducción del impacto ambiental generado por efluentes de la industria de curtiembre. XXVII Congreso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental; 3-8 nov 2000; Porto Alegre-Brasil.
12. Méndez R, Vidal G., Lorber K, Márquez F. Producción limpia en la industria de curtiembre. Compostela: Ediciones Servicio de Publicacións e Intercambio Científico da USC; 2007.
13. Lefebvre O, Vasudevan N, Torrijosa M, Thanasekaran K y Moletta R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *J Water Res*. 2006; 40: 1492-1500.
14. Ilou I, Souabi S y Digua K. 2012. Quantification of Pollution Discharges from Tannery Wastewater and Pollution Reduction by Pre-Treatment Station. *Int J Sci Res*. 2012; 3(5):1706-1715.
15. Iyappan K, Boopathy R, Suguna L, Ranganathan, N. y Vedaraman, N. Electro-oxidación of tannery soak water using solar photovoltaic stand-alone systems. *J Acad Indus*. 2012; 4:2278-5213.
16. Miller S, Gagnet A y Worde R. Reporte Técnico para la Industria de Curtiembres en el Perú. Informe para el Ministerio de Industria, Turismo, Integración y Comercio Internacional (MITINCI). 1999.
17. Mijaylova P, Moeller G y Juárez M. Alternative treatment strategy for tannery water

- reuse and material recovery. *Water Sci Technol*. 2014. 50 (2):121-130.
18. Córdova H. Minimización de emisiones de cromo en el proceso de curtido, por uso de complejantes y basificantes de cromo y tratamiento de efluentes. [Tesis de pregrado]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina. 2014.
  19. Salkind N. *Métodos de investigación*. México D.F.: Prentice Hall; 1999: 225-226.