

TRATABILIDAD DEL EFLUENTE DE UNA TENERÍA CON PRESENCIA DE CROMO USANDO UN REACTOR POR CARGA SECUENCIAL

Tratability of Tannery Wastewater in the Presence of Chromium Using a Sequencing Batch Reactor

María Carolina Pire Sierra ^{1*}, Jhonny Palmero ¹, Ismenia Araujo ² y Altamira Díaz ³

¹ Programa de Ingeniería Agroindustrial. Decanato de Agronomía. Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado. Barquisimeto, Venezuela. Cel: 0416-8580019. carol_pire@yahoo.es ² Centro de Investigaciones del Agua. Universidad del Zulia.

³ Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. adiaz2430@hotmail.com

RESUMEN

Los efluentes industriales de las tenerías son altamente contaminantes por las elevadas concentraciones de materia orgánica, nitrógeno y metales pesados como el cromo que contienen. Los sistemas biológicos no convencionales, en especial los que usan reactores por carga secuencial (SBR) han demostrado ser una buena opción de tratamiento de estos efluentes por su flexibilidad y eficiencia en presencia de sustancias inhibitorias, tales como el cromo. El objetivo de esta investigación fue evaluar la eficiencia de un SBR en cuanto a la remoción de materia orgánica, nutrientes y metales pesados utilizando una mezcla de dos de las fracciones de los vertidos de una tenería (curtido con cromo y teñido). Se compararon las eficiencias de remoción obtenidas al alimentar el reactor con afluentes diluidos y concentrados, variando el tiempo de residencia hidráulica en 8 y 12 horas. Durante el tiempo de reacción se combinaron fases anóxicas y óxicas. Se obtuvo que las remociones de contaminantes fueron estadísticamente mayores cuando se usaron afluentes diluidos ($DQO \leq 1000$ mg/L y $[Cr^{3+}] \leq 10$ mg/L), independientemente del tiempo de retención utilizado, lográndose la mayor eliminación durante la fase anóxica. Las remociones no mostraron diferencia estadística entre ellas, oscilando para los tratamientos con afluentes diluidos entre 82,5 y 84,2% para la DQO; 58,0 y 73,9% para $P-PO_4^{3-}$ y 51,2 y 53,9% para el Cr. La eliminación de nitrógeno se realizó por asimilación debido a que los microorganismos nitrificantes fueron más sensibles e inhibieron su actividad

frente a la presencia del cromo y altas concentraciones de materia orgánica. La remoción de cromo se logró por precipitación y/o adsorción en el lodo, por lo que fue fundamental controlar el pH en los reactores entre 7,5 y 8,5 unidades.

Palabras clave: Tenería, SBR, materia orgánica, nutrientes, cromo.

ABSTRACT

Tannery wastewater are highly pollutant for the high concentrations of organic matter, nitrogen and heavy metals as chrome that they contain. Sequential batch reactors (SBR) have demonstrated to be a good option of treatment of these effluents due to their flexibility and efficiency in presence of inhibiting substances (chrome). The aim of this investigation was to determine the best conditions for removal of organic matter, nutrients and heavy metals of the residual water of a tannery using a SBR fed on a mixture of tanning-dyeing effluent. The efficiencies of removal were compared when using dilute and concentrated influents, under 8 and 12 hour of hydraulic residence time. During the reaction phases anoxics and oxics phases were combined. The removal of pollutants were significantly higher when dilute influent was used ($DQO \leq 1000$ mg/L and $[Cr^{3+}] \leq 10$ mg/L), independently of the retention time, being achieved the major elimination during the anoxic phase. The removals fluctuated between 82.5 and 84.45% of DQO, 58.0 and 73.9% of $P-PO_4^{3-}$ and 51.2 and 53.9% of Cr. The elimination of nitrogen was achieved by assimilation, due to the fact that nitrifying bacteria were more sensitive and their activity was inhibited by the presence of chrome and high concentra-

tions of organic matter. The removal of chrome was achieved by precipitation and/or adsorption on the sludge, being necessary to control the pH between 7.5 – 8.5 in the reactors.

Key words: Tannery, SBR, organic matter, nutrients, chrome.

INTRODUCCIÓN

Los efluentes producidos en las tenerías son altamente contaminantes por la cantidad de sustancias químicas que se utilizan durante la elaboración del cuero, así como también la elevada carga orgánica y nitrógeno de sus vertidos [23]. Particularmente, los efluentes provenientes del proceso de curtido se caracterizan por contener cromo trivalente (Cr^{3+}) en su composición, proveniente del proceso productivo en el que se adicionan sales de cromo (III) para mantener inalterable la estructura del cuero en el tiempo. Los vertidos tienen un pH ácido debido a que se adiciona ácido sulfúrico durante el proceso para que el cromo permanezca soluble (Cr^{3+}) en el medio acuoso impidiendo que precipite sobre las fibras de la piel [3, 7].

Diversos autores recomiendan estudiar por separado la fracción del efluente proveniente del proceso de curtido de aquél proveniente del pelambre, de forma de proporcionarle un tratamiento más adecuado que permita incluso lograr la recuperación del cromo que se descarga en el efluente, evitando de esta manera, contaminar el resto del agua residual de la tenería con este metal pesado [10, 12, 17].

La presencia de metales pesados en aguas residuales causa inconvenientes para la utilización de tratamientos biológicos de depuración, debido a que estas sustancias son inhibidoras del desarrollo y actividad de los microorganismos. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que los reactores por carga secuencial (SBR) son eficientes para remover altas concentraciones de carbono y nitrógeno en aguas residuales que contienen sustancias inhibitoras [4, 6, 8]. Al respecto, Farabegoli y col. [7] lograron tratar efectivamente efluentes de una tenería en un SBR con concentraciones de hasta 165 mg/L de cromo (III).

Además de las ventajas que tiene el uso de los SBR por su flexibilidad y fácil manejo [18], se ha demostrado que por su funcionamiento cíclico son capaces de producir una biomasa mucho más resistente que logra adaptarse y trabajar mejor ante la presencia de sustancias inhibitorias como el cromo [7]. El objetivo de este trabajo fue evaluar la eficiencia del tratamiento biológico empleando agua residual proveniente de los procesos de curtido y teñido (fracciones con alto contenido de cromo trivalente). Para esto se compararon la eficiencia de remoción de la demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total Kjeldalh (NTK), cromo (Cr^{3+}) y fósforo total (PO_4^{3-}) en un reactor por carga secuencial (SBR) cuando se utilizaron dos diferentes tiempos de retención hidráulica (TRH) y dos niveles de concentración del afluente.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los detalles sobre la procedencia del agua residual de la tenería y la descripción del funcionamiento del reactor por carga secuencial (SBR) utilizado fueron detallados en un artículo previo [19].

Se utilizó el efluente proveniente del curtido (C), el cual contenía alta concentración de cromo trivalente. Para lograr disminuir la concentración de este metal pesado se mezcló con el vertido del proceso de teñido (T) y agua hasta niveles donde otros investigadores han logrado un buen funcionamiento de un SBR [7]. Con esas mezclas se lograron dos niveles de concentración para el afluente (TABLA I).

La mezcla para el afluente más concentrado se obtuvo a partir de la combinación de 60% T con 20% C y 20% agua, lográndose que la DQO mínima fuera aproximadamente de 3500 mg/L y la concentración de cromo trivalente fuera próxima a 165 mg/L. Para el afluente diluido se utilizaron las siguientes proporciones de mezcla: 7% T, 1% C y 92% agua, con lo que se garantizó que la DQO mínima fuera de 1000 mg/L, mientras que la concentración de cromo trivalente fue aproximadamente de 10 mg/L, condiciones bajo las cuales

TABLE I
CARACTERÍSTICAS DE LAS FRACCIONES DEL EFLUENTE DE LA TENERÍA/ TANNERY WASTEWATER FRACTIONS COMPOSITION

Variable /Unidad	n	Fracción Efluente Tenería (media ± SD)		Rango durante el estudio	
		Curtido (C)	Teñido (T)	Mezcla C-T Diluida	Mezcla C-T Concentrada
pH	10	3,18 ± 0,32	3,17 ± 0,17	3,17 - 3,21	2,89 - 3,08
Acidez (mg/L)	5	7.569,0 ± 415,4	2.425,0 ± 671,8	361,7 - 465,8	189,1 - 214,9
DQO (mg/L)	8	5.078,7 ± 548,1	8.891,1 ± 2291	1.713,2 - 1789,2	5.416,4 - 6.633,2
DBO _{5,20} (mg/L)	3	—	—	542,3 - 551,3	2.106,0 - 2.627,5
NTK (mg/L)	5	1.600,7 ± 534,2	545,1 ± 364,7	78,2 - 111,4	630,1 - 658,4
P- PO_4^{3-} (mg/L)	5	20,9 ± 8,3	30,5 ± 8,4	9,5 - 15,2	11,3 - 15,4
Cromo (mg/L)	4	758,5 ± 31,2	59,8 ± 14,0	6,3 - 8,1	166,1 - 174,3

n: número de mediciones realizadas.

otros investigadores lograron que un SBR funcionara establemente [24].

El pH de las mezclas se ajustó mediante la adición de hidróxido de sodio 6 N para el afluente concentrado, mientras que se usó bicarbonato de sodio (NaHCO₃) para el afluente diluido. La aclimatación de la biomasa se realizó incrementando la DQO y concentración de cromo (III) en el afluente del SBR y se consideró que se alcanzó cuando la remoción de la DQO permaneció por encima del 50% [10, 16].

En los tratamientos aplicados se probaron dos tiempos de retención hidráulica (TRH) en el SBR (8 y 12 horas) y dos concentraciones en el afluente (diluido y concentrado). Entre cada tratamiento se permitió una semana de aclimatación a las nuevas condiciones de trabajo (TABLA II).

Las variables medidas fueron pH (SM 1060 C), DQO (SM 5220 C), NTK (SM 4500 N_{org} B), nitrógeno amoniacal (N-NH₄⁺, SM 4500-NH₃ D), nitratos (N-NO₃⁻, SM NO₃⁻ C), nitritos (N-NO₂⁻, SM NO₂⁻ C), fósforo total (P-PO₄³⁻, SM 4500-P C) y cromo trivalente (SM 3500-Cr A). Los análisis fueron realizados diariamente para muestras clarificadas tomadas en tres puntos del proceso: entrada del SBR, final de la fase anóxica y salida del SBR. Sólo para la variable DQO se tomaron muestras en dos puntos adicionales como fueron el final de período de llenado y el final de la fase óxica.

Todos los análisis se hicieron siguiendo los procedimientos establecidos en el método estándar para el análisis de aguas y efluentes [1]. Para todas las variables se realizaron los análisis por duplicado, excepto para la DQO donde se hicieron por triplicado.

El experimento se condujo mediante un diseño completamente al azar con arreglo factorial de dos factores (concentración del afluente) con dos niveles cada uno (tiempo de retención hidráulico) para un total de cuatro tratamientos. Se realizaron quince evaluaciones del agua durante su tratamiento y los resultados de las remociones se compararon mediante un análisis de varianza y separación de medias a través de la prueba de Tukey, utilizando el programa estadístico Statistix

versión 8,0 [21]. Los resultados del resto de las variables evaluadas se presentaron con estadística descriptiva señalando los valores de tendencia central y su dispersión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento de las variables evaluadas en el SBR

Demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO tuvo resultados estadísticamente similares (P>0,05) para los tratamientos que fueron alimentados con afluente diluido (T₁ y T₂), siendo en promedio de 278,6 mg/L en la salida del SBR, mientras que para los tratamientos que trabajaron con afluente concentrado (T₃ y T₄) el valor promedio de descarga fue de 3.116,7 mg/L. Es decir, para esta variable no hubo diferencia entre los dos TRH evaluados. Por el contrario, sí hubo diferencia (P≤0,05) entre las dos concentraciones de afluente utilizadas, siendo mayor la remoción en los afluentes diluidos.

Estos resultados implican que en el SBR se logró una remoción promedio de 83% cuando la concentración del afluente fue baja (T₁ y T₂), mientras que al probar la concentración alta en la alimentación (T₃ y T₄) la remoción disminuyó a 48% (TABLA IV).

Cuando se evaluó el comportamiento de la DQO durante el tiempo que duraron los tratamientos, se observó que el reactor presentó porcentajes de remoción por encima del 71% cuando se utilizaron los afluentes diluidos (T₁ y T₂), registrándose mejores remociones cuando la DQO de entrada al reactor fue superior o igual a 1.500 mg/L (FIG. 1). Cuando se estudió este mismo comportamiento al utilizar el afluente concentrado se observó que para ambos tiempos de retención se registraron porcentajes de remoción similares entre sí y superiores a 47% (FIG. 1). Es importante resaltar que a pesar de la variabilidad de la DQO de entrada al reactor (T₁ vs. T₂ y T₃ vs. T₄), se obtuvieron porcentajes de remociones similares entre ellos. Esto demostraría la flexibilidad que tienen los SBR para amortiguar variaciones en sus cargas de alimentación [18].

TABLA II
PARÁMETROS DE OPERACIÓN PARA EL SBR/ OPERATING PARAMETERS IN THE SBR

Parámetro	Tratamientos			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Tiempo ciclo, TRH (h)	12	8	12	8
Concentración Afluente	Diluido	Diluido	Concentrado	Concentrado
Fase de llenado (h)	1,25	1,25	1,25	1,25
Fase anóxica* (h)	3	1,8	3	1,8
Fase óxica* (h)	7	4,2	7	4,2
Sedimentación (h)	0,5	0,5	0,5	0,5
Descarga (h)	0,25	0,25	0,25	0,25

*El tiempo de reacción mantuvo una proporción de 30% para la fase anóxica y 70% para la fase óxica.

TABLA III
COMPORTAMIENTO DEL FÓSFORO TOTAL DURANTE EL CICLO EN EL SBR (MEDIA±SD)/
TOTAL PHOSPHORUS PERFORMANCE FOR ONE SBR CYCLE

Variable	Fase	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
P-PO ₄ (mg/L)	Entrada	9,5 ± 2,0	15,2 ± 4,1	15,4 ± 4,8	11,3 ± 5,0
	Fin anóxico	2,6 ± 0,7	9,5 ± 3,0	13,4 ± 4,0	5,0 ± 2,5
	Salida	2,8 ± 1,2	7,8 ± 2,2	5,6 ± 1,6	3,8 ± 4,1

TABLA IV
COMPORTAMIENTO DE LAS VARIABLES A LA SALIDA DEL SBR EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN
DEL AFLUENTE Y EL TIEMPO DE RESIDENCIA HIDRÁULICO/ SBR PERFORMANCE AS A FUNTION OF INFLUENT
CONCENTRATION AND HYDRAULIC RETENTION TIME

Variable	Tratamientos (media)			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
% Remoción DQO	82,5 a	84,2 a	48,9 b	47,2 b
% Remoción NTK	25,4 b	41,4 a	16,9 b	30,4 ab
% Remoción N (NTK+ NO ₂ ⁻ +NO ₃ ⁻)	15,8	39,4	13,1	31,4
% Incremento N-NH ₄	25,4 a	27,2 a	14,7 b	21,6 b
% Remoción P-PO ₄	73,9 a	58,0 a	66,3 a	75,3 a
% Remoción Cromo	53,9 b	51,2 b </td <td>88,5 a</td> <td>79,3 a</td>	88,5 a	79,3 a

Media seguida por letras distintas en cada fila indica diferencias significativas según la prueba de Tukey (P≤0,05).

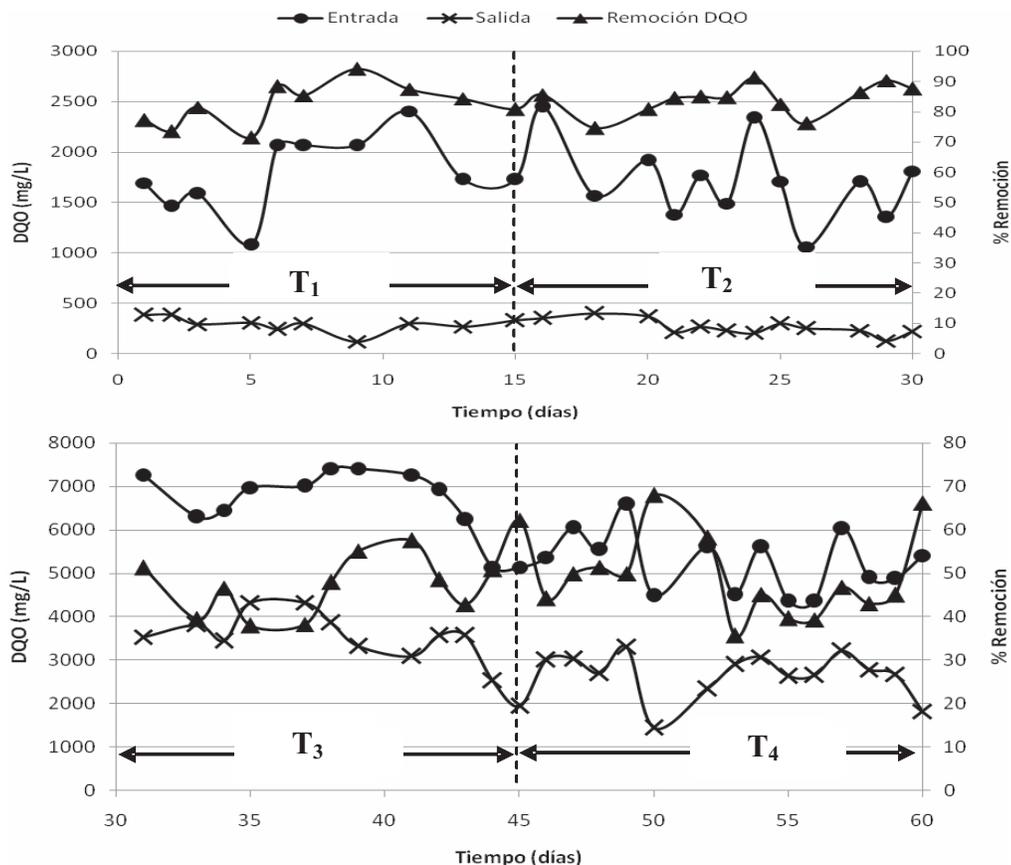


FIGURA 1. PERFIL DE LA DQO EN EL SBR DURANTE LOS CUATRO TRATAMIENTOS/
DQO CONCENTRATION PROFILE IN A SBR DURING FOUR TREATMENTS.

Cuando se estudió el comportamiento de la DQO entre cada una de las fases internas del tratamiento en el SBR (FIG. 2) se observó que la mayor remoción se logró durante las primeras horas del ciclo, específicamente al culminar la fase de llenado anóxico, representando una disminución entre 74 y 75% para los tratamientos con afluente diluido, mientras que estuvo entre 30 y 33% para los afluentes concentrados. Carucci y col. [4], al tratar efluentes de una tenería en un SBR consiguieron que la mayor remoción del sustrato orgánico se logró también bajo condiciones anóxicas.

Di Iaconi y col. [6] encontraron un comportamiento similar al usar un SBBR (reactor secuencial con biofilm) alimentado con agua residual de una tenería, ya que al hacer el perfil de la concentración de la DQO hallaron que la mayor remoción se alcanzó durante las dos primeras horas del proceso, correspondiendo la primera a un proceso anóxico y la segunda a uno óxico. Observaron que permaneció una DQO residual de 280 mg/L prácticamente constante durante las seis horas restantes del proceso.

Los resultados obtenidos para los dos primeros tratamientos que utilizaron afluente diluido, muestran que la DQO tendió a permanecer casi constante cuando finalizó el período de llenado del SBR, evidenciándose que los TRH probados no afectaron la remoción de la DQO (FIG. 2). Es importante resaltar que la DQO de salida del SBR fue en promedio de 278,6 mg/L, cumpliendo con los requerimientos establecidos en la norma venezolana que indica como valor límite de descarga 350 mg DQO/L [20].

Por otro lado, al evaluar el comportamiento de la DQO en T_3 y T_4 , que utilizaron afluente concentrado, se observó que esta variable tendió a disminuir progresivamente con el avance del ciclo, pero sin embargo, no pudo descender de 2.837,5 mg/L, representando una remoción ligeramente inferior al 50% (TABLA IV). Luego del período anóxico la DQO tendió a permanecer constante (FIG. 2).

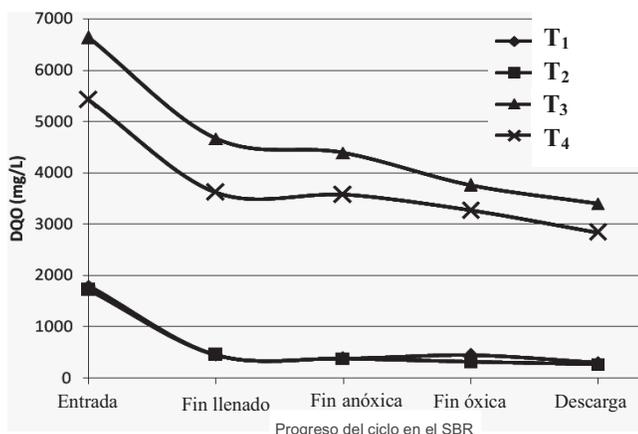


FIGURA 2. COMPORTAMIENTO DE LA DQO DURANTE UN CICLO EN EL SBR PARA LOS CUATRO TRATAMIENTOS APLICADOS/ DQO PROFILE FOR ONE SBR CYCLE DURING FOUR TREATMENTS.

El contraste entre los resultados obtenidos cuando se usó el afluente diluido respecto a cuando se usó concentrado permite suponer que la eficiencia del tratamiento biológico para remover la DQO estuvo determinada por la concentración de contaminantes con la que se alimentaba al SBR. Diversas investigaciones han reportado la existencia de una fracción de la DQO que es recalcitrante y se resiste a ser tratada durante un proceso aerobio [4, 6, 24]. Esto coincide con los resultados obtenidos en este estudio, donde se encontraron porcentajes muy bajos de remoción durante la fase óxica del proceso.

A pesar que el porcentaje neto de remoción de la DQO para T_3 y T_4 fue significativamente menor al alcanzado para T_1 y T_2 , se debe resaltar que el índice de biodegradabilidad del afluente concentrado medido como la relación DBO_5/DQO fue de 0,40 lo que implica que, por la vía aerobia se hubiese esperado una remoción aproximada al 40% de DQO, más sin embargo, se obtuvo una remoción ligeramente superior a ese índice (TABLA IV), atribuible a la combinación de condiciones anóxicas y óxicas en el SBR [16, 24]. Esta comparación permite señalar que la biomasa usada en el reactor fue eficiente para remover la DQO que no fuera recalcitrante, pero esto no fue suficiente para generar un efluente que cumpliera con las normas establecidas en Venezuela [20].

Finalmente, el comportamiento del SBR durante los cuatro tratamientos mostró que indistintamente, al aplicar los dos tiempos de retención hidráulica evaluados (8 y 12 h), se logró la misma eficiencia de remoción de DQO, por lo que quedaría a criterio del diseñador la selección de la condición más ideal de trabajo. Considerando como prioridad tratar el mayor volumen de agua residual, entonces la selección debería ser el TRH de ocho horas.

pH y concentración de cromo

El pH del reactor durante los cuatro tratamientos estuvo dentro del rango recomendado para el crecimiento de los microorganismos en un sistema biológico [9]. Así como también fue adecuado para lograr la remoción de cromo por la vía de la precipitación y/o adsorción sobre la biomasa [7] (FIG. 3).

La remoción de cromo resultó ser más eficiente cuanto mayor fue la concentración de esta variable en el afluente. En T_3 y T_4 , que usaron agua residual concentrada, se lograron remover porcentajes superiores al 80% durante todo el tiempo que fue evaluado. En relación a T_1 y T_2 , que utilizaron afluentes diluidos, se consiguió una remoción promedio de 52,5% (TABLA IV).

La eficiencia en la remoción de cromo fue más alta cuando el pH a la salida del reactor estuvo alrededor de 8 unidades (FIG. 3). Se puede presumir que los pH ligeramente superiores obtenidos durante los T_1 y T_2 (8,2 – 8,9 unidades), influyeron para que la remoción fuera estadísticamente menor ($P \leq 0,05$), evidenciándose que el pH afecta la solubilidad del cromo [3, 8]. El TRH no mostró diferencia estadística ($P > 0,05$) para los dos niveles para los que fue diseñado este experi-

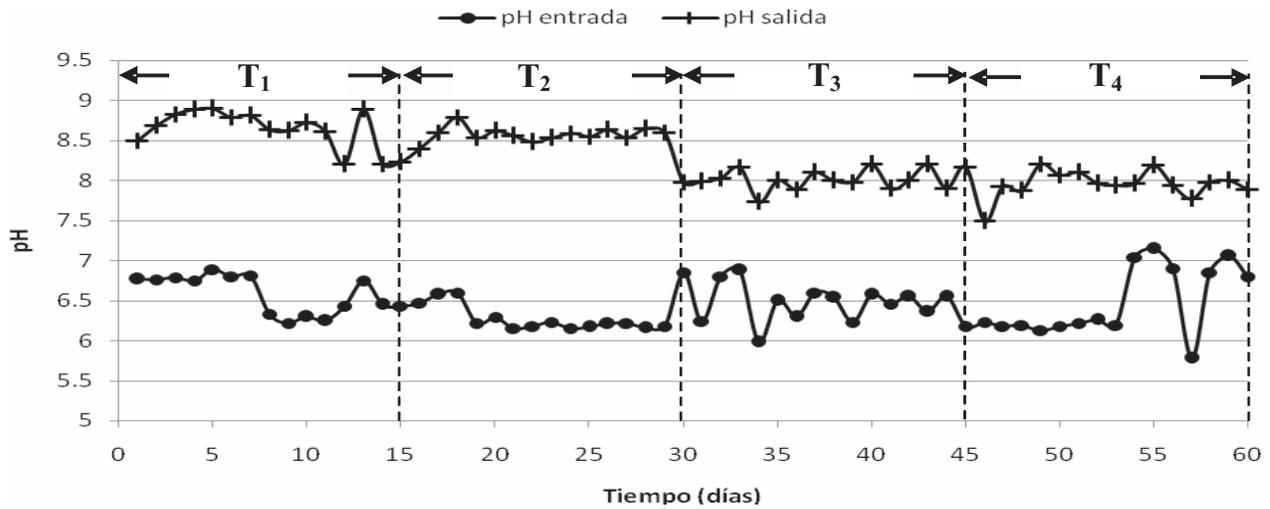


FIGURA 3. COMPORTAMIENTO DEL pH DURANTE LOS CUATRO TRATAMIENTOS APLICADOS/
pH PROFILE DURING FOUR TREATMENTS.

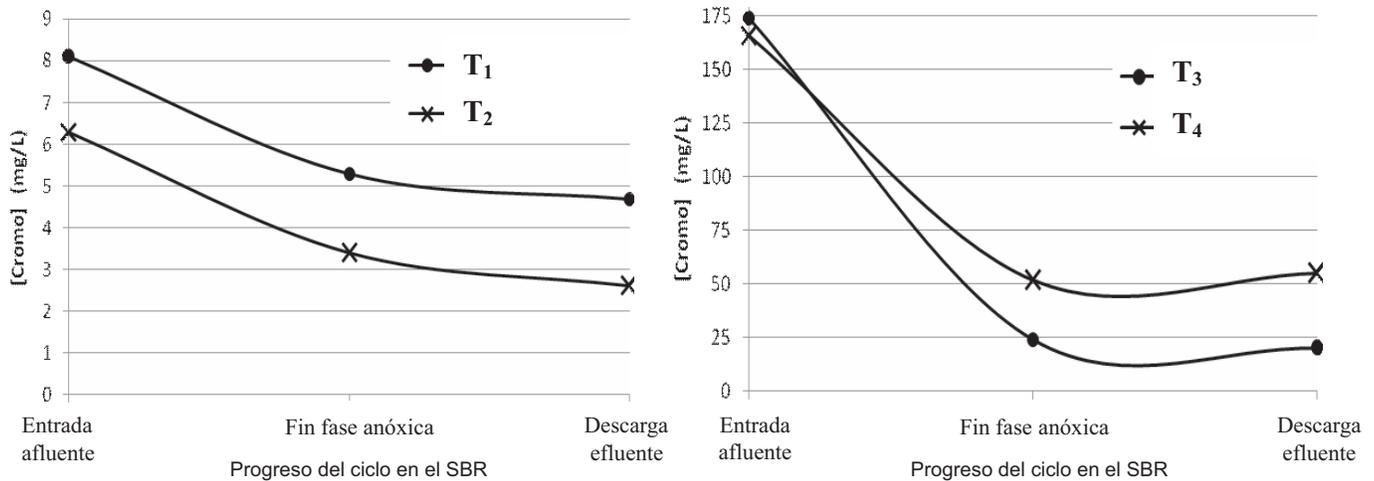


FIGURA 4. EVOLUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CROMO EN EL REACTOR/ CHROME PROFILE IN THE SBR.

mento, por lo que al igual que la DQO, se pudieran utilizar indistintamente cualquiera de los dos TRH.

Cuando se evaluó el comportamiento del cromo durante las interfases del tratamiento biológico (FIG. 4), se observó que al final del período anóxico, la remoción del metal fue de 88% para el T₃, siendo estadísticamente superior ($P \leq 0,05$) al 60,7% obtenido para el T₄ y a su vez al 28% registrado para T₁ y T₂, los cuales no tuvieron diferencia estadística entre ellos ($P > 0,05$). Este comportamiento indicó que la mayor remoción de cromo se alcanzó en la fase anóxima del tratamiento, viéndose favorecido T₃ en el que fue más largo este período (TABLA IV).

Nitrógeno y sus fracciones

Los resultados del NTK a la salida del reactor estuvieron comprendidos entre 58,1 y 540,5 mg/L (FIG. 5). El nitrógeno

amoniacal disminuyó a la salida del SBR, removiendo 26% en T₁ y T₂, mientras que eliminó 18% para los otros dos tratamientos (T₃ y T₄). El único factor que mostró diferencia estadística fue la concentración del afluyente ($P \leq 0,05$), ya que para ambos TRH se obtuvieron los mismos resultados. Paralelamente, los nitritos mostraron una tendencia ascendente para cada uno de los tratamientos evaluados que osciló entre 9 y 38%, siendo el menor incremento para los tratamientos que usaron afluentes concentrados. Finalmente, los nitratos incrementaron su valor en 19% para los dos primeros tratamientos y 7% para los dos últimos (FIG. 5).

Estos resultados muestran que en todos los tratamientos el proceso de amonificación y nitrificación se produjo a muy baja escala, estando más inhibida la biomasa de aquellos tratamientos que utilizaron afluentes concentrados (T₃ y T₄). Diversos investigadores señalan que el cromo es un elemento

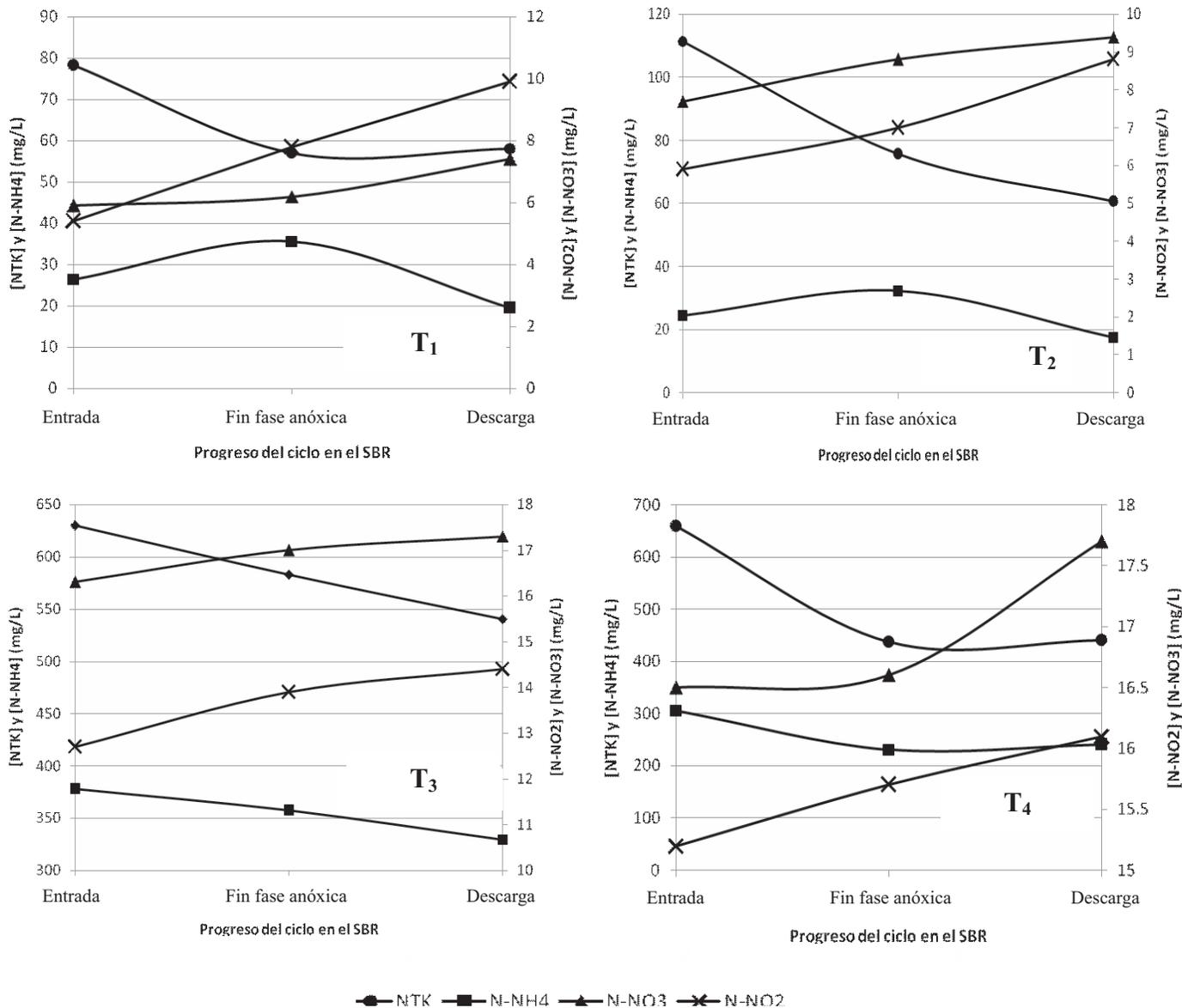


FIGURA 5. COMPORTAMIENTO DE LAS FRACCIONES DEL NITRÓGENO DURANTE EL CICLO EN EL SBR/ NITROGEN FRACTIONS PERFORMANCE DURING A SBR CYCLE.

inhibidor de los procesos biológicos [11, 15], pero a su vez han conseguido que en bajas concentraciones no afecta la eficiencia del proceso en los SBR. Banas y col. [2] señalaron que hasta niveles de 7,8 mg Cr/L los procesos de remoción de nitrógeno y fósforo no se vieron afectados cuando trataron aguas residuales de una tenería en un SBR.

El comportamiento de T₃ y T₄, que utilizaron afluentes con concentraciones de cromo entre 166 y 174 mg/L, mostraron los menores porcentajes de nitrificación (FIG. 5) a pesar que la concentración de cromo fue similar al límite superior en el que aún Farabegoli y col. [7] obtuvieron una buena nitrificación. Estos investigadores al estudiar en un SBR el efecto que

tiene el cromo en efluentes de tenerías consiguieron que los microorganismos responsables de la nitrificación son los más sensibles al aumentar la cantidad de ese metal. La inhibición fue de sólo 26% cuando la concentración de cromo estuvo en 165 mg Cr/L aumentando vertiginosamente a 80% cuando la concentración fue de 180 mg Cr/L.

Dado que en T₁ y T₂ también se presentó inhibición de la nitrificación, a pesar de que la concentración de cromo fue mucho menor que en T₃ y T₄, se podría suponer que otros componentes del agua residual afectaron negativamente el proceso. Al respecto, Cooman y col. [5], y Vidal y col. [24] señalaron que sustancias tóxicas como el amoníaco, sulfuros, cloruros,

así como la DQO recalcitrante produjeron la disminución en la actividad de la biomasa, pero no afectaron la eficiencia del proceso cuando la carga orgánica empleada no fue elevada.

Estas observaciones sugieren que el nivel de concentración diluido usado en el presente estudio (TABLA I) habría sido todavía muy alto, ya que representó más del doble de la DQO promedio empleada en las otras investigaciones (800 mg/L y TRH de 6 horas), afectando negativamente el proceso de remoción de nitrógeno.

El efecto de la presencia de sustancias inhibitorias como el cromo y las elevadas concentraciones de materia orgánica, repercutió en la eficiencia de remoción del nitrógeno del sistema. De allí que cuando se realizó un balance de masa general considerando la cantidad de nitrógeno a la entrada y salida de los reactores se observa que la remoción final de este nutriente fue muy similar a la que se obtuvo solamente cuando se midió el porcentaje de remoción de NTK (TABLA IV). Esto implica que la remoción de nitrógeno alcanzada se dio por una vía diferente a la nitrificación-desnitrificación, pudiendo ser la vía asimilatoria la más factible [5, 16, 19, 24].

Fósforo total

La remoción de fósforo fue estadísticamente similar ($P > 0,05$) entre los cuatro tratamientos aplicados, siendo en promedio de 68,4% (TABLA IV). Esto significa que la variación entre el TRH y la concentración del afluente, no fueron factores que influyeron en la remoción de este nutriente.

Cuando se analizó el comportamiento del $P-PO_4^{3-}$ durante el transcurso del proceso en el reactor se obtuvo que, la mayor remoción se dio en las primeras horas del funcionamiento del SBR, es decir, entre la etapa de llenado y la fase anóxica (TABLA III). Este resultado se correspondió a los obtenidos para la remoción de las otras variables (DQO, NTK, Cr) debido a que durante la fase anóxica fue cuando hubo mayor actividad de la biomasa para depurar el agua residual tratada.

Finalmente, la mayor remoción de las variables estudiadas en esta investigación se dio en las primeras horas del tratamiento atribuible a que las condiciones anóxicas permitieron descomponer estructuras de materia orgánica complejas [4], así como también el proceso de llenado lento al SBR favoreció la disminución del efecto de los compuestos inhibitorios presentes en las aguas residuales, ya que de esta manera se disminuyó el ingreso de altas concentraciones puntuales de contaminantes a los reactores [22].

Es evidente que utilizar sólo un sistema biológico no convencional como es el SBR no es suficiente para mejorar completamente la calidad del agua residual tratada, por lo que se recomienda propiciar la precipitación de parte del cromo antes de alimentar al SBR, mediante la adición de un álcali (NaOH, MgO, $CaCO_3$). Además para mejorar la tratabilidad de estas fracciones del efluente de la tenería sería conveniente combinar el tratamiento biológico con oxidaciones químicas o digestiones anaerobias [6, 13, 14, 17].

CONCLUSIONES

El tratamiento biológico, como única forma para remover los contaminantes del agua residual de la tenería, fue eficiente sólo cuando se usaron concentraciones de afluente muy diluidas ($DQO \leq 1800$ mg/L y $[Cr^{3+}] \leq 10$ mg/L), independientemente del TRH utilizado.

La remoción de nitrógeno por la vía de nitrificación desnitrificación no se llevó a cabo de forma eficiente. Si no que la escasa remoción observada se debió al proceso de asimilación del nutriente.

Las mayores remociones de contaminantes de realizaron durante la fase anóxica del ciclo de trabajo del SBR para los cuatro tratamientos estudiados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). In: CLESCERI, L.; GREENBERG, A.; EATON, A. (Ed). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20th Ed. American Public Health Association, Washintong D.C. I-48 pp. 1998.
- [2] BANAS, J.; PLAZA, E.; STYKA, W.; TRELA, J. SBR Technology used for advanced combined municipal and tannery wastewater treatment with high receiving water standards. **Water Sci and Tech** 40(4-5):451-458. 1999.
- [3] CADO, O. Sales de cromo: Su relación con el medio ambiente. **Gerén Ambien** 3(30):770-778. 1996.
- [4] CARUCCI, A.; CHIAVOLA, A.; MAJONE, M.; ROLLE, E. Treatment of tannery wastewater in a sequencing batch reactor. **Water Sci and Tech** 40:253-259. 1999.
- [5] COOMAN, K.; GAJARDO, M.; NIETO, J.; BORNHARDT, C.; VIDAL, G. Tannery wastewater characterization and toxicity effects on *Daphnia* spp. **Environ Toxicol** 17:45-51. 2003.
- [6] DI IACONI, C.; LOPEZ, A.; RAMADORAI, R.; DI PINTO, A.C.; PASSINO, R. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR). **Water Res.** 36:2205-2214. 2002.
- [7] FARABEGOLI, G.; CARUCCI, A.; MAJONE, M.; ROLLE, E. Biological treatment of tannery wastewater in the presence of chromium. **J Environm Manag** 71:345-349. 2004.
- [8] GANESH, R.; BALAJI, G.; RAMANUJAM, R.A. Biodegradation of tannery wastewater using sequencing batch reactor - Respirometric assessment. **Bioresour Technol** 97:1815-1821. 2006.
- [9] GRUNDITZ, C.; DALHAMMAR, G. Development of nitrification assays using pure cultures of *Nitrosomonas* and *Nitrobacter*. **Water Res** 35(2):433-440. 2001.

- [10] HERMIDA S.; GALISTEO, M.; VINAS, M. Evaluación respirométrica de la biodegradabilidad aeróbica de un efluente de curtiembre. 2000. Instituto de Ingeniería Química. Montevideo. Uruguay. En Línea: <http://www.es-trucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?idarticulo=541>. 25-01-2008.
- [11] INSEL, G.; KARAHAN, O.; OZDEMIR, S.; PALA, I.; KATIPOGLU, T.; COKGOR, E.U.; ORHON, D. Unified basis for the respirometric evaluation of inhibition for activated sludge. **J. Environ Sci Health, Part A: Toxic/Hazard Substan Environm Engineer** 41(9):1763-1780. 2006.
- [12] INTEGRATED POLLUTION PREVENTION AND CONTROL OF THE EUROPEAN COMMISSION (IPPC). Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. European Commission. 246 pp. 2003.
- [13] JOCHIMSEN, J.; SCHENK, H.; JEKEL, M.; HEGEMANN, W. Combined oxidative and biological treatment for separated streams of tannery wastewater. **Water Sci and Tech** 36:209–216. 1997.
- [14] JOCHIMSEN, J.; JEKEL, M. Partial oxidation effects during the combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater. **Water Sci and Tech** 35:337-345. 1997.
- [15] KARAHAN, Ö., DOGRUEL, S.; DULEKGURGEN, E.; ORHON, D. COD fractionation of tannery wastewaters –Particle size distribution, biodegradability and modeling. **Water Res** 42: 1083-1092. 2008.
- [16] LEFEBVRE, O.; VASUDEVAN, N; TORRIJOS, M.; THANASEKARAN, K. MOLETTA, R. Halophilic biological treatment of tannery soak liquor in a sequencing batch reactor. **Water Res** 39:1471–1480. 2005.
- [17] LEFEBVRE, O.; VASUDEVAN, N.; TORRIJOS, M.; THANASEKARAN, K.; MOLETTA, R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. **Water Research** 40:1492-1500. 2006.
- [18] MACE, S.; MATA-ALVAREZ, J. Utilization of SBR technology for wastewater treatment: an overview. **Indust. & Engineer. Chem. Res.** 41:5539-5553. 2002.
- [19] PIRE, M.C.; PALMERO, J.; ARAUJO, I.; DÍAZ, A. Tratabilidad del efluente de una tenería usando un reactor por carga secuencial (SBR). **Rev. Científ.** XX(3): 284-292. 2010.
- [20] REPÚBLICA DE VENEZUELA. Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos. Decreto 883. Gaceta Oficial N° 5021. Venezuela. 17 pp. 1995.
- [21] STATISTIX versión 8.0. Copyright (C) 1985-2003. Analytical Software.
- [22] SAHINKAYA, E.; DILEK, F. Effect of feeding time on the performance of a sequencing batch reactor treating a mixture of 4-CP and 2,4-DCP. **J. Environm Manag** 83:427-436. 2007.
- [23] STOOP, M. Water management of production systems optimised by environmentally oriented integral chain management: case study of leather manufacturing in developing countries. **Technovat.** 23:265-278. 2003.
- [24] VIDAL, G.; NIETO, J.; COOMAN, K.; GAJARDO, M.; BORNHARDT, C. Unhairing effluents treated by an activated sludge system.