

Tratamiento con ozono de agua residual con taninos de curtiduría al vegetal

• Natividad Ramírez-Ramírez •
Universidad de Guanajuato, México

• María del Carmen Espinosa-Lloréns* • Lidia Asela Fernández-García •
• Eliet Véliz-Lorenzo • Yalexmi Ramos-Rodríguez •
Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba

*Autor de correspondencia

Resumen

Ramírez-Ramírez, N., Espinosa-Lloréns, M. C., Fernández-García, L. A., Véliz-Lorenzo, E., & Ramos-Rodríguez, Y. (mayo-junio, 2016). Tratamiento con ozono de agua residual con taninos de curtiduría al vegetal. *Tecnología y Ciencias del Agua*, 7(3), 53-73.

El objetivo de este trabajo es el establecimiento de las condiciones de ozonización que permitan la degradación de los taninos contenidos en los licores residuales de tenería (LRT) provenientes del curtido vegetal, para lograr un vertimiento seguro. Se aplicó ozonización a pH inicial de las soluciones de 6.3 y oxidación avanzada con ozono a pH alcalino a soluciones acuosas del LRT liofilizado y del quebracho (SQ) durante 180 min, analizándose fenoles totales, DQO y color. Los tratamientos presentan la mayor reducción de los parámetros dentro de la primera hora de ozonización. Se observó una cinética de pseudo primer orden para la degradación de la DQO con ambos procesos, obteniéndose los coeficientes cinéticos respectivos, siendo menor el de SQ. Globalmente, el proceso de oxidación avanzada logró eficiencias de eliminación de DQO, fenoles totales y color entre 80 y 100%, mientras que en la ozonización estos valores oscilaron entre 50 y 95%. Los dos tratamientos ofrecieron buenos resultados, pero en la oxidación avanzada del LRT, todas las variables medidas al final del proceso tienen valores no detectables de acuerdo con los métodos analíticos empleados. El volumen estimado de una columna de tratamiento (considerando la velocidad superficial constante durante el proceso de escalamiento) es de 300 l de volumen útil, operando en régimen discontinuo, para procesos de tratamiento de una hora de tiempo de contacto. Los resultados experimentales obtenidos en la oxidación avanzada del LRT permiten considerar adecuado este tratamiento para llevar a un escalamiento a nivel piloto y valorar su aplicación para lograr un vertimiento seguro al medio ambiente y/o evaluar su reúso en el propio proceso de curtición.

Palabras clave: ozono, oxidación avanzada, taninos condensados, degradación, coeficientes cinéticos, escalamiento.

Abstract

Ramírez-Ramírez, N., Espinosa-Lloréns, M. C., Fernández-García, L. A., Véliz-Lorenzo, E., & Ramos-Rodríguez, Y. (May-June, 2016). *Treatment with Ozone of Wastewater Containing Tannins from Vegetal Tannery*. *Water Technology and Sciences (in Spanish)*, 7(3), 53-73.

The aim of this work is establishing the ozonation conditions that enable the degradation of tannins contained in the residual liquors of tannery (RLT) originated in vegetal tanning, to achieve a safe disposal. Ozonation at 6.3 initial pH and advanced oxidation, with ozone at alkaline pH, were applied to aqueous solutions of the freeze-dried RLT and quebracho (QS), during 180 min, analyzing total phenols, COD and color. The treatments present the bigger reduction of the parameters within the first hour of ozonation. Pseudo's first order kinetics for the degradation of COD with both processes were observed, obtaining the respective kinetic coefficients, being QS the smaller one. Globally, the process of advanced oxidation achieved efficiencies of elimination between 80 and 100% of total phenols, COD and color, while in the ozonation these values oscillated between 50 and 95%. The two treatments offered good results, but in the advanced oxidation of the RLT all variables measured, at the end of the process, have not detectable values according to the analytical methods used. The volume estimated of a column of treatment (considering the constant surface speed during the process of scaled-up), was 300 l of useful volume, operating on discontinuous regime, for processes of treatment with one hour of contact time. The experimental results obtained in the advanced oxidation of RLT, allow approving this treatment to be scaled-up to pilot level and recognize its application for achieving a safe disposal to the environment and/or evaluating its reuse in the process of tannery itself.

Keywords: Ozone, advanced oxidation, condensed tannins, degradation, kinetic coefficients, scale-up.

Recibido: 01/09/2014
Aceptado: 07/11/2015

Introducción

En el proceso de curtido de pieles se emplean grandes cantidades de agua, que al final del proceso se convierten en agua residual con una alta carga contaminante que procede tanto de la propia piel como de los productos químicos utilizados. Estas aguas son altamente tóxicas (Reemtsma & Jekel, 1997), lo que puede estar relacionado con el hecho de que durante el proceso de curtido se adicionan a cada tonelada de cuero un promedio de 300 kg de productos químicos (Durai & Rajasimman, 2011). Las aguas residuales de las curtidurías al vegetal contienen además cloruro de sodio (de 1 a 2%), y pequeñas cantidades de ácidos orgánicos y proteínas (Saravanabhavan *et al.*, 2005). Dentro de los productos naturales presentes en ellas están los taninos, compuestos extraídos del árbol de quebracho para curtido al vegetal de las pieles. Ello las convierte en aguas residuales complejas, lo que hace recomendable para su degradación un proceso de oxidación que sea poco selectivo, a fin de evitar la formación de mayor cantidad de compuestos tóxicos y garantizar la inocuidad del efluente tratado.

Los taninos son compuestos fenólicos complejos que se extraen de cortezas, hojas y cáscaras vegetales, y se dividen en hidrolizables y condensados. Los taninos hidrolizables son compuestos químicos antioxidantes que pueden actuar como regeneradores de funciones celulares; están compuestos por una molécula central de glucosa, y 5 o 6 sustituyentes de ácido gálico y ácido elágico (Salminen & Karonen, 2011); pueden ser degradados por ozono en agua de proceso previamente filtrada (Benítez, Acero, & Leal, 2008). Por su parte, los taninos condensados son polímeros de catecol (Venter *et al.*, 2012), recalcitrantes a la degradación; se usan por lo común en la industria curtidora, precisamente por dar características de durabilidad al cuero curtido con ellos (Hagerman & Buttler, 1980; Hagerman, 1987). El tamaño de molécula más frecuente de los taninos sulfitados que se emplean en la industria curtidora es de 960 a 1 600 Da, y son los que se pueden incorporar a

la estructura del colágeno parcialmente hidrolizado. Los taninos también pueden usarse como antihelmínticos en ovejas a dosis controladas y por periodos cortos (Athanasiadou, Kyriazakis, Jackson, & Coop, 2001; Cruden & Hovell, 2008; Jesupillai & Palanivelu, 2009); en paralelo a su capacidad como fungicida, se ha experimentado en la protección de maderas con licor de quebracho (Bernardis & Popoff, 2009).

Los extractos vegetales contienen otra parte llamada "no taninos", por el hecho de no tener la propiedad curtiente en el cuero. La mayor parte de ellos se trata de compuestos fenólicos con pesos moleculares inferiores a 500 o superiores a 3 000 Da (Hagerman, 1987; Madhan, Raghava-Rao, Subramanian, Unni-Nair, & Ramasami, 2004).

Actualmente, el tratamiento que reciben los baños de taninos agotados es la evaporación seguida de la disposición final de los sólidos remanentes del proceso en vertederos o en el suelo, lo que provoca que este último se torne estéril.

La necesidad de tener un proceso de tratamiento efectivo para estas aguas residuales radica en el hecho de que la toxicidad de los taninos condensados ha sido probada en diversas especies de animales, como peces, carneros y ovejas; en suelos (Butler, 1992; Frutos, Giráldez, Fernández, & Mantecón, 2000; Joannis, Bradley, Preston, & Munson, 2007; Joannis, Bradley, Preston, & Bending, 2009; Angaji, Souri, & Moeini, 2011), y en especies marinas, como erizos de mar y algas (De Nicola *et al.*, 2007). El mecanismo de toxicidad se basa en que los taninos interactúan de modo irreversible con las proteínas. En estudios con rumiantes se ha visto que inhiben la actividad de bacterias gastrointestinales y disminuyen la asimilación de proteínas (Butler, 1992; Velázquez, Suárez, Pabón, & Carulla, 2002; Smith, Imlay, & Mackie, 2003; Patra & Saxena, 2011; Powell, Aguerre, & Wattiaux, 2011).

Dentro de los tratamientos biológicos aplicados a este tipo de agua residual se encuentran los asociados con el empleo de reactores anaerobios de flujo ascendente con manto de

lodos (UASB, por sus siglas en inglés) o los filtros anaerobios (Lofrano, Meriç, Emelzengin, & Orhon, 2013). Los resultados obtenidos en el tratamiento de este tipo de efluentes muestran una gran variabilidad en cuanto a eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO), que va desde 60 hasta 80%. Esta variabilidad, así como la eficiencia global del proceso de depuración, depende de varios factores, entre los que se encuentran temperatura, carga orgánica, tiempo hidráulico de retención y concentración de sulfatos, además de la presencia de sustancias que inhiben el proceso de metanogénesis, como sulfuros, cloruros e incluso los propios taninos (Mannucci, Munz, Mori, & Lubello, 2010). En el caso de los tratamientos aerobios, se reporta la importancia del control de la temperatura para lograr una adecuada eliminación tanto del nitrógeno total como del carbono orgánico (Görgün, Insel, Artan, & Orhon, 2007) y la especial atención que debe prestarse al carácter antimicrobiano de los taninos (Buzzini *et al.*, 2008), lo cual provoca que estos procesos presenten debilidades para el tratamiento del agua residual procedente de curtidurías al vegetal.

Otro esquema de tratamiento estudiado es el formado por la combinación de un UASB seguido de un tratamiento aerobio como el reactor discontinuo secuencial. Con este esquema se logra mejorar el proceso de tratamiento, que llega a alcanzar valores de eliminación de DQO de hasta 95%; su limitación es que necesita trabajar con baja velocidad de carga orgánica, lo que afecta la economía del proceso (Lefebvre, Torrijos, Vasudevan, Thanasekaran, & Moletta, 2006).

Entre los procesos de oxidación utilizados con mayor éxito para eliminar compuestos refractarios presentes en fase acuosa se encuentran, por una parte, los que emplean ozono por vía molecular, que es la llamada vía directa de ataque del ozono favorecida a pH ácido, y por otra parte, los procesos de oxidación avanzada que provocan la descomposición de la molécula de ozono en radicales OH \cdot , lo que puede lograrse por diferentes vías, una de las cuales es ozonizar en un medio que tenga pH alcalino,

en donde las reacciones que tienen lugar son conocidas como indirectas del ozono (Beltrán, 2004; Schrank, José, Moreira, & Schröder, 2005). Los procesos de oxidación avanzada transcurren *in situ* y a temperatura ambiente, generando especies oxidantes muy fuertes y no selectivas, como el radical hidroxilo (OH \cdot), encargado de destruir a altas velocidades a los contaminantes presentes en agua. En el caso del ozono, la descomposición radicalica se logra mediante su combinación con peróxido de hidrógeno, catalizadores como sales de hierro y manganeso, o dióxido de titanio y radiaciones UV (Beltrán, 2004).

Otro tratamiento de oxidación avanzada aplicado a taninos condensados de tenería es el de electro-Fenton. El empleo de este tratamiento reporta una remoción de hasta 72% de los taninos presentes, aunque con un alto costo energético y de reactivos; si el tratamiento se realiza a pH neutro, se obtiene sólo una remoción de 35%, por lo que no se considera viable su aplicación industrial (Ugur, Apaydin, & Gonullu, 2006). Los tratamientos de electroflotación y electro-oxidación para la remoción de taninos y sus derivados, como moléculas de catecol, pirogalol, floroglucinol y resorcinol, forman complejos organometálicos insolubles, cuya remoción se logra por formación de lodos, que implica la generación de mayor cantidad de residuos (Muruganathan, Bhaskar-Raju, & Prabhakar, 2005).

La reacción ozono-fenol ha sido reportada desde hace varias décadas en la literatura internacional (Eisenhauer, 1971; Bailey, 1982). Bailey (1982) establece que los principales productos de la ozonización son hidroquinona, quinona, catecol y ácido glioxálico, así como que se necesitan de 4 a 6 moles de ozono para lograr la ruptura de un mol del anillo aromático y más de 150 moles para lograr su mineralización. Otros autores (Contreras, Bertola, & Zaritzky, 2011) proponen como ruta de reacción aquella en que el ozono, en el primer ataque al fenol, provoca la remoción del oxígeno del grupo OH, para producir grupos fenoxi y, posteriormente, la ruptura del anillo aromático. El esquema

que combina la ozonización con el tratamiento biológico ha reportado resultados muy satisfactorios (Di Iaconi, Lopez, Ramadori, Di Pinto, & Passino, 2002), pues logra disminuciones de más de 95% en indicadores como DQO, nitrógeno amoniacal y sólidos suspendidos.

A partir de estos resultados se ha determinado como objetivo de este trabajo el establecimiento de las condiciones de ozonización (entre las que se destaca la oxidación por vía directa a pH ácido, así como la oxidación por vía indirecta a pH alcalino) capaces de degradar el licor residual del curtido vegetal, disminuyendo con ello la agresividad de estas aguas residuales al ser vertidas al medio ambiente y la propuesta de un escalamiento hasta nivel piloto que permita que las aguas tratadas puedan ser vertidas de forma segura o reusadas en el propio proceso de curtido.

Materiales y métodos

Muestras analizadas

Las soluciones de trabajo fueron donadas por la tenería "Marfil" de la ciudad de León, Guanajuato, México. Se trataron dos tipos de solución: la solución de quebracho (SQ), que es el extracto comercial usado en esta tenería para realizar el curtido, y los licores de tinas de curtición agotadas o residuales del curtido al vegetal (LRT), que además de los taninos (polifenoles) contienen, entre otros compuestos, pequeñas cantidades de proteínas y ácidos orgánicos del proceso (Pire-Sierra, Palmero, Araujo, & Díaz, 2010; Cassano *et al.*, 2003). Este licor residual (LRT) fue liofilizado y resuspendido en agua destilada. La concentración de ambas soluciones fue de 1 g/l.

Sistema de ozonización

Todas las experiencias de ozonización fueron llevadas a cabo en una instalación experimental de laboratorio, que se muestra de manera esquemática en la figura 1.

La instalación consistió en un reactor de vidrio de 600 ml de capacidad, funcionando en *semi-batch*, equipado con un difusor poroso de borosilicato, puertos para la extracción de la muestra, y una entrada y salida de gas. El reactor se acopló a un baño termostático (Frigomix U-2, Alemania), que controla la temperatura de las ozonizaciones a 25 ± 0.1 °C. La mezcla oxígeno-ozono se obtuvo con el empleo de un ozonizador (modelo *Aqozo*, *Ciozono*, Cuba), a partir de oxígeno puro. El ozono en exceso a la salida del reactor fue destruido catalíticamente.

Se trabajó con una concentración de entrada de ozono gaseoso de 45 mg/l, determinada a 256 nm espectrofotométricamente (Ultrospec III, Pharmacia, UK). Se utilizó un flujo de gas de 15 l/h, que se midió con un flujómetro Gilmont.

Ozonización

Se ozonizaron soluciones de concentración de 1 g/l del liofilizado de LRT o de quebracho en el sistema ya descrito, sin empleo de solución tampón, por lo que el valor de pH se monitoreó durante todo el experimento.

Las muestras para la cuantificación de los distintos parámetros (fenoles totales, DQO y color) se tomaron a diferentes intervalos desde 0 hasta 180 minutos. En las experiencias con LRT se utilizó como trampa radicálica el alcohol *tert*-butílico a concentración de 10^{-2} moles/l. En ambos sistemas, el valor de pH inicial fue de 6.3.

Oxidación avanzada

Los experimentos de oxidación avanzada se realizaron a pH 10, manteniéndose constante por la adición continua de NaOH 0.1 M; la temperatura se mantuvo a 25 °C. La toma de muestras y cuantificaciones se realizaron a igual tiempo que los anteriores.

Métodos de ensayo

La DQO se determinó según APHA, AWWA y WEF (2005), aplicándose el método microcolométrico de reflujo cerrado. Para la determinación de color se empleó el método de platino-

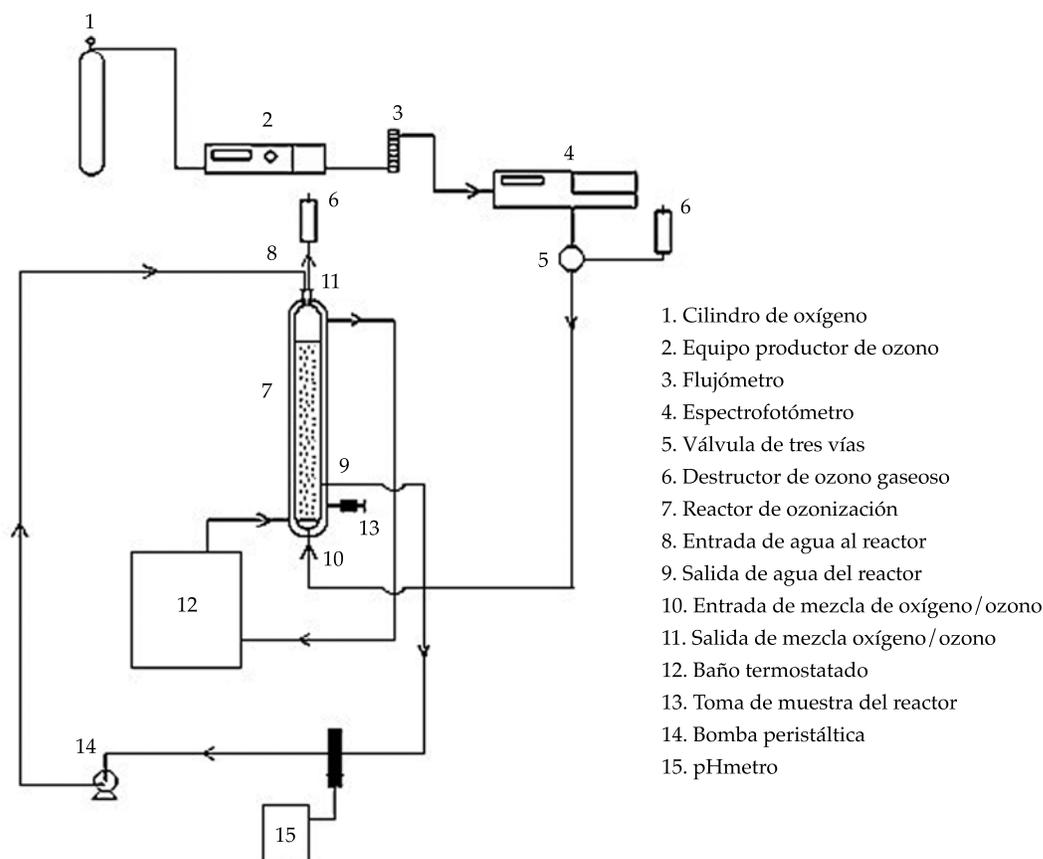


Figura 1. Instalación empleada para el tratamiento de la solución de quebracho y licor residual en laboratorio.

cobalto con medición espectrofotométrica a una longitud de onda de 450 nm (APHA, AWWA, & WEF, 2005), empleando un espectrofotómetro Ultrospec III (Pharmacia, UK), centrifugándose previamente las muestras a 5 000 rpm durante 15 minutos.

Los fenoles totales se midieron empleando la técnica de Hagerman, Zhao y Johnson (1997), como se describe a continuación: a 0.5 ml de la muestra o de la solución patrón se le agregan 0.5 ml de agua destilada y, después se digieren en 5.0 ml de Na_2CO_3 al 2% en NaOH 0.1 M por 2 h. Una vez hecha la digestión, se agregan 0.5 ml de reactivo de Folin-Ciocalteu (Sigma) diluido, 1:2 con agua desionizada; se deja reaccionar 30 minutos y se lee la absorbancia a 725 nm. Las curvas de calibración se realizaron con catequina QP (Bayer).

Todas las corridas experimentales, con ambos tratamientos, así como los ensayos aplicados a cada tiempo experimental, se hicieron por triplicado.

Procesamiento estadístico

Con el objetivo de simplificar la comparación de los resultados de fenoles totales y DQO, los datos fueron normalizados aplicando la siguiente ecuación:

$$\frac{C_i}{C_o} = \text{resultado normalizado (adimensional)}$$

C_i = concentración de fenoles totales o DQO en cada tiempo.

C_o = concentración inicial ($t = 0$) de fenoles totales o DQO.

Se empleó el programa de computación *Excel 2010* y el paquete de programas estadísticos *Statgraphics Centurion XV*, 2007. Se aplicó una prueba *t* de muestras pareadas para la comparación de los datos de los dos tratamientos estudiados (ozonización y oxidación avanzada) a los diferentes tiempos.

Resultados y discusión

En el cuadro 1 se resumen los resultados de las concentraciones iniciales de los parámetros estudiados en las soluciones de concentración 1 g/l del LRT y quebracho liofilizado, proporcionándose la media y desviación estándar.

En el caso del LRT, los valores de DQO están en el orden de los reportados por Schrank *et al.* (2005) en las aguas residuales de este tipo de industria. Se puede observar que las concentraciones de DQO y fenoles totales, así como los valores de color del quebracho son aproximadamente el doble de las correspondientes al LRT, lo cual resulta lógico, pues esta última matriz es el agua residual proveniente del proceso de curtición.

Comportamiento del pH durante la ozonización de quebracho y LRT

En ambos sistemas, el pH inicial fue de 6.3, valor que fue disminuyendo debido a la aparición en solución de ácidos orgánicos, producto de la ozonización, por lo que el valor final a los 180 minutos de ozonización fue de 2.8 para LRT y 2.3 para quebracho.

Tratamiento con ozonización y oxidación avanzada de las soluciones de quebracho

Degradación de los fenoles totales

En la figura 2 se muestra el comportamiento de los fenoles totales en las experiencias de ozonización (sin ajuste de pH) y de oxidación avanzada.

Como se observa, la reducción de 75% de los fenoles totales ocurre dentro de los primeros 60 minutos de tratamiento. Esto podría indicar que, en este primer periodo, se han degradado de forma prioritaria los polifenoles que forman el quebracho, hecho que se sustenta en la alta velocidad de reacción del ataque del ozono molecular a los fenoles (Ramseier & von Guten, 2009). En ambos procesos, a partir de los 30 minutos de reacción hay una inflexión en la curva de degradación que evidencia una disminución en la velocidad del proceso de oxidación. Este cambio podría estar asociado con la prevalencia en el medio de sustratos que son más refractarios a la degradación (Contreras *et al.*, 2011). Durante la reacción de oxidación se constató una marcada disminución en el valor del pH de la solución de 6.2 a 3.2, lo que está asociado con la formación de ácidos orgánicos que tiene lugar en los procesos de ozonización de compuestos orgánicos (Bailey, 1982).

La disminución de la concentración de fenoles totales en el tiempo, tanto durante la ozonización como en el proceso de oxidación avanzada, fue comparada mediante una prueba *t* para datos pareados (Miller & Miller, 2005),

Cuadro 1. Valores de fenoles totales, DQO y color de las soluciones iniciales del LRT y quebracho, en las soluciones iniciales antes de la aplicación de los procesos de tratamiento estudiados (*X* = media y *DE* = desviación estándar).

| Matriz | Fenoles totales (mg/l) | | Color ($A_{450\text{nm}}$) | | DQO (mg/l) | |
|-----------|------------------------|-----------|------------------------------|-----------|------------|-----------|
| | <i>X</i> | <i>DE</i> | <i>X</i> | <i>DE</i> | <i>X</i> | <i>DE</i> |
| Quebracho | 622 | 6 | 0.8 | 0.01 | 1 303 | 9 |
| LRT | 310 | 4 | 0.4 | 0.1 | 660 | 78 |

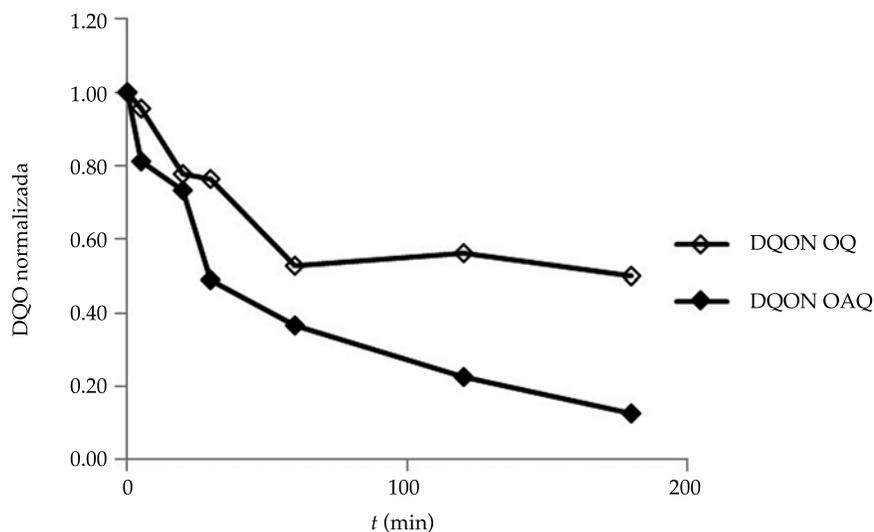


Figura 2. Comportamiento de los fenoles totales durante la ozonización y el proceso de oxidación avanzada de soluciones acuosas de quebracho (concentración: 1 g/l).

que permitiese discriminar el efecto de los tratamientos para cada uno de los tiempos estudiados. Los resultados indican que no existen diferencias significativas ($p = 0.4954$), para un nivel de confianza de 95% entre el comportamiento de la degradación de los fenoles totales mediante el empleo de los dos tratamientos a lo largo del tiempo; es decir, que la media de las diferencias no difiere significativamente de 0. El gráfico de caja y bigotes (figura 3) permite apreciar la similitud de los resultados de ambos tratamientos.

Al finalizar el tiempo de tratamiento, la remoción de los fenoles totales presentes en la solución de quebracho fue de 92% para el proceso de ozonización y de 95% en el caso de la oxidación avanzada.

Estos resultados indican que con la aplicación del ozono sin ajuste de pH se logran elevadas eficiencias de degradación de los fenoles presentes, resultado mucho más eficiente que lo reportado en la literatura para otros tratamientos, como es el caso de los biotratamientos (López-Fiuza, Omil, & Méndez, 2003) o del

método de electrocoagulación, que presenta además el inconveniente de generar residuos muy complejos y tóxicos (Murugananthan *et al.*, 2005).

Disminución de la demanda química de oxígeno

La DQO es un parámetro que engloba de manera general la presencia de contaminación orgánica en el agua residual a tratar; por tanto, la disminución de su valor como resultado del tratamiento aplicado indica la eliminación de la materia orgánica contaminante, lo que hace que la evaluación de este parámetro permita conocer la eficiencia del tratamiento aplicado.

En el proceso de ozonización, los valores de DQO prácticamente no varían en los primeros 30 minutos de tratamiento (figura 4), lo que podría estar relacionado con la mayor resistencia a la oxidación molecular que les confiere a los taninos su estructura molecular compleja y además a la posibilidad de que los productos de reacción iniciales compitan por el ozono disuelto disponible, logrando estos últimos

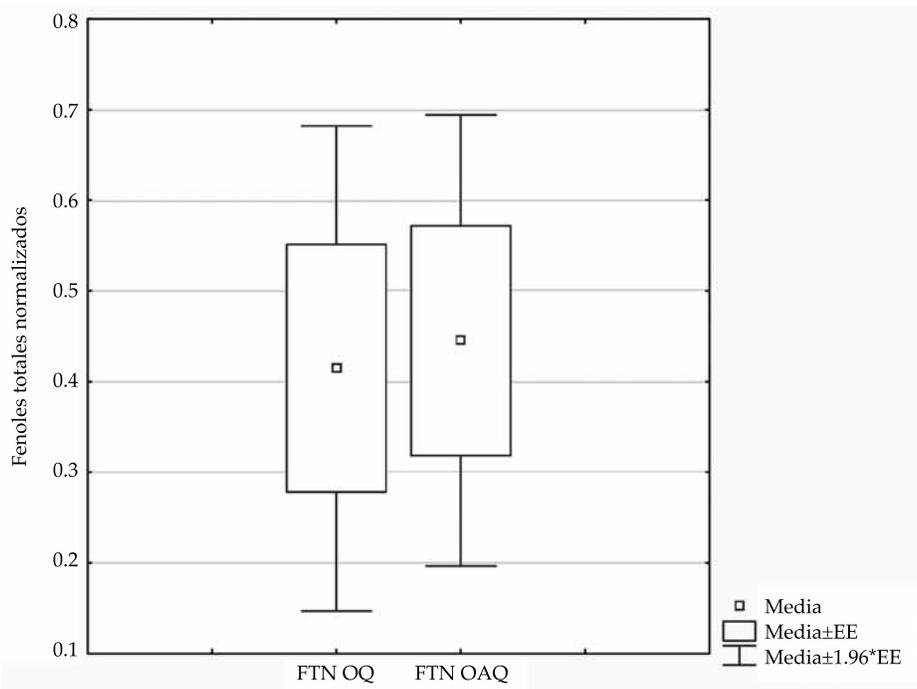


Figura 3. Gráfico de caja y bigotes de los resultados de fenoles totales normalizados para la ozonización y oxidación avanzada de la solución acuosa de quebracho.

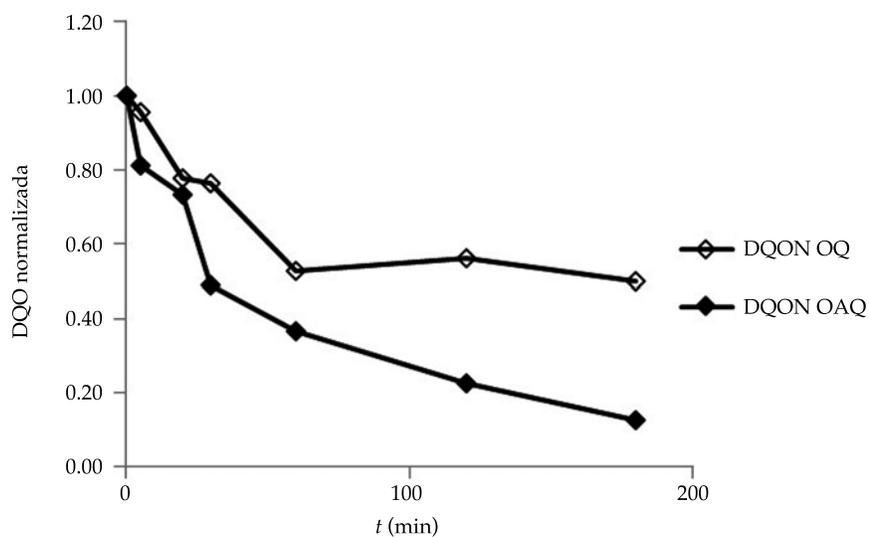


Figura 4. Comportamiento de la DQO durante la ozonización y el proceso de oxidación avanzada de soluciones acuosas de quebracho.

reaccionar más rápidamente que los fenoles iniciales. Todo esto implicó que en el proceso de ozonización sólo se lograra la disminución de 50% de la DQO.

Al aplicar una prueba *t* de datos pareados a los resultados del proceso global de la DQO contra tiempo, se demuestra que no existen diferencias significativas ($p = 0.2124$, 95% de confianza) entre el proceso de ozonización y el de oxidación avanzada, sobre todo porque en los primeros 30 minutos, a pesar de que el proceso de oxidación con radicales $\cdot\text{OH}$ es mucho más rápido que con ozono molecular, el fraccionamiento de los compuestos fenólicos no logra una disminución importante de la carga orgánica total, que es la que contabiliza la DQO, lo que hace que el valor de este indicador varíe poco. Sin embargo, al observar el gráfico de concentraciones normalizadas *versus* tiempo, a partir de los 30 minutos de tratamiento se aprecian diferencias importantes, pues el proceso de oxidación avanzada logra mayores remociones. Estas diferencias, en el intervalo de 30 hasta 180

minutos, resultaron estadísticamente significativas para un 95% de confianza, al aplicar la misma prueba estadística ($p = 0.0090$). Esto se ilustra en un gráfico de caja y bigotes, teniendo en cuenta la media, error estándar e intervalo de confianza para los datos de cada tratamiento en ese intervalo (figura 5).

Al comparar los niveles de degradación obtenidos se tiene que el proceso de oxidación avanzada alcanza, al final del tratamiento, una remoción de más de 85% de la DQO inicial, mientras que la ozonización sólo logra un 50%.

Como es conocido, los polifenoles son captosres de radicales libres, por lo que en los primeros 30 minutos de reacción en que, como se ha planteado, en el sistema hay una alta concentración de los mismos, existe una alta posibilidad de que se manifieste esta propiedad, con lo cual el resultado encontrado entre los dos procesos de tratamiento es lógico, pues en este intervalo no se logra establecer el proceso de oxidación radicalica, con lo cual la curva de degradación del contaminante estudiado por ambos procesos

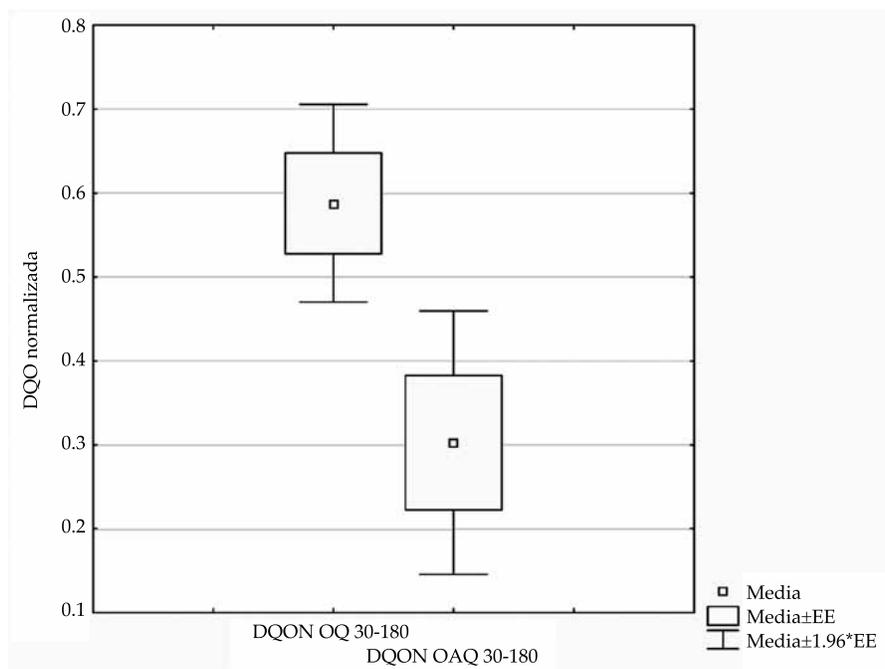


Figura 5. Gráfico de caja y bigotes de DQO para la ozonización y oxidación avanzada de la solución acuosa de quebracho en el intervalo de 30 a 180 minutos de tratamiento.

es muy similar. Una vez que la concentración de estos compuestos en solución comienza a disminuir —de los 30 minutos de tratamiento en adelante—, se logra un mejor resultado con el tratamiento a pH 10, que logra elevar los niveles de reducción de la materia orgánica disuelta.

Tratamiento con ozonización y oxidación avanzada de licor residual de tenería (LRT)

Degradación de los fenoles totales

En la figura 6 se observa que la curva de eliminación de fenoles totales del licor residual de tenería (LRT) tiene un comportamiento similar a la obtenida para la ozonización de la solución de quebracho. En ambas curvas, el proceso de degradación de fenoles tiene mayor velocidad en los primeros 30 minutos de tratamiento, en los que alcanza una remoción superior a 60%. A partir de los 30 minutos, la velocidad de remoción de los fenoles totales disminuye, aunque, finalmente, se logran valores elevados de eliminación de éstos.

El LRT contiene, fundamentalmente, compuestos de menor peso molecular que los

que se encuentran presentes en el quebracho; entre estos se encuentran los restos de tejido de colágeno y ácidos carboxílicos. Esta diferencia hace que en el LRT no existan macromoléculas de 500 a 3 000 Da pertenecientes a los aditivos fundamentales que se emplean en el proceso de curtido. Tomando en consideración la ausencia en el LRT de estas grandes moléculas de polifenoles podría suponerse que en la primera etapa de tratamiento la disminución del contenido de los fenoles totales en el licor está asociada con la oxidación de los restos de proteína y ácidos orgánicos liberados durante el curtido y de las moléculas pequeñas de fenoles que son más lábiles a la oxidación.

Al aplicar el procedimiento estadístico a los resultados del tratamiento del LRT se pudo observar que para fenoles totales, el proceso global de ozonización, en comparación con la oxidación avanzada, presenta diferencias significativas ($p = 0.0211$), lo que corrobora lo planteado antes sobre la posible diferencia en composición de los fenoles totales en el LRT en cuanto al quebracho.

Al realizar el análisis estadístico a los datos desde 0 hasta 30 minutos (figura 7), se

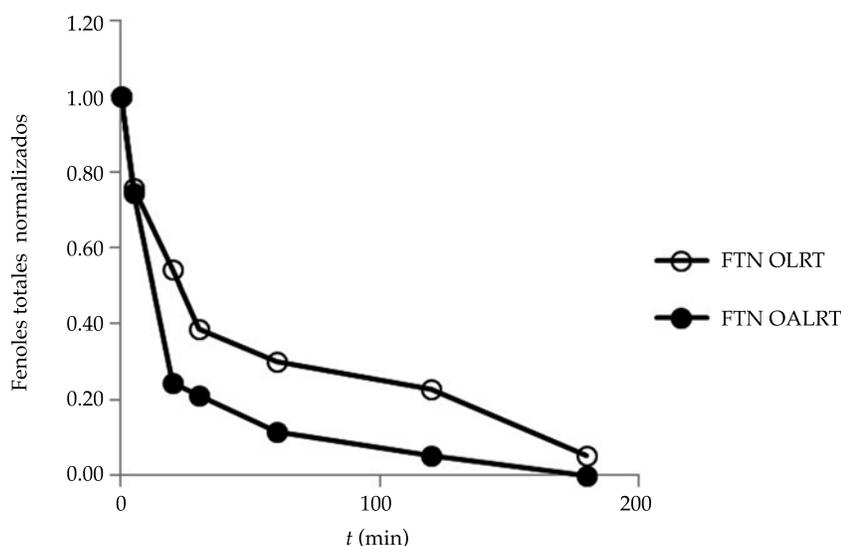


Figura 6. Comportamiento de los fenoles totales durante la ozonización y el proceso de oxidación avanzada de licor residual de tenería.

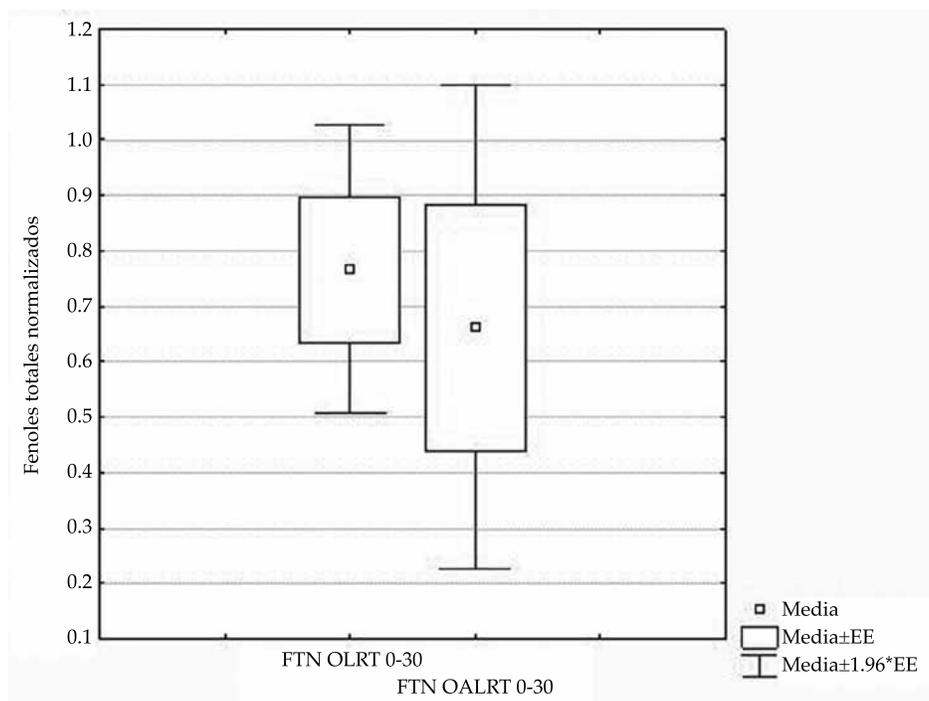


Figura 7. Gráfico de caja y bigotes de fenoles totales normalizados para la ozonización y oxidación avanzada del licor residual de tenería (LRT) en el intervalo de 0 a 30 minutos de tratamiento.

demuestra que no se observaron diferencias significativas ($p = 0.1840$) entre los resultados de ambos tratamientos, mientras que al comparar el intervalo de 30 a 180 minutos, sí existen diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.0195$) entre ambos tratamientos en cuanto a la efectividad en la eliminación de los fenoles totales.

En general, el proceso de oxidación avanzada alcanzó un 100% de remoción y la ozonización el 95% de los fenoles totales presentes en el LRT.

Disminución de la demanda química de oxígeno

La aplicación de la ozonización o el proceso de oxidación avanzada no reportó diferencias estadísticamente significativas ($p = 0.8508$) en cuanto a la eliminación de la materia orgánica presente medida como DQO. A los 180 minutos de tratamiento, la oxidación avanzada alcanzó un 100% de remoción, mientras que la ozo-

nización sólo logró un 84% (figura 8). Como no se aprecian diferencias significativas entre ambos procesos, considerando los resultados alcanzados en todo el tiempo de tratamiento, ni tampoco al analizar los resultados obtenidos a partir de los 30 minutos de tratamiento ($p = 0.9448$), puede concluirse que ambos resultaron efectivos.

Con el objetivo de comprobar la influencia que en este proceso tiene la presencia de taninos como secuestradores radicálicos, se realizó una experiencia de ozonización de LRT en presencia y ausencia de tert-butanol, el cual es una conocida trampa de radicales libres (Beltrán, 2004). Dicha experiencia se llevó a cabo en las mismas condiciones de la figura 8, durante un tiempo de tratamiento de una hora, considerando que durante este periodo se alcanza un nivel de degradación elevado (76%) de la DQO. Los resultados alcanzados demostraron que no existen diferencias en la curva de eliminación de

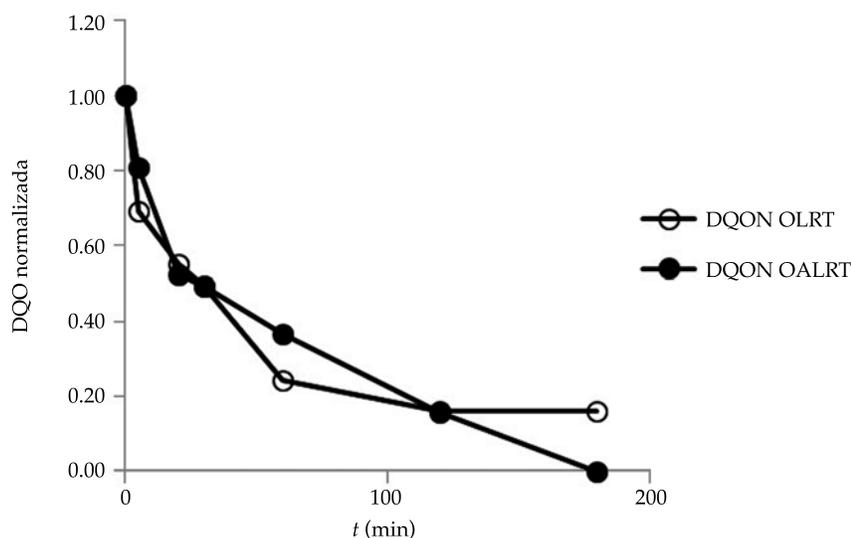


Figura 8. Comportamiento de la DQO durante la ozonización y oxidación avanzada del licor residual de tenería.

DQO en presencia o ausencia de *tert*-butanol y tampoco para el proceso de oxidación avanzada, por lo que se concluye que, bajo las condiciones de estudio, los dos procesos de tratamiento son igualmente efectivos y que, como se ha planteado en el sistema en estudio, la presencia de taninos en el LRT de entrada tiene un marcado carácter de inhibidor del proceso radicalico.

Tasa de consumo de ozono

En estas experiencias de ozonización de LRT se calculó la tasa del consumo de ozono necesario en relación con la disminución de DQO obtenida. Para ello se realizó un balance en la fase líquida, considerando la cantidad total de ozono suministrado, la cantidad de ozono gaseoso que sale del sistema sin reaccionar y el ozono que permanece disuelto, y se relacionó con la conversión de la DQO, tomando como base de cálculo una hora de tratamiento.

La ecuación que vincula la tasa de consumo de ozono por unidad de DQO eliminada es la siguiente:

$$\frac{g \text{ O}_3}{g \text{ DQO}} = \frac{\left[\text{CO}_{3o} Q_G t - \int_0^t \text{CO}_{3s} Q_G dt - \text{CO}_{3L} V_L \right]_{LRT}}{\left(\text{DQO}_o - \text{DQO}_s \right) V_L}_{\text{agua destilada}}$$

El valor de la relación g de ozono consumido/g de DQO eliminada que se obtuvo es igual a 0.7 para un 74% de eliminación por oxidación de la materia orgánica presente en el LRT. Este coeficiente estequiométrico global está en concordancia con otros reportados para aguas residuales (Rivas, Beltrán, Gimeno, Acedo, & Carvalho, 2003), que presentan sustratos de difícil degradación, como es el caso de los polifenoles.

En general, los resultados obtenidos en la ozonización de las soluciones de quebracho y del LRT, tanto para la disminución de DQO como para los fenoles totales, evidencian un comportamiento común para las aguas residuales tratadas con ozono, en que en la mayoría de los casos se observan dos periodos de reacción. En el primero se obtiene una disminución rápida de la concentración de los

contaminantes, unida a una alta tasa de consumo de ozono; este periodo está relacionado con el ataque electrofílico del ozono a los anillos aromáticos, dando por resultado compuestos aromáticos más oxidados (catecol, resorcinol, hidroquinona, benzoquinona, etc.) y compuestos de anillo abierto, como ácido mucónico (Contreras *et al.*, 2011). Por lo tanto, cuando las concentraciones de contaminantes disminuyen, la tasa de consumo de ozono también baja. En el segundo periodo ocurre la oxidación de alcoholes y aldehídos saturados, dando lugar a ácidos carboxílicos simples, como ácidos oxálico, málico, fórmico y fumárico por la vía de reacciones con radicales libres (Beltrán, 2004; Contreras *et al.*, 2011).

En la presente investigación, a partir del conocimiento de este comportamiento, se ha analizado la diferencia obtenida para cada tratamiento en cada uno de los dos periodos mencionados, logrando establecer que el aumento del nivel oxidativo que implica la aplicación del proceso de oxidación avanzada da como resultado la obtención de mayores niveles de eliminación del contaminante medido al final de todo el tiempo de tratamiento.

Estas consideraciones permiten plantear que los resultados de la oxidación avanzada para el LRT a nivel experimental han sido alentadores, pues la ausencia de fenoles al final del tratamiento podría permitir su reúso para lavados de pieles o en el proceso de ribera del curtido de piel, posiblemente en el desencalado, o en el rendido de la piel donde el pH es alrededor de 8.3, regulando para estos propósitos el valor final de pH.

En paralelo, el valor de la DQO para el LRT ya tratado mediante ozonización u oxidación avanzada durante 1 h cumple con los parámetros de vertimiento tanto a ríos para uso público urbano como a aguas costeras de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana 001 (Semarnat, 1996). En la misma, el valor límite promedio diario fijado es de 300 mg/l.

Otro aspecto que es necesario regular es el pH, pues el valor obtenido al final del tratamiento es muy bajo y es una limitante para

su vertimiento. Considerando que la norma de descarga para aguas de curtiduría NOM-021-ECOL-1993 establece un intervalo de pH de 6 a 9, sería necesaria la adición de álcalis antes de su disposición final. De acuerdo con esto, se considera que LRT tratado podría utilizarse con mayor éxito, sobre todo desde el punto de vista económico, en etapas del curtido, como es el *pickle*, donde el baño de la piel se realiza a pH 2.9, valor cercano al que se obtiene al final de la ozonización.

Al analizar los resultados de la aplicación de la oxidación avanzada al LRT, se evidencia una alta degradación del contenido de fenoles dentro de los primeros 30 minutos de tratamiento y a los 60 minutos se logra el cumplimiento de las normas de vertimiento. Estos resultados permiten plantear que este tratamiento podría considerarse adecuado para las aguas residuales de tenería, considerando que al final del proceso, la DQO y fenoles totales tienen valores no detectables de acuerdo con los métodos usados.

Eliminación de color en las soluciones de quebracho y el licor residual de tenería

En las soluciones de quebracho, para ambos tratamientos, se observa un aumento inicial del color (figura 9), menos intenso en el caso de la oxidación avanzada. Este último tratamiento logra decoloraciones finales apreciablemente superiores a las de la ozonización (95 y 66%, respectivamente).

El aumento de color de las soluciones de quebracho durante los primeros minutos de tratamiento de ozonización, que llega a ser alrededor de un 50% superior al valor de color inicial, podría deberse a la formación de las quinonas de color oscuro, por oxidación de los taninos presentes. La determinación del color se realiza a 450 nm, en la que se observa el incremento del valor de la absorbancia con respecto al valor inicial debido a la presencia de las quinonas. Como en este sistema la alimentación de ozono es continua, a partir de los 30 minutos ocurre la ruptura del anillo bencénico y tiene lugar la

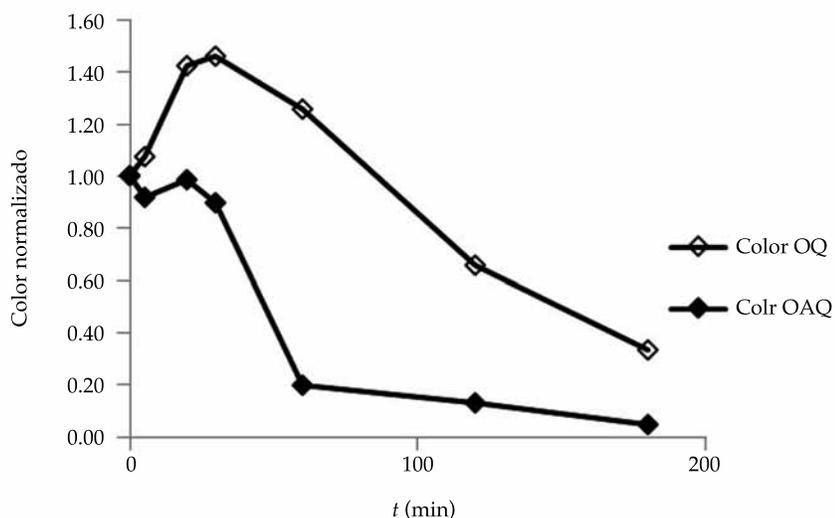


Figura 9. Comportamiento del color durante la ozonización y oxidación avanzada de quebracho.

decoloración de la solución de quebracho. En cuanto a la reacción entre los polímeros de taninos y ozono en solución acuosa, se ha observado que cuando la reacción transcurre a pH altos y a bajas concentraciones de ozono, como en el caso del proceso de oxidación avanzada, ocurren corrimientos batocrómicos, por incremento del color (Chrostowski, Dietrich, & Suffet, 1983), lo que explica el aumento de color que se observa también en este proceso.

Cuando se trata con ozono el LRT, se observa el mismo comportamiento de acentuación de color que en las soluciones de quebracho. El color presenta una intensificación en los primeros 10 minutos del tratamiento de ozonización que luego disminuye, comenzando una etapa de decoloración que dura 50 minutos hasta alcanzar la decoloración total (figura 10). El aumento de color en el LRT es menor, lo que se corresponde con la concentración de taninos presentes en estos licores. Por ello, el proceso de disminución de color es más rápido, lográndose la decoloración total con mayor apresuramiento.

Cuando se emplea la oxidación avanzada, no se aprecia el fenómeno de formación de color y se observa una merma en el color desde el inicio

del proceso. También la oxidación avanzada logra remociones superiores a la ozonización (99 y 78%, respectivamente).

Estudio cinético

La ozonización de contaminantes disueltos en agua es un proceso que se compone de una etapa de transferencia de materia del ozono de la fase gaseosa a la líquida, seguida de una reacción química entre el ozono disuelto y los contaminantes presentes (Beltrán, 2004).

La velocidad de degradación en fase líquida está compuesta por la vía de oxidación directa y la vía radicalica, y se expresa de acuerdo con la siguiente ecuación (Beltrán, 2004):

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_d CO_3 C_B + k_{OH} C_{OH} C_B$$

k_d : constante directa de reacción molecular del ozono con los contaminantes (l/mol. seg).

CO_3 : concentración disuelta de ozono (mol/l).

C_B : concentración de contaminantes (mol/l).

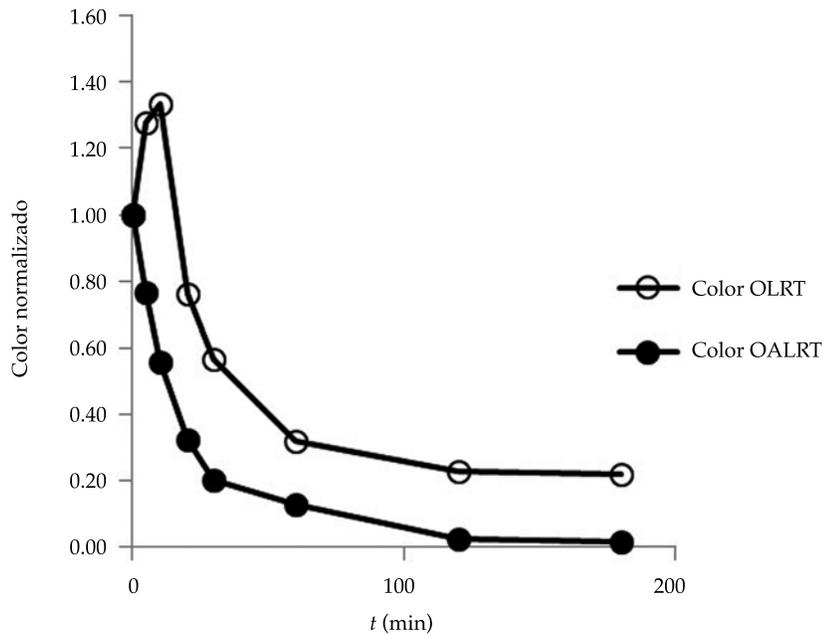


Figura 10. Comportamiento del color durante la ozonización y oxidación avanzada del licor residual de tenería (LRT).

$k_{OH^{\cdot}}$: constante indirecta de reacción de los radicales $\cdot OH$ con los contaminantes (L/mol.seg).

$C_{OH^{\cdot}}$: concentración de iones hidroxilo (mol/l).

En este caso, y debido a la conocida actividad antioxidante y antirradicálica de los polifenoles (Marín-Martínez *et al.*, 2009), y a los resultados obtenidos con la adición de *tert*-butanol, no se considera el término de oxidación por la vía radicálica y se asume que la degradación del producto sigue una cinética de primer orden. El parámetro que se sigue es la DQO como indicativo de la disminución de la carga orgánica presente, por lo que:

$$\frac{dDQO}{dt} = \beta DQO$$

En esta expresión de velocidad se ha sustituido la constante cinética k por el coeficiente de velocidad efectivo β , que representa la eliminación con ozono de la materia orgánica presente,

caracterizada por un parámetro global como la DQO. La complejidad de la matriz que se ozoniza hace que el proceso de ozonización sea complejo desde el punto de vista cinético, por lo que se considera que el coeficiente de velocidad efectivo β es un parámetro que no depende sólo de la temperatura, sino que engloba otros parámetros físicos del sistema.

La determinación del coeficiente de velocidad efectivo, tanto para las soluciones de quebracho como para el LRT del proceso de curtido, será fundamental para el diseño del dispositivo de contacto donde se realice la ozonización de estas aguas residuales antes de su disposición. Considerando los criterios de la literatura internacional (Contreras *et al.*, 2011) y el comportamiento observado en las curvas de degradación de las soluciones de quebracho y del LRT, la determinación se realizará en los 10 y 30 minutos de tratamiento, ya que en los primeros siete minutos, la concentración de ozono disuelta es cero debido a la elevada concentración de polifenoles e impurezas, en general, que

compiten por el ozono disuelto. En este periodo, en que la DQO decrece con mayor rapidez, es en el que existe la llamada "demanda de ozono inicial" (Roustan, Debellefontaine, & Do-Quang, 1998), que debe considerarse para satisfacer las exigencias del tratamiento. Una vez alcanzados los 30 minutos de tratamiento iniciales, se considera que las soluciones tratadas pueden pasar a un segundo tratamiento, que puede ser el biológico, cuya efectividad se verá soportada por el posible aumento en la biodegradabilidad de la materia orgánica oxidada.

Como se observa en la figura 11, hay una adecuada correlación lineal para las dos matrices que se ozonizan. El coeficiente cinético para las soluciones de quebracho ($\beta = 0.0103 \text{ min}^{-1}$) es mucho menor que para el caso del LRT ($\beta = 0.0235 \text{ min}^{-1}$), lo cual es lógico, ya que el quebracho contiene todos los polifenoles que se extraen de la planta, con el fin de aplicarlos al proceso de curtido de la piel, compuestos que son de difícil degradación y, por tanto, su cinética de eliminación será mucho más lenta en comparación con el LRT, que es el que emerge

del proceso de curtido con una composición más lábil a la oxidación por ozono.

Consideraciones finales

En el cuadro 2 se muestra un resumen de los resultados alcanzados en el presente trabajo, teniendo en cuenta las eficiencias de remoción de DQO, fenoles totales y color, alcanzadas con los dos tratamientos (ozonización y oxidación avanzada), aplicados a las SQ y al LRT.

El análisis comparativo permite constatar que la aplicación del proceso de oxidación avanzada de las SQ que se emplean para la curtición de la piel, bajo las condiciones de este estudio, tiene una velocidad de degradación más lenta que la obtenida en el caso del LRT. Esto se debe a que el quebracho, como se ha planteado, contiene moléculas polifenólicas de mayor tamaño y, por tanto, son más refractarias a los tratamientos aplicados, lo que se traduce en una velocidad de disminución menor de los parámetros estudiados, fenoles totales y DQO.

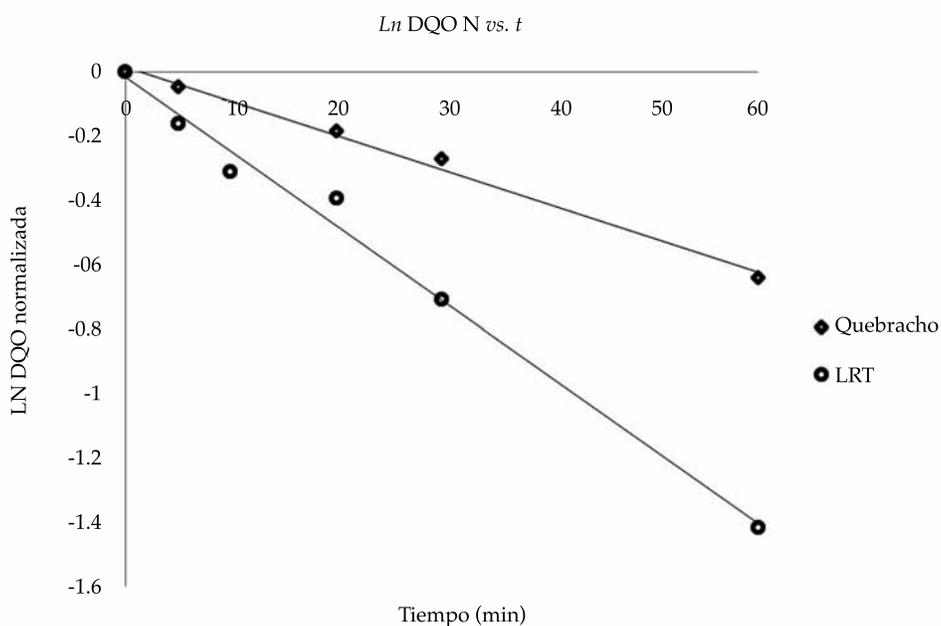


Figura 11. Cinética de pseudo primer orden de la degradación de DQO para las soluciones de quebracho (◆) y LRT (◐).

Cuadro 2. Eficiencias de remoción de DQO, fenoles totales y color, al aplicar la ozonización y oxidación avanzada a las soluciones acuosas de quebracho y LRT.

| Muestra | Tratamiento | Remoción fenoles totales (%) | Remoción DQO (%) | Remoción color (%) |
|--|--------------------|------------------------------|------------------|--------------------|
| Quebracho | Ozonización | 92 | 50 | 66 |
| Quebracho | Oxidación avanzada | 93 | 85 | 95 |
| Diferencias significativas entre tratamientos (95% de confianza) | | No | Sí | Sí |
| LRT | Ozonización | 95 | 84 | 78 |
| LRT | Oxidación avanzada | 100 | 100 | 99 |
| Diferencias significativas entre tratamientos (95% de confianza) | | No | No | Sí |

Globalmente, el proceso de oxidación avanzada logró eficiencias de eliminación entre 80 y 100%; mientras que en la ozonización, estos valores oscilaron entre 50 y 95%. Los dos tratamientos ofrecieron buenos resultados, pero en la oxidación avanzada a las aguas residuales de tenería (LRT), todas las variables medidas al final del proceso tienen valores no detectables de acuerdo con los métodos analíticos empleados (figura 12).

Estimado del volumen del reactor a utilizar a escala piloto

Para el diseño de la columna de ozonización a escala piloto se empleó como método de traslación entre las dos escalas la regla del pulgar. Este método establece la selección de una variable que se considere representativa del sistema, cuyo valor permanecerá constante desde la escala pequeña hasta la escala mayor (Kossen & Oosterhuis, 1985). Teniendo en cuenta que el sistema gas-líquido en estudio tuvo una operación satisfactoria a escala de laboratorio, la variable seleccionada como constante durante el escalamiento fue la velocidad superficial del gas (V_s gas constante = 15.6 m/h), con el objetivo de mantener la transferencia de masa en el mismo orden que en la escala pequeña, lo que equivale a garantizar un buen desempeño en la escala superior.

Este criterio de escalamiento es recomendado para sistemas de contacto gas-líquido y se basa en el hecho de que la eficiencia de la transferencia de masa se incrementa en la medida en que el flujo de gas es mayor, hecho que se debe, en lo fundamental, a que a altas velocidades superficiales, la retención de gas en el dispositivo de contacto es mayor, lo cual permite que aumente el área interfacial y, con ello, el coeficiente volumétrico de transferencia de masa (kLa) (Singh & Majumder, 2011).

La velocidad superficial del gas de trabajo que se propone es baja, menor que 0.04 m/s para difusores porosos con diámetro de poro de 100 μm ; ello hace que el régimen hidrodinámico que se establece sea homogéneo (Chaumant, Billely, & Delmasz, 2006). El régimen homogéneo se caracteriza por tener una distribución uniforme de pequeñas burbujas y está asociado fundamentalmente al trabajo con difusores porosos que logran una dispersión de las burbujas en forma similar, sin coalescencia. Este régimen, que logra grandes áreas interfaciales, es el más deseable para aplicaciones industriales (Kazakis, Papadopoulos, & Mouza, 2007).

La estrategia considerada en la escala mayor es tratar un volumen máximo de 1 m³ de LRT al día. Considerando los resultados obtenidos en esta investigación, se aplicará una dosis de ozono de 1 g/l. La columna de burbujeo a emplear será de 300 l de volumen útil, con una relación diámetro:altura de 12, que permitirá

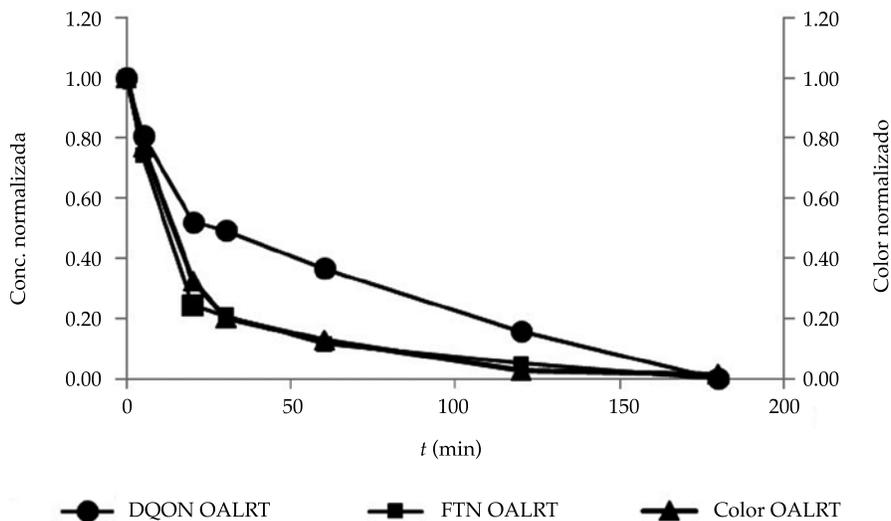


Figura 12. Disminución del contenido de fenoles totales, DQO y color en el LRT tratado con el método de oxidación avanzada a pH 10.

un adecuado agotamiento de las burbujas de ozono y está dentro del intervalo establecido para este tipo de dispositivo (Kantarci, Borak, & Ulgen, 2005). Con tal valor y con el área de la columna utilizada en esta escala (0.075 m²), se calculó el flujo de gas a emplear para obtener un adecuado burbujeo, obteniéndose un valor de 1 m³/h. La columna de burbujeo operará en régimen discontinuo para el agua residual, lo que posibilitará establecer tiempos de tratamiento prolongados de 60 minutos, similares a los empleados en este trabajo. Se deben colocar difusores porosos de cerámica o metal en el fondo de la columna, a fin de lograr un tamaño de burbuja adecuado que garantice una apropiada transferencia de masa (Drago, Lawrence, & Thompson, 2007). No obstante estas consideraciones, es importante tener en cuenta que el sistema piloto debe ajustarse en la práctica, a fin de establecer sus valores finales de operación.

Conclusiones

De los dos tratamientos estudiados, la oxidación avanzada ofreció mejores resultados tanto en las

soluciones del quebracho como en los licores residuales de tenería, teniendo en cuenta los porcentajes de remoción de los indicadores estudiados y tiempos de tratamiento.

En ambos procesos analizados se observó una inflexión en la curva de degradación de los indicadores en el tiempo, que evidencia una disminución en la velocidad del proceso de oxidación. Todos los tratamientos presentan la mayor reducción de los parámetros dentro de la primera hora de ozonización.

Se observó una cinética de pseudo primer orden para la degradación de la DQO con ambos procesos, obteniéndose un coeficiente cinético mucho menor para las soluciones de quebracho ($\beta = 0.0103 \text{ min}^{-1}$) que para el caso del LRT ($\beta = 0.0235 \text{ min}^{-1}$).

Se realizó el estimado del volumen de una columna de tratamiento, considerando para ello la velocidad superficial constante durante el proceso de escalamiento; la columna propuesta tiene 300 l de volumen útil y opera en régimen discontinuo para procesos de tratamiento de una hora de tiempo de contacto.

Los resultados experimentales obtenidos en la oxidación avanzada del LRT permite con-

siderar adecuado este tratamiento para llevar a un escalamiento a nivel piloto y valorar su aplicación para lograr un vertimiento seguro al medio ambiente y/o evaluar su reúso en el propio proceso de curtición.

Referencias

- Angaji, L., Souri, M., & Moeini, M. M. (2011). Deactivation of Tannins in Raisin Stalk by Polyethylene Glycol-600: Effect on Degradation and Gas Production *In Vitro*. *Afr. J. Biotech.*, *10*, 4478-4483.
- APHA, AWWA, & WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (21th ed.). Washington, DC: American Public Health Association.
- Athanasiadou, S. L., Kyriazakis, I., Jackson, F., & Coop, R. L. (2001). Direct Anthelmintic Effects of Condensed Tannins towards Different Gastrointestinal Nematodes of Sheep: *In Vitro* and *In Vivo* Studies. *Vet. Parasitol.*, *99*, 205-219.
- Bailey, P. S. (1982). *Ozonation in Organic Chemistry* (496 pp.) Vol II. Non Olefinic Compounds. New York: Academic Press.
- Beltrán, F. J. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems* (358 pp.). Boca Ratón: Lewis Publishers.
- Benítez, F. J., Acero, J. L., & Leal, A. I. (2008) Ozone and Membrane Filtration Based Strategies for the Treatment of Cork Processing Wastewaters. *J. Hazard Mater. Mar.* *21*, 152(1), 373-380.
- Bernardis, A. C., & Popoff, O. (2009). Durability of *Pinuselliottii* Wood Impregnated with Quebracho Colorado (*Schinopsis balansae*) Bioprotectives Extracts and CCA. *Maderas Cienc. Tecnol.*, *11*, 107-115.
- Butler, L. G. (1992). Antinutritional Effects of Condensed and Hydrolysable Tannins (pp. 693-698). In: R. W. Hemingway & P. E. Laks (Eds.) *Plant polyphenols*. New York: Plenum Press.
- Buzzini, P., Arapitsas, P., Goretti, M., Branda, E., Turchetti, B., Pinelli, P., Ieri, F., & Romani, A. (2008). Antimicrobial and Antiviral Activity of Hydrolysable Tannins. *Mini-Rev. in Medic. Chem.*, *8*, 1179-1187.
- Cassano, A., Adzet, J., Molinari, R., Buonomenna, M. G., Roig, J., & Driolia, E. (2003). Membrane Treatment by Nanofiltration of Exhausted Vegetable Tannin Liquors from the Leather Industry. *Wat. Res.*, *37*, 2426-2434.
- Chaumant, H., Billely, A., & Delmasz, H. (2006). Axial and Radial Investigation of Hydrodynamics in a Bubble Column; Influence of Fluids Flow Rates and Sparger Type. *Intern. J. of Chem. Reactor Eng.*, *4*, A25.
- Chrostowski, P., Dietrich, A. M., & Suffet, I. H. (1983). Ozone and Oxygen Induced Oxidative Coupling of Aqueous Phenolics Co-and Counter-Current Mass Transfer in Bubble Column. *Wat. Res.*, *17*, 1627-1633.
- Contreras, E. M., Bertola, N. C., & Zaritzky, N. E. (2011). Monitoring the Ozonation of Phenol Solutions at Constant pH by Different Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *50*, 9799-9809.
- Cruden, L., & Hovell, F. D. (2008). *An Evaluation of Quebracho (Schinopsis Quebracho colorado) Tannin for the Treatment of Sheep Gastrointestinal Parasites*. British Society of Animal Science Annual Meeting, UK, March 31 to April 2, 2008.
- De Nicola, E., Meric, S., Gallo, M., Iaccarino, M., De la Rocca, C., Lofrano, G., Russo, T., & Pagano, G. (2007). Vegetable and Synthetic Tannins Induce Hermetic Toxicity in Sea Urchin Early Development and in Algal Growth. *Environ. Pollut.*, *146*, 46-54.
- Di Iaconi, C., Lopez, A., Ramadori, R., Di Pinto, A. C., & Passino, R. (2002). Combined Chemical and Biological Degradation of Tannery Wastewater by a Periodic Submerged Filter (SBBR). *Wat. Res.*, *36*, 2205-2214.
- Drago, J. A., Lawrence, Y. C. L., & Thompson, C. (2007). Municipal Wastewater Ozonation Practice in United States: Past, Present and Future (pp. 2638-2647). In: *Proceedings. 18th Ozone World Congress*, Los Angeles, USA.
- Durai, G., & Rajasimman, M. (2011). Biological Treatment of Tannery Wastewater - A Review. *J. Environ. Sci. Technol.*, *4*, 1-17.
- Eisenhauer, H. R. (1971). Increased Rate and Efficiency of Phenolic Waste Ozonation. *J. Water Pollut. Control Fed.*, *43*, 200-208.
- Frutos, P., Giráldez, F. J., Fernández, M., & Mantecón, A. R. (2000). Digestive Utilization of Quebracho-Treated Soya Veal Meals in Sheep. *J. Agr. Sci.*, *134*, 101-108.
- Görgün, E., Insel, G., Artan, N., & Orhon, D. (2007). Model Evaluation of Temperature Dependency for Carbon and Nitrogen Removal in a Full-Scale Activated Sludge Plant Treating Leather-Tanning Wastewater. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.*, *42*, 747-756.
- Hagerman, A. E., & Butler, L. G. (1980). Condensed Tannin Purification and Characterization of Tannin-Associated Proteins. *J. Agric. Food Chem.*, *28*, 947-952.
- Hagerman, A. E. (1987). Radial Diffusion Method for Determining Tannin Plants Extracts. *J. Chem. Ecol.*, *13*, 437-449.
- Hagerman, A., Zhao, Y., & Johnson, S. (1997). Methods for Determination of Condensed and Hydrolyzable Tannins. In: American Chemical Society (Eds.) *Antinutrients and Phytochemicals in Food* (pp 209-222).
- Jesupillai, M., & Palanivelu, M. (2009). Antihelmintic Activity of Leaves of *Erythrina Indica Lam*. *Internet J. Altern. Med.*, *7*, 1.
- Joanisse, G. D., Bradley, R. L., Preston, C. M., & Munson, A. D. (2007). Soil Enzyme Inhibition by Condensed Litter Tannins May Drive Ecosystem Structure and Processes: The Case of *Kalmia angustifolia*. *New Phytol.*, *175*, 535-546.

- Joanisse, G. D., Bradley, R. L., Preston, C. M., & Bending, G. D. (2009). Sequestration of Soil Nitrogen as Tannin-Protein Complexes May Improve the Competitive Ability of Sheep Laurel (*Angustifolia*) Relative to Black Spruce (*Piceamariana*). *New Phytol.*, 181, 187-198.
- Kazakis, N. A., Papadopoulos, I. D., & Mouza, A. A. (2007). Bubble Columns with Fine Pore Sparger Operating in the Pseudo-Homogeneous Regime: Gas Hold Up Prediction and a Criterion for the Transition to the Heterogeneous Regime. *Chem. Eng. Sc.*, 62, 3092-3103.
- Kantarci, N., Borak, F., & Ulgen, K. O. (2005) Review Bubble Columns Reactors. *Process Biochemistry*, 40, 2263-2283.
- Kossen, N. W. F., & Oosterhuis, N. M. G. (1985). Modelling and Scaling-Up of Bioreactors (pp. 571-605). In: H. J. Rehm & G. Reed (Eds.). *Biotechnology*. Weinheim: Verlagsgesellschaft GmbH.
- Lefebvre, O., Torrijos, M., Vasudevan, N., Thanasekaran, K., & Moletta, R. (2006). Anaerobic Digestion of Tannery Soak Liquor with an Aerobic Post-Treatment. *Wat. Res.*, 40, 1492-1500.
- Lofrano, G., Meriç, S., Emelzengin, G., & Orhon, D. (2013). Chemical and Biological Treatment Technologies for Leather Tannery Chemicals and Wastewaters: A Review. *Sc. of the Total Environ.*, 461-462, 265-281.
- López-Fiuzza, J., Omil, F., & Méndez, R. (2003). Anaerobic Treatment of Natural Tannin Extracts in UASB Reactors. *Water Sci. Technol.*, 48, 154-163.
- Madhan, B., Raghava-Rao, J., Subramanian, V., Unni-Nair, B., & Ramasami, T. (2004). Role of Phenolics in the Stabilization of Collagen. *Rev. ALCA.*, 99, 157.
- Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., & Lubello, C. (2010). Anaerobic Treatment of Vegetable Tannery Wastewaters: A Review. *Desalination*, 264, 1-8.
- Marín-Martínez, R., Veloz-García, R., Veloz-Rodríguez, R., Guzmán-Maldonado, S., Loarca-Pina, G., Cardador-Martínez, A., Guevara-Olvera, L., Miranda-López, R., Torres-Pacheco, I., & Pérez-Pérez, C. (2009). Antimutagenic and Antioxidant Activities of Quebracho Phenolics (*Schinopsis balansae*) Recovered from Tannery Wastewaters. *Bioresour. Technol.*, 100, 434-439.
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* (285 pp.) (5th ed.). Essex: Pearson Education Limited.
- Murugananthan, M., Bhaskar-Raju, G., & Prabhakar, S. (2005). Removal of Tannins and Polyhydroxy Phenols by Electro-Chemical Techniques. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 180, 1188-1197.
- NOM-CCA-021-ECOL-1993 (1993). Establece los límites máximos permisibles en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua, provenientes de la industria del curtido y acabado en pieles. *Diario Oficial de la Federación*. 18 de octubre de 1993, 15 pp.
- Patra, A. K., & Saxena, J. (2011). Review Exploitation of Dietary Tannins to Improve Rumen Metabolism and Ruminant Nutrition. *J. Sci. Food Agric.*, 91, 24-37.
- Pire-Sierra, M. C., Palmero, J., Araujo, I., & Díaz, A. (2010). *Tratabilidad del efluente de una tenería usando un reactor por carga secuencial*. *Revista Científica*, 20(3), 284-294. Recuperado de: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=95916116010>.
- Powell, J. M., Aguerre, M. J., & Wattiaux, M. A. (2011). Dietary Crude Protein and Tannin Impact Dairy Manure Chemistry and Ammonia Emissions from Incubated Soils. *J. Environ. Qual.*, 40, 1767-1774.
- Ramseier, M., & von Gunten, U. (2009). Mechanisms of Phenol Ozonation - Kinetics of Formation of Primary and Secondary Reactions Products. *Ozone Sci. Eng.*, 31, 201-215.
- Reemtsma, T., & Jekel, M. (1997). Dissolved Organics in Tannery Wastewaters and their Alteration by a Combined Anaerobic and Aerobic Treatment. *Wat. Res.*, 31, 1035-1046.
- Rivas, F. J., Beltrán, F., Gimeno, O., Acedo, B., & Carvalho, F. (2003). Stabilized Leachates: Ozone-Activated Carbon Treatment and Kinetics. *Wat. Res.*, 37, 4823-4834.
- Roustan, M., Debellefontaine, H., & Do-Quang, Z. (1998). Development of a Method of Ozone Demand of Water. *Ozone Sci. and Eng.*, 20, 513-520.
- Salminen, J. P., & Karonen, M. (2011). Chemical Ecology of Tannins and other Phenolics: We Need a Change in Approach. *Func. Ecol.*, 25, 325-338.
- Saravanabhavan, S., Aravindhan, R., Tanikaivelan, P., Rao, J., Nair, B., & Ramasami, T. (2005). A Source Reduction Approach: Integrated Bio-Based Tanning Methods and the Role of Enzymes in Dehairing and Fibre Opening. *Clean Technol. Environ. Policy*, 7, 3-14.
- Schrank, S. G., José, H. J., Moreira, R. F. P. M., & Schröder, H. Fr. (2005). Applicability of Fenton and H₂O₂/UV Reactions in the Treatment of Tannery Wastewaters. *Chemosph.*, 60, 644-655.
- Semarnat (1996). Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente, Recursos naturales y Pesca. *Diario Oficial de la Federación*, 23 de abril de 2003.
- Singh, M., & Majumder, S. (2011). Co-and Counter-Current Mass Transfer in Bubble Column. *Int. J. of Heat and Mass Transf.*, 54, 2283-2293.
- Smith, A. H., Imlay, J. A., & Mackie, R. I. (2003). Increasing the oxidative Stress Response Allows *Escherichia coli* to Overcome Inhibitory Effects of Condensed Tannins. *Appl. Environ. Microbiol.*, 69, 3406-3411.
- Ugur, K., Apaydin, M., & Gonullu, T. (2006). Reduction of COD in Wastewater from an Organized Tannery Industrial Region by Electro-Fenton Process. *J. Hazard. Mater.*, 143, 33-40.
- Velázquez, C., Suárez, M., Pabón, M., & Carulla, J. (2002). Hydrogen Bonds in the Binding of Some Polyphenol from Quebracho (*Schinopsis* spp.) to Soybean Meal Protein

under *In Vitro* Ruminant Conditions. *Arch. Latinoam. Prod. Anim.*, 10, 171-174.

Venter, P. B., Sisa, M., Suárez, M., Pabón, M., & Carulla, Van der Merwe, M. J., Bonnet, S. L., & Van der Westhui-Zen, J. H. (2012). Analysis of Commercial Proanthocyanidins. Part 1: The Chemical Composition of Quebracho (*Schinopsis lorentzii* and *Schinopsisbalansae*) Heartwood Extract. *Phytochem.*, 73, 95-105.

Dirección institucional de los autores

Dra. Natividad Ramírez-Ramírez

Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato
División de Ingeniería
Facultad de Ingeniería Civil, Zona Centro
Lascuráin de Retana Núm. 5, Col. Centro
36000 Guanajuato, Gto., México
Tel: +52 (473) 7320 006
nramirez@ugto.mx

Dra. María del Carmen Espinosa-Lloréns

Dra. Lidia Asela Fernández-García

Dr. Eliet Véliz-Lorenzo

M.C. Yalexmi Ramos-Rodríguez

Centro Nacional de Investigaciones Científicas
Dirección de Medio Ambiente
Ave. 25 y Calle 158, Cubanacán, Playa
Ciudad de La Habana, CUBA
maria.espinosa@cnic.edu.cu
asela.fernandez@cnic.edu.cu
eliet.veliz@cnic.edu.cu
yalexmi.ramos@gmail.com