



FACULTAD DE INGENIERÍAS Y CIENCIAS AGROPECUARIAS

BIOCOAGULACIÓN: TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA
DE LA CURTIEMBRE

Trabajo de Titulación presentado en conformidad con los requisitos establecidos
para optar por el título de Ingeniera Ambiental en Prevención y Remediación

Profesor Guía
Ing. Carlos Banchón Bajaña

Autora
Lucía Isabel Paredes López

Año
2015

DECLARACIÓN DEL PROFESOR GUÍA

“Declaro haber dirigido este trabajo a través de reuniones periódicas con el estudiante, orientando sus conocimientos para un adecuado desarrollo del tema escogido, y dando cumplimiento a todas las disposiciones vigentes que regulan los Trabajos de Titulación.”

Carlos Luis Banchón Bajaanã
Máster en Ingeniería Química y Bioingeniería
C.I.: 091805918-9

DECLARACIÓN DE AUTORÍA DEL ESTUDIANTE

“Declaro que este trabajo es original, de mi autoría, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales que protegen los derechos de autor vigentes.”

Lucía Isabel Paredes López

C.I.: 171545238-7

AGRADECIMIENTO

A Dios por darme la fortaleza de cumplir una meta más en mi vida. A mis padres por su ejemplo de lucha y perseverancia. A mis hermanas que supieron apoyarme y confiar incondicionalmente en mí. Al Ing. Carlos Banchón por ser una guía y motivación durante mi formación profesional y el desarrollo del presente trabajo. A los laboratorios de la UDLA y la Ing. Paola Posligua por su apoyo.

DEDICATORIA

Dedicado con mucho cariño para mis padres y mis hermanas que supieron apoyarme incondicionalmente durante mi formación profesional. A mi hija, motivo principal de inspiración para seguir luchando cada día.

RESUMEN

A nivel mundial la industria de la curtiembre no sólo representa crecimiento económico para las comunidades sino también es una fuente de contaminación para ríos y aguas subterráneas. Los efluentes del pelambre poseen elevada turbidez, carga orgánica en el rango de 10,000 a 30,000 mg/l de DQO y pH básico mayor a 12. El objetivo de este estudio fue tratar las aguas residuales altamente contaminadas utilizando extractos de *Caesalpinia spinosa*, *Punica granatum*, *Eucalyptus* sp. y *Vitis* sp. La extracción del coagulante natural se realizó mediante acetona-salmuera y se determinó la concentración del índice fenólico de las plantas. Además, se planteó diseños experimentales para la determinación de la dosificación óptima del coagulante y floculante. Los extractos de las plantas tuvieron un contenido de índice fenólico entre 8,17 mg/l y 20,07 mg/l con una remoción de turbidez entre el 97-99% aplicando dosis de 5 ml del coagulante y 2,5 ml de floculante (poliacrilamida) en 500 ml de agua residual del pelambre. La clarificación final se obtuvo con un peróxido de hidrógeno solución al 5%, que actuó oxidando los residuos de materia orgánica del agua tratada por biocoagulación. El presente proceso ecológico alcanzó una remoción de 99,82% de la demanda química de oxígeno. Los resultados obtenidos sugieren que el tratamiento con policloruros de aluminio podría ser reemplazado con un proceso eficiente con extracto de plantas y peróxido de hidrógeno para el agua de pelambre de la curtiembre en beneficio del ambiente

Palabras claves: Curtiembre, contaminación, índice fenólico, remoción, turbidez.

ABSTRACT

The tannery industry worldwide not only represents economic growth for the communities, but is also a source of pollution to rivers and groundwaters. Liming effluent has high turbidity, organic load in the range of 10.000 to 30.000 mg/l of COD and basic pH of 12. The goal of this study was to treat highly contaminated wastewaters using plant extracts of *Caesalpinia spinosa*, *Punica granatum*, *Eucalyptus* spp. and *Vitis vinifera*. Natural coagulant extraction was performed using brine - acetone and concentration of phenol index was determined in the plants. In addition, experimental designs for determining the optimal dosage of coagulant and flocculant were raised. Plant extracts had a phenolic index between 8.17 mg/l 20.07 mg/l with a removal of turbidity between 97-99% using 5 ml of coagulant and 2.5 ml of flocculant (polyacrylamide) in 500 ml of water residual liming. Final clarification was obtained with a hydrogen peroxide 5% solution which oxidized organic matter residuals from treated water. The present eco-friendly process enabled a remotion of chemical oxygen demand by 99.82%. The results suggest that aluminum polychlorides treatment of tannery liming drum wastewater could be replaced by an efficient process with plant extracts and hydrogen peroxide in benefit of the environment.

ÍNDICE

I.INTRODUCCIÓN	1
Antecedentes.....	1
Alcance.....	4
Justificación	4
Objetivos.....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos específicos	5
II.DESARROLLO DEL TEMA.....	6
CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
1.1. Proceso industrial de curtido de cuero	6
1.2. Generación de aguas residuales en el proceso de pelambre..	8
1.3. Biocoagulación de aguas residuales.....	10
CAPITULO II. METODOLOGÍA	21
2.1. Caracterización del agua residual.....	22
2.1.1. Caracterización física	22
2.1.2. Caracterización química.....	22
2.2. Extracción con acetona-salmuera de compuestos bioactivos en las especies vegetales.....	26
2.3. Metodología experimental para la determinación cualitativa y cuantitativa de taninos en las especies vegetales.....	27
2.3.1. Determinación cualitativa de taninos	27
2.3.2. Determinación de Índice fenólico.....	28
2.4. Experimentación y planteamiento de diseños experimentales para el tratamiento de los efluentes del pelambre.....	29

2.4.1. Estudio exploratorio de los efectos de la variación del pH.....	29
2.4.2. Diseño factorial completamente aleatorio 2 ² para tratamiento químico.....	30
2.4.3. Estudio exploratorio de la capacidad de remoción de contaminantes con cuatro especies	30
2.4.4. Diseño experimental de la biocoagulación con <i>Caesalpinia spinosa</i>	31
2.4.5. Diseño experimental por biocoagulación con <i>Punica granatum</i>	32
CAPITULO III. RESULTADOS	33
3.1. Desarrollo del proceso de tratamiento de aguas por biocoagulación.....	33
3.2. Caracterización inicial del agua residual del pelambre.....	35
3.3. Determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos bioactivos en las especies vegetales.	36
3.4. Efectos del cambio de pH en la remoción de turbidez y calidad de lodos.....	38
3.5. Coagulación química con policloruro de aluminio y su efecto en la remoción de turbidez, TDS y variación del pH	41
3.6. Coagulación natural con extractos de <i>vitis sp</i> , <i>Eucalyptus sp</i> , <i>Punica granatum</i> y <i>Caesalpinia spinosa</i>	44
3.7. Efecto de la biocoagulación con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i> en la remoción de contaminantes	45
3.8. Biocoagulación con extracto de <i>Punica granatum</i> y su efecto sobre la remoción de contaminantes.....	50
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53

4.1. Análisis comparativo métodos cuantitativo y cualitativo del contenido bioactivo de los extractos de las plantas	53
4.2. Significancia de las variables pH y velocidad de agitación en el proceso de biocoagulación.....	55
4.3. Evaluación del potencial coagulante de extractos de plantas en función de la remoción de turbidez	56
4.4. Efecto del tratamiento químico en la remoción de contaminantes	59
4.5. Efecto del tratamiento de coagulación natural con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i> en la remoción de contaminantes.....	64
4.6. Efecto de la coagulación natural con extracto de <i>Punica granatum</i> sobre la remoción de contaminantes	78
4.7. Análisis comparativo entre tratamiento químico y tratamiento por biocoagulación con extractos de <i>Caesalpinia spinosa</i> y <i>Púnica granatum</i>	87
III. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	90
REFERENCIAS	94
ANEXOS	102

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 . Etapas del proceso de curtido y acabado de cuero.....	1
Figura 2 . Esquema de un sistema de tratamiento de aguas tradicional.....	10
Figura 3. Ventajas y limitaciones del tratamiento de aguas residuales por biocoagulación.....	11
Figura 4 Estructura química de alfa-solanina.....	12
Figura. 5 Fruto maduro de <i>Punica granatum</i>	14
Figura. 6 . Vainas de <i>Caesalpinia spinosa</i>	16
Figura. 7 Hojas y plantación de <i>Eucalyptus sp.</i>	17
Figura. 8 . Fuerzas de interacción sobre una partícula en suspensión.....	18
Figura. 9 Mecanismos de coagulación de coloides.....	19
Figura. 10 Representación esquemática de las posibles interacciones moleculares de la estructura básica de tanino	20
Figura. 11 . Diagrama del proceso de medición de la demanda química de oxígeno mediante fotometría.....	23
Figura. 12 Diagrama del proceso de medición de sulfatos.....	24
Figura. 13 Diagrama del proceso de medición de nitrógeno total	25
Figura. 14 Diagrama de proceso extracción de componentes bioactivos.....	27
Figura. 15 Diagrama del proceso de medición de Índice fenólico.....	29
Figura. 16 Diagrama velocidad de agitación en función del tiempo en la operación coagulación- floculación.....	34
Figura. 17 Diagrama del rompimiento del vortex unidireccional formado por el test de jarras.....	34
Figura 18 Diagrama del proceso de tratamiento de aguas residuales por coagulación natural.....	35
Figura. 19. Contenido del Índice fenólico (mg/l) de las especies.....	36
Figura. 20 A=productos de la extracción con acetona-salmuera de las especies B= Determinación colorimétrica del contenido de taninos.....	37
Figura. 21 Efecto del ajuste de pH inicial en la muestra de agua residual.....	38
Figura. 22 Efecto de la variación del pH inicial sobre la turbidez.....	39
Figura. 23 Efecto del pH sobre la turbidez del agua residual, con tratamiento de aguas con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i>	40

Figura. 24 Efecto de la variación de pH sobre la turbidez del agua residual mediante biocoagulación.....	41
Figura. 25 Gráfica de caja y gráfica de cubos para turbidez.....	41
Figura. 26 Gráfica de caja y gráfica de cubos para pH.....	42
Figura. 27 Gráfica de caja y gráfica de cubos TDS.....	42
Figura. 28 Resultados del diseño experimental del tratamiento químico con Policloruro de Aluminio (PCA).....	43
Figura. 29 Turbidez promedio obtenida luego de tratamiento por biocoagulación.....	44
Figura. 30 Determinaciones cualitativas de remoción de olor y calidad de lodos mediante tratamiento de aguas por biocoagulación	45
Figura. 31 Gráfica de caja y gráfica de cubos para turbidez.....	45
Figura. 32 Gráfica de caja y gráfica de cubos para pH.....	46
Figura. 33 Diagrama de caja y gráfica de cubos para TDS (g/l).....	46
Figura. 34 Gráfica de caja y grafica de cubos para conductividad eléctrica.....	47
Figura. 35 Gráfica de caja tratamientos y diagrama de cubos; Salinidad.....	47
Figura. 36 Turbidez obtenida en los tratamientos de optimización con <i>Caesalpinia spinosa</i>	48
Figura. 37 Salinidad obtenida en la optimización con <i>Caesalpinia spinosa</i>	49
Figura. 38 Conductividad eléctrica obtenida en los tratamientos de optimización con <i>Caesalpinia spinosa</i>	49
Figura. 39 Sólidos totales disueltos obtenidos en los tratamientos de optimización con <i>Caesalpinia spinosa</i>	50
Figura. 40 Potencial de hidrógeno obtenido en los tratamientos de optimización con <i>Caesalpinia spinosa</i>	50
Figura. 41 Turbidez obtenida para los tratamientos por biocoagulación con <i>Punica granatum</i>	51
Figura. 42 Resultados para el tratamiento con extracto de <i>Punica granatum</i> para sólidos totales disueltos, Conductividad eléctrica, pH y salinidad.....	52

Figura. 43 Correlación entre la determinación cualitativa y cuantitativa del contenido de taninos en las especies seleccionadas	54
Figura.44 Porcentaje de remoción de turbidez mediante tratamiento de aguas por biocoagulación.....	57
Figura. 45. Coeficiente de variación de la turbidez obtenida entre las réplicas con las especies.....	57
Figura. 46 Parámetros finales luego del tratamiento químico PCA.....	59
Figura. 47 Grafica de probabilidad normal turbidez, histograma y gráfica de residuos versus ajustes y versus orden para tratamiento químico. Para turbidez, pH yTDS	60
Figura. 48 I. Gráfica normal de efectos estandarizados y II: Gráfica de interacción para Turbidez.....	62
Figura. 49. I. Gráfica normal de efectos estandarizados y II: gráfica de interacción para pH.....	63
Figura. 50 Grafica de probabilidad normal turbidez, histograma y gráfica de residuos versus ajustes y versus orden. Para turbidez, pH, TDS, salinidad; y conductividad eléctrica.....	65
Figura. 51 Porcentajes de remoción de turbidez mediante biocoagulación con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i>	67
Figura. 52 A) Gráfica normal de efectos estandarizados y B) Gráfica de interacción para Turbidez.....	68
Figura. 53 Porcentajes de remoción de turbidez mediante biocoagulación con extracto de <i>Caelspinia spinosa</i>	69
Figura. 54 Diagrama del coeficiente de variación (%) del tratamiento con <i>Caesalpinia spinosa</i> para pH.....	70
Figura . 55 Diagrama del coeficiente de variación (%) por tratamiento con <i>Caesalpinia spinosa</i> para pH.....	70
Figura. 56 Gráfica normal de efectos estandarizados para TDS	71
Figura. 57 Diagrama del coeficiente de variación (%) por tratamiento con <i>Caesalpinia spinosa</i> para salinidad.....	71
Figura. 58 Gráfica normal de efectos estandarizados para salinidad.....	72
Figura. 59 Diagrama del coeficiente de variación (%) por tratamiento	

con <i>Caesalpinia spinosa</i> para conductividad eléctrica.....	72
Figura. 60. Gráfica normal de efectos estandarizados, respuesta: conductividad eléctrica.....	73
Figura. 61 Diagrama del coeficiente de variación (%) de turbidez, salinidad, pH, conductividad eléctrica y TDS con <i>Caesalpinia spinosa</i>	74
Figura. 62 Demanda bioquímica de oxígeno en mg/l; muestras (A) agua residual, (B) agua luego del trat. de biocoagulación con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i> (C) agua luego de trat. de biocoagulación y oxidación.....	75
Figura. 63 Demanda química de oxígeno de las muestras: agua contaminada y agua tratada por biocoagulación con <i>Caesalpinia</i> <i>spinosa</i> (*porcentaje de remoción de DQO)	76
Figura. 64 Coeficiente de variación de las mediciones de turbidez obtenidas con la aplicación de biocoagulación con <i>Punica granatum</i>	78
Figura . 65 Remoción (%) de contaminantes químicos por biocoagulación y oxidación con extracto de <i>Punica granatum</i>	79
Figura . 66. Demanda bioquímica de oxígeno en mg/l; muestras (A) agua residual, (B) agua luego del trat. de biocoagulación. (C) agua luego de trat. de biocoagulación y oxidación.....	81
Figura . 67. Demanda química de oxígeno de las muestras: agua contaminada y agua tratada por biocoagulación con <i>P. granatum</i>	82
Figura. 68 Gráfica de contorno de floculante versus biocoagulante y su efecto sobre la turbidez	84
Figura . 69 Análisis espectrofotométrico del comportamiento de las muestras de:1) agua tipo 1, 2) agua residual inicial, 3) agua luego del tratamiento con extracto de <i>Punica granatum</i> y 4) agua luego de la oxidación.....	86
Figura. 70 Comparación de la remoción de turbidez (%) entre tratamiento químico y tratamientos por coagulación natural.....	87
Figura. 71 . Diagrama de barras comparativas de porcentajes de remoción de (turbidez, salinidad, y TDS) y cambio de (pH y conductividad eléctrica) obtenidos en función del tratamiento utilizado.....	89

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Especies de coagulantes naturales estudiadas alrededor del mundo.....	3
Tabla 2. Operaciones unitarias del curtido de pieles	7
Tabla. 3 Productos químicos y tiempo de reacción empleados en el pelambre	8
Tabla. 4 Recursos vegetales fuente de taninos a nivel mundial	13
Tabla 5. Estructuras moleculares constituyentes de los polifenoles de granada.....	15
Tabla 6. Factores de conversión en base al DBO ₅ esperado.....	26
Tabla 7. Contenido de taninos en base a método colorimétrico	28
Tabla. 8 Estructura del DFCA 2 ² para coagulación química.....	30
Tabla 9. Estructura del DFCA 2 ² biocoagulación con <i>Caesalpinia spinosa</i>	31
Tabla 10. Dosificación para la optimización de la biocoagulación con <i>Caesalpinia spinosa</i>	32
Tabla 11. DCA proceso biocoagulación con <i>Punica granatum</i>	32
Tabla 12. Caracterización inicial agua residual	35
Tabla 13. Intensidad de coloración, determinación cualitativa de contenido de taninos.....	38
Tabla 14. Efecto del ajuste de pH inicial sobre la turbidez del agua residual y formación de precipitados.....	39
Tabla 15. Efecto del pH sobre la turbidez del agua residual, con tratamiento de aguas por biocoagulación con extracto de <i>Caesalpinia spinosa</i>	40
Tabla 16. Análisis de varianza de la turbidez del estudio exploratorio con especies	58
Tabla 17. Mejores tratamientos y su porcentaje de remoción/reducción para los parámetros turbidez, pH, salinidad, conductividad eléctrica y TDS....	64
Tabla 18. Porcentajes de remoción luego del tratamiento de aguas con <i>Caesalpinia spinosa</i>	77
Tabla 19. Análisis Cumplimiento con el marco legal TULAS.....	77
Tabla 20. Análisis de la varianza para turbidez con extracto de <i>P. granatum</i> ...	78
Tabla 21. Análisis cumplimiento marco normativo por biocoagulación	

con extracto de *P. granatum*.....83

Tabla 22. Análisis de varianza de los porcentajes de remoción de los tratamientos químicos y por biocoagulación con *C. spinosa* y *P. granatum*.....88

I. INTRODUCCIÓN

Antecedentes

Se producen cerca de 350 mil cueros y pieles al año en el Ecuador (PROECUADOR, s.f.) y solo entre el 2011 y 2012, las industrias dedicadas al curtido y preparación de cuero creció un 8,6% (Ministerio de industrias y productividad [MIPRO], 2013, pp. 256-259).

Los principales desechos generados en las curtiembres son descargas líquidas provenientes de las diversas etapas de transformación de la piel de bovinos, ovinos o porcinos.

En las industrias de curtido de pieles, existen trece operaciones unitarias presentadas en el siguiente diagrama:

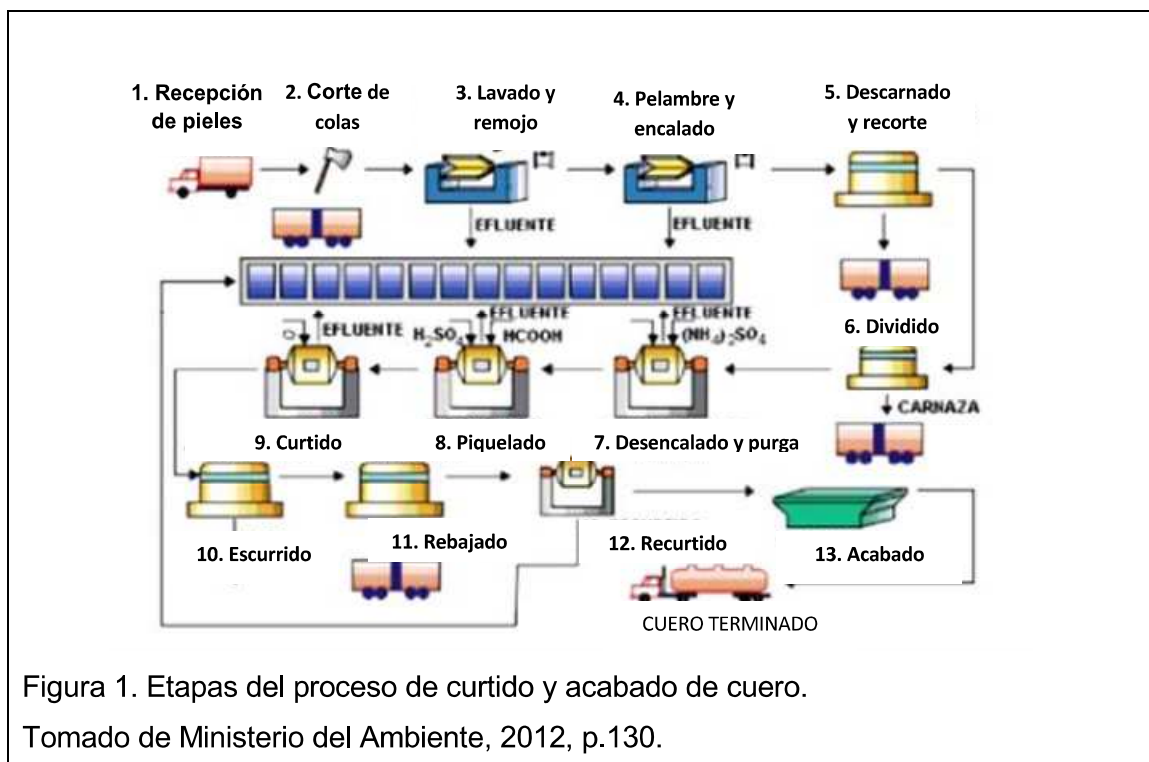


Figura 1. Etapas del proceso de curtido y acabado de cuero.

Tomado de Ministerio del Ambiente, 2012, p.130.

El pelambre es la cuarta etapa para el curtido del cuero, donde se remueve el pelaje y la epidermis del animal sumiéndolas en sulfato de sodio y cal con agitación constante. Esta actividad emplea alrededor de 30-35 litros de agua

por cada kilogramo de cuero procesado (Kazi y Virupakshi, 2013, p. 4061), y los efluentes que genera poseen elevados contenidos de materia orgánica expresada como DQO que oscilan entre los 10-30 g/l (Pire, Rodríguez, Fuenmayor, Acevedo y Díaz, 2011, p. 11) y un pH básico entre 11-13 (MAE, 2012, p.129).

Derivado de la cantidad y la calidad de los efluentes en estas industrias se ha identificado la necesidad de desarrollar procesos cada vez más eficientes en las plantas de tratamiento, con la finalidad de mitigar la contaminación del recurso hídrico.

En este contexto, la investigación mundial ha centrado su interés en desarrollar proyectos para mejorar el proceso de coagulación-floculación utilizando coagulantes naturales (biocoagulantes), los cuales se encuentran formando parte de compuestos presentes en semillas, raíces, tallos o frutos de ciertas plantas como alcaloides, taninos, mucílagos, cuyo fundamento de coagulación consiste en la desestabilización de cargas y la precipitación de proteínas.

La historia de los coagulantes naturales es extensa. Por ejemplo, varios polímeros orgánicos naturales se han utilizado por más de 2000 años en la India, África y China como coagulantes (Asrafuzzaman, Fakhruddin y Hossain, 2011, p.1).

Una de las especies que ha sido profundamente estudiada a nivel mundial por su elevado potencial coagulante y la reducción del nivel de la turbidez del agua residual es *Moringa oleífera* con eficiencia en remoción de turbidez entre 94,1% y 97% (Asrafuzzaman et al., 2011, p.5; Suhartini, Hidayat, y Rosaliana, pp. 1-11, 2013; Gobinath., Arun, Vijayakumar, Gopal y Arun, 2013, pp.149-153; Ravikumar y Sheeja, 2013, pp.10-13; Muyibi, Birima, Mohammed y Noor, 2004, pp 25-35).

En la tabla 1, se muestra algunas de las especies de coagulantes naturales que han sido estudiadas:

Tabla 1. Especies de coagulantes naturales estudiadas alrededor del mundo.

Espece vegetativa	Autor (es)	Año
Strychnos potatorum	Tripathi et al.	1976
	Adinolfi	1994
	Chaudhuri	2005
Moinga oleifera	Folkard et al.	1986
	Sutherland et al.	1994
	Muyibi et al.	1995
	Ndabigengesere et al.	1998
	Okuda et al	1999
	Asrafuzzaman et al.	2011
	Suhartini et al.	2013
Gobinath et al.	2013	
Samanea saman	González et al.	2006
Tuna opuntia	Almendárez de Quezada et al.	2004
Cactus latifaria y Prosopis juliflora	Díaz et al.	1999
Almidón de yuca y maíz	Hamidi et al.	1998,
	Rodríguez et. al	2000
Litopenaeus schmitti	Fuentes y Contreras	2008
Terminalia chebula, Terminalia belerica y Morinda citrifolia.	Bhole, A.G.	1987
Hymenaea courbaril	Martínez et al	2004
Leucaena leucocephala, Albizia lebeck	López et al.	2008

Adaptado de García, 2011, pp 11-15.

Las investigaciones de biocoagulantes en Ecuador se han centrado en escasas especies. Entre los estudios que se pueden destacar se encuentran: “El uso de almidón de mashua para la depuración de aguas residuales” (Ojeda, 2012) y “El uso de los alcaloides presentes en el chocho para la complejión de metales pesados” (Haro, 2008), por ello que la identificación y optimización de biocoagulantes eficientes es una amplia línea de investigación en el país.

Alcance

El presente trabajo de titulación tiene como alcance la identificación de cuatro especies vegetales (*Eucalyptus* sp, *Vitis* sp, *Punica granatum* y *Caesalpinia spinosa*), cuyos compuestos bioactivos (taninos) actúen como coagulante natural. Utilizando el método cuantitativo de la determinación de índice fenólico para determinar la concentración de fenoles en el extracto de las especies y la aplicación de diseños experimentales con la finalidad de presentar una óptima interacción de variables en el proceso de coagulación.

Los datos obtenidos permitirán diseñar un proceso de tratamiento del agua residual proveniente de la etapa de pelambre de la industria de la curtiembre a través de biocoagulación. Para que el agua tratada no solo cumpla con los parámetros de la legislación ambiental local sino también sea un referente dentro de la industria manufacturera por un alto grado de responsabilidad social y ambiental.

Justificación

En Ecuador, se estima que el volumen medio de aguas residuales industriales es de 55,2 millones de m³/año, representando un 9,8% del volumen total de descargas que ingresa al Océano Pacífico (SIMCE, 2012). De este volumen aproximadamente solo un 8% de las aguas reciben algún tratamiento (Cabrera, Garcés y Paredes, 2012, p.5). La situación se ve agravada a causa de una ineficiente depuración con productos químicos principalmente a base de aluminio en las plantas de tratamiento de agua que provocan la contaminación de los recursos hídricos y que a su vez producen lodos residuales nocivos. En los últimos años, las investigaciones indican que los coagulantes químicos (sulfatos y policloruros de aluminio) ocasionan un incremento de aluminio en el agua tratada, siendo un metal al que se sugiere posibles efectos adversos en salud que incluyen neurotoxicidad (OMS, 2008, p.247; Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2003; Rondeau, Commenges, Gadda y

Dartigues, 2000, p.59; Suja, Pandit y Gupta, 2010, p.3055-3056; Tomperi, Pelo y Leiviska, 2013. p. 39-46). Por estas razones se deriva la necesidad de desarrollar líneas de investigación de compuestos que actúen como biocoagulantes, los cuales reemplacen a los productos tradicionales sintéticos con la finalidad de conservar las características del ambiente, disminuir costos y aumentar la eficiencia del tratamiento de aguas residuales.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar un proceso de tratamiento de aguas de la industria de la curtiembre mediante biocoagulación a escala laboratorio.

Objetivos específicos

- Extraer taninos de tres especies vegetales con potencial biocoagulante a través de técnicas físico- químicas.
- Caracterizar el agua residual de la industria de curtiembre antes y después del tratamiento con biocoagulantes mediante análisis físico-químico para la identificación de los porcentajes de remoción de contaminantes.
- Determinar las condiciones óptimas de biocoagulación de los extractos de taninos mediante test de jarras y diseño experimental para la remoción de contaminantes del agua residual del proceso de la industria de curtiembre.

II. DESARROLLO DEL TEMA

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1. Proceso industrial de curtido de cuero

La provincia de Tungurahua es reconocida por ser pionera en el desarrollo del curtido de cuero pues cuenta con el 80% de las curtidurías a nivel nacional.

La principal actividad de manufactura es la industria de preparación y acabado del cuero en todo su proceso productivo (curtido y elaboración de productos).

Solo para el año de 2011, la producción bruta alcanzó un valor de 68,9 millones de dólares lo que generó cerca de 1320 puestos de trabajo en la provincia (Ministerio de coordinación de la producción, empleo y competitividad, pp.23-24, 2011).

En forma general, suelen realizarse trece operaciones unitarias completas desde la recepción de materias primas hasta el planchado de los cueros para el curtido de las pieles, pero existen curtidurías que optan por agrupar y simplificar procesos.

En la Tabla. 2, se describe las trece operaciones unitarias realizadas para el curtido de pieles y los efluentes generados.

Tabla. 2 Operaciones unitarias del curtido de pieles

OPERACIÓN UNITARIA	DESCRIPCIÓN
1. RECEPCIÓN DE LA MATERIA PRIMA	•Inspección visual de calidad de la piel de los animales.
	•Agua residual del escurrido de las pieles
2. CORTE DE COLAS Y EXTREMIDADES	•Clasificación por tamaño de las pieles, corte de excedentes (extremidades, cabeza y cola)
3. LAVADO SUPERFICIAL DE LAS PIELES	•Las pieles son lavadas para remover sangre y excretas
	•Agua residual con carnazas, sangre y excrementos
4. CURADO Y DESINFECTADO	Las pieles se someten a secado al aire y salado con una salmuera próxima a la saturación., generalmente suelen aplicarse desinfectantes (bicloruro de mercurio y ácido fénico), y bactericidas (sulfato de sodio y ácido bórico). Agua residual del escurrido de las pieles
5. PELAMBRE	•Remojo en bombos circulares con sulfuros de sodio y cal, para la remoción de pelaje de las pieles).
	•Agua residual con elevada carga orgánica, pH básico entre (12-13) y pelaje.
6. DESENCALADO	•Lavado de las pieles para remover cal y sulfuros adquiridos en el proceso del pelambre. Principalmente para esta remoción suelen usarse ácidos orgánicos (Sulfúricos, clorhídrico, láctico, fórmico y bórico), sales de amonio y peróxido de hidrógeno, azúcares y melazas
	•Agua residual con residuos de sulfuros, ácidos y sales.
7. DESCARNADO	•Se remueven los restos de piel y tejido adiposo restante de la piel por procesos mecánicos.
8. DESENGRASADO	•Las pieles son sometidas a remojos con solventes y detergentes para lograr eliminar proteínas no estructuras y la apertura de los poros de la piel, con el objetivo de brindar mayor elasticidad y tersura a las pieles.
	•Agua residual con residuos de solventes y detergentes.
9. PIQUELADO	•Preparación de las pieles con ácido fórmico y ácido sulfúrico para el curtido. Ácidos que agregan protones a los grupos carboxílicos con el objetivo de permitir la difusión del curtiente en el interior de la piel.
	•Agua residual con residuos de ácidos.
10. CURTIDO	•Las pieles son sumergidas en baños en base a sales de cromo o en base a agentes vegetales curtientes. El objetivo es estabilizar el colágeno de la piel para que adquiera las características de cuero.
	•Agua residual con residuos de sales de cromo o agentes curtientes vegetales. El pH varía de 3 a 5
11. SECADO	•Mediante procesos físicos y mecánicos los cueros son secados para eliminar la humedad.
12. ENGRASADO	•Se colocan aceites emulsionados con el objetivo de brindarle impermeabilidad, flexibilidad y suavidad a los cueros, suele realizarse a mano o sumergiéndolas en grandes tanques.
13. PLANCHADO Y CLASIFICACIÓN	•El cuero es estirado y planchado mecánicamente, para su posterior clasificación por tamaños.

1.2. Generación de aguas residuales en el proceso de pelambre

El proceso del pelambre se realiza en bombos que mediante rotación proporcionan fricción a las pieles con el objetivo de eliminar su pelaje. El proceso dura aproximadamente 12 horas y su tiempo varía según la calidad de la materia prima, pero en forma general se realizan 3 cargas de agua en los bombos. Iniciando con un remojo para hidratar las pieles con agua, tensoactivos y cal. Posteriormente, las pieles pasan a un baño con agua, cal y sulfuro de sodio en el cual se elimina el pelo y se afloja las fibras de colágeno, necesario para el curtido de las pieles. Finalmente, para eliminar los compuestos químicos adicionados se realiza un nuevo baño con agua. Los bombos rotatorios tienen una capacidad de hasta 12-20 m³. Como resultado, en promedio, el proceso de pelambre genera efluentes de hasta 400-450 m³/mes (PAHO, 2001, p.4). El detalle de los productos químicos utilizados en esta operación se especifica en la siguiente tabla:

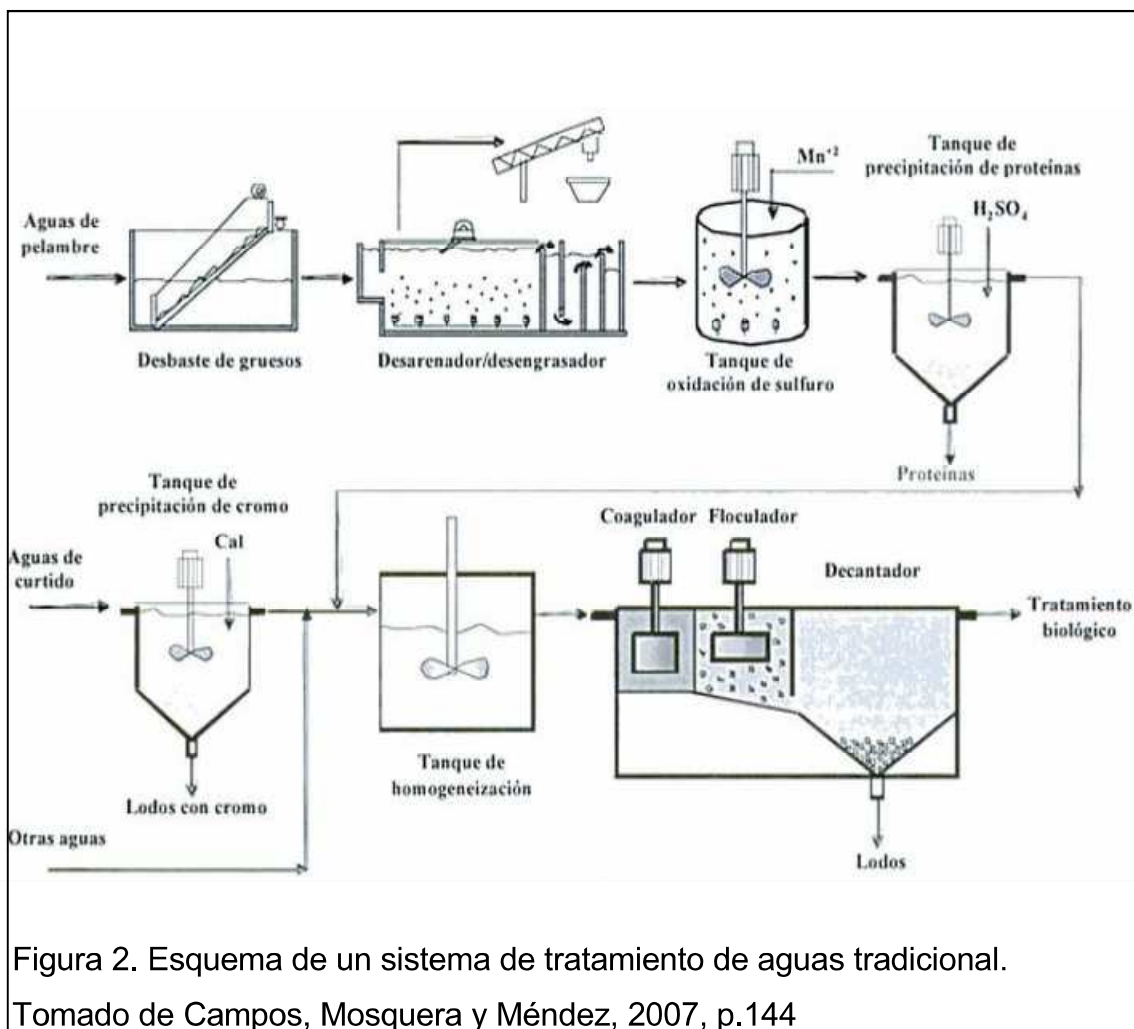
Tabla 3. Productos químicos y tiempo de reacción empleados en el pelambre.

PELAMBRE		
PRODUCTO	CANTIDAD (% relativa a la cantidad de piel procesada)	TIEMPO (HORAS)
AGUA 28°	150	20'
AGUA 28°	40	60'
KORAMIN MK	0,50	
TENSOACTIVO	0,20	
CAL	0,30	
CAL	1	45'
SULFURO DE SODIO	1	
KORAMIN MK	0,40	60'
CAL	0,50	60'
SULFURO DE SODIO	0,90	
AGUA 28°	80	30'
CAL	1	NOCHE 5'/HORA

Los efluentes generados en el pelambre de cueros contienen elevada salinidad, carga orgánica en el rango de 10,000 a 30,000 mg/l de DQO y pH básico mayor a 12. Estos efluentes generados del proceso del pelambre por su elevada adición de productos químicos suele tratarse de manera tradicional mediante tratamientos físico-químicos (Figura 2). El proceso elimina residuos de pelos y grasa mediante trampas y desarenadores; luego, procesos de precipitación química y de coagulación- floculación con sales de aluminio elimina la carga contaminante coloidal. Entre los coagulantes más utilizados se encuentra el policloruro de aluminio (PAC). El uso de este compuesto se ha difundido debido especialmente a su disponibilidad en el mercado, bajo costo, formación adecuada de flocs, trabajo bajo un rango amplio óptimo de pH y remoción de contaminantes al neutralizar coloides cargados negativamente.

Sin embargo, en las últimas décadas las investigaciones han reportado que el uso de policloruros de aluminio en el tratamiento de agua residuales puede generar como efecto adverso cargas importantes de aluminio residual en el agua tratada (Rondeau et al., 2000, p.59). El aluminio residual reporta entre los principales efectos en la salud, neurotoxicidad ligada a demencia y alteraciones en el comportamiento, acumulación en hígado, huesos y cerebro, alteraciones en sistemas de absorción de calcio y hierro (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo, 2003). El aluminio también pasa las barreras embrionarias produciendo alteraciones en el desarrollo del feto, destacándose ineficiencias de osificación, variaciones esqueléticas, paladar hendido y alteraciones cromosómicas en células de médula ósea (OMS, 2003). En los últimos años también se ha investigado su posible correlación con el desarrollo de la enfermedad de Alzheimer, las investigaciones desarrolladas sugieren que es un factor presente en comunidades donde el apareamiento y desarrollo de la enfermedad se ha promulgado y en animales se ha reportado neurotoxicidad ligada al aluminio (Rondeau, et al, 2000, p.59; Suja, et al, 2010, pp.3055-3056; Tomperi et al, 2013, pp. 39-46). En los ecosistemas, el aluminio residual en el agua presenta efectos que incluyen: disponibilidad en agua alcalina y ácida para organismos acuáticos, incorporación en plantas a través del suelo

además. El aluminio suele combinarse y formar compuestos químicos con gran facilidad los cuales presentan gran toxicidad para especies terrestres y acuáticas.



1.3. Biocoagulación de aguas residuales

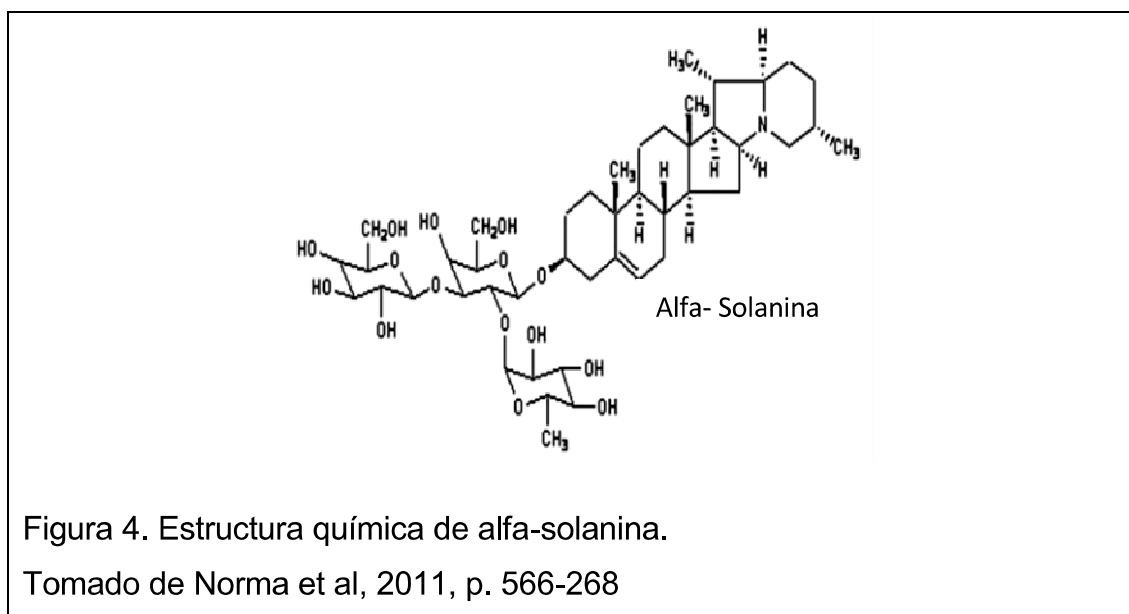
La biocoagulación o coagulación natural se define como un proceso de desestabilización coloidal desarrollado a través de extractos de plantas, los cuales están constituidos por compuestos bioactivos vegetales.

En las últimas décadas, las investigaciones han apuntado al desarrollo de procesos enfocados al tratamiento de aguas residuales por biocoagulación y este creciente interés se ha desarrollado en base a las ventajas que presenta un tratamiento natural no convencional (Figura 3).



Entre los compuestos bioactivos de especies vegetales que principalmente se han estudiado se encuentran los mucilagos, almidones (Aguilar et al., 2002, p. 59), taninos y alcaloides. Cada grupo con una variedad de sustancias que les brindan características específicas de interés para aplicaciones alimenticias, farmacéuticas, químicas e industriales, incluyendo el tratamiento de aguas residuales. Los alcaloides son metabolitos secundarios de las especies vegetales, producidas con el objetivo de brindar defensa frente a agentes

externos conformados por glucósidos esteroidales con presencia de nitrógeno (Norma, Ruiz, López, Cira y Gortarez, 2011, p. 566). Se han reportado usos de saponinas presentes en la quinua (*Chenopodium* sp.) o solaninas (Figura 4) presentes en la cáscara de papa (*Solanum* sp.) o de oca (*Oxalis tuberosa*) para el tratamiento de aguas residuales con resultados eficientes en la remoción de protozoarios, helmintos, flagelados y sus huevos (Norma et al, 2011, pp. 566-268), pues su mecanismo de acción es la inhibición microbiana.



Los mucilagos son polisacáridos ligados a azúcares como glucosa, manosa, xilosa, galactosa, arabinosa y ácidos urónicos solubles en agua, que se caracterizan por su elevado peso molecular superior a 200.000 g/mol y por ser altamente viscosos (Domínguez, Arzate, Chanona, Welti, Alvarado, Calderón y Garibay, 2012). Los mucilagos se encuentran en una amplia de gama de especies vegetales en sus diversas estructuras vegetativas, semillas, hojas o frutos. Entre las especies con mayor contenido de mucilagos se reportan la sábila (*Aloe vera*), el llantén (*Plantago major*) y el melloco (*Ullucus tuberosus*) A nivel industrial se han referido amplias aplicaciones entre las que se destacan agentes gelificantes y humectantes en alimentos y cosméticos. En el tratamiento de aguas residuales se ha utilizado el gel de sábila como coadyuvante de la floculación con policloruro de Aluminio, con reacciones positivas de formación de flóculos (Barrera, Tapia y Monteros, 2004).

Los taninos son compuestos polifenólicos, de peso molecular alto entre 500 y 3000 D y conformados por grupos hidroxifenólico y carboxilos. Se los puede clasificar en condensados e hidrolizables. Entre las aplicaciones que históricamente se le han otorgado a estos compuestos se encuentran el curtido de pieles de animales y como compuestos terapéuticos en base a su astringencia. Una de las principales características de los taninos es la formación de complejos con proteínas, los cuales ligan y precipitan proteínas y alcaloides, enlaces de H, entre los grupos hidroxifenólicos del tanino y los grupos carbonílicos peptídicos de las proteínas, el cual es el principal fundamento que ha permitido utilizar especies vegetales con contenido significativo de taninos en sus estructuras vegetativas para la coagulación en aguas residuales con eficientes resultados. En la tabla 5, se presenta una compilación de las especies más comúnmente utilizadas como fuentes de taninos a nivel mundial y su porcentaje estimado de taninos reportado en estas especies.

Tabla 4. Recursos vegetales fuente de taninos a nivel mundial.

ESTRUCTURA VEGETATIVA	NOMBRE COMÚN	NOMBRE CIENTÍFICO	TIPO DE TANINO	PORCENTAJE ESTIMADO DE TANINOS
Corteza	Mimosa	A. mollissima	condensado	35 %
	Abedul	Betula verrucosa	-	8%
	Pashaco	Schizolobium sp.	condensado	(9,86-10,85)%
	Acacia	Acacia arabica	condensado	24-42%
	Aliso	Alnus glutinosa	hidrolizable	20%
	Eucalipto	Eucalyptus sp.	condensado	12,4-20%
	Roble	Quercus pedunculata	-	6-16 %
	Pino	Pinus radiata	condensado	17-18%
	Mangle	Rhizophora mangle	condensado	35%
	Tara	C. spinosa	hidrolizable	(30-55) %
Frutos y vainas	Algarrobilla	Caesalpinia brevifolia	-	44- 55 %
	Granada	Punica granatum	hidrolizable	11,3 %
	Almendro	Terminalia cattapa		20 %
	Ratania	Krameria triandra	condensado	15%

Tomado de Aquino y Bueno, 2010, p.3

Las especies con potencial biocoagulante a nivel mundial han sido ampliamente exploradas según su disponibilidad geográfica. Para el presente estudio se utilizaron cuatro especies, en base a su importante composición de taninos en sus estructuras vegetales, al ser recursos disponibles en Ecuador y a su escasa o nula investigación en el tratamiento de aguas residuales:

- Eucalyptus sp.
- Vitis sp.
- Punica granatum
- Caesalpinia spinosa

La granada (*Punica granatum*) es un arbusto caducifolio de hasta 7 m de altura, con flores solitarias o agrupadas en inflorescencias de hasta cinco flores que van del anaranjado al rojo, hojas verdes opuestas, sin estípulas.

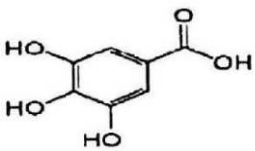
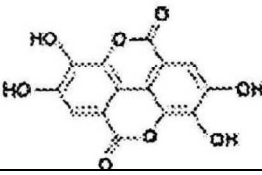
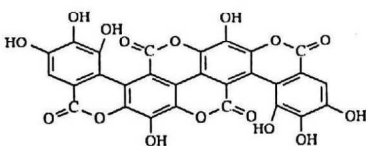
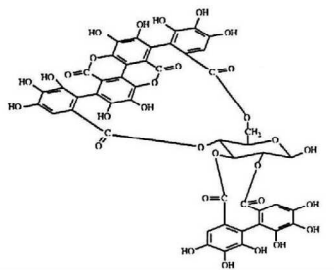
El fruto (Figura 5) tiene una forma globosa de 6 a 10 cm de diámetro de color amarillo anaranjado con un cáliz en forma de corona, en el interior consta de tabiques membranosos blanquecinos que encierran numerosas semillas que se encuentran recubiertas de una envoltura carnosa comestible de coloración roja. La granada es originaria de medio Oriente. Se cultiva en zonas templadas y tropicales pudiendo encontrarse desde el nivel del mar hasta 1800 m.s.n.m.



La granada ha sido ampliamente estudiada por su elevada concentración de compuestos bioactivos o fitoquímicos que son metabolitos secundarios producidos por las plantas, como mecanismo de protección frente al entorno.

Entre los que se destacan: polifenoles, flavonoides, taninos hidrolizables, ácido elágico, ácido gálico, ácido cafeíco y catequinas, en corteza, hojas y frutos. Las semillas presentan elevado contenido de ácidos grasos mayor al 60% (Taberner y Palou, 2011, p.4-6). Estudios comparativos entre especies con elevada capacidad antioxidante, revela que esta especie contiene tres veces mayor actividad antioxidante que el té verde o el vino tinto. Ligado a su elevado contenido de compuestos bioactivos que actúan como antioxidantes en el cuerpo humano se le ha otorgado beneficios frente a efecto carcinogénicos, desarrollo tumoral, potente antiviral, antiinflamatorio y antimicrobiano.

Tabla 5. Estructuras moleculares constituyentes de los polifenoles de granada.

Molécula	Descripción de la composición	Estructura Química
Ácido Gálico	Anillo de benceno con un grupo carboxilo en la posición 1 y 3 y grupos hidroxilo en la posición 3,4 y 5	
Ácido elágico	Ácido gálico + ácido gálico	
Ácido galágico	Ácido elágico + ácido elágico	
Punicalagina (polifenol hidrolizable monomérico)	Ácido galágico+ ácido elágico + glucosa	

Tomado de Taberner y Palou, 2011, p.5

El guarango o tara (*Caesalpinia spinosa*) es una especie originaria de las regiones interandinas, siendo nativa de Bolivia, Perú, Venezuela, Ecuador, Colombia, Chile y Cuba. Es cultivada entre 1300 a 2800 m.s.n.m. El árbol llega a alcanzar unos 10 m de alto en condiciones óptimas con un diámetro del tronco regular que varía de 30 a 40 cm. Su corteza externa es de color café grisácea mientras que su corteza interna es de color amarillenta. Tienen una copa irregular y poco densa. La especie posee hojas compuestas bipinnadas tonalidad verde claro, las flores se disponen en racimos cuya coloración va del amarillo al rojo. Los frutos son vainas curvadas y aplanadas de color anaranjado que varía de unos 5 a 10 cm de largo y de 1 a 3 cm de ancho (De la Cruz Lapa, 2004). Dentro de las vainas se encuentran contenidas de 5 a 10 semillas de coloración café- negruzcas.



Figura 6. Vainas de *Caesalpinia spinosa*.

Tomado de De la Cruz Lapa, 2004.

Se han desarrollado profundas investigaciones en los compuestos bioactivos de *Caesalpinia spinosa*, reportándose contenido de taninos gálicos, mucílagos, glicósidos en hojas, taninos hidrolizables galotaninos en vainas, goma o hidrocoloide galactomananico en semillas. La vaina contiene de un 60 a 70% de taninos dependiendo su variabilidad de la localización geográfica, la edad de la especie y las condiciones climáticas donde se desarrolle (Valachová, Topol'ská, Nagy, Gaidau, Niculescu, Matyašovský y Ladislav, 2014, p.198). Es una especie de interés para el aprovechamiento y mejoramiento de suelos pobres. Presenta raíces profunda que le ayuda a soportar condiciones limitantes de agua, por lo que se la puede ubicar en lugares semiáridos con precipitaciones anuales promedio de 300 a 700 mm (Orwa et al.2009, pp 3-5).

El género *Vitis* comprende aproximadamente unas 65 especies de arbustos y plantas trepadoras, posee tallos leñosos con ramas nudosas. Con hojas no perennes alternas divididas en lóbulos. Sus flores crecen en racimos y sus frutos son redondos de coloraciones variables según la especie (negro, verde, rosa) que contienen de 3 a 4 semillas en su interior. Las semillas de uva están compuestas principalmente de agua (25-45%), compuestos glucídicos (34-36%), taninos (4-10%), compuestos nitrogenados (4-6,5%), minerales (2-4%), y lípidos (13-20%), (Zuñiga, 2005. p.14).

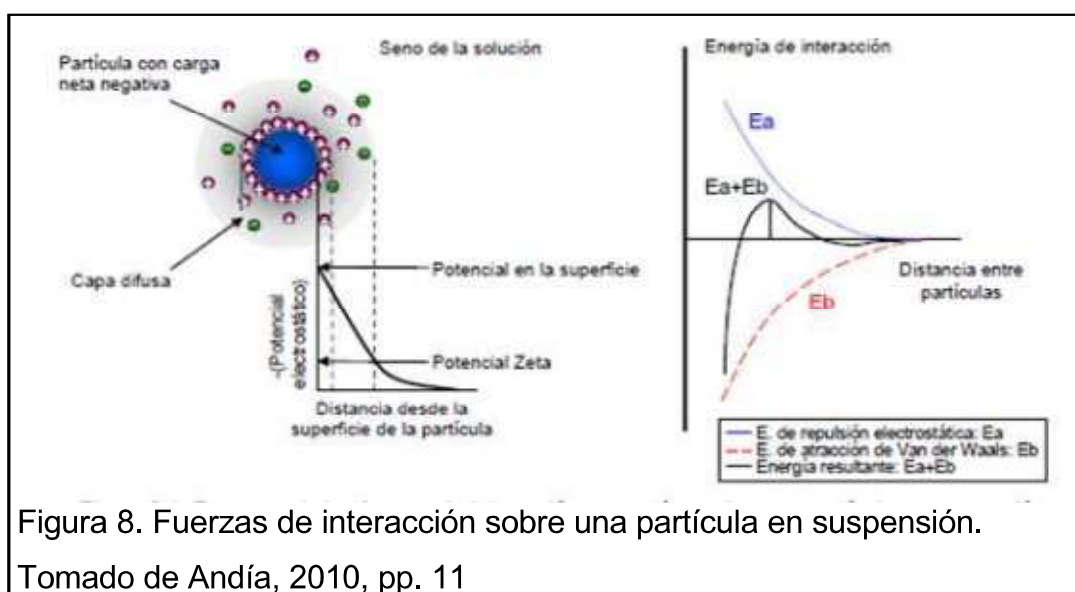
El género *Eucalyptus* cuenta con más de 700 especies, siendo un grupo de rápido crecimiento, distribuido en climas mediterráneos, subtropicales y tropicales. Los árboles poseen una corteza de color marrón y su tronco recto que pueden alcanzar los 60 m de altura, presentan importantes contenidos de resinas y taninos cuya concentración varía entre (11-20)% en función de la especie, edad y sitio geográfico de desarrollo (FAO, 1995, p. 456). Posee hojas alargadas, perennes, sin pedúnculo con coloraciones grisáceas, en etapa joven, o azul verdosas brillante, en edad adulta y olor agradable característico, debido a la presencia de aceites esenciales (eucaliptol), cerca de un 3% de su composición. Sus flores solitarias son de coloración blanquesina (Obregón y Restrepo, 2011, p. 14-16).



1.4. Mecanismo de coagulación

El tamaño de las partículas es uno de los factores que define su comportamiento, haciendo que precipiten o se suspendan en medio acuoso,

como coloides. De esta forma, partículas menores a $1\ \mu\text{m}$ son consideradas coloides, y partículas mayores a una micra hasta 10^3 micras se denominan partículas suspendidas (Andía, 2010, pp. 5). Una suspensión coloidal está definida por la teoría de la doble capa eléctrica. Esta capa impide la aproximación de las partículas, debido al potencial eléctrico que una partícula tiene con respecto al medio en el que se encuentra, conocido como potencial zeta. Simultáneamente interviene el fenómeno de la repulsión electrostática, donde cargas de igual signo se repelen. Es así que mediante el proceso de coagulación se consigue la formación de agregados cuando se rompe la estabilidad de los coloides (Zouboulis, Tzoupanos y Moussas, 2007 pp. 294-296). De esta forma, las fuerzas atractivas de Van der Waals (E_b) superan a las fuerzas repulsivas electrostáticas (E_a), al disminuir las distancias del radio efectivo entre dos partículas coloidales (Fig. 8). Luego de este proceso de desestabilización, se inicia la floculación con la agregación de partículas mediante choque entre estas por la agitación. Finalmente, se produce un floc o agregado sólido de buena calidad de tamaño, sedimentación, compactación y por ende separación del agua. La velocidad de agitación representa una variable significativa dentro del proceso de coagulación-floculación pues al utilizar las condiciones óptimas de las variables tiempo y revoluciones por minuto (RPM) ayudan a favorecer la dispersión coagulante y a fomentar las colisiones entre partículas (Aguilar et al., 2002, p. 82).



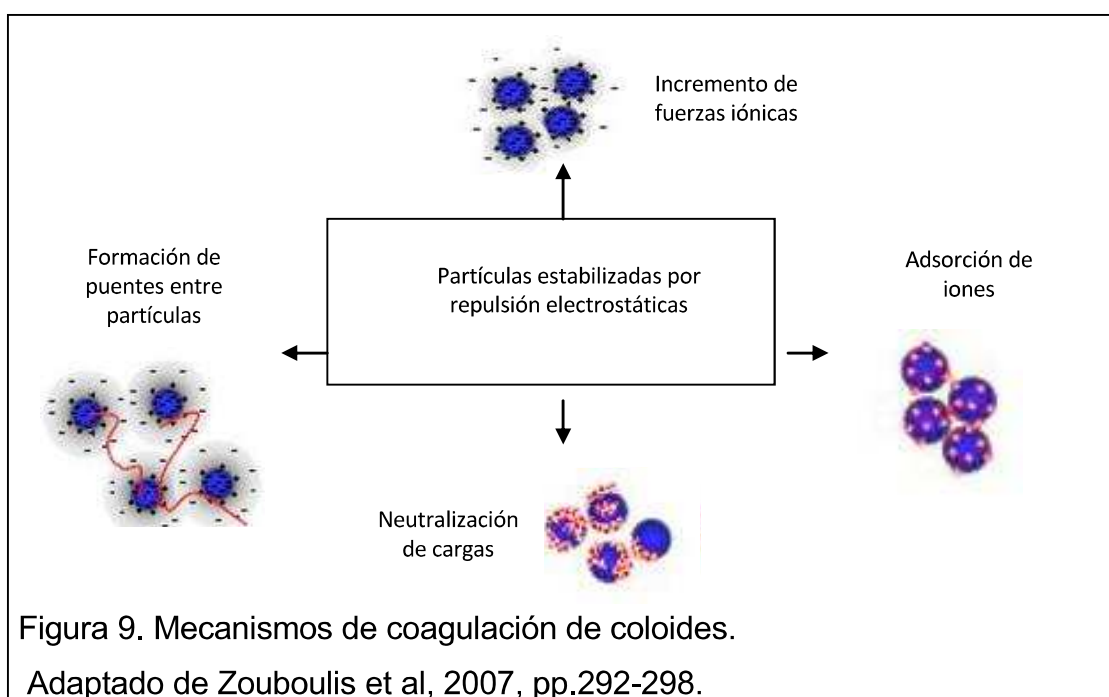
Se han descrito cuatro mecanismos de coagulación (Figura 9):

I. Neutralización de cargas: cuando un coloide se encuentra cargado negativamente, las sales añadidas como coagulantes (sales catiónicas) se hidrolizan generando la atracción de los protones y electrones.

II. Compresión de la doble capa por aumento de las fuerzas iónicas

III. Adsorción de iones.

III. Formación de uniones puente entre partículas.



Las sales de hierro y aluminio se han utilizado en las últimas décadas como coagulantes para la remoción de una amplia gama de contaminantes.

La remoción de una variedad de contaminantes orgánicos solubles en el agua residual está relacionada con la formación de especies de solubilidad reducida, o por inmersión de estas especies en precipitados de hidróxidos metálicos. Los policloruros de aluminio consisten en una variedad de especies de aluminio con grupos hidróxidos asociados, Uno de los más utilizados es $[Al_2(OH)_2]^{+4}$, que al hidrolizarse produce protonización liberando iones $[H]^+$ (Mertens, 2011, pp. 1-3)

los cuales neutralizan las cargas de los coloides y permiten que las partículas se aglomeren.

Los taninos utilizados como coagulantes natural o biocoagulante están directamente influenciados por la estructura química del tanino. La presencia de grupos fenólicos en su estructura indica que poseen una naturaleza aniónica, siendo buenos donadores de hidrógeno (Figura 10). Para lo cual se ha propuesto que los grupos fenólicos tienden a dar a paso a una protonización, atribuida a la deslocalización de los electrones dentro del anillo aromático aumentando la densidad del átomo de oxígeno (Yin, 2010, pp.1443-1444).

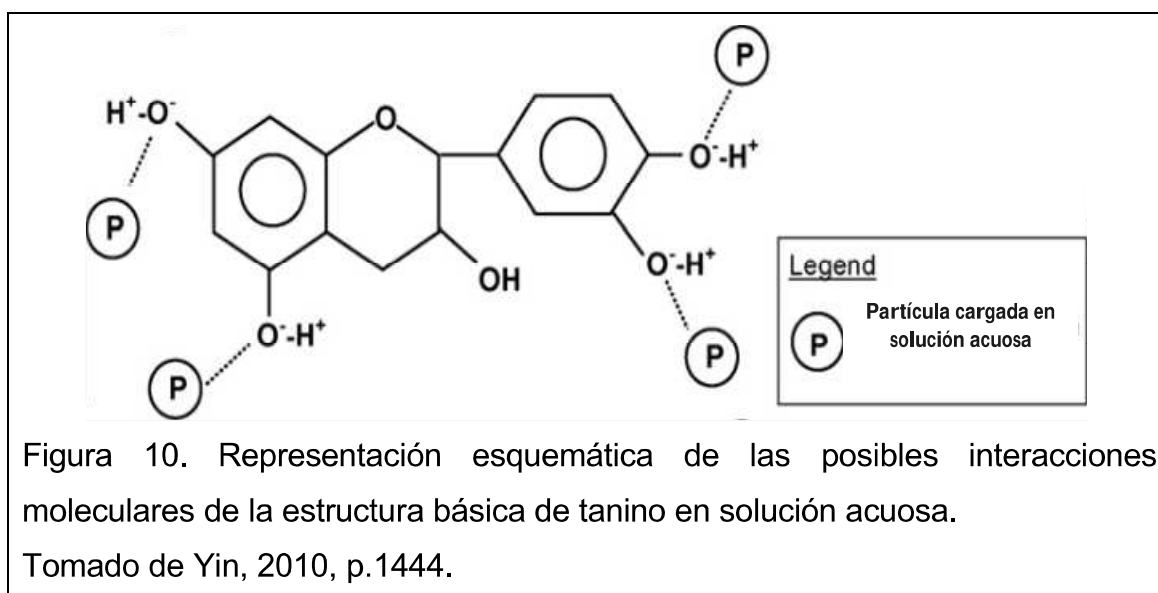


Figura 10. Representación esquemática de las posibles interacciones moleculares de la estructura básica de tanino en solución acuosa.

Tomado de Yin, 2010, p.1444.

Los mecanismos de coagulación están principalmente influenciados por los efectos de la variación del pH, el contenido de materia en suspensión, la salinidad, la temperatura, la velocidad y el tiempo de agitación (Aguilar et al., 2002, pp.79-82). El efecto del pH es uno de los parámetros que mayor influencia tiene sobre los procesos de coagulación-floculación, pues el potencial de hidrógeno puede afectar a la cantidad y tipo de cargas presentes en la superficie de los sólidos así como la cantidad de carga libre del polímero en disolución. A su vez, se puede anular la eficacia de un polímero en función del rango del pH.

CAPITULO II. METODOLOGÍA

En esta sección se presentan las metodologías utilizadas para el diseño del proceso de remediación de aguas residuales generadas en el pelambre de cueros. En general, el proceso de remediación consistió de cuatro pasos u operaciones: filtración, coagulación-floculación, sedimentación y la oxidación. Los cuales se llevaron a cabo en un equipo test de jarra (Selecta, España) utilizando 500 ml de aguas residuales del pelambre a pH 12,5. Las aguas residuales fueron filtrados utilizando un filtro de (2,0 mm) para eliminar el pelo, carne y haces de fibras. La coagulación se llevó a cabo durante 10 min y la floculación durante 5 min. La sedimentación ocurrió después de 15 min con la formación de lodos compactos y estables. La oxidación química usando una solución de peróxido de hidrógeno al 5% eliminó el color amarillento de agua tratada. La turbidez (NTU) fue la respuesta a evaluar y el rango de dosis óptima para el análisis estadístico. Los siguientes experimentos se llevaron a cabo:

(I) la determinación del porcentaje de remoción de turbiedad para cada extracto de las plantas mediante el uso de *Caesalpinia spinosa*, *Eucalyptus spp.*, *Punica granatum* y *Vitis sp* y floculante poliacrilamida para el tratamiento de 500 ml de agua del pelambre.

(II) Determinación del principal efecto (el cambio en la turbidez) mediante el uso de productos comerciales: cloruro de polialuminio 15% (VX-50 producto de Dicomsa Chemicals) y poliacrilamida (producto de Dicomsa Químicos). Mediante diseño factorial completo 2^2 con dos niveles. (Tabla 8).

(III) Determinación del efecto de respuesta (cambio en la turbidez) mediante el uso del extracto de *C. spinosa* y poliacrilamida (producto comercial de la Dicomsa Chemicals). Mediante diseño factorial completo 2^2 con dos niveles (Tabla 9).

(IV) Como resultado del primer experimento de la partida (I), un tratamiento de aguas residuales usando sólo los extractos de *P. granatum* y *C. spinosa* se realizó con el fin de encontrar la dosis óptima de coagulante natural (Tabla 11).

El Análisis Estadístico FUE Realizado con los softwares Excel (Microsoft Office 2011 y Minitab 17 (Casa comercial).

2.1. Caracterización del agua residual

A continuación, se detalla la metodología experimental utilizada para la caracterización del agua residual antes y después del desarrollo del proceso de tratamiento. El agua residual del pelambre de cueros fue recogida de una industria local en Ambato (Ecuador) entre los meses de junio a noviembre de 2014.

2.1.1. Caracterización física

La caracterización física se realizó mediante turbidímetro HANNA HI 88713, con el cual se determinó la turbidez y mediante el equipo HANNA HI 2550 se estableció la salinidad, sólidos totales disueltos, temperatura y conductividad eléctrica de las muestras del agua residual. En un vaso de precipitación con un volumen de 300 ml de agua residual se insertaron los sensores del equipo para medir cada parámetro. Cada medición fue realizada por triplicado.

2.1.2. Caracterización química

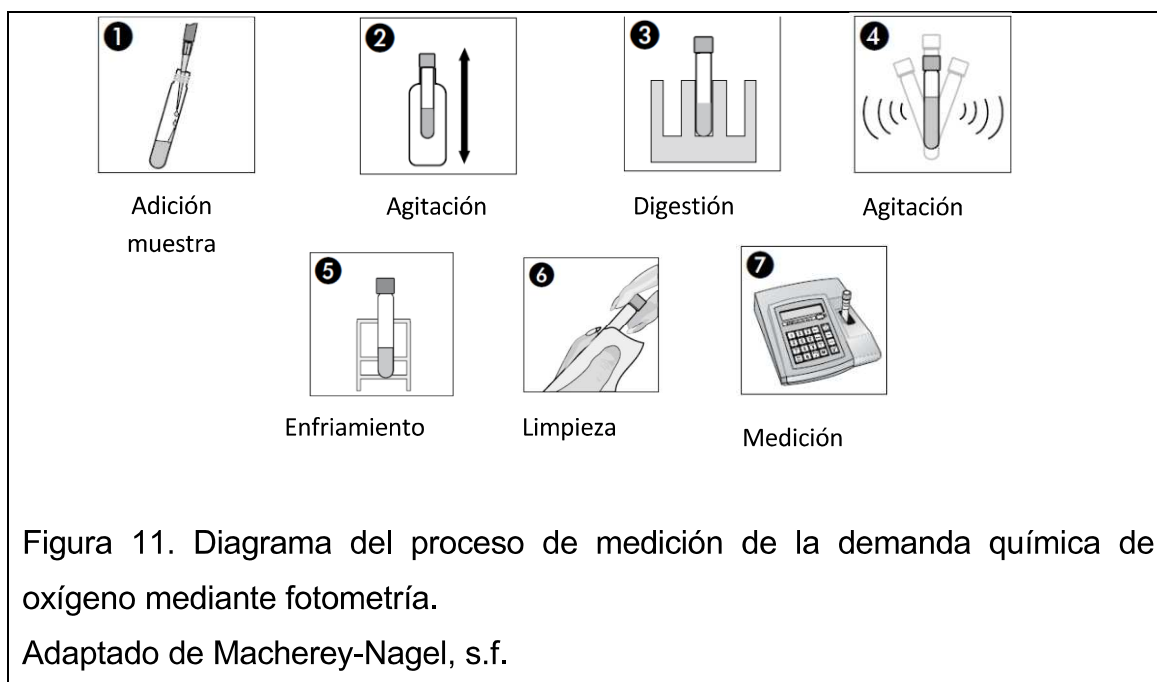
2.1.2.1. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El método de DQO se fundamenta en la determinación fotométrica a 620 nm de la concentración de cromo (III) tras oxidación de dos horas con dicromato potásico, ácido sulfúrico y sulfato de plata a 148 °C (Nanocolor, Macherey-Nagel COD Ref. 985 012. Test 0-12. Rango 5.0 - 60.0 g/l O₂).

En el tubo de reacción (Fig. 11), se añadieron lentamente 200 µl del agua residual de curtiembre filtrada en un filtro con un ancho de rejilla de 1 mm. Luego de agitar el tubo de reacción, se colocó en el digestor a 148°C por el lapso de 2 horas.

Después de la reacción se esperó 10 min, se agitó tres veces el tubo de reacción y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El tubo de ensayo fue

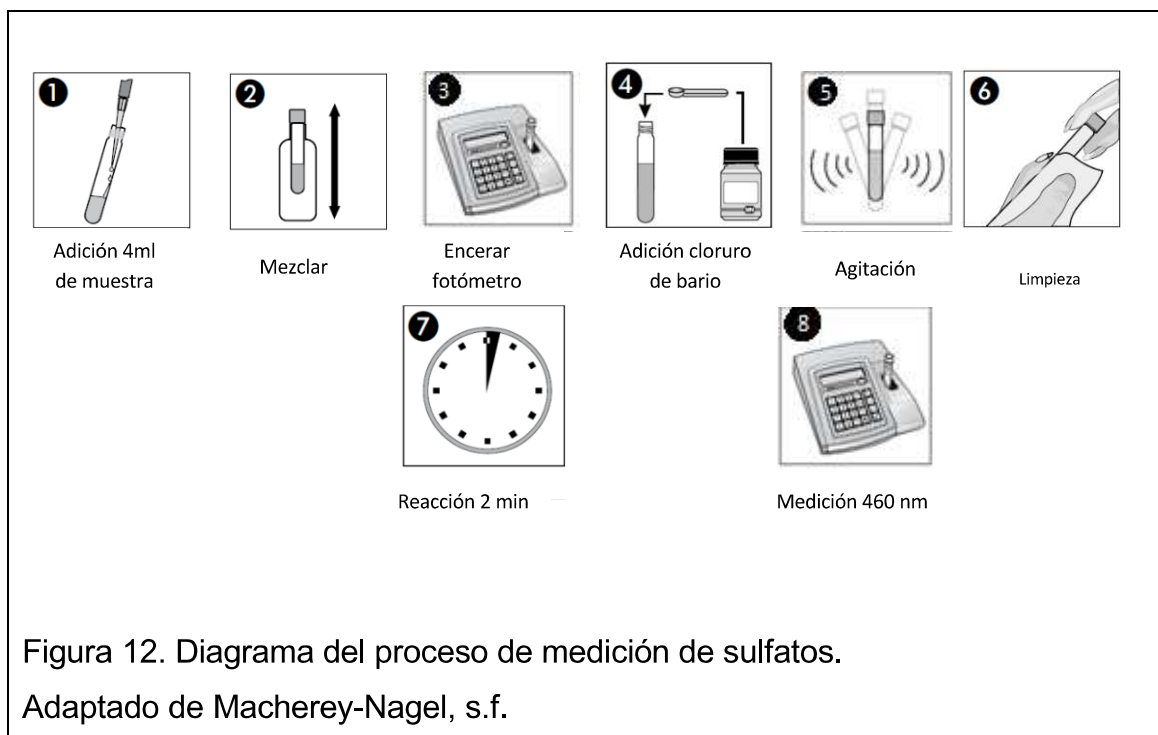
limpiado por la parte exterior y se midió a una longitud de onda de 620 nm en el fotómetro Macherey-Nagel Nanocolor D500 para determinar la concentración de demanda química de oxígeno en mg/l O₂. Se realizaron 3 réplicas por cada medición.



2.1.2.2. Determinación de Sulfatos

El método para determinar sulfatos en el agua residual se basa en la determinación fotométrica de enturbiamiento como sulfato de bario (Nanocolor, Macherey-Nagel COD Ref. 985 086. Test 0-86. Rango 10–200 mg/l SO₄²⁻). En el tubo de reacción (Figura 12), se añadieron 4 ml de la muestra de agua residual filtrada y diluida para la caracterización inicial. Se agitó el tubo y con este se encendió el fotómetro.

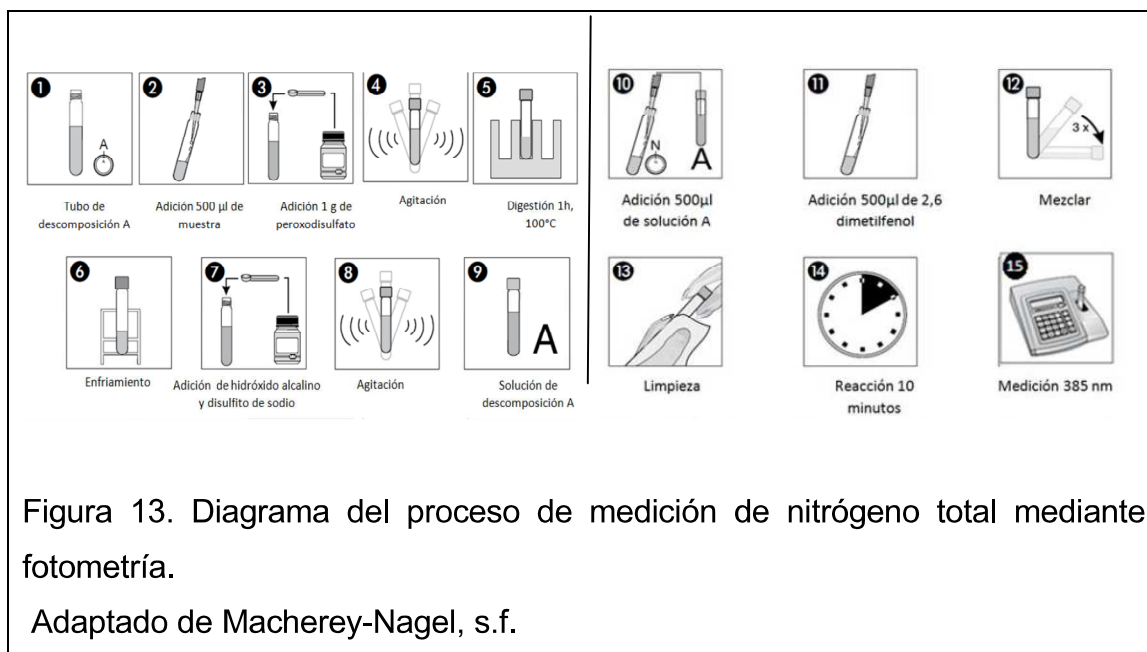
A continuación, se coloca 1 g. de cloruro de bario 25–83 %, inmediatamente se agitó vigorosamente durante 10 s. A continuación, se limpió por la parte externa del tubo y luego de 2 min de reacción, se midió en el fotómetro Macherey-Nagel Nanocolor D500 a 460 nm.



2.1.2.3 Determinación de Nitrógeno Total

El método para la determinación de nitrógeno total se basa en la descomposición oxidativa en digestor a 100°C durante 1 h, con compensación de interferencias y la determinación fotométrica con 2,6 dimetilfenol en una mezcla de ácido sulfúrico al 52% y ácido fosfórico al 39%. (Nanocolor, Macherey- Nagel COD Ref.985 088.Test 0-88.Rango 5–200 mg/l N).

En el tubo de descomposición A (Figura 13), se agregaron 500 µl de la muestra de agua residual con 1 g de peroxodisulfato < 60 %. Se agitó y se colocó en el digestor durante 1h a 100°C. Una vez a temperatura ambiente, se agregó 1 g de hidróxido alcalino 20 % y 80 % de disulfito de sodio, se agitó nuevamente. En el tubo de reacción (Figura 15), que contenía la mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico, se colocó 500 µl de la solución obtenida en el tubo de descomposición A y 500 µl de 2,6 dimetilfenol, se volteó 3 veces el tubo para proceder a limpiarlo y se esperó 10 min para la lectura fotométrica a una longitud de onda de 385 nm de los mg/l de Nitrógeno contenidos en la muestra.



2.1.2.4. Determinación de la Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅)

La determinación de la demanda Biológica de Oxígeno se realizó mediante el sistema Oxitop, el cual determina los mg/l de O₂ basándose en el principio de medición manométrico, determinando el decaimiento de presión en el sistema cerrado, debido a que los microorganismos consumen oxígeno y generan CO₂, el mismo que se absorbe con el hidróxido de sodio en el capuchón plástico. Creando una presión negativa que puede leerse directamente como valor de medición en forma de DBO Globalwl, s.f).

En las botellas de muestra oxitop, se colocó en el interior un imán agitador magnético, la muestra de agua residual (volumen de 22,7 ml para agua residual y volumen de 250 ml para agua tratada), 5 gotas de inhibidor de nitrificación y en la cápsula superior plástica se colocan 2 perlas de NaOH, se cerró el tapón-registrador, y se puso la lectura a cero. Diariamente se registró el valor en el registrador digital y se multiplicó por el factor del volumen de muestra utilizado.

En la tabla 6, se muestra los factores de conversión y volúmenes de muestra a utilizar en base al valor esperado de DBO₅.

Tabla 6. Factores de conversión en base al DBO₅ esperado

Volumen de muestra (ml)	Factor	Rango esperado (mg O ₂ / l)
22,7	100	0-4000
43,5	50	0-2000
97	20	0-800
164	10	0-400
250	5	0-200
365	2	0-80
432	1	0-40

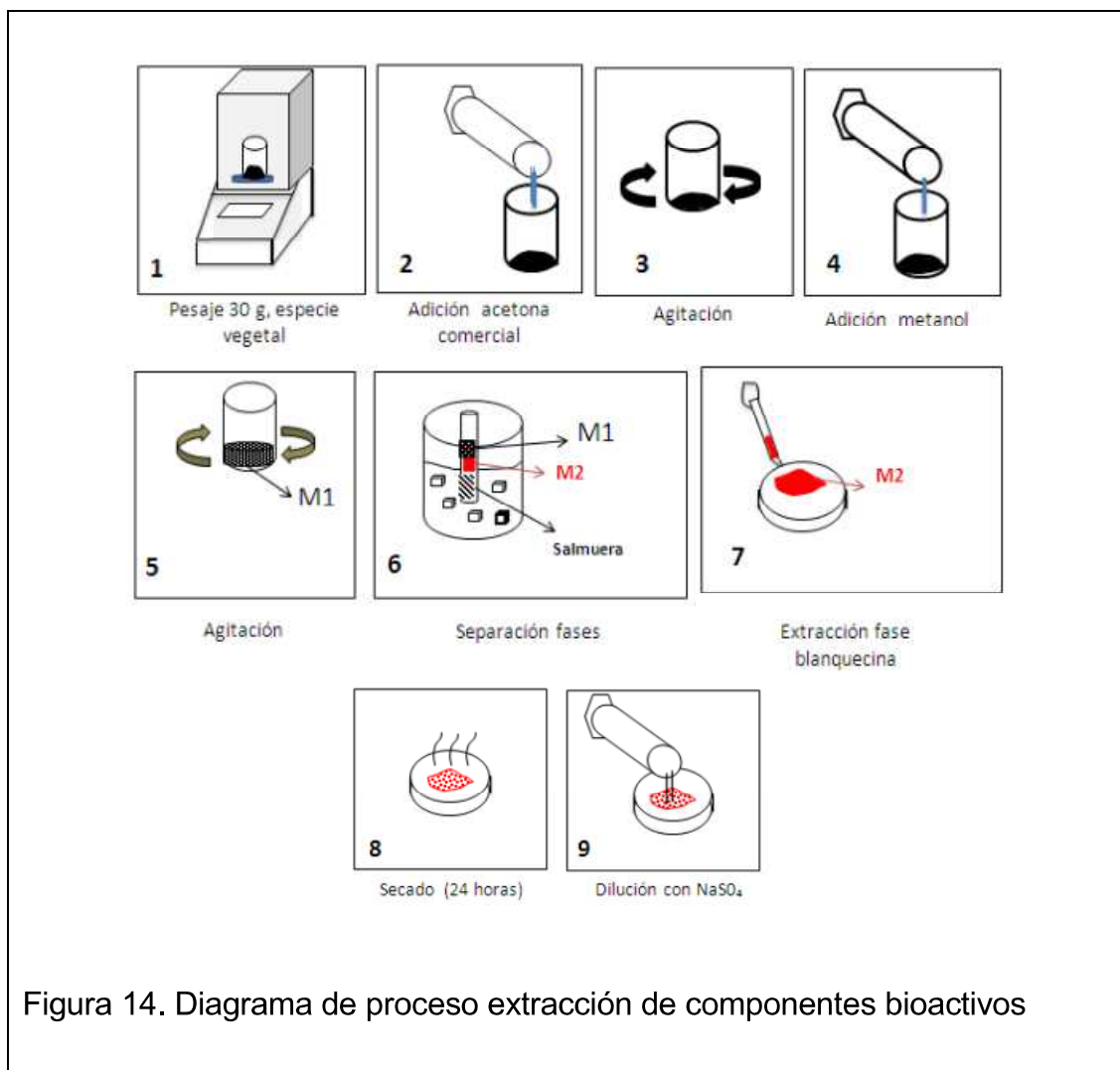
Tomado de Globalw, s.f.

2.2. Extracción con acetona-salmuera de compuestos bioactivos en las especies vegetales

Para la extracción se utilizó la harina de la especie vegetal previamente secada al sol durante 120 horas, triturada y molida (Figura 14). Se pesó 30 g de la harina obtenida, que se colocó en un vaso de precipitación con 30 ml de acetona comercial (acetona al 60-70%) y se agitó por 30 minutos con un agitador magnético a temperatura ambiente (16-18) °C. A continuación, se colocó 10 ml de metanol al 90% y se sometió a agitación por 10 minutos, mezcla (M1).

Se preparó una solución saturada de cloruro de sodio al 3% en peso de NaCl, que es colocada en un tubo de ensayo conjunto con 2 ml de la mezcla (M1). Los tubos de ensayo se deben encontrar sumergidos en hielo. Luego de 10 minutos se produjo una fase blanquesina (M2), que es removida y colocada en una caja petri para dejar secar durante 24 horas hasta que se obtenga un sólido a temperatura ambiente.

Finalmente, el sólido seco de taninos se diluyó con 4 ml de NaSO₄ al 8% para obtener la muestra líquida de taninos.



2.3. Metodología experimental para la determinación cualitativa y cuantitativa de taninos en las especies vegetales

2.3.1. Determinación cualitativa de taninos

Para la determinación cualitativa se utilizó el método de determinación colorimétrica de la concentración de taninos, descrita por Price y Butler (Ramos, Muñoz, Alvarado y Yáñez, 2010) y utilizada en la norma mexicana determinación de taninos en Sorgo “NMX-Y-326-SCFI-2004” (Dof, s.f.). De donde se obtiene una valoración cualitativa colorimétrica del nivel de contenido de taninos, que se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido de taninos en base a método colorimétrico.

Color	Contenido de taninos
Azul oscuro	Alto
Azul	Alto
Turquesa	Moderadamente alto
Verde oscuro	Moderadamente alto
Verde	Intermedio
Verde limón	Bajo

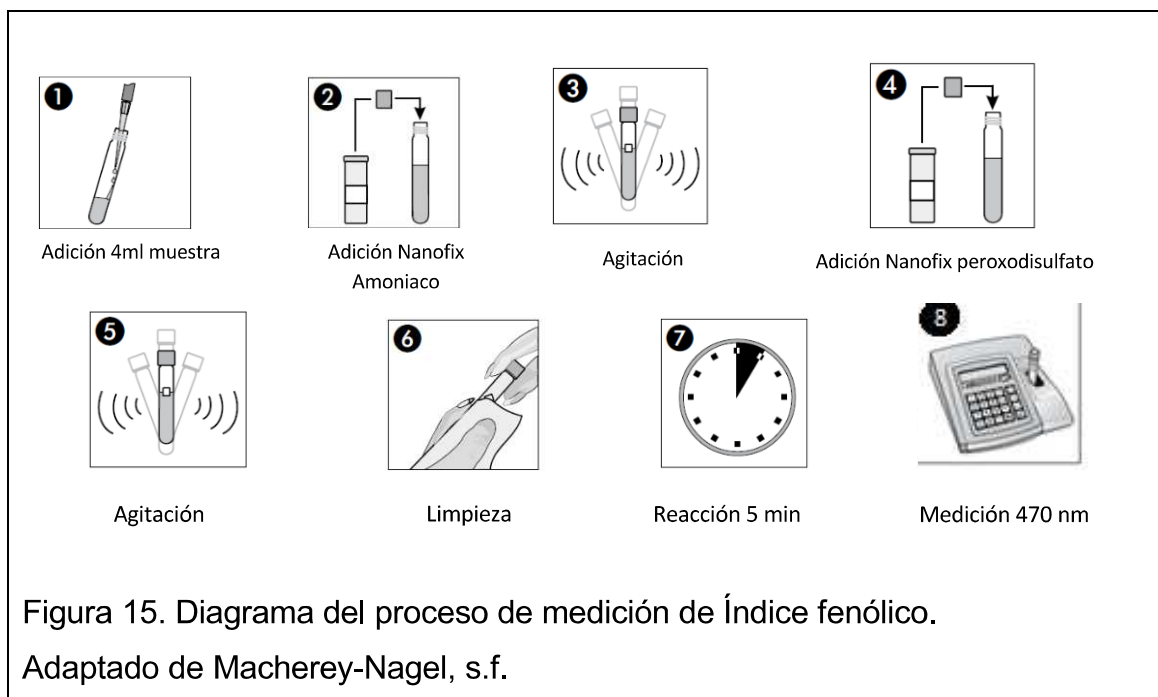
Adaptado de Ramos et. al, 2010, pp. 10-17.

Para la ejecución del método se prepararon dos soluciones: Solución de cloruro férrico 0,008 M en ácido clorhídrico 0,008 N (Solución A) y una solución de Ferricianuro de potasio 0,003 M (Solución B). Se tomó un cm³ del extracto de las especies y se colocó en un tubo de ensayo, a continuación se colocó 1 cm³ de la solución A se dejó reposar 2 minutos y se agregó 1 cm³ de la solución B. Se agitó y se esperó por un lapso de 5 minutos para la determinación de color desarrollado en las muestras.

2.3.2. Determinación de Índice fenólico

El método se basa en la determinación fotométrica de fenoles y otros compuestos oxidantes con capacidad de acoplamiento, con formación de colorantes de antipirina con 4-aminoantipirina. (Nanocolor, Macherey-Nagel COD Ref. 985 074. Test 0-74. Rango 0,2–5 mg/l).

En el tubo de reacción (Figura 15) que contenía 4-aminoantipirina 25-100%, se añaden 4 ml de muestra (se utilizó una dilución 3,5 ml agua destilada; 0,5 extracto de las especies) y 1 cápsula Nanofix de amoniaco del 1 al 5%, se agitó y se añadió 1 cápsula nanofix de peroxodisulfato 20-100%, se agitó nuevamente y se procedió a limpiar. Luego de 5 minutos se midió en fotómetro Macherey -Nagel Nanocolor D500 a 470 nm.



2.4. Experimentación y planteamiento de diseños experimentales para el tratamiento de los efluentes del pelambre

2.4.1. Estudio exploratorio de los efectos de la variación del pH

Para conocer el comportamiento del agua residual a diferentes pH (ácido, neutro y básico) y como este afecta al proceso de coagulación se realizaron 2 experimentaciones:

Primera experimentación del pH: Al agua residual de curtiembre del proceso pelambre, se procedió a añadir gotas de ácido sulfúrico al 70% para ajustar el pH a valores de: 0,3,6,10,12. Para analizar la turbidez y si existe formación de precipitados.

Segunda experimentación del pH: Al agua residual ajustado el pH inicial a valores de 0,3,6,10 y 12 se procedió a realizar un tratamiento por biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa* para luego determinar la turbidez final del agua en y su incidencia en calidad de lodo formado.

2.4.2. Diseño factorial completamente aleatorio 2² para tratamiento químico

La coagulación-floculación química se realizó con policloruro de aluminio (PCA) y poliacrilamida al 0,05%. Se utilizó un diseño DFCA 2² con 4 réplicas, en el cual mediante experimentación previa se definió la dosis más baja y alta de coagulante y floculante a utilizarse en el agua de curtiembre.

El nivel más bajo de dosificación se representó con (-1) y el nivel más alto de dosificación se representó con (+1). Para PCA se utilizó (-1= 1000 µl) y (+1=1500 µl) mientras que para el floculante poliacrilamida se utilizó (-1= 500µl) y (+1=1500 µl).

Tabla 8. Estructura del DFCA 2² para coagulación química

Tratamiento	Dosis Coagulante (x ₁)	Dosis Floculante (x ₂)	Tratamiento	Dosis Coagulante (x ₁)	Dosis Floculante (x ₂)
E	-1	1	G	1	-1
	-1	1		1	-1
	-1	1		1	-1
	-1	1		1	-1
F	-1	-1	H	1	1
	-1	-1		1	1
	-1	-1		1	1
	-1	-1		1	1

2.4.3. Estudio exploratorio de la capacidad de remoción de contaminantes con cuatro especies

En base a las 4 especies seleccionadas (vitis sp.; Eucalyptus sp.; Caesalpinia spinosa; Punica granatum), se planteó el desarrollo de un estudio exploratorio de la capacidad de remoción de contaminantes en dosificación de biocoagulante= 5000 µl (extracto de cada especie) y floculante poliacrilamida

0,05% = 2500 μ l. Para analizar luego del tratamiento turbidez, salinidad, conductividad, TDS, pH, parámetros cualitativos: calidad de lodo y olor de las muestras.

2.4.4. Diseño experimental de la biocoagulación con *Caesalpinia spinosa*

La biocoagulación se realizó con el extracto de la especie *Caesalpinia spinosa* y como floculante, poliacrilamida al 0,05%. Se utilizó un diseño DFCA 2² con 4 réplicas.

La variable analizada fue la dosificación del biocoagulante y el floculante representándose con (-1) el nivel más bajo y con (+1) el nivel más alto.

Para el extracto de *Caesalpinia spinosa* se utilizó (-1= 3000 μ l) y (+1=5000 μ l) mientras que para el floculante poliacrilamida se utilizó (-1= 1000 μ l) y (+1=3000 μ l).

Tabla 9. Estructura del DFCA 2² biocoagulación con *Caesalpinia spinosa*

Tratamiento	Dosis Coagulante (x ₁)	Dosis Floculante (x ₂)	Tratamiento	Dosis Coagulante (x ₁)	Dosis Floculante (x ₂)
A	-1	1	C	1	-1
	-1	1		1	-1
	-1	1		1	-1
	-1	1		1	-1
B	-1	-1	D	1	1
	-1	-1		1	1
	-1	-1		1	1
	-1	-1		1	1

En base a diseño DFCA 2², se definió el intervalo de dosificación que debía optimizarse para obtener un tratamiento óptimo tomando como principales respuestas la turbidez del agua y la calidad del lodo formado luego del tratamiento.

Tabla 10. Dosificación para la optimización de la biocoagulación con *Caesalpinia spinosa*

Tratamiento	Dosis coagulante	Dosis floculante
M	5000	2000
N	5000	1500
O	5000	2500
P	4000	1000

De los tratamientos desarrollados en la tabla 10, se escogió el tratamiento con mejores resultados de turbidez y calidad de lodo para realizar 4 réplicas del mismo.

2.4.5. Diseño experimental por biocoagulación con *Punica granatum*

Para la especie *Punica granatum*, se planteó un diseño completamente aleatorio (DCA) con la finalidad de analizar el comportamiento en un amplio rango de dosificaciones y como parámetro principal de control se analizó la turbidez y la calidad de lodos obtenidos luego del tratamiento por biocoagulación. El número de tratamientos fue de treinta.

Tabla 11. DCA proceso biocoagulación con *Punica granatum*

Tratamiento	Dosis biocoagulante (µl)	Dosis Floculante (µl)	Tratamiento	Dosis biocoagulante (µl)	Dosis Floculante (µl)
1	200	100	16	3200	1600
2	400	200	17	3400	1700
3	600	300	18	3600	1800
4	800	400	19	3800	1900
5	1000	500	20	4000	2000
6	1200	600	21	4200	2100
7	1400	700	22	4400	2200
8	1600	800	23	4600	2300
9	1800	900	24	4800	2400
10	2000	1000	25	5000	2500
11	2200	1100	26	5200	2600
12	2400	1200	27	5400	2700
13	2600	1300	28	5600	2800
14	2800	1400	29	5800	2900
15	3000	1500	30	6000	3000

CAPITULO III. RESULTADOS

3.1. Desarrollo del proceso de tratamiento de aguas por biocoagulación

Para los efluentes generados en el proceso pelambre de la industria curtiembre se desarrolló un proceso de remediación utilizando coagulación natural o biocoagulación (Figura 18). Proceso que se planteó a partir de la experimentación realizada en el presente trabajo de titulación. Se determinó que 5 operaciones fueron las necesarias para el tratamiento del agua residual:

(i) Cribado: el agua residual se somete a filtración en rejillas con un ancho de 1 mm para eliminar trozos de carnaza y pelaje de las pieles.

(ii) Desarenado: reposo por un lapso de 2 horas para que los sólidos sedimentables que se encuentran flotando puedan depositarse en el fondo.

(iii) Coagulación-floculación con biocoagulantes (extractos de plantas).

Se definieron los parámetros tiempo y revoluciones por minuto que favorecieron el proceso con una mezcla homogénea, la desestabilización de las partículas y la formación compacta del floc. Para la coagulación, la fase rápida de mezclado se definió en 200 revoluciones por minuto.

Al iniciar el proceso se añadió el coagulante químico o biocoagulante, luego de 5 minutos se agregó el floculante, donde inició la formación del floc suelto.

Al minuto 10' se inicia la fase lenta. Donde las revoluciones descienden a 30 RPM, durante 5 minutos y se produjo la aglomeración del floc. Al minuto 15' las revoluciones descendieron a cero para que se produzca la sedimentación durante 15 minutos (Figura 16).

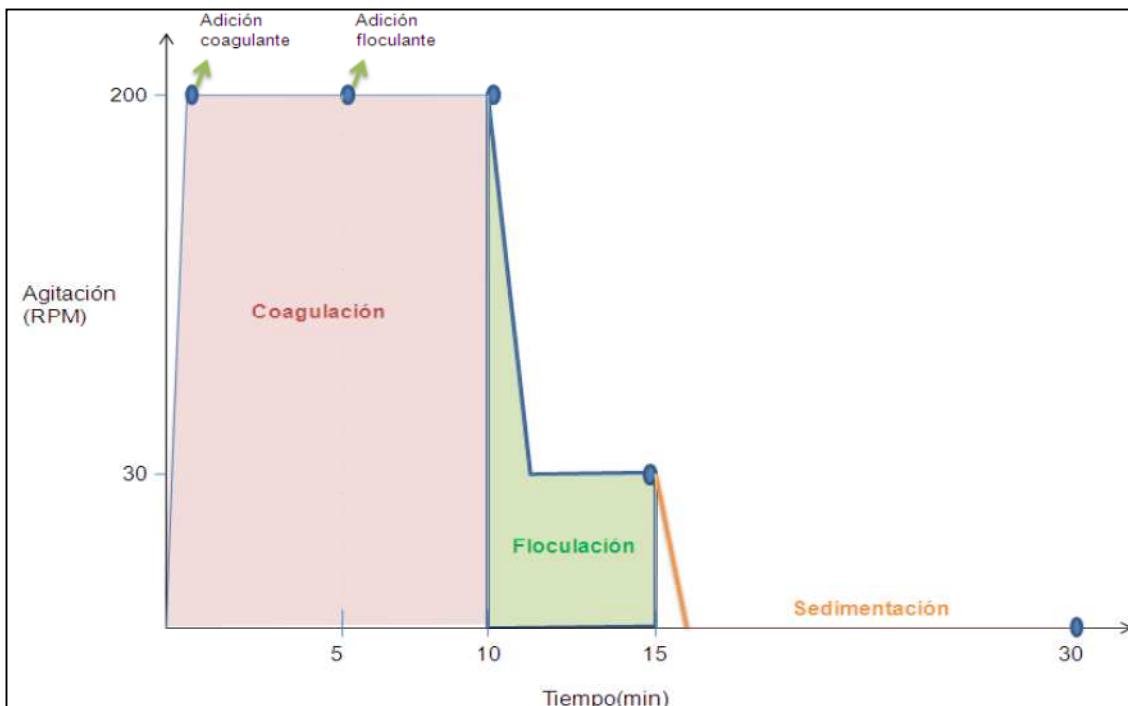


Figura16. Diagrama velocidad de agitación en función del tiempo en la operación coagulación- floculación

Adicionalmente en la operación de coagulación- floculación, se procedió a romper el vortex unidireccional (Fig. 17), formado por las paletas del equipo test de jarras mediante una espátula de metal, generando turbulencia que favoreció la mezcla homogénea del agua residual.

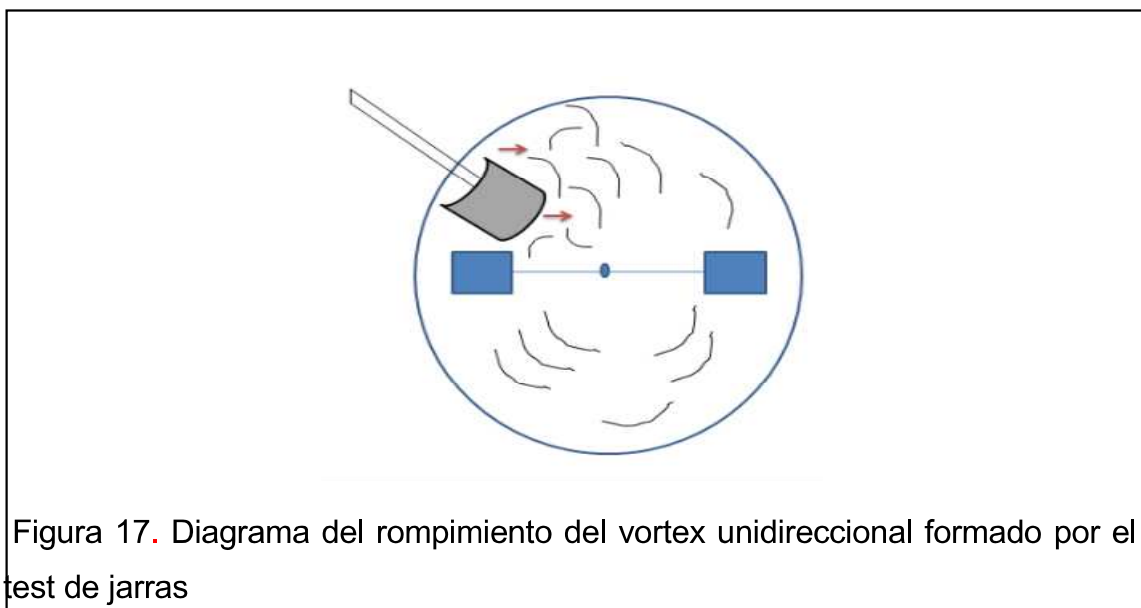


Figura 17. Diagrama del rompimiento del vortex unidireccional formado por el test de jarras

(iv) Sedimentación primaria: Luego de la operación de coagulación floculación se inicia la fase de sedimentación de donde se deriva el lodo residual.

(v) Oxidación: Finalmente, el agua que pasa de la sedimentación es sometida a oxidación con la adición de peróxido de hidrógeno al 5%.

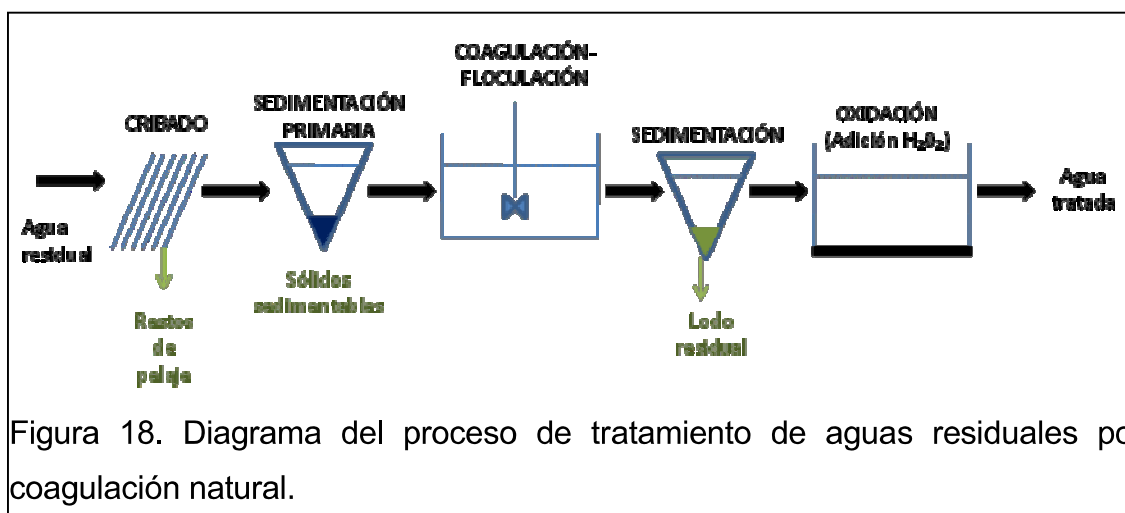


Figura 18. Diagrama del proceso de tratamiento de aguas residuales por coagulación natural.

3.2. Caracterización inicial del agua residual del pelambre

En la tabla 12, se recopila la caracterización inicial realizada al agua residual.

Tabla 12. Caracterización inicial agua residual

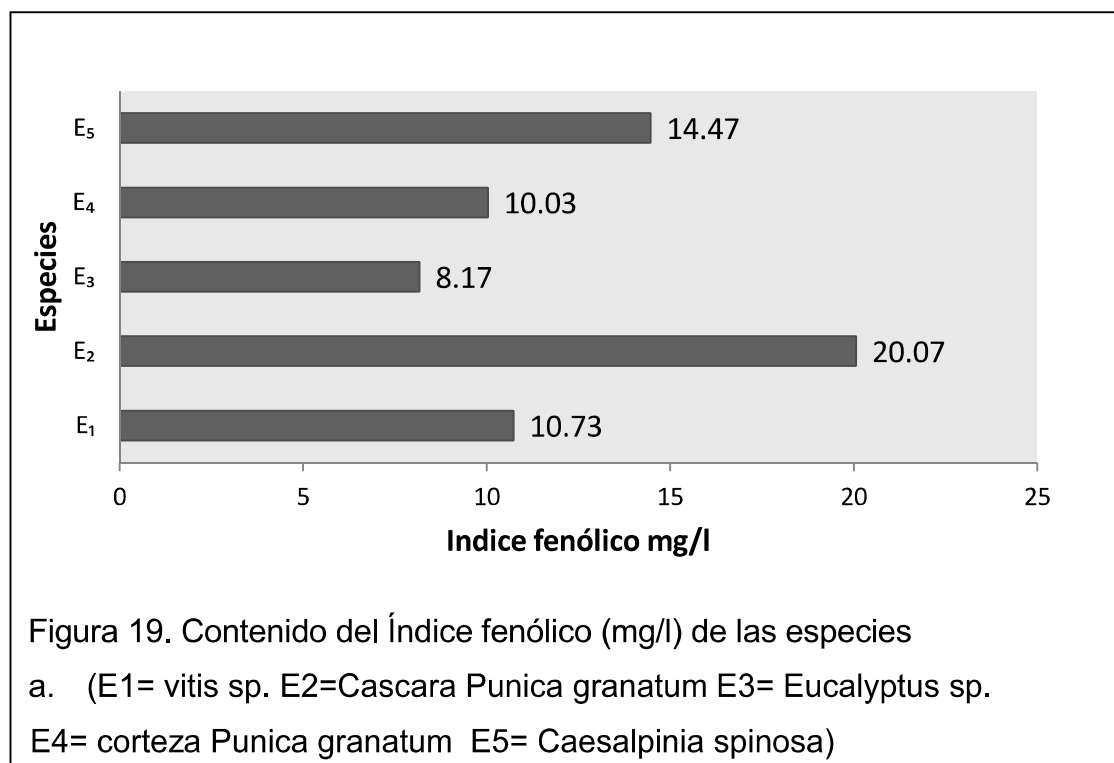
Parámetro	Equipo/ test	Unidad	Valor obtenido Fecha: 24/09/2014					Valor obtenido Fecha: 10/11/2014				
			día 1	día 2	día 3	día 4	día 5	día 1	día 2	día 3	día 4	día 5
Turbidez	HANNA HI88713	NTU	1131,33					688,33				
Temperatura	HANNA HI88713	°C	20,10					21,5				
pH	HANNA HI88713		12,50					11,13				
Conductividad eléctrica	HANNA HI88713	ms/cm	18.36					8,11				
Salinidad	HANNA HI88713	% NaCl	1,26					0,56				
Sólidos totales disueltos	HANNA HI88713	mg/l	9,15					4,05				
DBO	OXITOP	mg/l de O ₂	día 1	día 2	día 3	día 4	día 5	día 1	día 2	día 3	día 4	día 5
			200	105	130	140	145	105	130	140	145	150

DQO	Test-012 Nanocolor DQO hasta 60000 mg/l	g/l de O ₂	10,55	3,8
Nitrógeno total	Test 088 Nanocolor (5-220 mg/l N)	mg/l de N	218	115,33
Sulfatos	Test 086 Nanocolor (10-200 mg/l SO ₄ ²⁻)	mg/l de SO ₄ ²⁻	124,00	80

3.3. Determinación cualitativa y cuantitativa de compuestos bioactivos en las especies vegetales.

La determinación cuantitativa de compuestos fenólicos se realizó a través del índice fenólico en los extractos de las plantas.

En la figura 19, se muestra el contenido de índice fenólico en mg/l de las especies seleccionadas.



Se realizó la determinación cualitativa de taninos en las especies a través del método colorimétrico de Price y Butler.

La intensidad de color generada fue azul, mostrando un contenido de taninos alto según el método Price y Butler (sección 3.3.1). Se diferenció por el grado de tonalidad azul, clasificando los extractos numéricamente del (1 al 5) iniciando con el valor 1 tonalidad menos intensa de azul (Tabla 13).

En la fig. 20, se puede observar la experimentación realizada con los extractos de las especies. De donde se determinó que la mayor cantidad de taninos se encuentra en la cascara del fruto de *Punica granatum*, seguido de las semillas de *vitis sp*, corteza de *eucalyptus sp*, corteza de *Punica granatum* y finalmente la especie *Caesalpinia spinosa*.

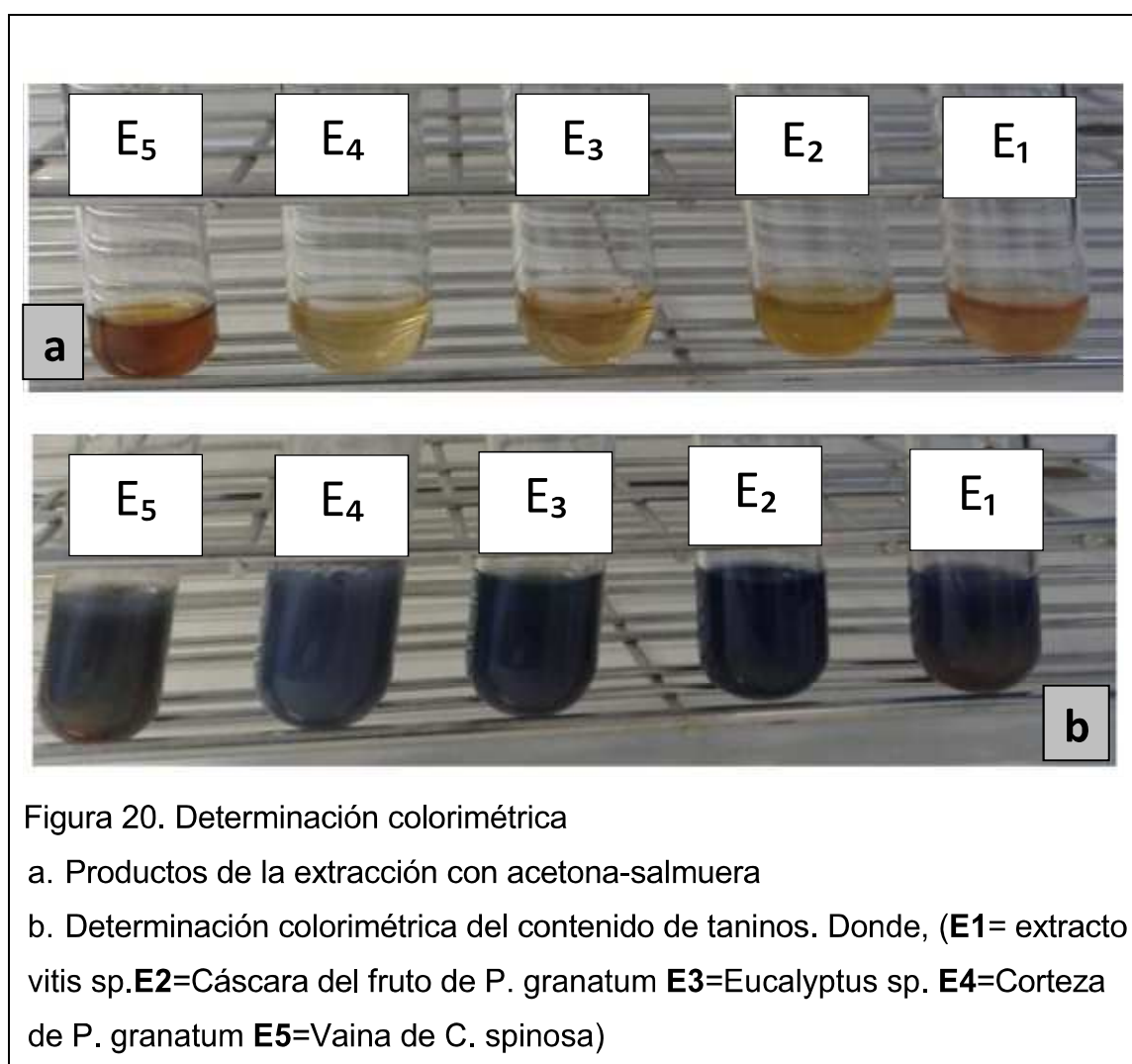


Tabla 13. Intensidad de coloración, determinación cualitativa de contenido de taninos.

Extracto de:	Intensidad Coloración	Tonalidad azul
Semillas de vittis sp	4	Muy intensa
Cáscara del fruto de Punica granatum	5	intensa
Corteza de Eucalyptus sp.	3	Muy fuerte
Corteza de Punica granatum	2	fuerte
Caesalpinia spinosa	1	Baja

3.4. Efectos del cambio de pH en la remoción de turbidez y calidad de lodos.

Primera experimentación del pH, efecto del ajuste de pH inicial en el agua residual cruda. Al ajustar el pH inicial de la muestra de agua residual se presentó los siguientes resultados cualitativos (Tabla 14 y Figura 21)

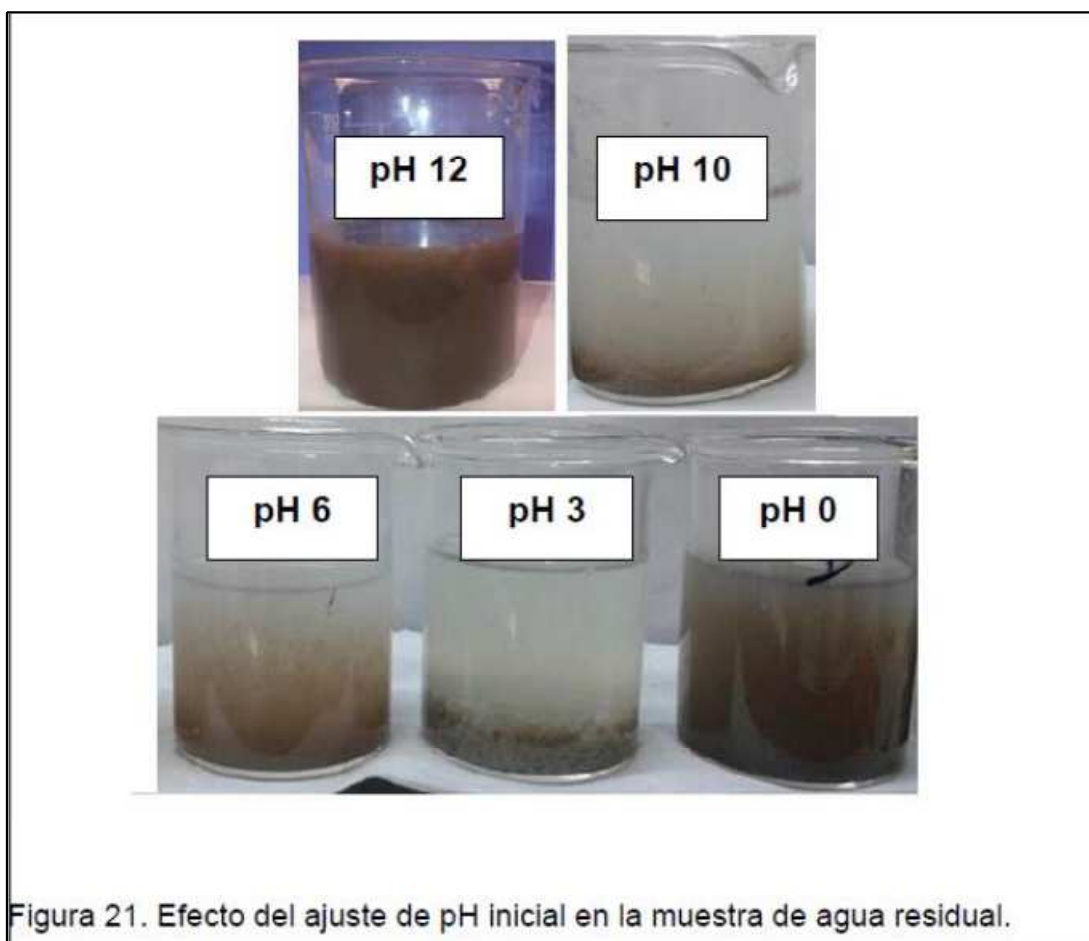
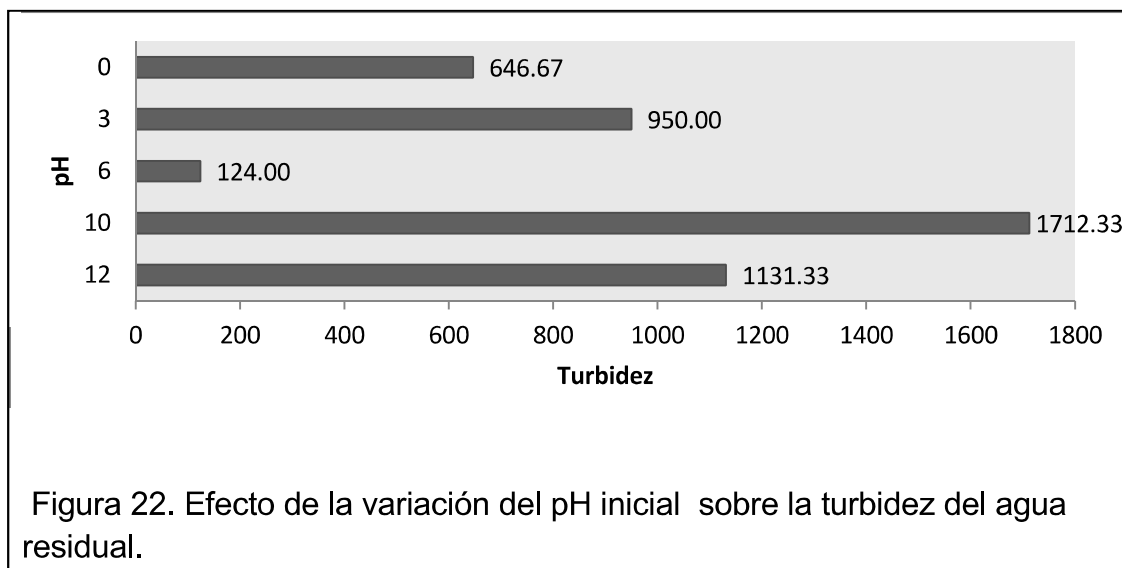


Figura 21. Efecto del ajuste de pH inicial en la muestra de agua residual.

Tabla 14. Efecto del ajuste de pH inicial sobre la turbidez del agua residual

pH	Coloración y Aspecto de la muestra
12	Muestra como viene del proceso del pelambre, coloración café, sin precipitados
10	Agua coloración grisácea, formación de precipitado.
6	Agua café-blanquesina, formación de precipitado
3	Agua blanquesina, formación de precipitado.
0	Agua coloración café con sólidos sedimentables y flotantes, formación de un precipitado

El pH del agua residual varía significativamente sobre los valores de turbidez (Fig. 22), la turbidez inicial más baja obtenida fue de 124 NTU y se registró en un valor de pH de 6 cercano a valores neutros con la formación de precipitado, mientras que la turbidez inicial más elevada fue de 1712,33 NTU registrada a un pH de 10, valor que excede la turbidez inicial propia del agua residual cuando sale del proceso de pelambre en 531 NTU.

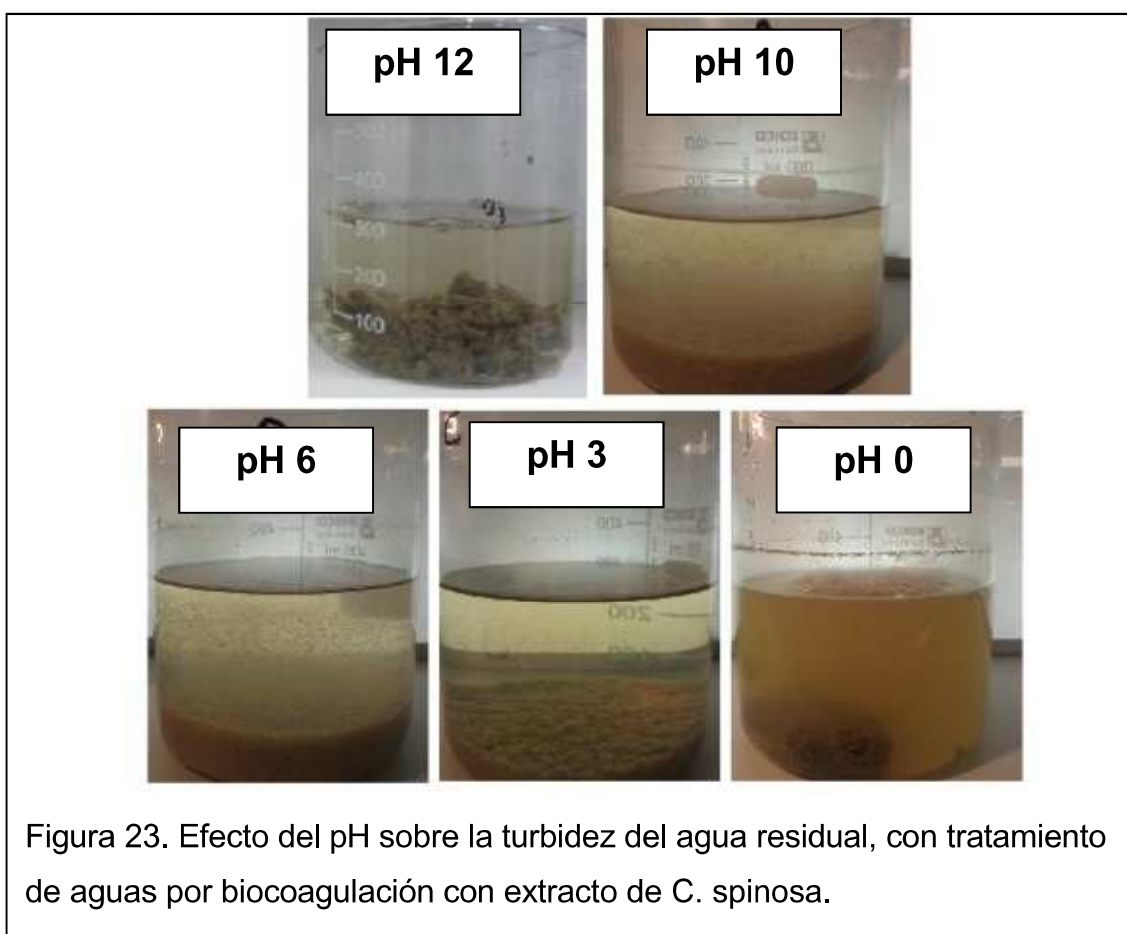


Segunda experimentación del pH. Efecto del pH en el agua residual luego de tratamiento de aguas por biocoagulación.

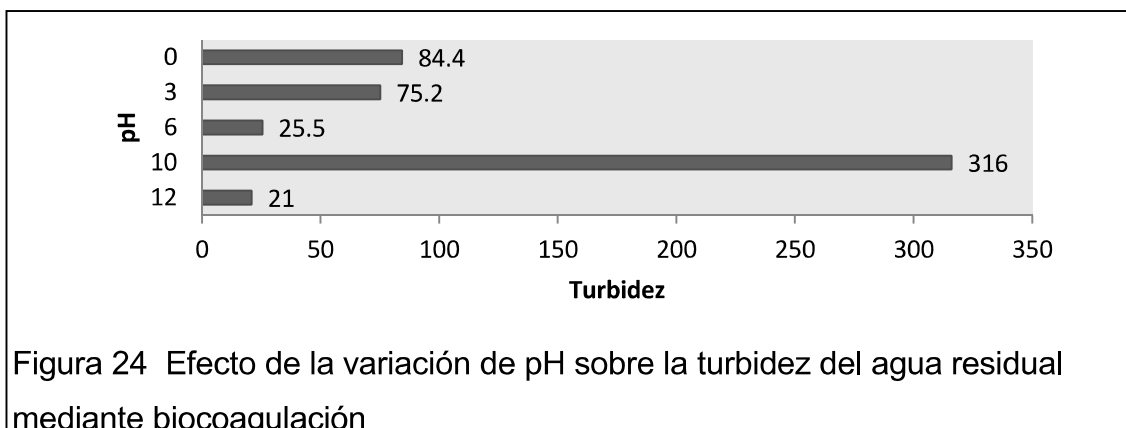
El estudio del efecto del pH sobre la turbidez en las muestras de agua residual con pH ácido, neutro y básico luego de tratamiento por biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa*, con dosificación (biocoagulante: 5000µl y floculante: 3000 µl). Proporcionó los resultados mostrados en la tabla 15 y Fig. 23.

Tabla 15. Efecto del pH sobre la turbidez del agua residual, con tratamiento de aguas por biocoagulación con extracto de *C. spinosa*

pH	Aspecto
12	Agua coloración ligera amarillenta, lodo compacto.
10	Agua coloración amarillenta, consistencia del lodo bueno. Lodo suelto con sólidos flotantes
6	Abundantes sólidos en suspensión filamentosos, consistencia del lodo baja, agua con menor coloración que los demás ensayos
3	Coloración del agua ligera café- amarillenta. Y calidad de lodos malo.
0	Coloración del agua ligera café turbia. Y calidad de lodos malo.

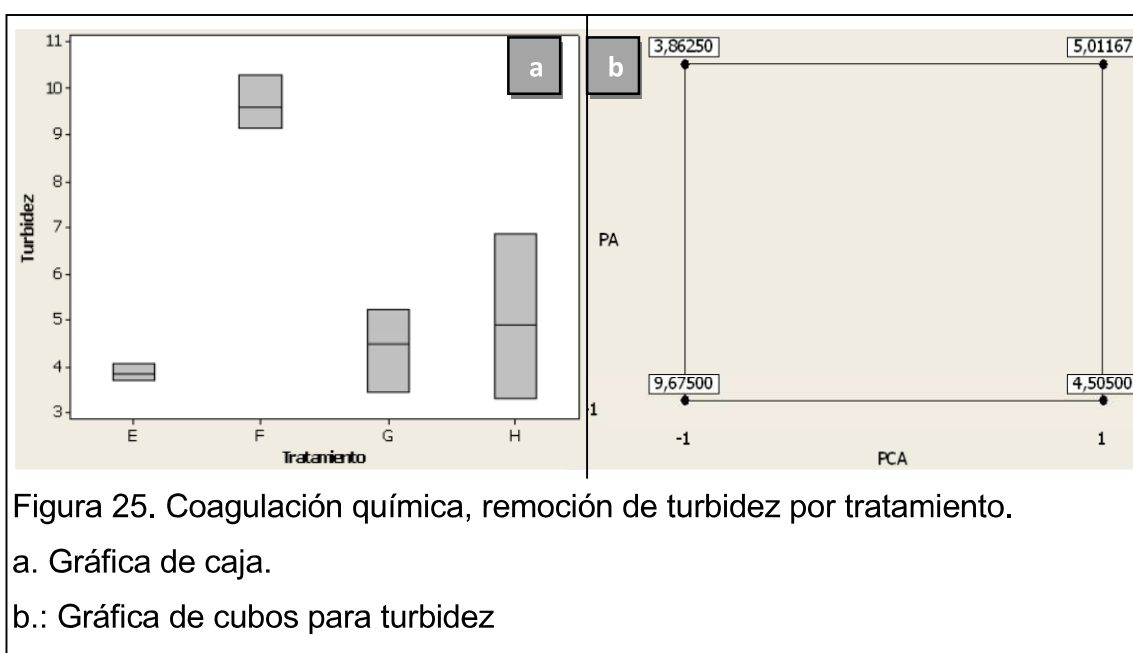


Los valores de turbidez obtenidos una vez realizado el tratamiento de biocoagulación se observan en la Figura 24, donde se observa que los valores de pH más representativos son pH 6 y 12 con la turbidez más baja de 25,5 y 21 NTU respectivamente.



3.5. Coagulación química con policloruro de aluminio y su efecto en la remoción de turbidez, TDS y variación del pH

En la Figura 25, se observa los resultados de turbidez para los cuatro tratamientos obtenidos mediante coagulación química. El diseño factorial 2^2 propuesto para el tratamiento del agua residual por coagulación- floculación química para el parámetro turbidez, obtuvo la mayor remoción de turbidez con el tratamiento E, con un valor de 3,86 NTU.



En la Figura 26, se observa los resultados de pH para los cuatro tratamientos mediante coagulación química. En la gráfica de cubos se puede observar que se obtuvo el valor de pH más bajo 9,25 con las variables de dosificación: coagulante PCA y floculante poliacrilamida en su más alto nivel (1,5 ml) en el tratamiento "G".

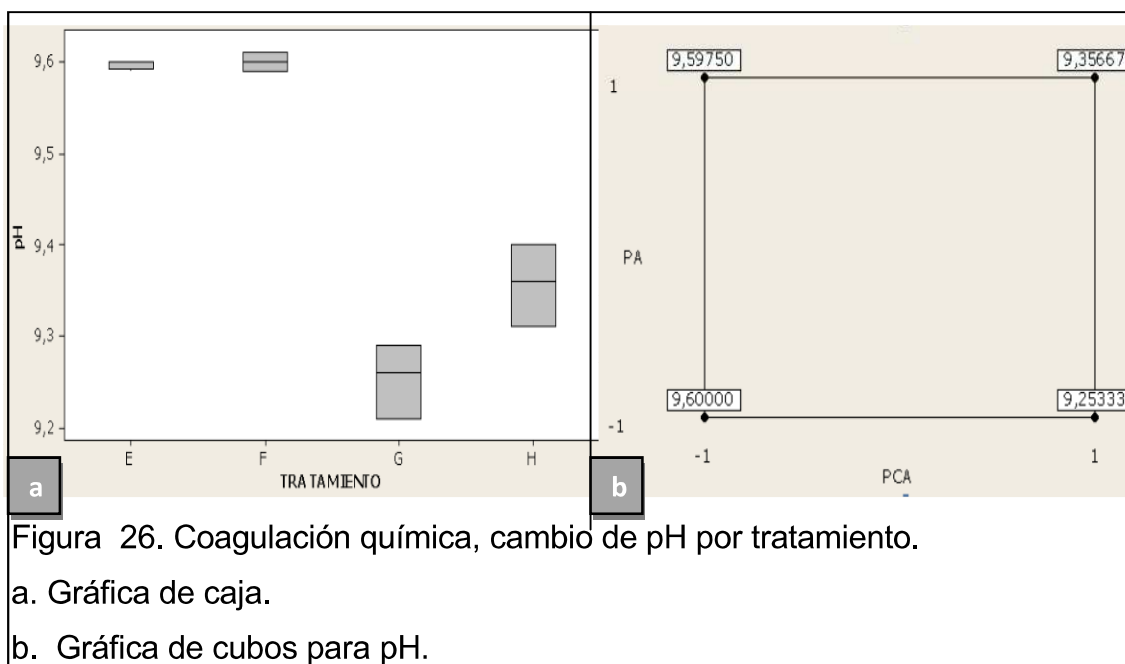


Figura 26. Coagulación química, cambio de pH por tratamiento.

a. Gráfica de caja.

b. Gráfica de cubos para pH.

En la Figura 27, se observa los resultados de TDS (g/l) para los cuatro tratamientos- Se obtuvo el valor más bajo de 8,00 g/l con las dosis de coagulante y floculante en su nivel más bajo 1 ml y 0,5 ml respectivamente.

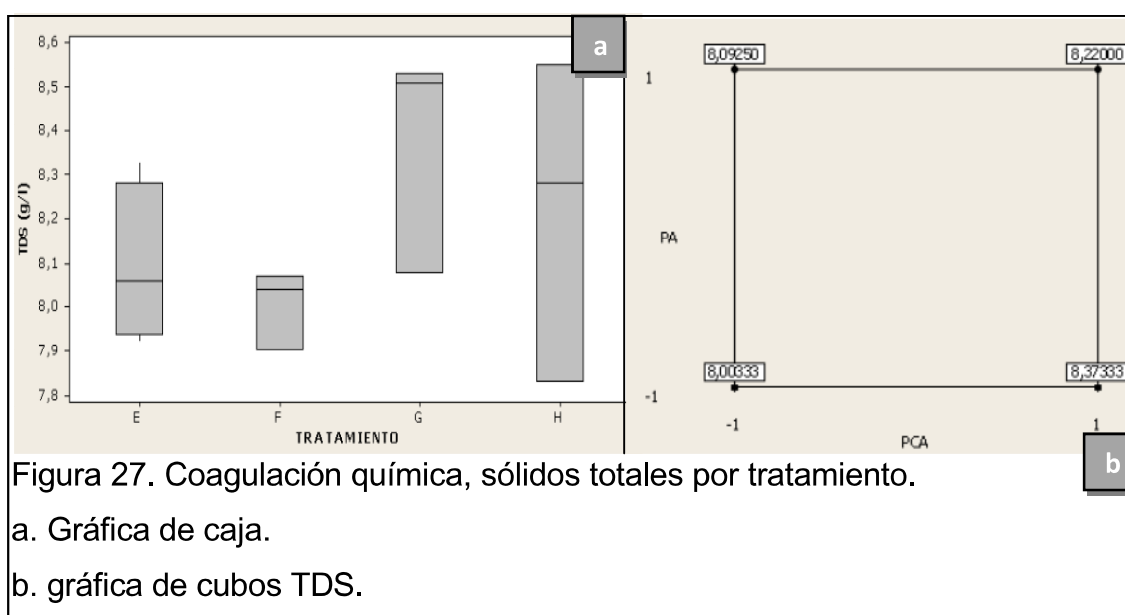


Figura 27. Coagulación química, sólidos totales por tratamiento.

a. Gráfica de caja.

b. gráfica de cubos TDS.

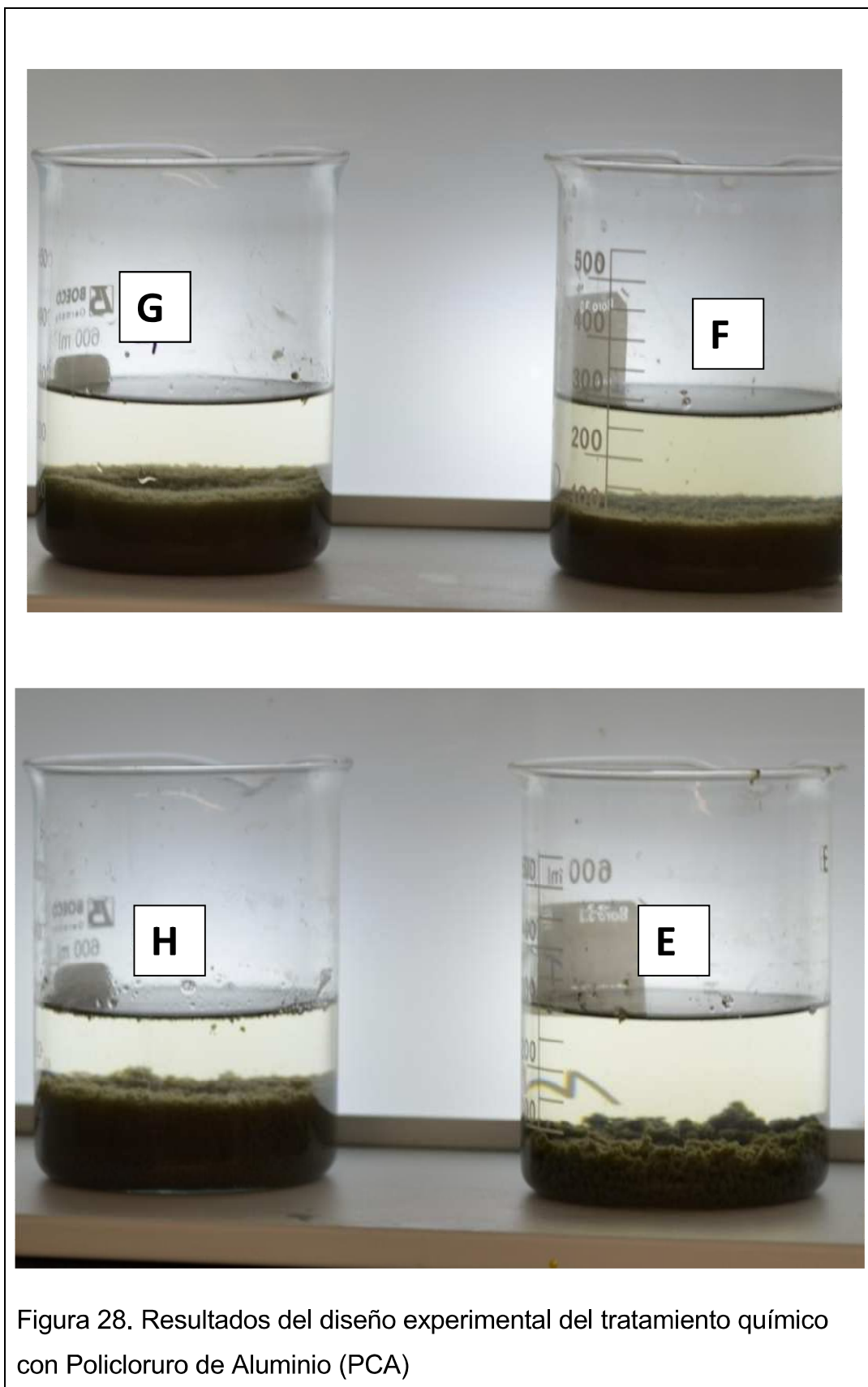
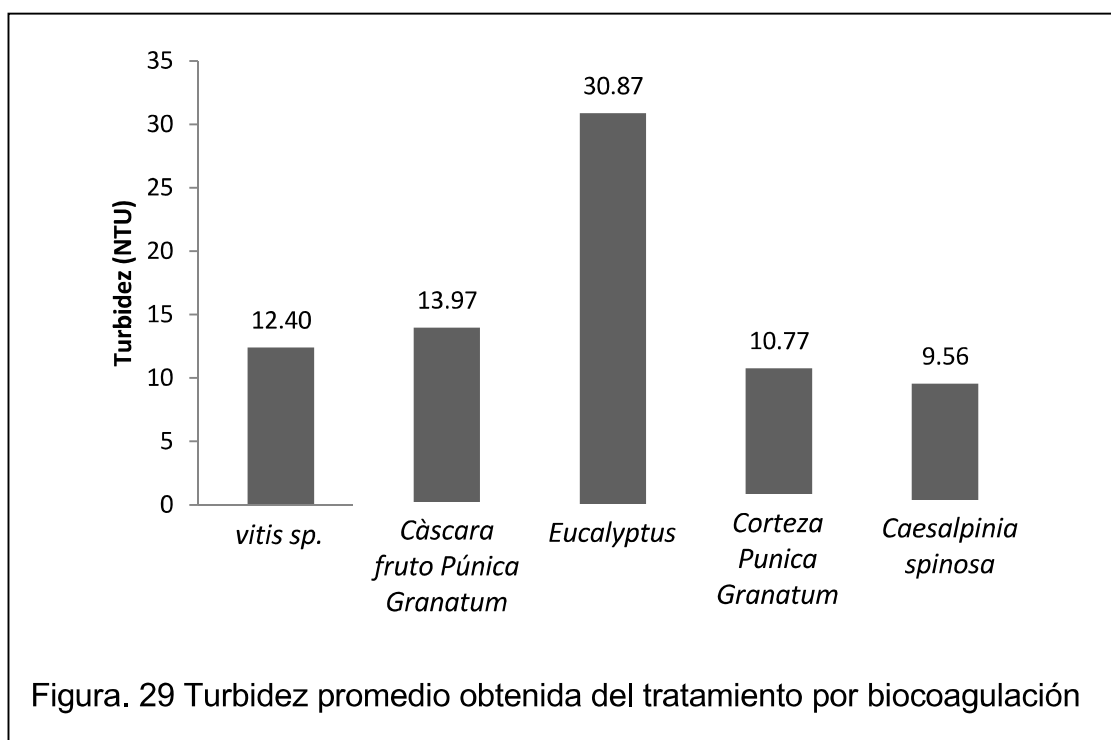


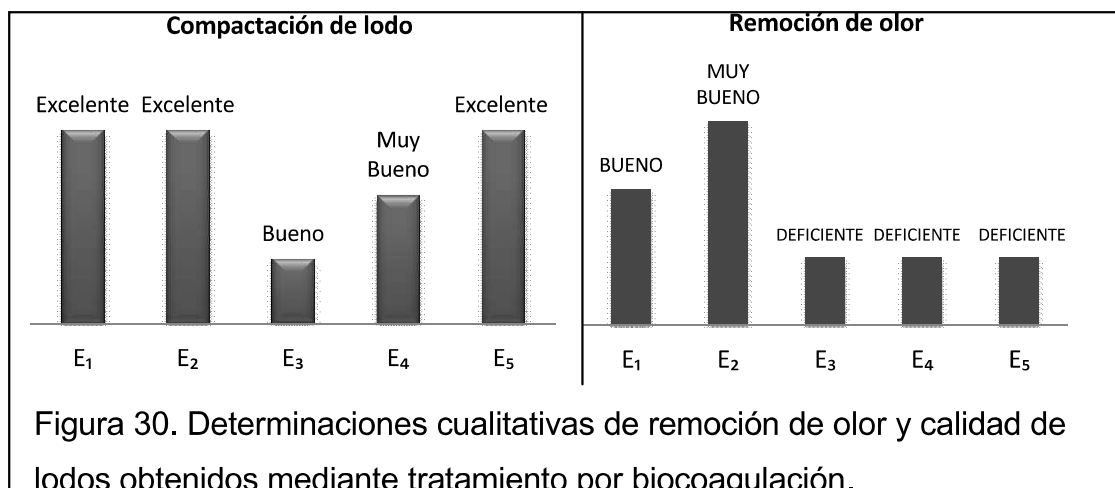
Figura 28. Resultados del diseño experimental del tratamiento químico con Policloruro de Aluminio (PCA)

3.6. Coagulación natural con extractos de *vitis sp*, *Eucalyptus sp*, *Punica granatum* y *Caesalpinia spinosa*

En la Figura 29, se observa la turbidez final obtenida luego del tratamiento por coagulación natural con los extractos de las especies seleccionadas.

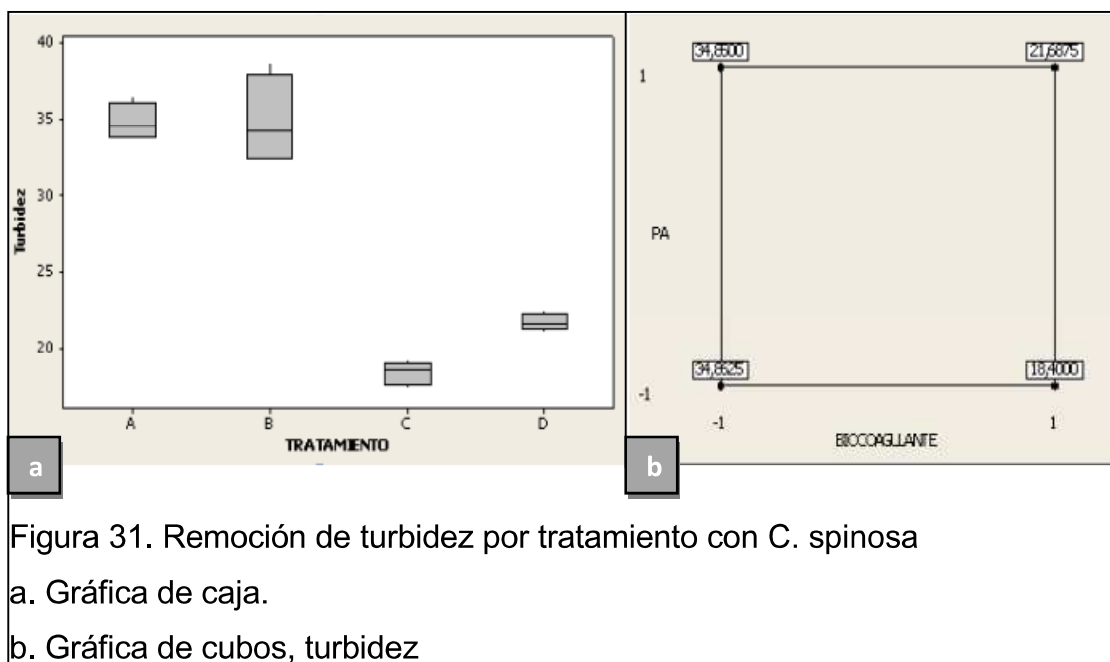


El análisis de dos parámetros cualitativos (compactación del lodo y remoción de olor) se puede observar en la Fig. 30. Donde se muestra que el lodo obtenido presentó similares características de compactación y volumen generado con las diferentes especies, Resaltando, las especies con las que se obtuvo una compactación excelente, parámetro donde el lodo se encuentra aglomerado fuertemente sin lodos flotantes, reportándose con las semillas de *vitis sp*, cáscara del fruto de *P. granatum* y con *Caesalpinia spinosa*. Otro parámetro cualitativo significativo en el agua final tratada con los biocoagulantes fue la remoción de olor, siendo muy buena con eucalipto, buena con semillas de uva y deficiente con *Caesalpinia spinosa* y *P. granatum* parámetro en el cual el agua final no tuvo cambios significativos con el olor de la muestra original del proceso del pelambre.



3.7. Efecto de la biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa* en la remoción de contaminantes

En la Figura 31, se observa los resultados de turbidez (NTU) para los cuatro tratamientos mediante coagulación con *Caesalpinia spinosa*. La remoción de turbidez más importante en los cuatro tratamientos planteados fue de 18,40 NTU con las variables de dosificación en su mayor nivel (5ml) para Biocoagulante y en su menor nivel (1 ml) para floculante.



El valor de pH más alto se alcanzó cuando se aplicó la dosificación más baja (3 ml) de biocoagulante y en la dosificación más alta (3 ml) de floculante que se puede observar en la Figura 32.

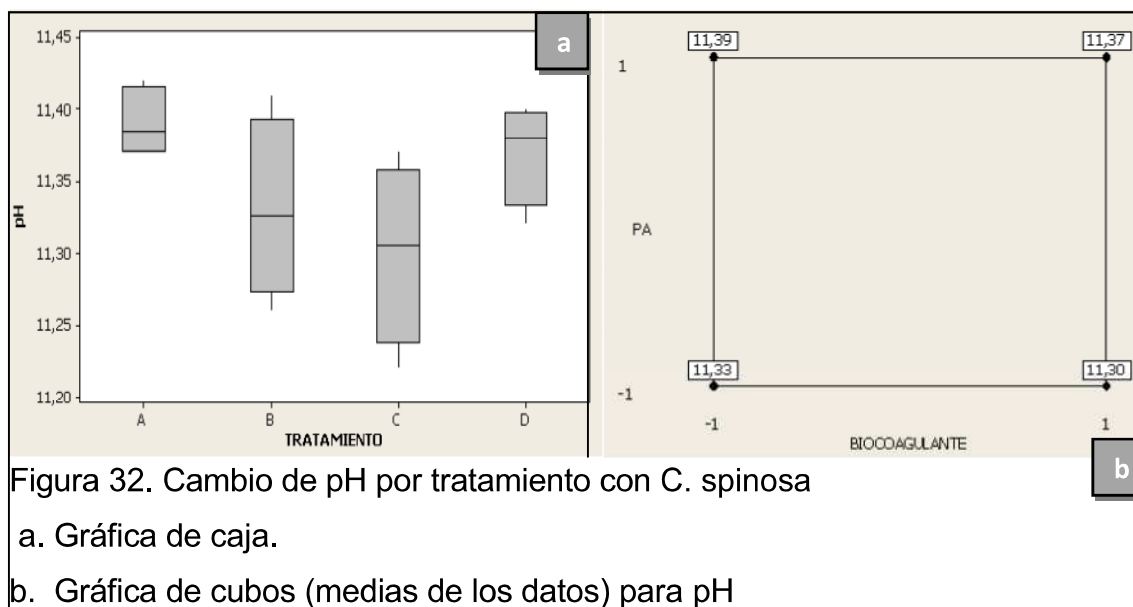


Figura 32. Cambio de pH por tratamiento con *C. spinosa*

a. Gráfica de caja.

b. Gráfica de cubos (medias de los datos) para pH

En la Figura. 33, se observa la gráfica de cubos para TDS, en la cual se muestra que la menor concentración de TDS 8,87 g/l se obtuvo con el tratamiento "A" con las variables de dosificación, en su nivel más bajo (3ml) para biocoagulante y en su nivel más alto (3 ml) para floculante.

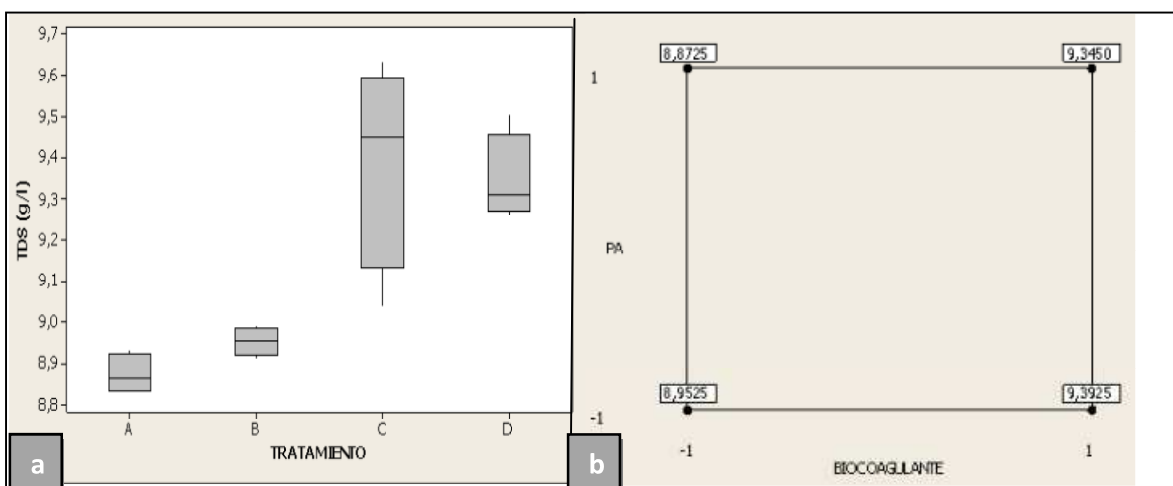
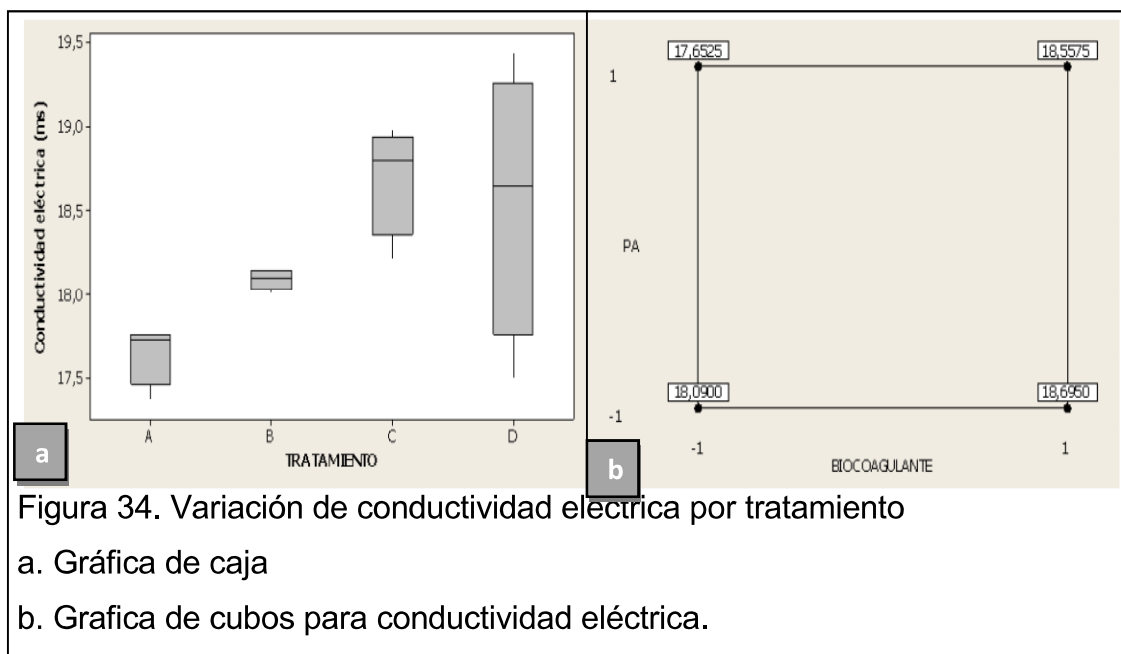


Figura 33. Remoción de TDS por tratamiento con *C. spinosa*

a. Diagrama de caja.

b. Gráfica de cubos (medias de los datos) para TDS (g/l)

Entre los 4 tratamientos planteados, se obtuvo la conductividad eléctrica más baja de 16,70 ms, con las variables de dosificación en su nivel más alto (5ml) para biocoagulante y en su nivel más bajo (1 ml) para floculante, según la gráfica de cubos Figura 34



La Figura 35, muestra que la mediana de salinidad más baja 0,64% NaCl, se obtuvo en el tratamiento "C" con una distribución de asimetría proporcionada, con las variables de dosificación: dosis biocoagulante en su nivel más alto (5ml) y dosis de floculante en su nivel más bajo (1 ml).



Para obtener porcentajes significativos en la remoción de turbidez se optimizó experimentalmente la dosificación de coagulante y floculante con *Caesalpinia spinosa*, Esta optimización se realizó reajustando la dosificación en base a los resultados obtenidos en el diseño experimental presentado.

Según la Figura 36, el tratamiento que presentó el mejor resultado de remoción de turbidez fue el tratamiento "O", en el que se pudo obtener un valor de 8,72 NTU, las variables de dosificación utilizadas en este tratamiento fueron 5 ml de biocoagulante y 2,5 ml de floculante.

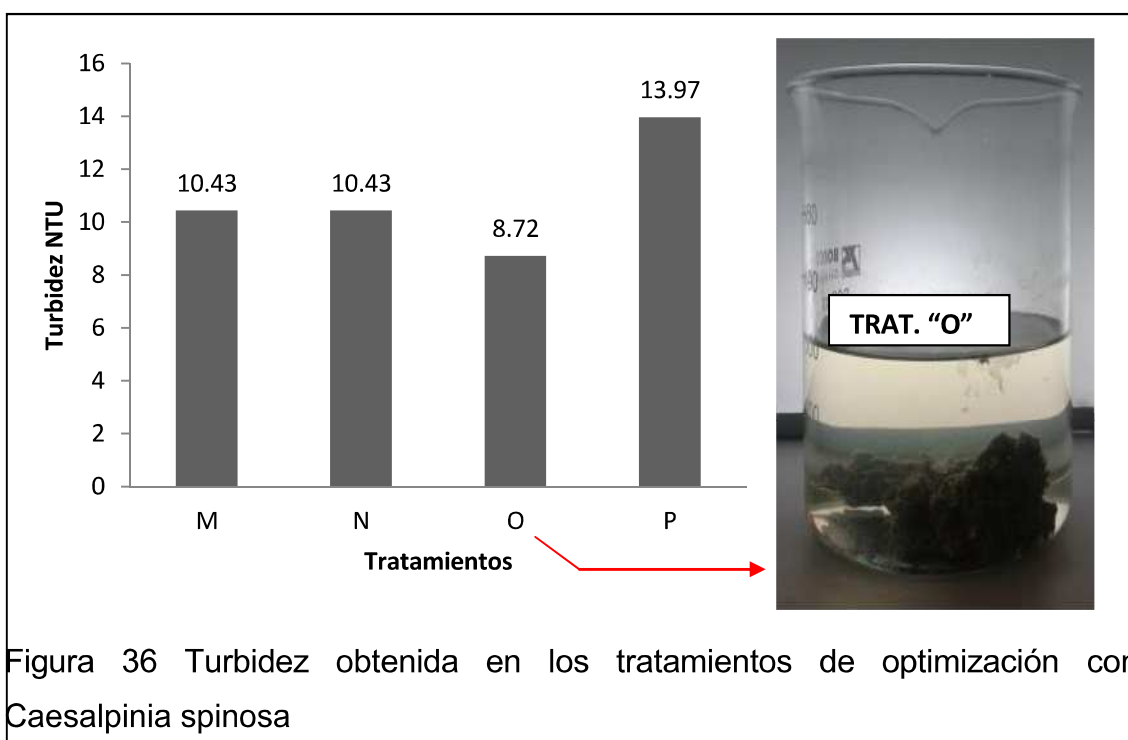
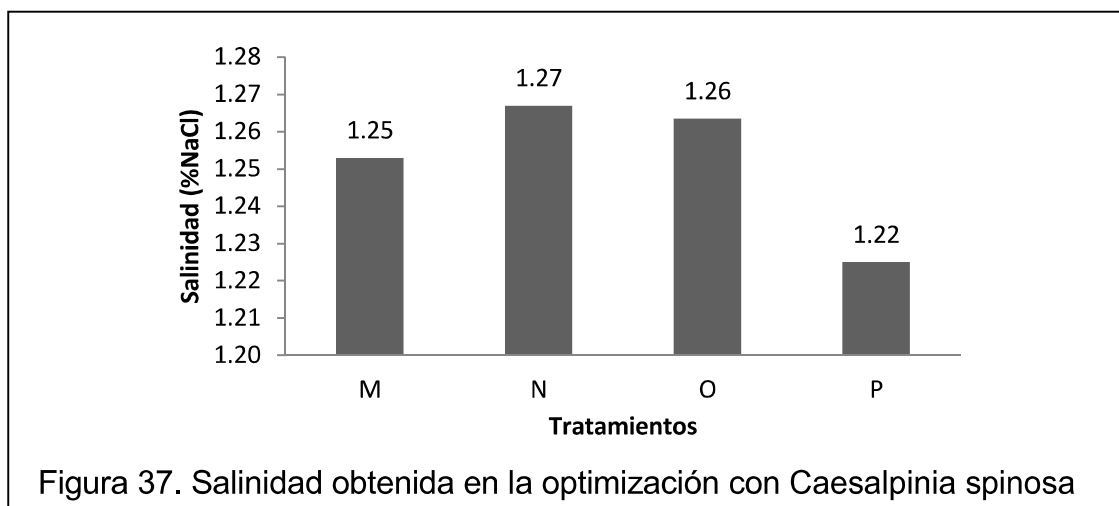
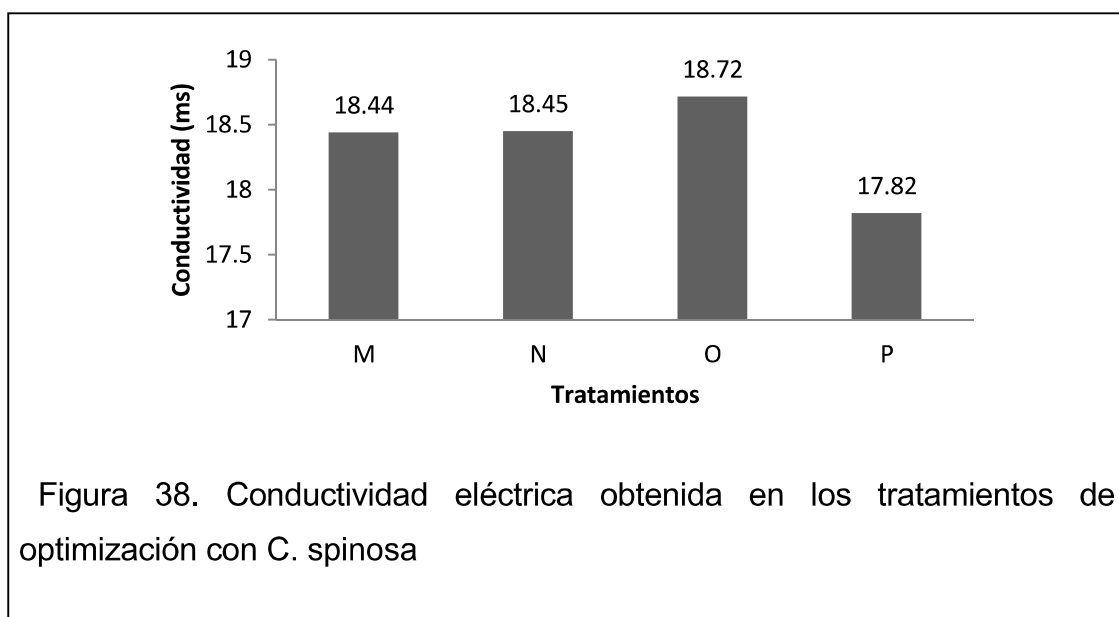


Figura 36 Turbidez obtenida en los tratamientos de optimización con *Caesalpinia spinosa*

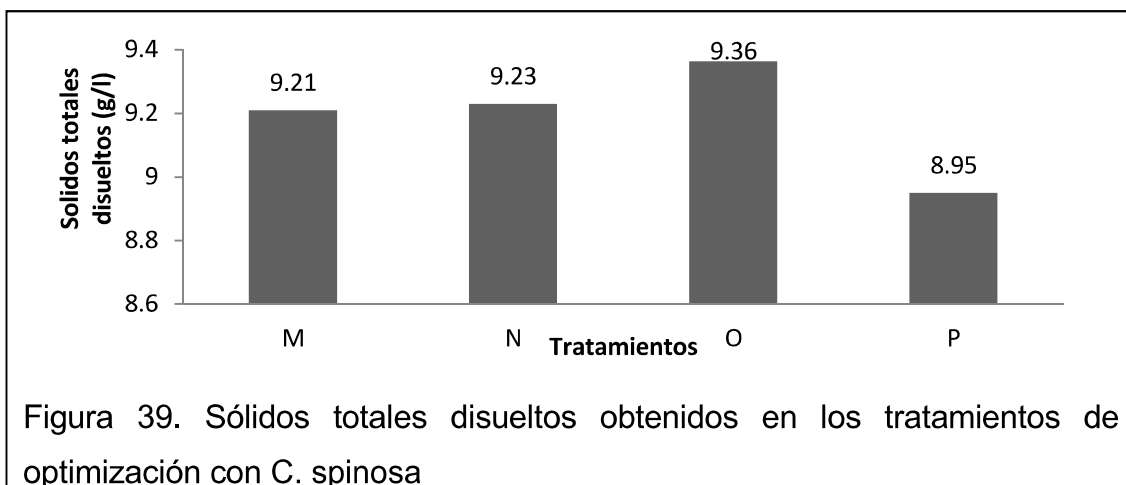
En la Figura 37, se observa que el tratamiento que presentó el mejor resultado con menor porcentaje de salinidad fue el tratamiento P, en el que se pudo obtener un valor de 1,23% NaCl, cuyas variables de dosificación fueron 4 ml de biocoagulante y 1 ml de floculante. De donde, considerando que es el tratamiento que menor dosis de biocoagulante y floculante requirió, se sugiere que la naturaleza del biocoagulante, el cual fue obtenido con la extracción acetona-salmuera está directamente relacionado, pues a mayor dosis se registra mayores valores de concentración de NaCl en la muestra de agua.



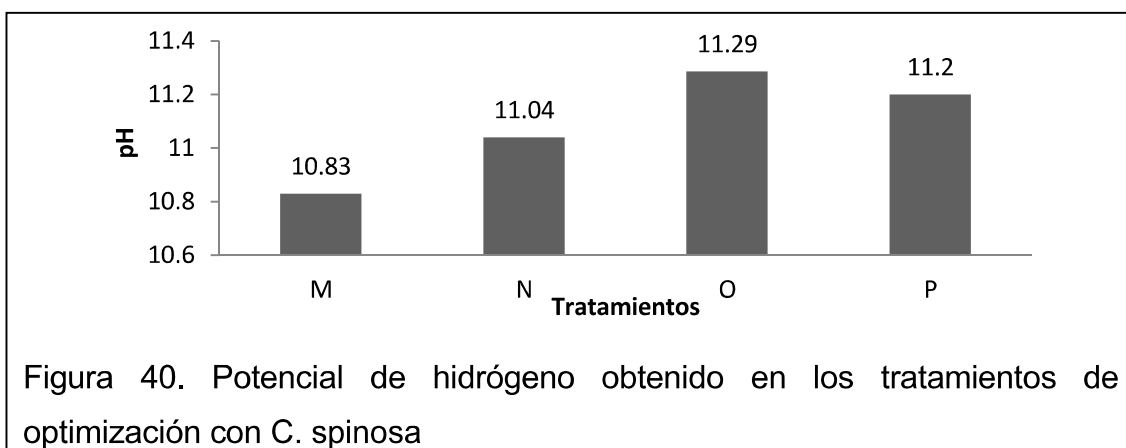
Según la Figura 38, la conductividad eléctrica presentó el valor más bajo de 17.82 ms aplicado el tratamiento P mientras que el valor más elevado de conductividad eléctrica se obtuvo mediante el tratamiento "O".



En la Figura 39, se observa que mediante el tratamiento "P," se obtuvo el valor menor registrado de TDS de los tratamientos propuestos con 8,95 g/l. El tratamiento "M" y "N" no presentaron valores similares de TDS, 9,21 Y 9,23 respectivamente.



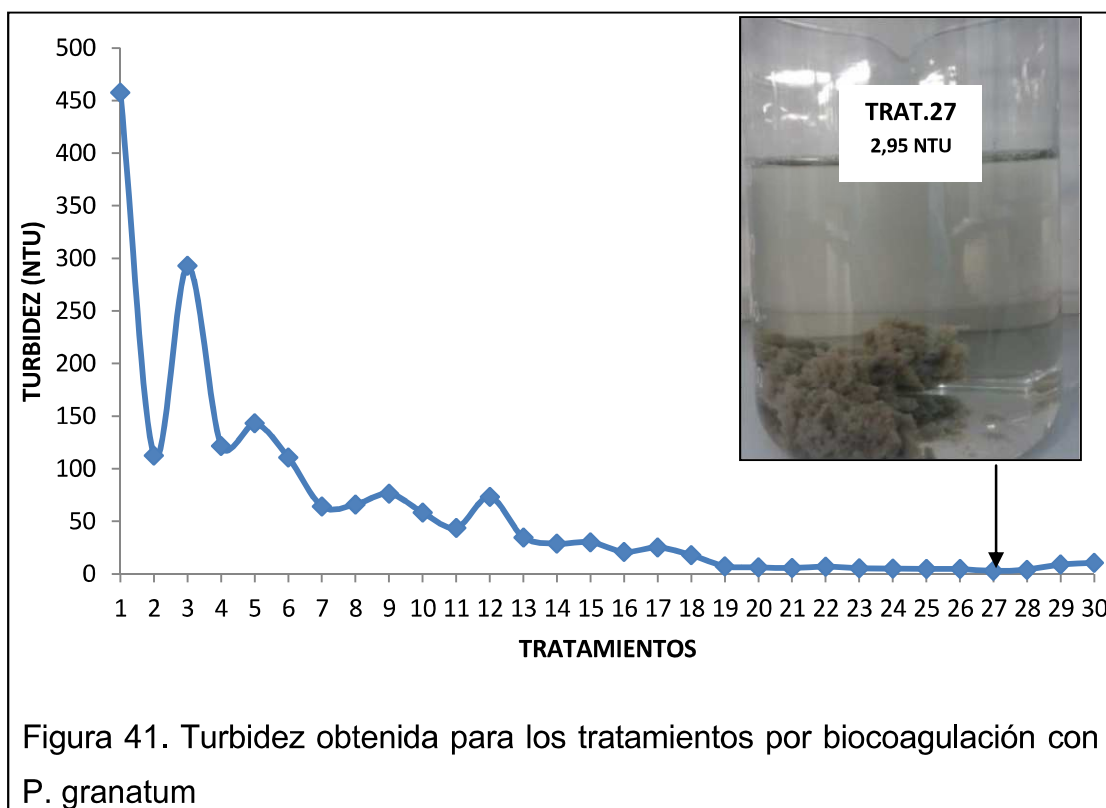
Según la Figura 40, el pH presentó ligeras modificaciones con respecto al pH inicial de 12,5 registrándose el pH menor de 10,83 aplicado el tratamiento M, cuyas variables de dosificaciones fueron 5 ml de biocoagulante y 2 ml de floculante, el pH se mantuvo básico con los tratamientos propuestos



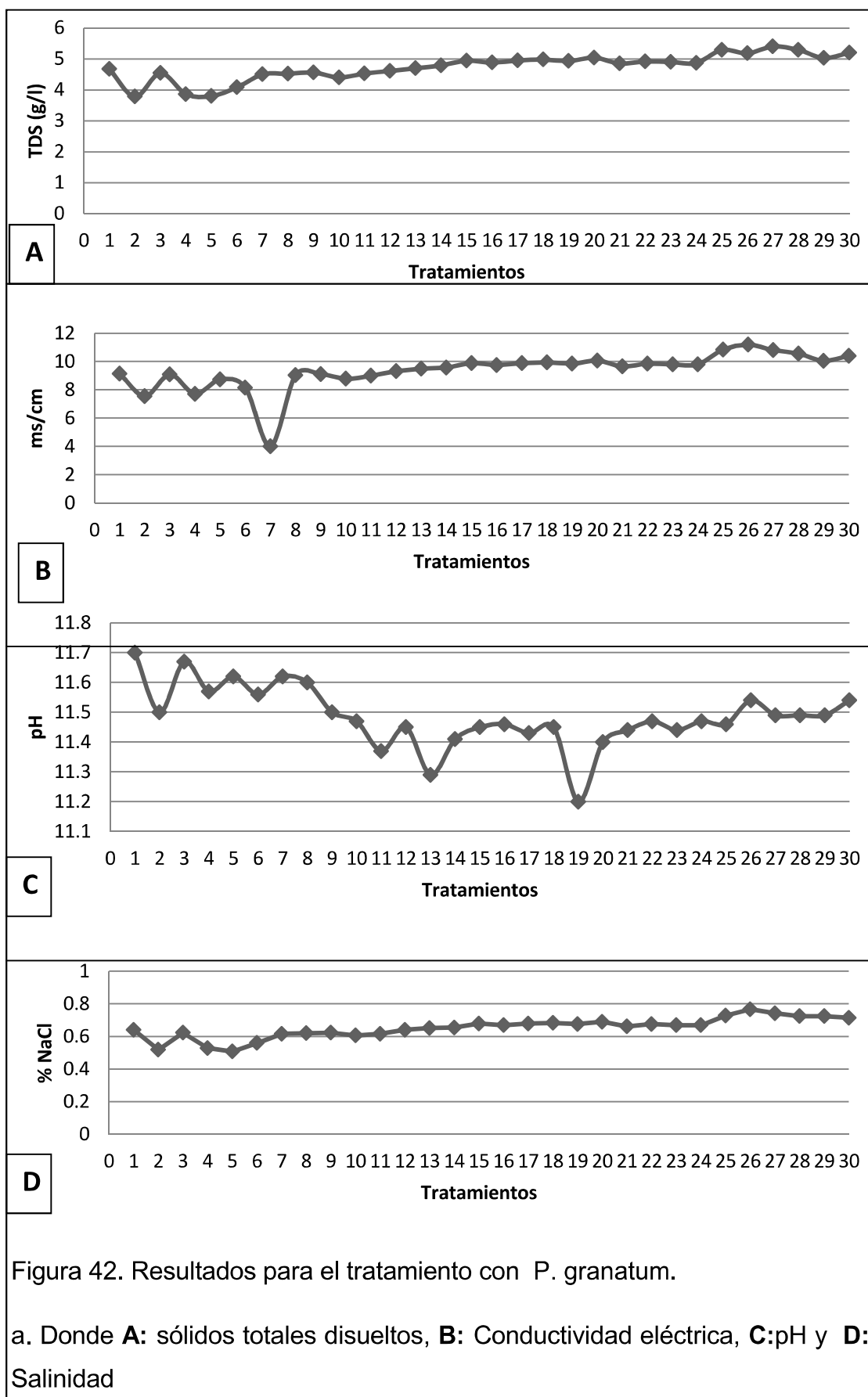
3.8. Biocoagulación con extracto de *Punica granatum* y su efecto sobre la remoción de contaminantes

El diseño completamente aleatorio con la especie púnica granatum permitió obtener un amplio rango de estudio de las variables dosificación biocoagulante: floculante en el cual se utilizó una relación (2:1) utilizando el doble de la dosificación de floculante para la dosificación del biocoagulante. El mejor tratamiento para reducción de turbidez fue el "27", al que se le aplicó 5,4 ml de biocoagulante y 2,7 ml de floculante para obtener una turbidez de 2,37 NTU, en la Figura 41. se observa una curva descendente en donde a mayor dosis

coagulante-floculante existe mayor remoción de turbidez hasta el tratamiento 27 luego y que a partir de este tratamiento la turbidez empezó a incrementarse.



En la Figura 42. se compilan los resultados de los parámetros TDS, pH, salinidad y conductividad eléctrica obtenidos luego del diseño con biocoagulante extracto de la corteza de *Punica granatum*. Los Sólidos totales disueltos muestran una tendencia creciente al incrementar la dosificación del coagulante y floculante. La conductividad eléctrica presenta a bajas dosis de coagulante- floculante fluctuaciones significativas que conforme se incrementa la dosificación van estabilizándose en leves incrementos de conductividad eléctrica. El parámetro pH, sin embargo muestra una tendencia inversamente proporcional, al incrementar la dosificación de biocoagulante- floculante el pH descende, mostrándose picos significativos en los tratamientos 13 y 19. Finalmente, la salinidad obtenida en los diferentes tratamientos presenta una tendencia de incremento leve, proporcional a la dosificación de biocoagulante- floculante.



CAPÍTULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis comparativo métodos cuantitativo y cualitativo del contenido bioactivo de los extractos de las plantas

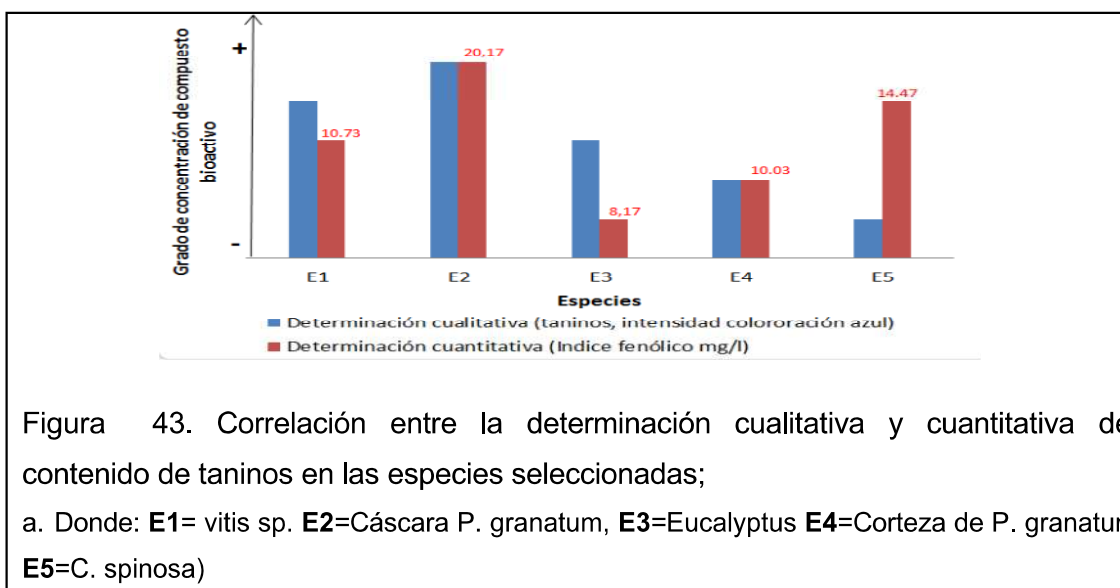
El índice fenólico de las especies seleccionadas varió en un rango de 8,17 a 20,07 mg/l, con una diferencia del 59% entre la especie con mayor y menor concentración de fenoles totales. La especie con mayor concentración de fenoles fue la cáscara del fruto de *Punica granatum* con un valor de 20,07 mg por cada 30 g de cascara del fruto seco, en segundo lugar de concentración de fenoles de las especies seleccionadas se tiene la especie *Caesalpinia spinosa* con 14,47 mg/30g de vaina pulverizada. Para las semillas de uva se reportó un valor de 10,7 mg/30g de harina de semilla, similar valor se reportó para la corteza de *Punica granatum* con una concentración total de fenoles de 10,03 mg/30 g de corteza pulverizada. La especie que menor concentración de fenoles presentó fue Eucalipto con un valor de 8,17 mg/30 g de corteza pulverizada. El cálculo del índice fenólico ha sido utilizado en varias investigaciones que reportan valores de concentración mayores al promedio 0,42 mg/g obtenido entre las especies. Espinosa et al, 2006 reportó un rango de fenoles totales de 0.90 mg eq. de ácido gálico/g de harina de fréjol. Adicionalmente, Ciappini et al, 2013, pg, 47, obtuvo que el contenido fenólico en miel de eucalipto oscila en un valor promedio de 0,937 mg eq. de ácido gálico/g, considerando que la referencia fueron los mg equivalentes de ácido gálico.

En el presente trabajo, la determinación de índice fenólico obtenido permitió evaluar el comportamiento de cada extracto en función del tratamiento de aguas. Donde *Punica granatum* y *Caesalpinia spinosa* fueron las especies elegidas para el desarrollo del proceso de tratamiento de aguas.

Los resultados obtenidos mediante el método cualitativo (determinación colorimétrica de taninos) y cuantitativo (determinación del índice fenólico),

presentaron diferencias significativas, exceptuando con la cáscara de *P. granatum* que obtuvo similar relación siendo la especie con mayor contenido de índice fenólico. (Figura 43). Es decir, no existió correlación directa entre ambos métodos. Posibles causas de la variabilidad presentada entre el método cualitativo y cuantitativo, se refieren a la alteración de estructuras químicas de taninos u otros fenoles debido al uso de acetona como solvente orgánico y salmuera como agente promotor de la cristalización; el uso de cambios bruscos de polaridad pudo desestabilizar la estructura polimérica de fenoles; así mismo, la presencia de residuos de acetona o salmuera pudo dificultar la reacción colorimétrica. Otro factor que influyó fue el tamaño de partícula obtenido en la molienda de las cortezas vegetales, las cuales no generaron un polvo homogéneo; esto genera ineficiencias en la extracción acetona-salmuera al reducir la superficie de contacto. Para futuras investigaciones se recomienda purificar el extracto hasta obtener información certera de la concentración total de taninos.

Entre el índice fenólico y el porcentaje de remoción de turbidez, sí existió una correlación positiva con un coeficiente de Pearson de 0.86. Es decir, en concordancia con los resultados de la Figura 43 y la Figura 44, a medida que aumenta el índice fenólico, aumenta el porcentaje de remoción de la turbidez coloidal contaminante. Por tanto, a mayor concentración de fenoles, mayor es la interacción con la contaminación coloidal hasta lograr su remoción.



4.2. Significancia de las variables pH y velocidad de agitación en el proceso de biocoagulación

La experimentación de la variación del pH para obtener efectos sobre la turbidez, ayuda a comprender la importancia de trabajar con las variables óptimas para obtener mayor eficiencia de los procesos de tratamiento de aguas. Se definió que ajustar los valores de pH (de básico a neutro y ácido) de la muestra inicial sin tratamiento de aguas proporcionó una variabilidad significativa de la respuesta turbidez en el rango de valores entre (124 a 1712) NTU, con un 93,35% de variación entre pH básico y neutro. La clarificación del agua es evidente con solo variar el pH. Por medio de la adición de ácidos en el agua residual mientras que luego de someter el agua al tratamiento por biocoagulación, la respuesta turbidez no se alteró significativamente y los mejores resultados se obtuvieron con pH 12 y pH 6, y esto se debe principalmente a que la biocoagulación es un proceso que presenta neutralización de cargas en los coloides.

Al ser el pH básico original de la muestra del agua residual se determinó que no es necesario el cambio de pH para el agua residual del pelambre porque no requiere adición de ácidos para ajustar el valor de pH. Además, se presenta la complicación de que al bajar el potencial de hidrógeno, los sulfuros presentes en el agua del pelambre, pueden tornarse tóxicos por la posibilidad de generar sulfuro de hidrógeno "ácido sulfhídrico" (Campos et.al, 2007, p.144), causante de contaminación atmosférica y ser potencialmente tóxica para la salud (PAHO, 2001, p.14). Por aquello, en las curtiembres es necesario el tratamiento de aguas por separado de los efluentes básicos del pelambre y los efluentes ácidos del curtido.

La velocidad de agitación se define como una variable significativa para el desarrollo de la investigación, pues proporciona a los experimentos realizados principios de validación como la reproducibilidad. Donde se pone al tiempo y a la velocidad de agitación como variables constantes que no alteren el resultado

de los experimentos. Con lo cual se logró optimización de tiempos en la ejecución de los experimentos y mejorar la compactación de lodos.

La fase rápida a 200 RPM definida para la adición de coagulante y floculante, donde se desarrolla la desestabilización de cargas y el choque de partículas se logró a los 10 minutos mientras que la aglomeración de coloides y formación de flocs se obtuvo en un tiempo de 5 min favorecidos por una fase lenta a 30 RPM. Para finalmente pasar a la fase de sedimentación por un lapso de 15 min, el cual se diferenció con investigaciones relacionadas en la que se utilizó biocoagulación con extracto acuoso de semillas de Moringa oleifera (Aho y Agunwamba, 2014, p.51), donde el tratamiento propuesto obtuvo un rendimiento óptimo en la remoción de turbidez a baja velocidad de agitación (98 RPM) y a medianas velocidades de 196 RPM con un tiempo de sedimentación de 2 horas.

4.3. Evaluación del potencial coagulante de extractos de plantas en función de la remoción de turbidez

Según la Figura 44, luego del proceso de biocoagulación con las cinco especies seleccionadas se obtuvieron porcentajes de remoción mayores al 97%. El agua residual tuvo una turbidez inicial de 1131.3 NTU. La mayor remoción se obtuvo con la especie *Caesalpinia spinosa* con un 99,15% de remoción y una turbidez final de 9,56 NTU. A continuación, la biocoagulación con *Punica granatum* (E_4) se obtuvo una remoción de turbidez del 99,05% con una turbidez final de 10,77 NTU, representando los porcentajes más importantes alcanzados por lo cual fueron estas dos especies con las cuales se trabajó en su optimización (Sección 4.6). El tercer y cuarto nivel de remoción se obtuvo con las semillas de *vitis sp* y con la cascara del fruto de *P. granatum* con un 98,9% y 98,77% respectivamente. El "menor" porcentaje de remoción de turbidez se obtuvo con *Eucalyptus sp*, que alcanzó un 97,27% con una turbidez final de 30,87 NTU.

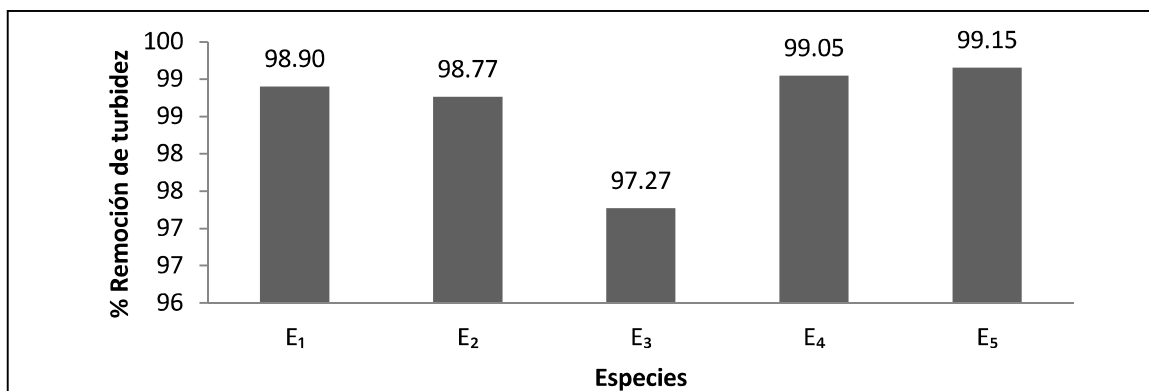


Figura 44. Porcentaje de remoción de turbidez mediante tratamiento por biocoagulación.

a. Donde **E1**= vitis sp. **E2**=Cáscara de *P. granatum* **E3**=Eucalyptus **E4**=Corteza de *P. granatum* **E5**=*C. spinosa*)

La turbidez promedio más baja fue de 9,56 NTU, con la especie *Caesalpinia spinosa* con un coeficiente de variación entre sus 3 réplicas de 1,45% (Figura 47), seguida de la corteza de *Punica granatum* con una turbidez de 10,77 NTU. La especie que presentó la menor remoción de turbidez fue *Eucalyptus sp.* con una turbidez final de 30,87 NTU. En la Figura 45, se presentan los coeficientes de variación de los experimentos de la evaluación de cada extracto de planta. Es notable que, en promedio, el coeficiente de variación estuvo por debajo del 1.5%, lo cual permite asegurar la precisión de los datos experimentales.

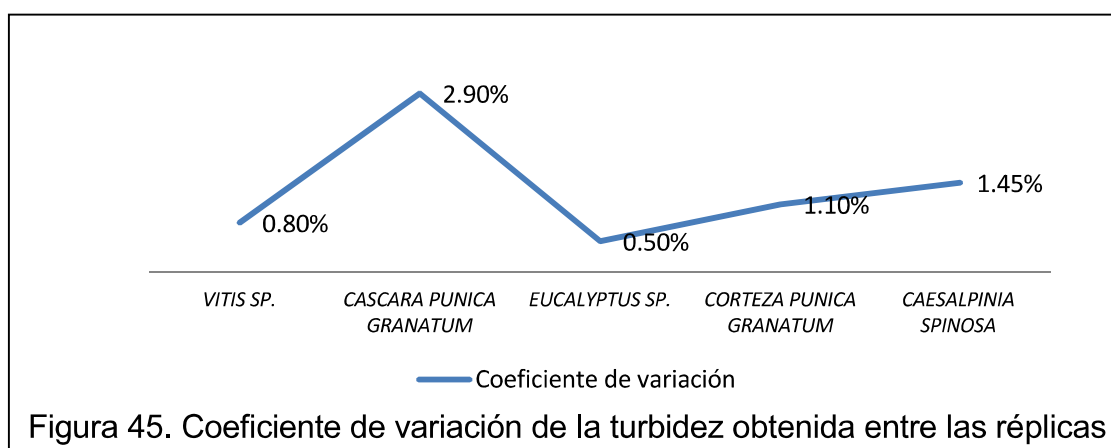


Figura 45. Coeficiente de variación de la turbidez obtenida entre las réplicas

Según el análisis de varianza (Tabla 16), entre los tratamientos de remoción de turbidez sí existe al menos una diferencia estadísticamente significativa (probabilidad de 2,01E-13 es menor a alfa 0,05).

Es decir, de las cinco especies evaluadas por lo menos un tratamiento genera menor efecto de remoción de contaminantes. Según la Figura 44, el extracto de *Eucalyptus* sp. es el que produce "menor" remoción de turbidez de entre las especies experimentadas. En general, los extractos vegetales estudiados al menos remueven un 97,27% de turbidez. Por tanto, se recomienda a los cinco extractos como potenciales coagulantes naturales.

Los resultados de las Fig. 43 y 44 revelan una correlación positiva entre el índice fenólico y la capacidad coagulante de los extractos de plantas estudiados. Es decir, a mayor índice fenólico, mayor capacidad coagulante.

Esta correlación positiva de Pearson ($r=0,86$) sugiere que existe un mecanismo de desestabilización coloidal relacionado con el contenido fenólico de los extractos vegetales. La presencia de grupos fenólicos en los extractos de plantas evidencia su naturaleza aniónica. Grupos fenólicos son conocidos por su propiedad de deprotonación; es decir, liberación de grupos H^+ de su estructura al medio acuoso para formar bases conjugadas con los contaminantes de cargas negativas.

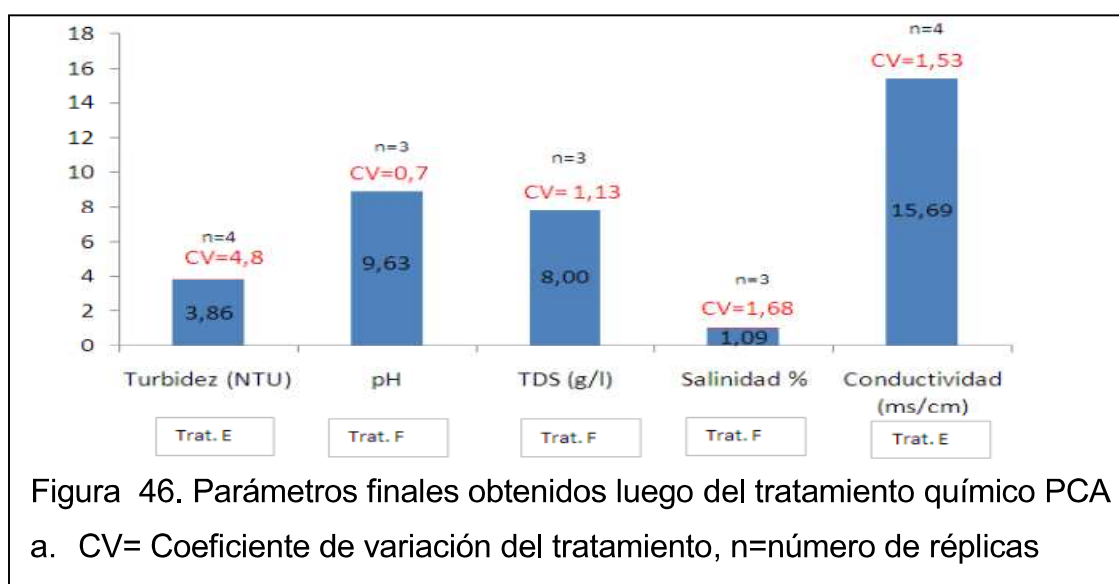
Tabla 16. Análisis de varianza de la turbidez del estudio exploratorio con especies

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Entre grupos	784,5	3	261,5	4980,95238	2,01699E-13
Dentro de los grupos	0,42	8	0,0525		
Total	784,92	11			

4.4. Efecto del tratamiento químico en la remoción de contaminantes

En esta sección se presenta el tratamiento de coagulación química con policloruro de aluminio al 15% en función de la remoción turbidez, sólidos totales disueltos (TDS), salinidad y conductividad eléctrica, y cambio de pH según la Figura 46. En la misma, se presenta el valor promedio de las réplicas del mejor tratamiento obtenido para cada parámetro y el porcentaje de coeficiente de variación de los datos. Se determinó que el coeficiente de variación fue menor que 5%, lo cual valida la precisión de los resultados experimentales.

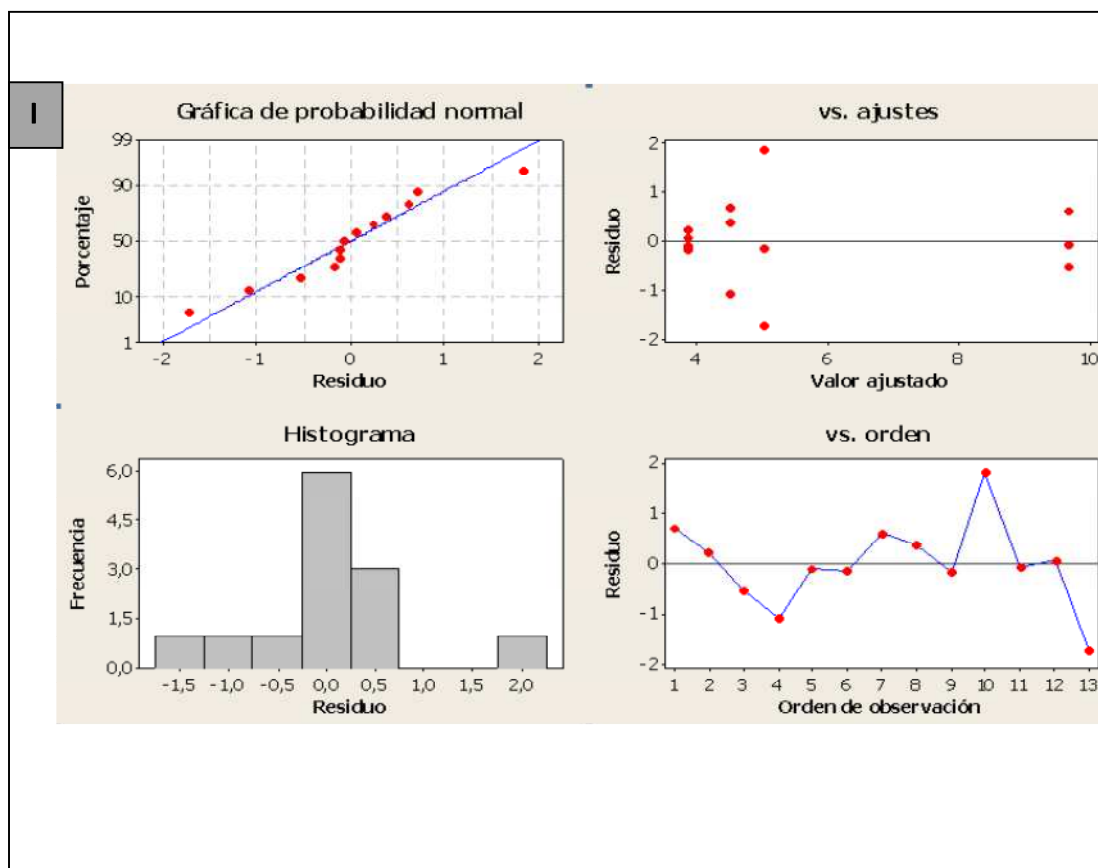
Dos de los tratamientos tuvieron significancia en la remoción de contaminantes. El tratamiento "E" con el nivel más bajo de policloruro de aluminio al 15% (1ml) y nivel más alto de floculante poliacrilamida (1,5 ml), proporcionó los mejores resultados de remoción de turbidez y conductividad eléctrica. Mientras que, el tratamiento "F" con el nivel más bajo de coagulante y floculante, obtuvo los mejores porcentajes de remoción TDS, salinidad y menor variabilidad del pH original. De estos resultados, se deduce que sí existe una proporcionalidad directa en base a la dosificación, donde a mayor adición de policloruro de aluminio, se incrementa la concentración de sólidos disueltos y sales presentes en el agua y también se produce mayor cambio del pH original.

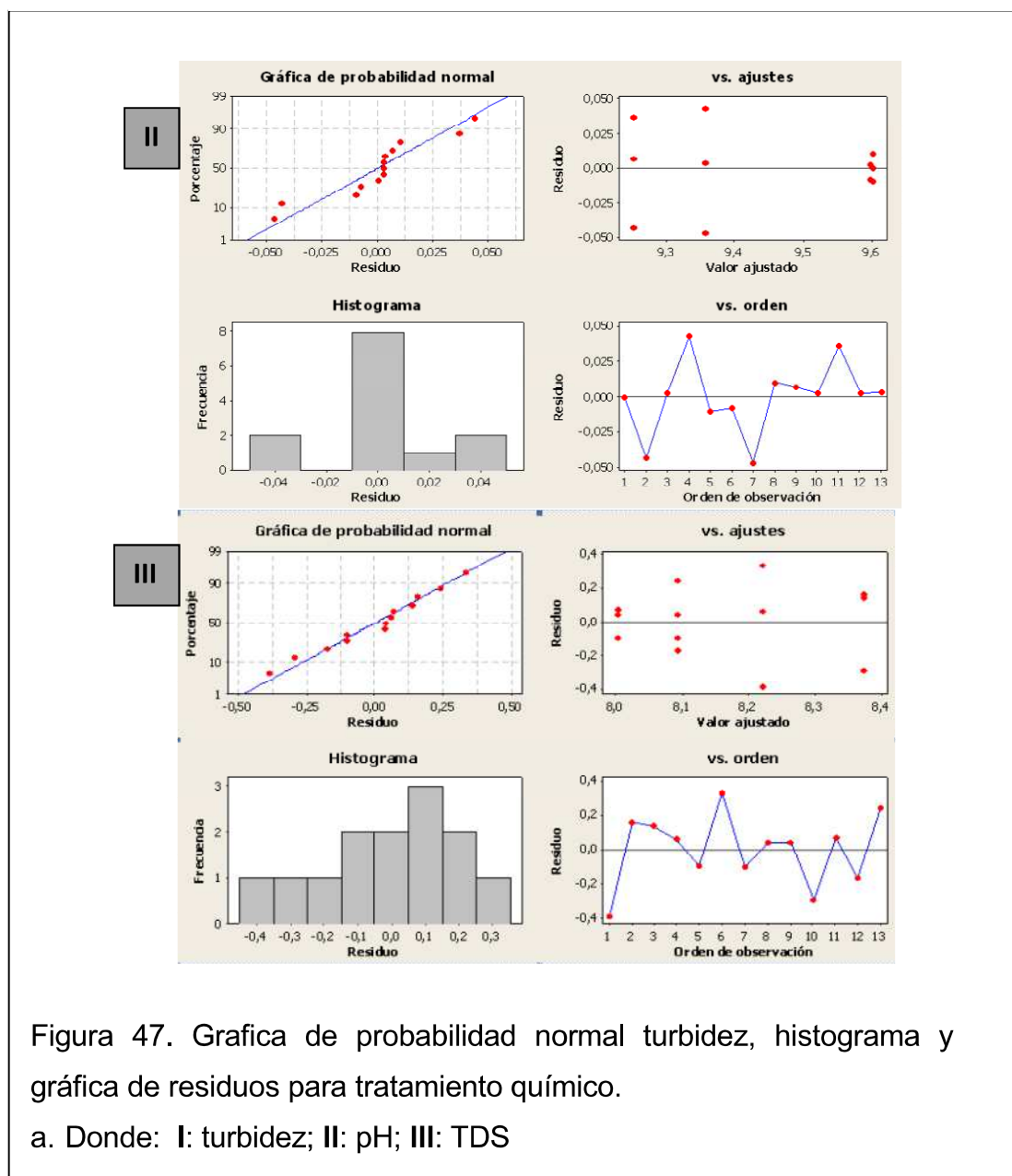


En la figura 47, se muestra el método de análisis gráfico para los residuales de turbidez, pH y TDS. De la gráfica de probabilidad normal se deduce que no hay desviaciones significativas de la presunción de normalidad.

A continuación, el histograma muestra forma de campana con punto central en cero para turbidez y pH exceptuando los TDS cuyo punto central se ubicó en 0,1 (Figura 47;C). Se corrobora que los datos están normalmente distribuidos. A continuación, las gráficas de los residuales versus ajuste donde se muestra la independencia de los datos por los tratamientos desarrollados, para pH (Fig. 47; B) se denota cierto patrón de los tratamientos en el valor ajustado de 9,6.

Finalmente, los residuales versus las mediciones ratifican que los datos no muestran patrones definidos por tratamiento y que sí existe aleatoriedad de los datos.





La remoción de turbidez fue mayor al 99% y el pH cambió significativamente de 12.5 a 9.4. En general, la turbidez final promedio de los cuatro tratamientos propuestos fue 5,5 NTU, con porcentaje de remoción del 99,55%. Este resultado coincide con investigaciones relacionadas en las cuales se reportan porcentajes de remoción de turbidez con policloruro de aluminio, que alcanzan hasta el 100% de remoción de turbidez en agua residual reportado para la fabricación de cauchos con el colorante Cuprophenil azul, (Bogoeva,

Bužarovska y Dimzoski, 2008 p.126), 98,2% de remoción en agua con colorantes sintéticos (Mukherjee, Pariatamy, Sahu, Gupta, 2013, p.2).

En base a los presentes resultados experimentales y referencias bibliográficas, la remoción de contaminación coloidal debido al policloruro de aluminio se asocia con la neutralización de cargas por la protonización y polimerización de monómeros de aluminio en el medio acuoso con efectos en el descenso del pH (Mertens, 2011, pp. 1-3).

En la Figura 48; I y II, se observa que si existe interacción directa significativa entre las variables de dosificación: coagulante químico PCA y floculante poliacrilamida 0,05% Para la remoción de turbidez, se presentaron los mayores efectos de remoción en el nivel más alto de dosificación de floculante poliacrilamida (1 ml) y coagulante en el nivel más bajo PCA (1 ml)

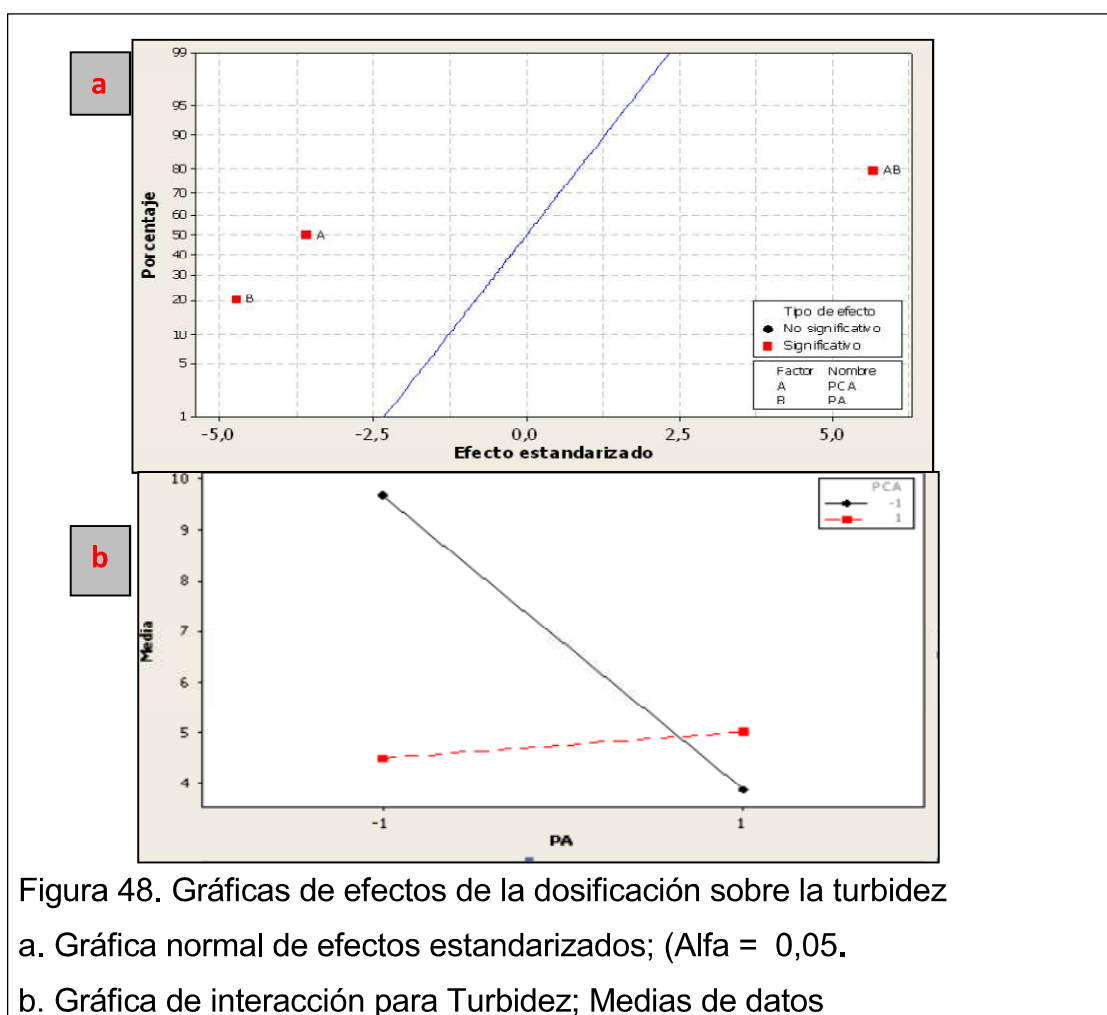


Figura 48. Gráficas de efectos de la dosificación sobre la turbidez

a. Gráfica normal de efectos estandarizados; (Alfa = 0,05.

b. Gráfica de interacción para Turbidez; Medias de datos

Para el potencial de hidrógeno se reportó significancia estadística ($p= 0,013$; $p<\alpha$), con una media de pH de los cuatro tratamientos de 9,46 (Figura 49, I y II). El pH varió significativamente con respecto a la muestra original de valor 12,50 (Sección 4.2, Tabla 13) a pH medio de 9,46 con un 24,32% de cambio de pH.

Esta es una característica representativa de los coagulantes químicos, pues la adición de cationes metálicos (Al^{3+} ó Fe^{3+}), provoca una reducción en el pH. Reducción del pH ligado principalmente al mecanismo de coagulación que utiliza el policloruro de aluminio en el cual la desestabilización de cargas del coloide se logra mediante la adición de cientos de iones de hidrógeno, proceso conocido como protonización que atrae a los coloides cargados negativamente (Mertens, 2011, pp. 1-3). Por lo tanto, para muestras con pH básico la reducción de pH se considera como una ventaja, pero es uno de los principales problemas con muestras de agua residual con pH neutro o ácido.

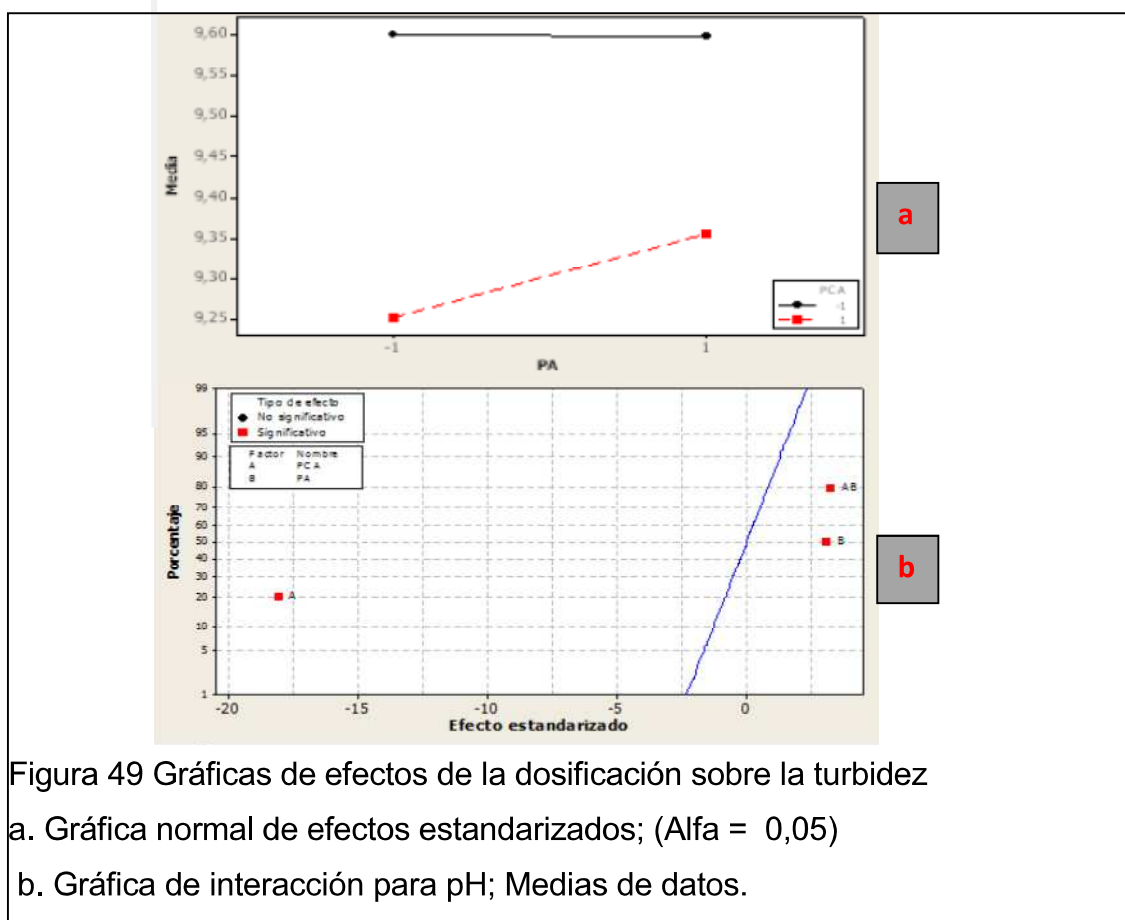


Figura 49 Gráficas de efectos de la dosificación sobre la turbidez

a. Gráfica normal de efectos estandarizados; (Alfa = 0,05)

b. Gráfica de interacción para pH; Medias de datos.

Las características propias del agua de pelambre por su elevada adición de sales, provoca que mediante coagulación química la respuesta sólidos totales disueltos se mantenga en el orden de concentración de los g/l, con una media de 8,15 g/l, por lo cual se deben considerar métodos como filtros de zeolita para reducir los TDS.

4.5. Efecto del tratamiento de coagulación natural con extracto de *Caesalpinia spinosa* en la remoción de contaminantes

Según los resultados de la Figuras 31-35, los tratamientos A y C con extractos de guarango, obtuvieron los mejores resultados de remoción de turbidez, salinidad, pH, TDS y conductividad eléctrica (Tabla 17)

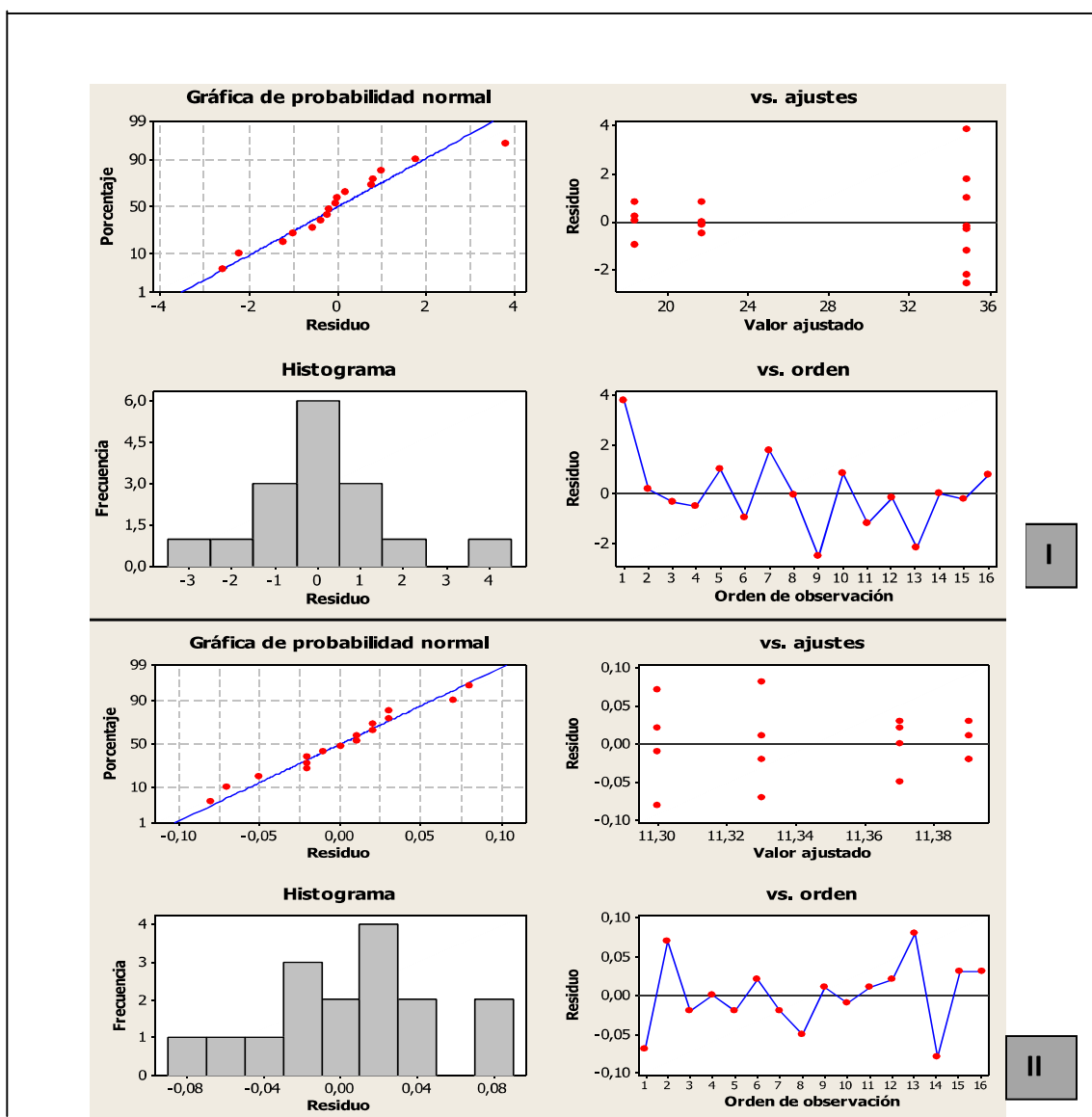
- El tratamiento C cuya dosificación fue 5 ml de biocoagulante y 1ml de floculante obtuvo los mejores resultados de remoción turbidez y menor salinidad.
- El Tratamiento A cuya dosificación fue 3 ml de biocoagulante y 3 ml de floculante obtuvo la menor variabilidad del pH original, la mejor remoción de sólidos totales disueltos y la mayor reducción de conductividad eléctrica.

Tabla 17. Mejores tratamientos y su porcentaje de remoción.

Parámetro	Factor significativo	Porcentaje más alto de remoción/reducción	Mejor Tratamiento experimental
Turbidez	Dosificación biocoagulante	98,37 %	“C”
pH	Dosificación floculante	9,60%	“C”
Salinidad	Dosificación biocoagulante	48,89%	“C”
Conductividad eléctrica	Dosificación biocoagulante	5,31%	“A”
TDS	Dosificación biocoagulante	3%	“A”

En la Figura 50, se observa el análisis gráfico para los residuales de turbidez, pH y TDS, salinidad y conductividad eléctrica.

En la gráfica de probabilidad normal es posible deducir que no hay desviaciones significativas de la presunción de normalidad, la conductividad eléctrica (Figura 50; E), fue el parámetro que presentó mayor dispersión de los datos respecto a la recta normal. A continuación, el histograma muestra forma de campana con punto central en cero para turbidez, salinidad, TDS y conductividad eléctrica, el histograma de pH presenta una variación pues no tiene como punto central el valor cero sino presenta 2 picos en los valores de 0,02 y -0,02 (Figura 50; B). Sin embargo, se corrobora que los datos están normalmente distribuidos.



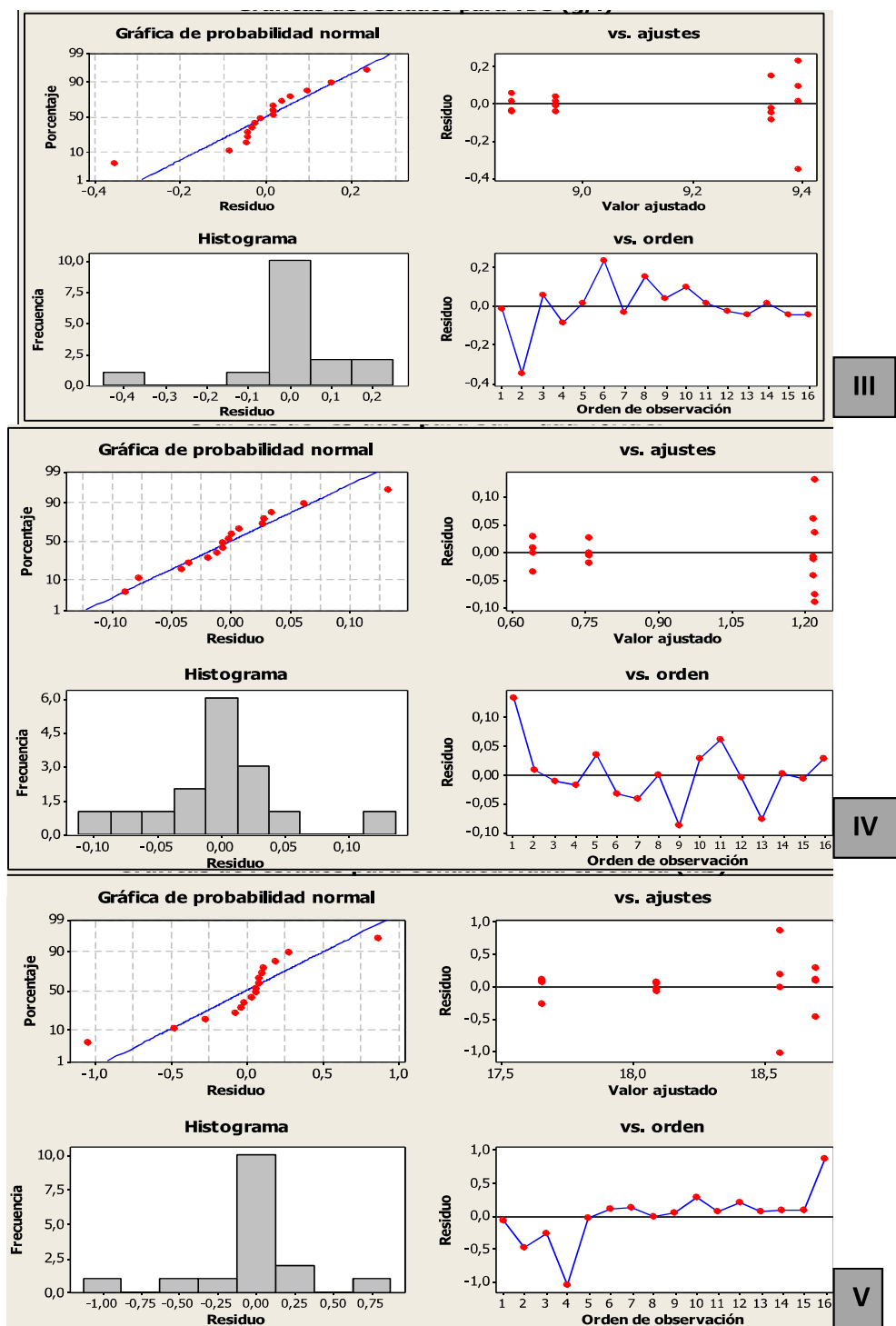


Figura 50. Gráfica de probabilidad normal turbidez, histograma y gráfica de residuos versus ajustes y versus orden.

a. Donde I: turbidez; II: pH; III: TDS; IV: salinidad; y V: Conductividad eléctrica

A continuación, las gráficas de los residuales versus ajuste muestran la independencia de los datos por los cada tratamiento desarrollado, para TDS (Figura 50; C) y conductividad eléctrica (Figura. 50; E) se denota cierto patrón de los tratamientos sobre el valor ajustado de cada réplica del tratamiento. Finalmente, los residuales versus las mediciones (orden) confirman que los datos no muestran patrones definidos por tratamiento y que sí existe aleatoriedad de los datos.

La remoción de turbidez luego del tratamiento con biocoagulante del extracto de *Caesalpinia spinosa*, presentó una alta variabilidad de 16,46 NTU, relación de medias entre el valor más alto y el más bajo resultado obtenido. La mediana de turbidez más baja fue de 18,4 NTU con un porcentaje de remoción del 98,37% en el tratamiento "C", este tratamiento que presenta una baja variabilidad con coeficiente de variación de 4,07% (Figura 51). Los tratamientos "A" y "B", tienen las medianas de turbidez más altas con 34,85 y 34,86 NTU respectivamente, presentando el tratamiento "B" el coeficiente de variación más elevado con 8,57% cuyas réplicas presentaron una distribución de asimetría positiva.

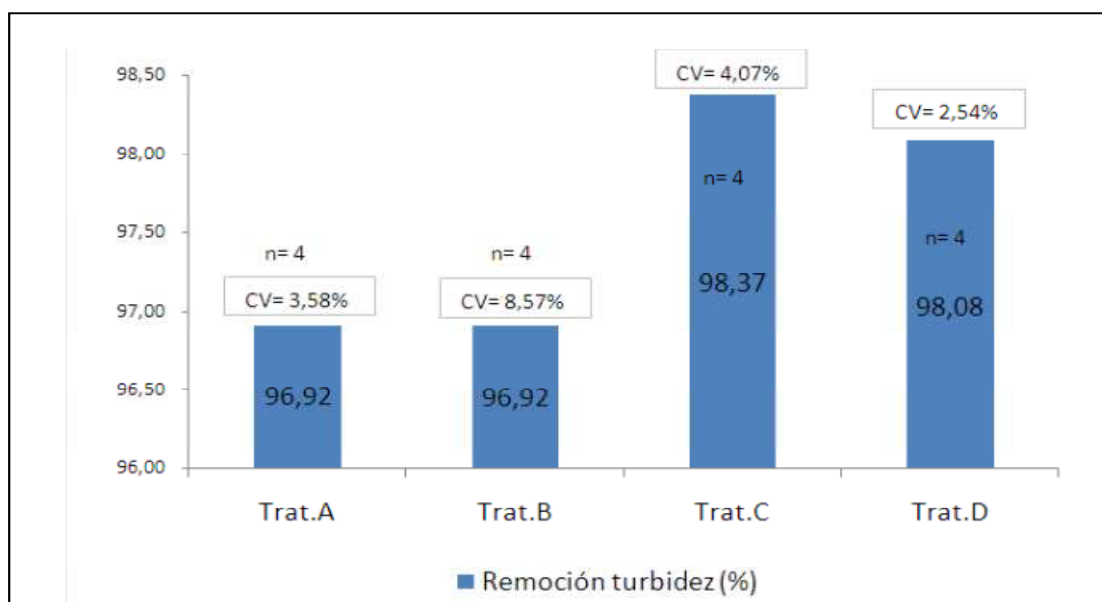


Figura 51. Porcentajes de remoción de turbidez mediante biocoagulación con extracto de *C. spinosa*.

a. Donde, CV= coeficiente de variación % y n= número de réplicas

En la Figura 52, se muestra que la dosificación del biocoagulante es significativa frente a la dosificación del floculante poliacrilamida. Es decir, bajo ciertas condiciones se podría prescindir de la poliacrilamida como coadyuvante de la coagulación natural. Según la Figura 54, no existe una interacción directa entre la dosificación de biocoagulante y floculante, por lo que para la obtener mayores porcentajes de remoción se podría ajustar únicamente la variable dosificación de coagulante natural. Este efecto es beneficioso para el medio ambiente ya que el floculante poliacrilamida tiene un efecto nocivo a alta concentraciones. Este comportamiento del biocoagulante podría darse por un mecanismo de adsorción debido al contenido proteico que contienen los extractos vegetales del guarango aparte del efecto fenólico ya expuesta anteriormente. Uno de los aspectos más sobresalientes es la remoción de la elevada turbidez inicial 1131,33 NTU con la que se trabajó, pues el 80% investigaciones realizadas en torno a coagulantes naturales utilizaron valores promedio de turbidez máxima de 300 NTU. Estas investigaciones relacionadas han obtenido porcentajes de remoción de turbidez que alcanzan un 95,89% con coagulante natural *Cicer arietinum* (Asrafuzzaman et al, 2011). En el caso de *Moringa oleifera* se obtuvieron porcentajes de remoción entre 94,1% y 97% (Gobinath e al, 2013, pp.149-153; Ravikumar y Sheeja, 2013, pp.10-13; Muyibi et al, 2004, pp 25-35).

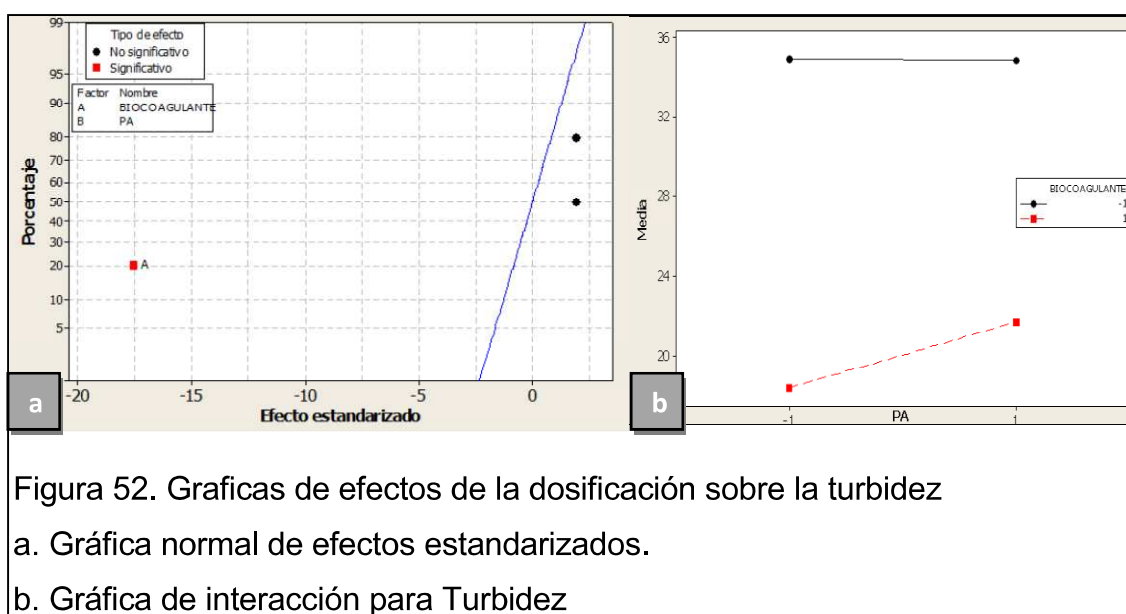


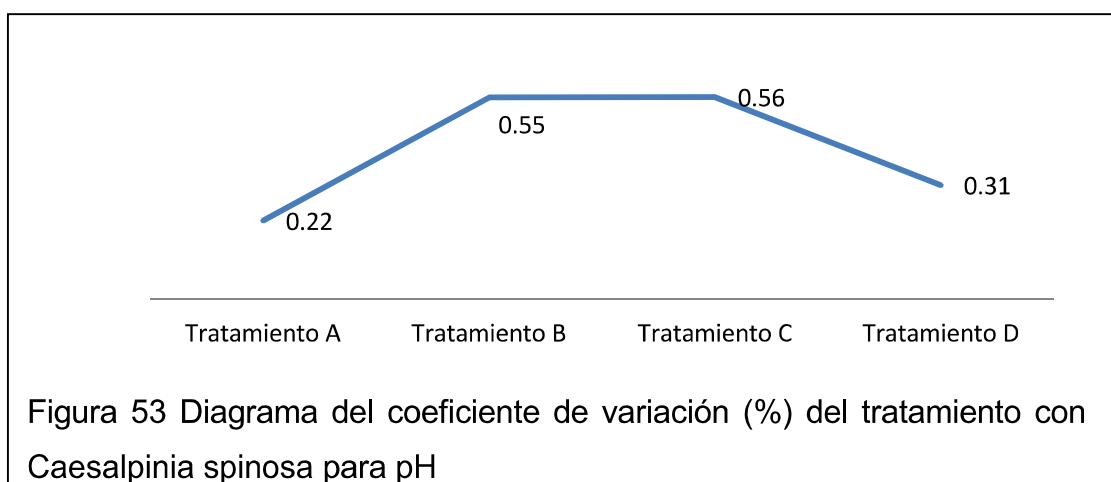
Figura 52. Graficas de efectos de la dosificación sobre la turbidez

a. Gráfica normal de efectos estandarizados.

b. Gráfica de interacción para Turbidez

El potencial de hidrógeno alcanzó un porcentaje de reducción del pH del 9,20% entre el promedio de los tratamientos propuestos cuyo valor fue de 11,35 y el pH original de la muestra 12,50. Mediante el tratamiento "C" se obtuvo la menor mediana de 11,30 y un coeficiente de variación del 0,56% (Figura 53), con diferencias significativas entre los rangos intercuartiles de los tratamientos.

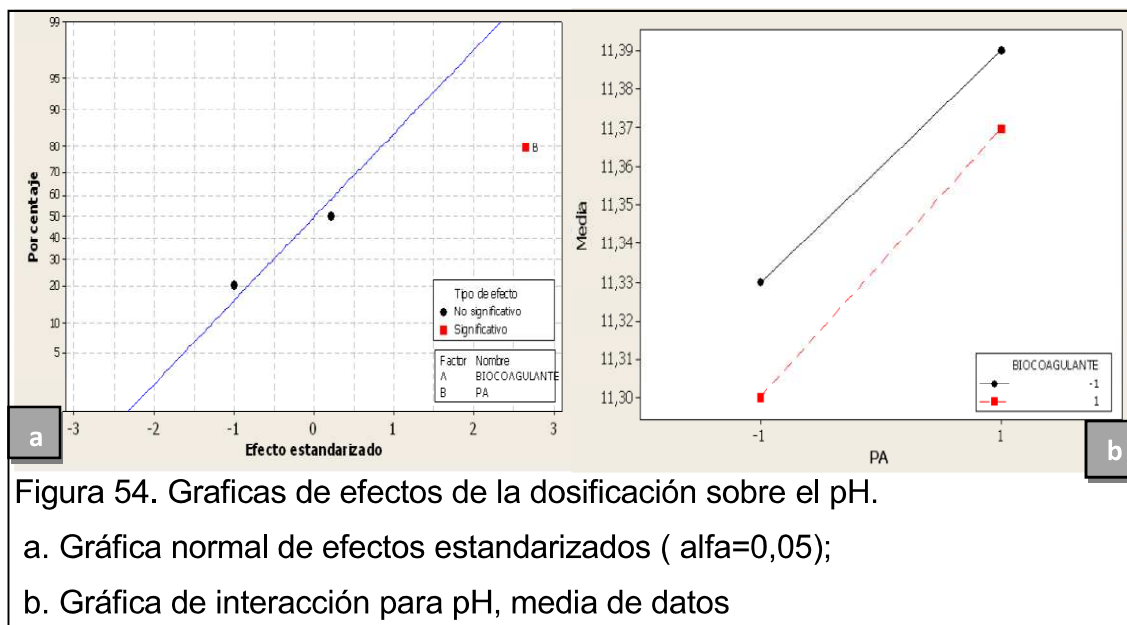
El valor medio de pH más alto fue de 11,39 que se registró con el tratamiento A, con el coeficiente más bajo de variación que fue de 0,22%.



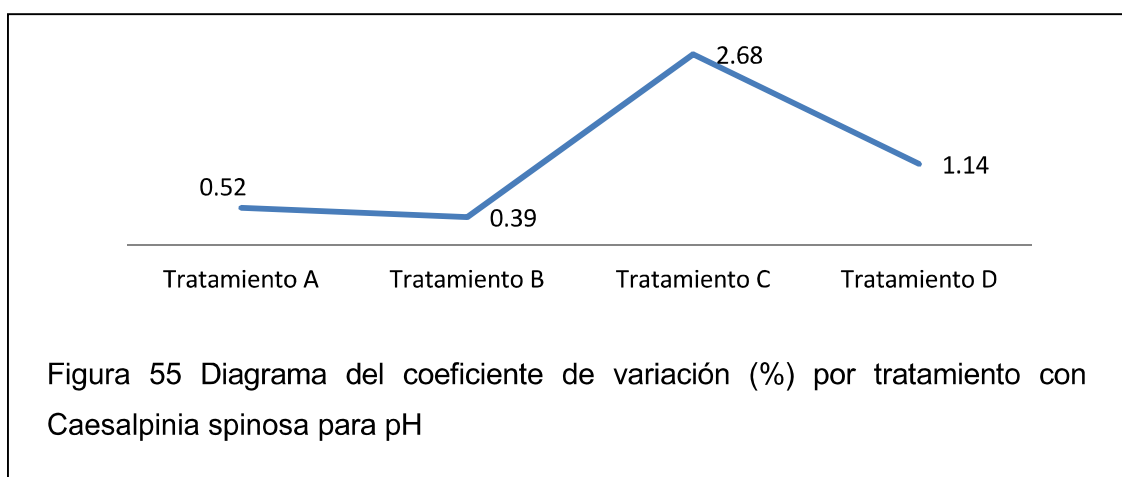
En la Figura 54, se muestra que la variable significativa en el cambio de pH fue la dosificación de floculante. El valor de pH no tuvo significativo cambio con el pH original de la muestra de agua residual, presentando una variabilidad muy baja entre los tratamientos planteados de 0,09 en relación de medias entre el mayor y menor resultado obtenido. Esta es una característica relevante del biocoagulante, extracto de *Caesalpinia spinosa* contrario al comportamiento del coagulante químico PCA (sección 5.4).

El biocoagulante no interactuó directamente sobre el pH, por lo cual se sugiere que existe una relación directa entre el mínimo cambio de pH y la baja interacción sobre el pH del coagulante con el agua residual. Este antecedente, ayuda a comprender que el mecanismo de coagulación del extracto de *Caesalpinia spinosa* no está directamente relacionado con la protonización como sucede con los coagulantes químicos. Pues el efecto de la protonización en solución acuosa al añadir iones hidrógeno acidifica la muestra. Sino más bien

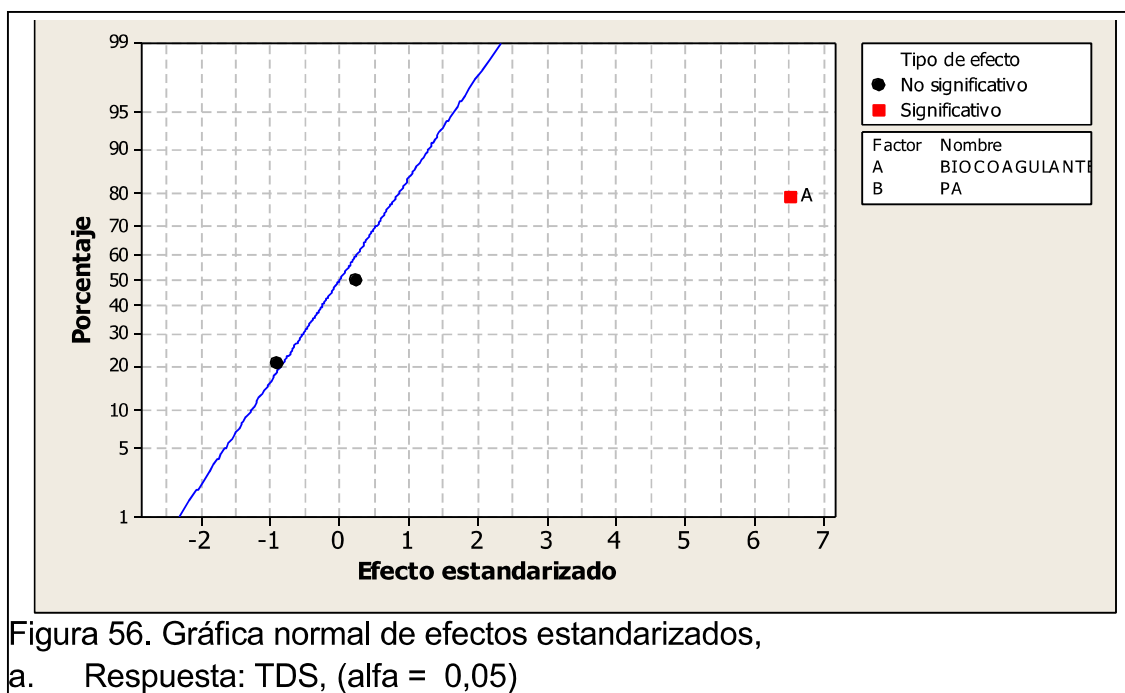
se sugiere que el mecanismo de biocoagulación principal puede ser la neutralización de cargas ligada a conformación de puentes con los grupos fenoles presentes en los taninos del biocoagulante y a los coloides del agua residual (Yin, 2010, pp.1443-1444).



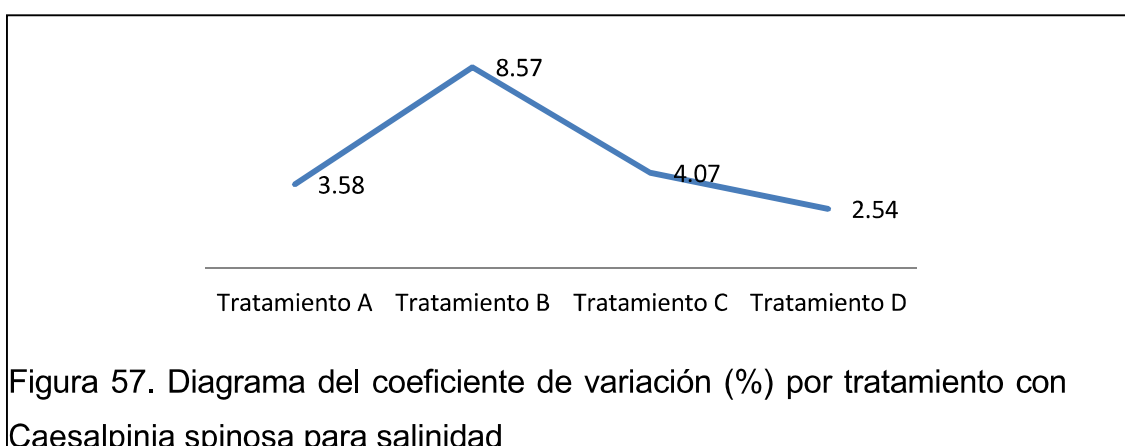
La mediana de TDS más baja fue de 8,95 g/l con el tratamiento "A", con el cual se obtuvo un porcentaje de remoción de sólidos disueltos del 3%, con un coeficiente de variación de 0,52% (Figura. 55). Mientras que la mediana más alta de TDS se obtuvo en el tratamiento "C" que también presentó la mayor variabilidad entre los rangos intercuartiles de las réplicas ensayadas, con un coeficiente de variación de 2,68% (Figura 57).



En la Figura 56, se muestra que la variable significativa para la reducción de TDS de la muestra de agua residual fue la dosificación del biocoagulante.



Para la respuesta salinidad se obtuvo la mayor reducción del 48,89% con el tratamiento "C" utilizando 5 ml biocoagulante y 1 ml de floculante. La mediana más alta fue de 1,22% NaCl y se obtuvo con el tratamiento "A" con un coeficiente de variación de 3,58% y una reducción de la salinidad de 3,19% (Figura 57).



La reducción de salinidad está directamente relacionada con la dosificación del biocoagulante mientras que el floculante poliácridamida tiene un efecto no

significativo en la reducción de la salinidad (Figura 58). Se considera que una de las variables que podrían estar incrementando la salinidad está ligada con la extracción a base de acetona- salmuera, pues en la rehidratación del sólido con NaSO_4 al 8% produce que los cristales remanentes de NaCl de la salmuera se conjuguen con el extracto de la especie, dando una característica iónica al biocoagulante.

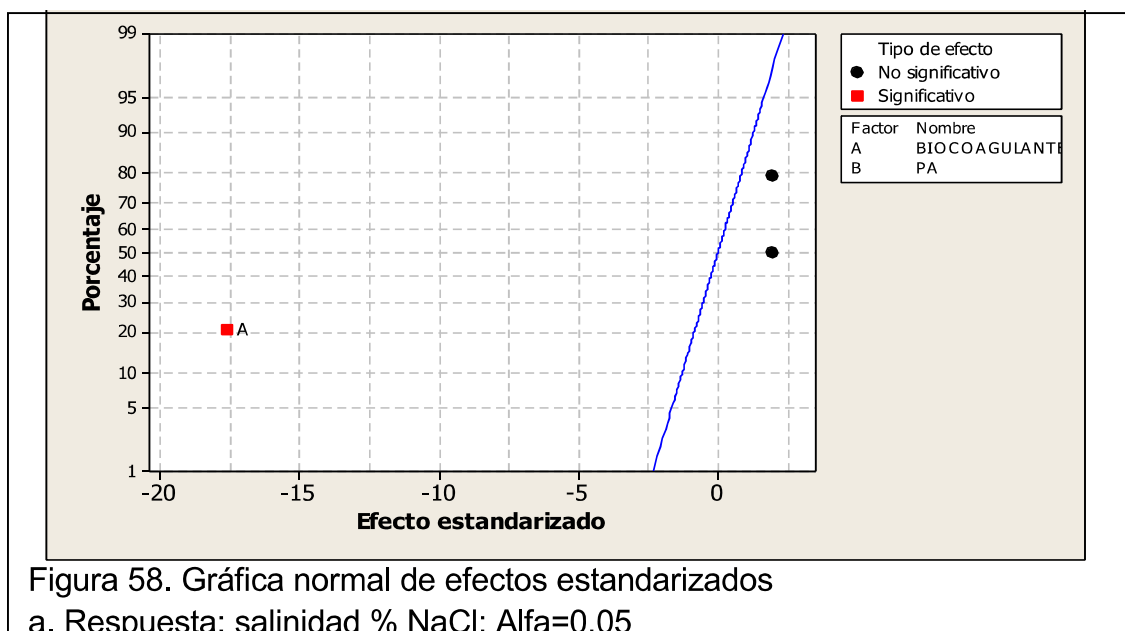


Figura 58. Gráfica normal de efectos estandarizados
a. Respuesta: salinidad % NaCl ; Alfa=0,05

La conductividad eléctrica más baja fue de 17,65 ms/cm, la cual registró en el tratamiento "A", presentando una reducción del 5,31% con respecto a la muestra inicial y un coeficiente de variación entre las réplicas de 1,04% (Figura 59). Mientras que, la mediana más alta fue de 18,69 ms/cm y se obtuvo en el tratamiento "C". El tratamiento "D" presentó el mayor coeficiente de variabilidad con un 4,28%.

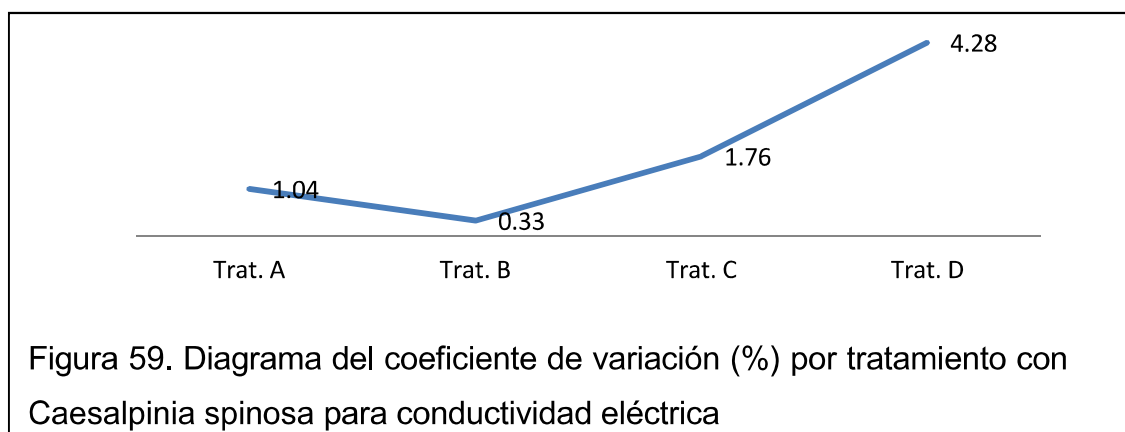


Figura 59. Diagrama del coeficiente de variación (%) por tratamiento con *Caesalpinia spinosa* para conductividad eléctrica

El efecto significativo de la reducción en la conductividad eléctrica fue la adición de biocoagulante, con el nivel más alto de biocoagulante (5 ml) y el nivel más bajo de floculante (1ml).

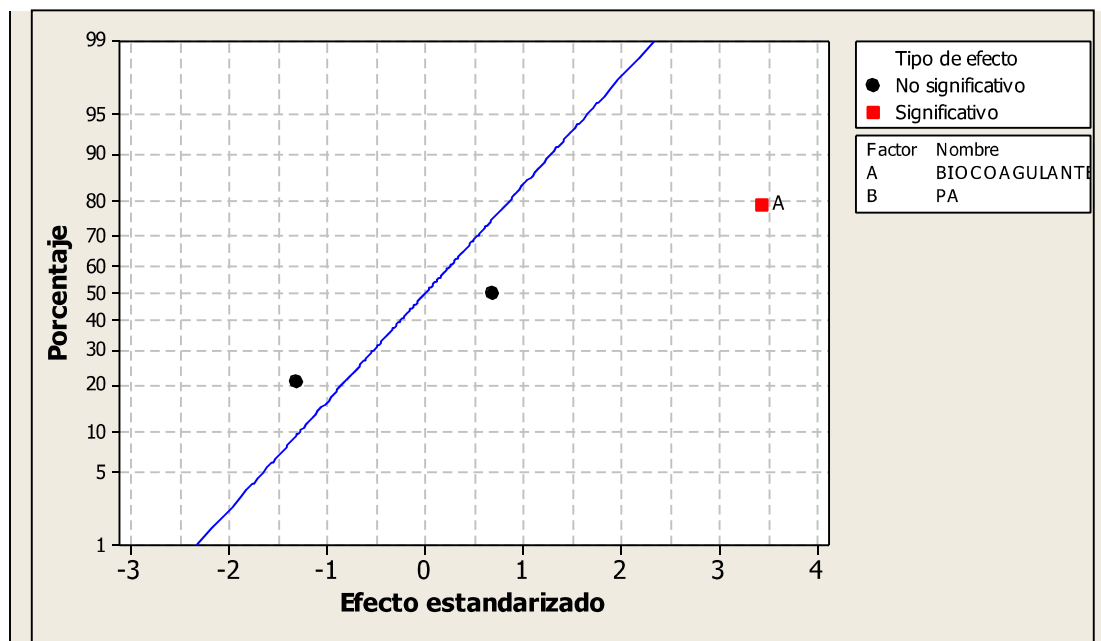


Figura 60. Gráfica normal de efectos estandarizados

a. Respuesta: Conductividad eléctrica (ms), Alfa = 0,05)

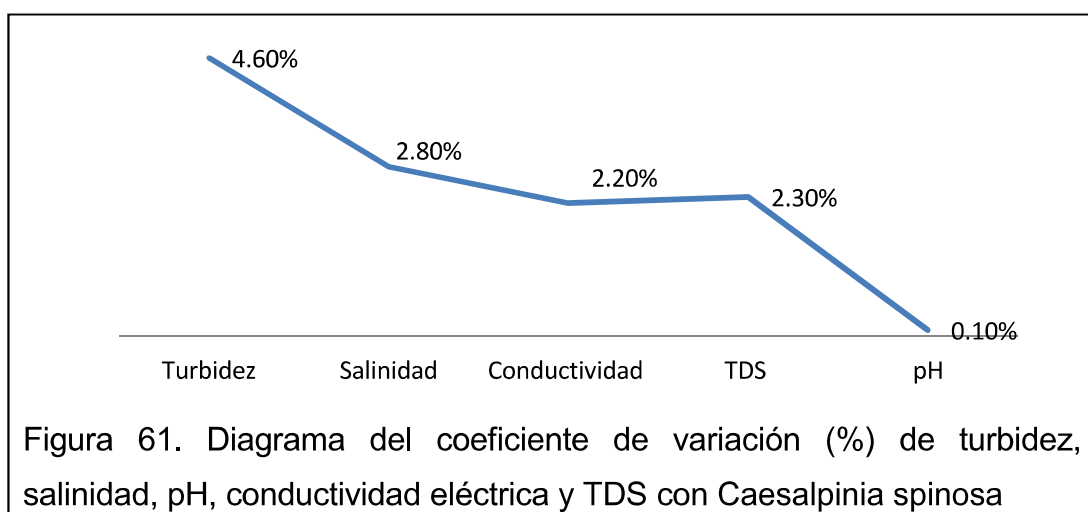
A continuación, se presenta el análisis de la optimización de dosificación del biocoagulante, extracto de *Caesalpinia spinosa* para la remoción turbidez.

La dosificación del tratamiento "O" utilizada fue 5 ml de biocoagulante y 2,5 ml de floculante. Mediante el cual se pudo obtener un porcentaje de remoción de turbidez del 99,25%. Por lo que, el biocoagulante a base de *Caesalpinia spinosa* tuvo una remoción eficiente de turbidez en el agua del pelambre, cuyo medio básico ayuda a la neutralización de cargas por la formación de puentes entre los grupos fenoles del biocoagulante y los coloides.

Mientras que se optimizó la remoción de turbidez la salinidad presentó un incremento del 1,39%, la conductividad un incremento del 0,67% y los TDS un incremento del 2,59% sobre el valor de la muestra original. Con lo cual se concluye que la emoción óptima de turbidez puede actuar sobre los demás parámetros, en este caso el incremento fue muy bajo pero este tipo de

experimentaciones ayuda a comprender que es de vital importancia comparar hasta qué punto es viable una optimización de un parámetro frente a los demás.

Para el tratamiento "O", la turbidez fue la variable que mayor coeficiente de variación presentó entre sus réplicas con un 4,6% y una varianza de 0,1559. Mientras que el parámetro de respuesta pH obtuvo el coeficiente menor de variación con 0.1% (Fig. 61).



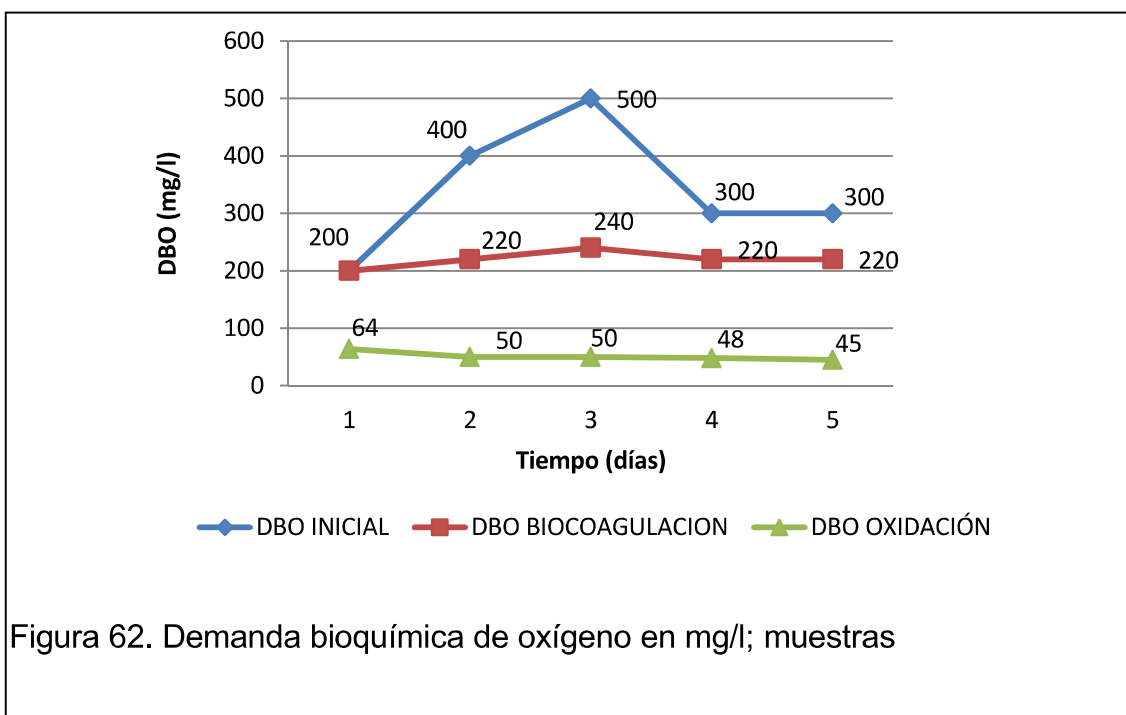
En la Figura 62, se observa el comportamiento de la demanda bioquímica de oxígeno a través del tiempo

La curva del agua residual inicial (A) tiene una tendencia de incremento exponencial en los primeros tres días hasta alcanzar los 500mg/l luego presenta un decrecimiento hasta el cuarto día donde alcanza un valor de 300 ml y que se mantiene hasta el quinto día. Los valores de DBO para el agua residual inicial supera el límite máximo permisible descarga alcantarillado de 250 mg/l según la normativa TULAS, 2012.

La curva del agua luego del tratamiento. de biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa*(B) presenta un incremento del DBO hasta alcanzar en el tercer día un valor de 240 mg/l, luego se presenta una ligera tendencia decreciente del valor de DBO hasta el quinto día, donde alcanza los 220mg/l,

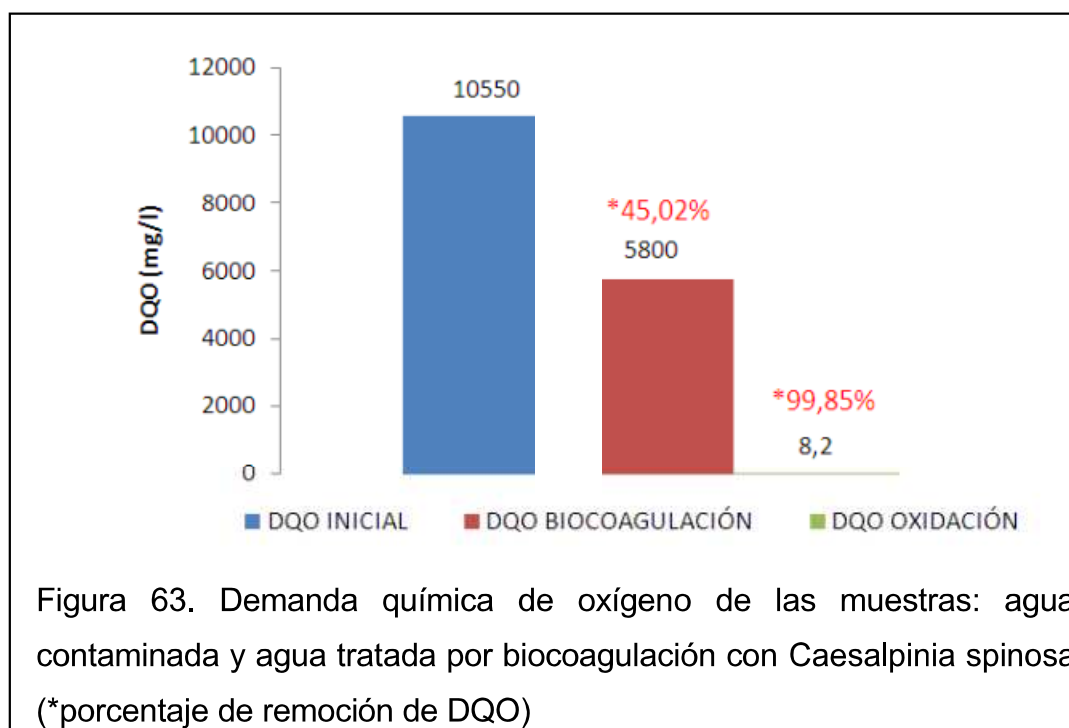
encontrándose un 12% por debajo de límite permisible de la normativa TULAS, 2010. Finalmente, la curva del agua luego de tratamiento de biocoagulación y oxidación (C), presenta un decrecimiento del DBO desde el primer día con 64 mg/l al quinto día con 45 mg/l, con un 82 % por debajo de límite permisible de la normativa TULAS, 2012.

Entre las curvas A y B existe una reducción del 26,67% del DBO_5 , el cual permite sugerir que el biocoagulante tiene capacidad de remoción o degradación de la materia orgánica biodegradable disuelta, ligada al mecanismo de formación de puentes donde la materia disuelta forma complejos por puentes químicos, los mismos que quedan atrapados en el lodo residual formado. Mientras que existe una reducción del 79,55% entre las curvas B y C, esta reducción significativa está ligada a la oxidación avanzada mediante peróxido de hidrógeno, el cual utiliza radicales hidroxilo (radicales OH) como oxidante. La característica fundamental de los radicales es la existencia de un electrón libre único en lugar de una pareja de electrones que ayudan a la remoción de los niveles DQO, DBO, componentes orgánicos y componentes inorgánicos oxidables (Fernández, Letón, Rosal, Dorado, Villar y Sanz, 2006, pp. 45-50).



a. (A) agua residual, (B) agua luego del trat. de biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa* (C) agua luego de trat. de biocoagulación y oxidación.

En la Figura 63, se puede observar la remoción de DQO mediante biocoagulación y oxidación. Se obtuvo una remoción del 45,02% al utilizar el tratamiento de coagulación natural con extracto de *Caesalpinia spinosa*, es decir se pudo eliminar cerca de la mitad del DQO de la muestra inicial, Kazi y Virupakshi, 2013 reportó un 90% de remoción de la demanda química de oxígeno con *Cicer arietinum*, por lo que el porcentaje de remoción en el presente trabajo podría optimizarse con *Caesalpinia spinosa*. La remoción luego del tratamiento por oxidación alcanzó un porcentaje de 99,85%, debido a la acción de la oxidación del peróxido de hidrógeno sobre el agua.



Dos de los parámetros químicos (sulfatos y nitrógeno total), luego del tratamiento por biocoagulación y oxidación obtuvo una remoción no mayor al 41%. (Tabla. 18) Siendo el nitrógeno total el parámetro que menor remoción alcanzó pero que se encuentra en un 81,5% por debajo del límite máximo permisible TULAS, con un valor final de 74 mg/l (Tabla. 19). El DQO fue el parámetro que alcanzó la mayor remoción química con un porcentaje de 99,92% (Tabla. 18), luego del proceso de biocoagulación y oxidación con 8,2

mg/l (Tabla. 19) de DQO final luego de coagulación natural y oxidación que asciende a un 98,36% por debajo de la normativa TULAS, 2012. Esta remoción está ligada principalmente a la oxidación de la materia orgánica con la adición del H₂O₂.

Tabla 18. Porcentajes de remoción luego del tratamiento de aguas con *Caesalpinia spinosa*

	AGUA BIOCOAGULACIÓN	AGUA OXIDACIÓN
SULFATOS	24,19 %	40,32 %
NITROGENO	12,39 %	15,60 %
DQO	45,02 %	99,92 %
DBO₅	26,67 %	85,00 %

Tabla 19. Análisis Cumplimiento con el marco legal TULAS

	Límites máximos permisibles TULAS (descarga a alcantarillado)	Tratamiento: biocoagulación (mg/l)	Tratamiento: oxidación (mg/l)	CUMPLIMIENTO TULAS
SULFATOS	400 mg/l	94	74	CUMPLE
NITROGENO	40 mg/l	191	184	CUMPLE
DQO	500 mg/l	5800	8,2	CUMPLE
DBO ₅	250 mg/l	220	45	CUMPLE
TDS	220 mg/l	9280	7110	NO CUMPLE

En conclusión, extractos de *C. spinosa* generaron cambios significativos en la remoción de turbidez y DQO, así como el descenso de pH en el agua residual del pelambre. Según la revisión bibliográfica y análisis de los resultados experimentales, se sugiere que extractos de guarango generan dos tipos de efectos físico-químicos en la contaminación coloidal como mecanismos de remediación: (i) efecto de desestabilización eléctrica debido a la protonación producida por la presencia de polifenoles en extractos del guarango y (ii) debido a las gomas y proteínas que contiene el guarango, se generan efectos espesantes, aglomerantes y de adsorción de contaminantes.

4.6. Efecto de la coagulación natural con extracto de *Punica granatum* sobre la remoción de contaminantes

El análisis estadístico presentado en la Fig. 64, que permite validar estadísticamente la experimentación realizada para la determinación de turbidez final del agua tratada; Donde, $p < 0,05$ (tabla 20). El coeficiente de variación oscila en un rango de (0,1 a 6,7)% presentándose la menor variabilidad en el tratamiento "1" y la mayor variabilidad en el tratamiento "25". Para el tratamiento "27" se obtuvo una coeficiente de variación de 5,7% y una desviación estándar de 0.167 entre sus 3 réplicas.

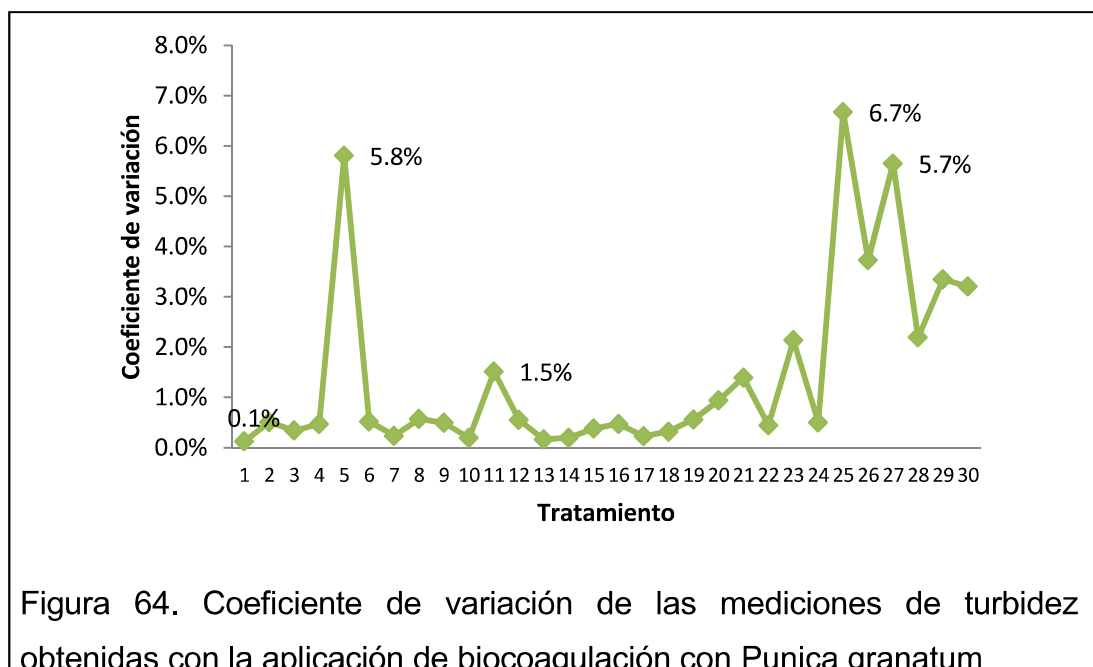
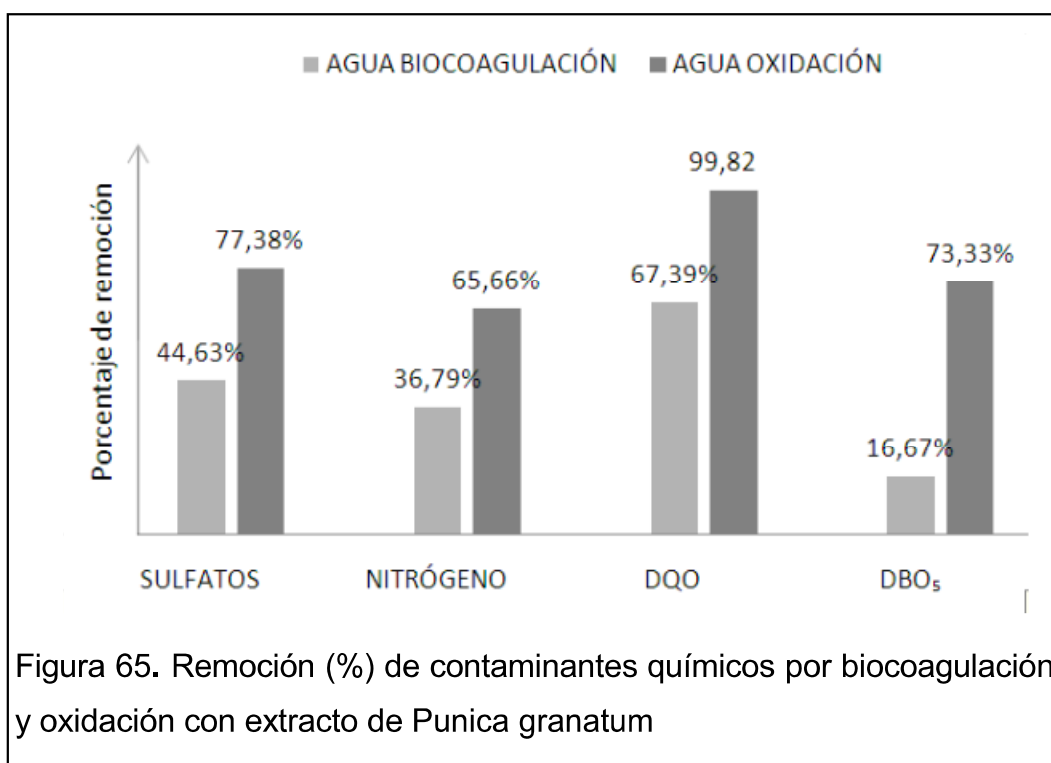


Tabla 20. Análisis de la varianza para turbidez con extracto de *Punica granatum*

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	812884,8	1	28030,510	11511,524	2,8168E-102	1,6563826
Dentro de los grupos	146,0997	3	2,4349955	4		
Total	813030,9	1				
		89				

Mediante el tratamiento con extracto de *Punica granatum* se obtuvo una remoción importante de contaminantes químicos alcanzando una remoción del 67,39% (Fig. 65) de DQO, El porcentaje de remoción con biocoagulante *Punica granatum* fue un 33,19% más eficiente que con *Caesalpinia spinosa*, con el cual se logró la remoción del 45,02% de DQO.

El proceso de oxidación mediante la adición de peróxido de hidrógeno se utilizó para oxidar la materia orgánica remanente del proceso de biocoagulación. El peróxido de hidrógeno tiene un efecto similar al ozono el cual actúa aportando grupos OH para formar complejos con la materia orgánica y la inorgánica oxidable, siendo bastante eficiente en la remoción de materia orgánica. Por otro lado, tiene como desventaja que tiene un costo elevado de aplicación a grandes volúmenes de aguas que se producen a nivel industrial.



La relación DBO₅/DQO (proporción de materia orgánica biodegradable sobre materia orgánica total) de la muestra de agua inicial fue de 0,04, valor que proporciona información de la naturaleza no biodegradable en función del

tiempo del agua (Ardila, Reyes y Erasmo 2011, p. 3). Es decir, un tratamiento anaerobio (condiciones sin aireación, ni adición de químicos) no genera un tratamiento de depuración biológico. Este comportamiento se comprobó experimentalmente al comparar que una muestra de agua residual de curtiembre (pelambre), luego de cuatro meses no presenta cambios significativos de variación de turbidez.

Esto se debe a que el agua residual del pelambre contiene sales de calcio, sulfatos, tensoactivos, es decir principalmente material inorgánico el cual inhibe el crecimiento microbiano (bajas concentraciones de DBO_5 inicial= 150 mg/l)

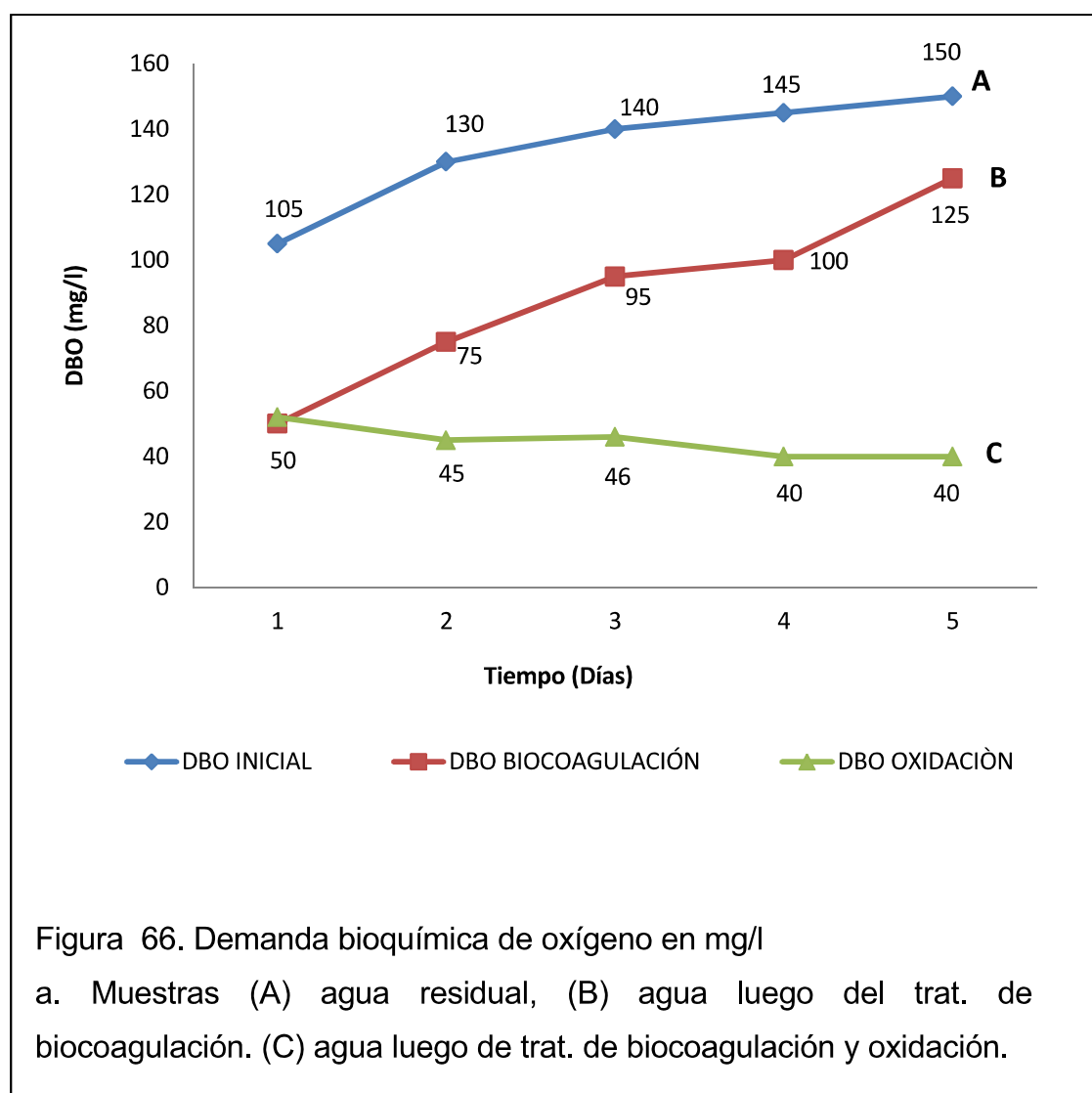
La demanda bioquímica de oxígeno varía en función del tiempo como se muestra en la Fig. 66, Las curvas de agua contaminada (A) y la curva del agua luego del trat. de biocoagulación (B) tienen una tendencia de incremento del DBO, mientras que la curva del agua luego del tratamiento de biocoagulación y oxidación (C) presenta una tendencia de decrecimiento del DBO en función de los días.

Las curvas (A) y (B) no presentan fases de latencia en sus primeros días sino más bien un crecimiento microbiano hasta el quinto día (150 mg/l), el DBO_5 luego del tratamiento de biocoagulación fue de 125 mg/l (Tabla 21) y el valor obtenido para el agua luego del tratamiento por oxidación fue de 40 mg/l; valores que no sobrepasan el límite máximo permisible de descarga alcantarillado de 250 mg/l según TULAS, 2012.

Entre las curvas A y B existe una reducción del 16,67% del DBO_5 , el cual permite sugerir que el biocoagulante tiene capacidad de remoción o degradación de la materia orgánica biodegradable disuelta. Mientras que existe una reducción del 68% entre las curvas B y C, esta reducción significativa está ligada a la oxidación mediante peróxido de hidrógeno. Actuando bajo su capacidad de oxidación de materia orgánica y materia inorgánica oxidable del agua residual, esta técnica de oxidación avanzada es una alternativa para ser

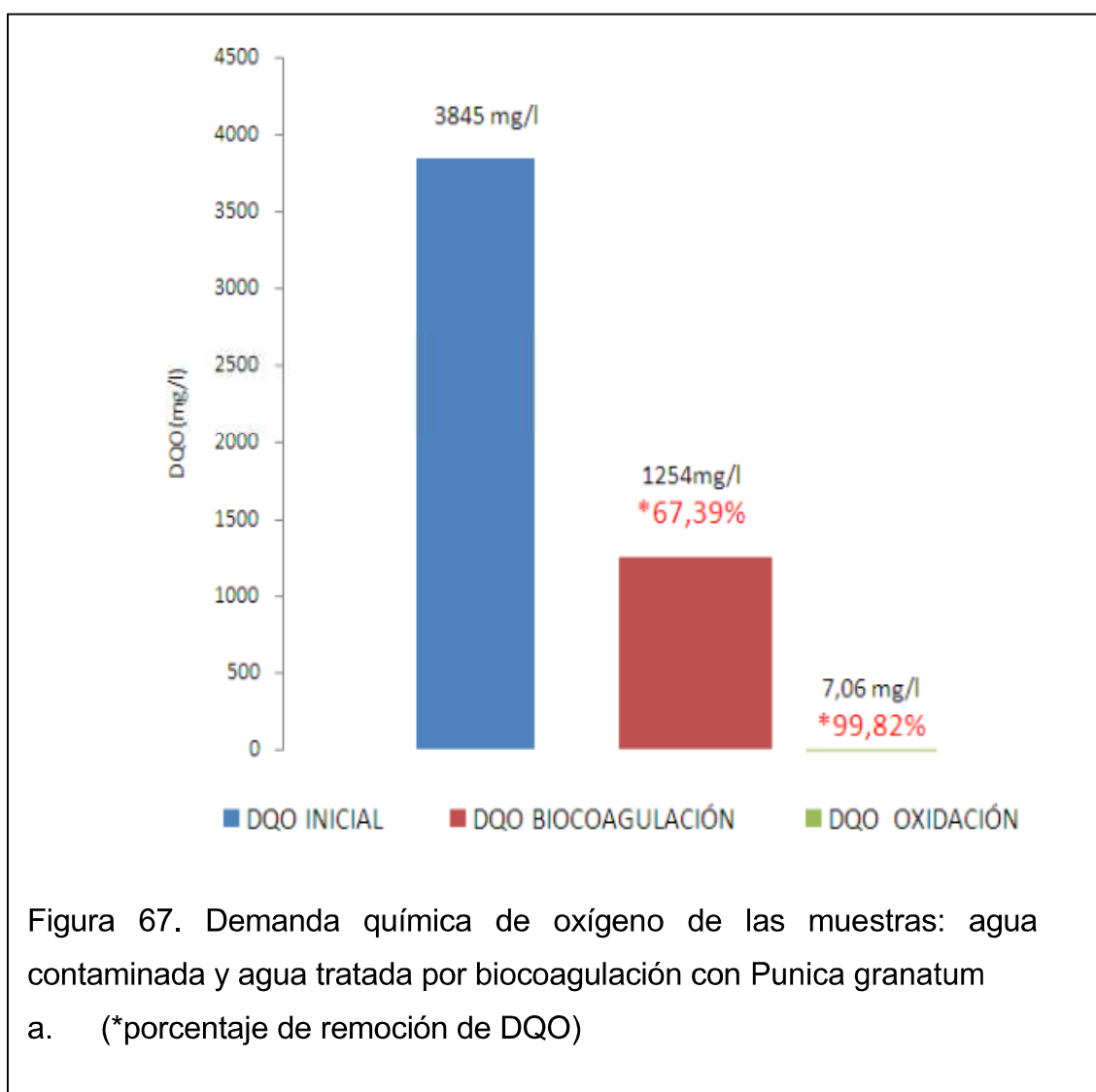
usada en las aguas residuales por el elevado potencial de oxidación de H_2O_2 de 1.77 V (Fernández et al, 2006, p. 46).

Aunque el agua residual del pelambre sí contiene material biodegradable: cuero, piel y carnaza, se evidencia un relativamente bajo DBO debido a la concentración elevada de SO_4^- , PO_4^- , Na^+ , K^+ que inhibe el crecimiento microbiano.



La figura 67, muestra los porcentajes de DQO del agua contaminada versus el agua tratada. Se obtuvo una reducción importante del 67,39% entre el agua contaminada y el agua tratada por biocoagulación y una remoción del 99,82%

luego del tratamiento por oxidación. En relación, a las investigaciones de Kazi y Virupakshi, 2013 se reportó una remoción del 50 % de DQO con *Moringa Oleifera* similar a la obtenida en el presente trabajo de titulación, de donde se deduce que los biocoagulantes tienen capacidad de remoción de DQO del agua residual.



En la tabla 21, se muestra que el tratamiento propuesto por biocoagulación con extracto de *Punica granatum*. Cuatro de estos resultados (sulfatos, nitrógeno, DQO, DBO), cumplen con los límites máximos permisibles de descarga a alcantarillado, sitio donde desembocan las aguas residuales en las curtiembres de Tungurahua. Uno de los parámetros que sobrepasó el límite establecido son los sólidos totales disueltos con un 228% por encima de la normativa TULAS,

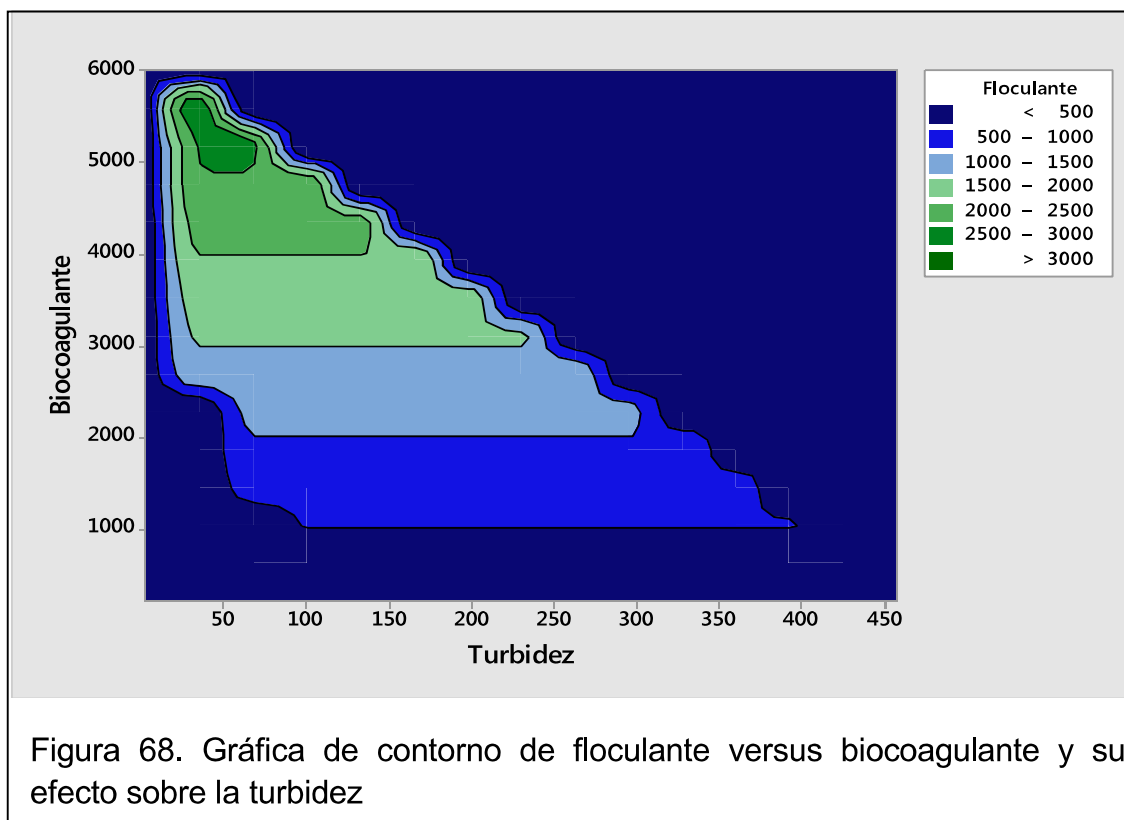
2010, de donde se sugiere que puede ser una consecuencia experimental de haber comprometido la remoción de turbidez frente a los sólidos, pues se buscó la máxima remoción de turbidez por ser un parámetro de difícil remoción con otros procesos de tratamiento.

El valor elevado de sólidos totales en el rango de los g/l, muestra una relación directamente proporcional donde a mayor dosis de biocoagulante se incrementan los TDS. Por consiguiente, el biocoagulante tiene una acción de remoción coloidal menores a $1\mu\text{m}$ y no una acción iónica menores o iguales a 1Å . Para cumplir con la normativa vigente en TDS se puede utilizar zeolita o carbón activado.

Tabla 21. Análisis cumplimiento marco normativo TULAS por biocoagulación con extracto de *Punica granatum*.

	Límites máximos permisibles TULAS (descarga a alcantarillado)	Agua tratada por biocoagulación	Agua tratada por oxidación	CUMPLIMIENTO TULAS
SULFATOS (mg/l)	400	44,3	18,1	CUMPLE
NITRÓGENO (mg/l)	40	72,9	39,6	CUMPLE
DQO (mg/l)	500	1254	7,06	CUMPLE
DBO ₅ (mg/l)	250	125	40	CUMPLE
TDS(mg/l)	220	5032	4610	NO CUMPLE

Según la Fig. 68, la turbidez más baja se logró obtener en una combinación de biocoagulante (extracto de *Punica granatum*) en un rango de 5 a 6 ml mientras que el floculante mayor a $3000\mu\text{l}$. La dosificación de biocoagulante es unas 3 veces mayor a la cantidad de coagulante químico que se utilizó. Sin embargo, al ser un coagulante de origen natural es más biodegradable y tiene un costo bajo de extracción por lo que su aplicación es recomendada para efluentes industriales.



Con el propósito de evaluar la calidad del agua tratada, se realizó un barrido espectrofotométrico (UV-VIS) en un rango de 260 a 400 nm (Fig. 69). Este análisis permitió establecer la absorbancia de compuestos contaminantes en (1) agua pura tipo 1, (2) agua residual del pelambre, (3) agua tratada por biocoagulación y (4) agua tratada por biocoagulación y oxidación.

- (1) El agua pura tipo 1, a una longitud de onda menor a 280 nm, muestra picos de los enlaces propios de las moléculas de agua (Hidrógeno y oxígeno). Luego, de 280 a 400nm presenta absorbancia cero, sin picos evidentes. Esta muestra se usó como línea base (blanco o testigo) para evaluar y comparar las variaciones en el comportamiento del agua contaminada y del agua tratada.
- (2) El agua contaminada del pelambre, muestra una curva pronunciada que alcanza una absorbancia de 5,5 a una longitud de onda de (260 a 305) nm, mientras que a una longitud de onda de 310nm se observa una

absorbancia de 1,5. De donde, las variaciones presentadas en los rangos de 260 nm a 300 nm corroboran la presencia de grupos no saturados, halógenos y moléculas complejas con múltiples enlaces y largas cadenas coincidiendo con investigaciones reportadas (Elejalde y Edurne, 2010). Por consiguiente se plantea que sí existen contaminantes presentes en el agua y que se encuentran relacionados con la caracterización de la muestra inicial presentada en la sección 4.2 del presente trabajo.

- (3) El agua residual del pelambre luego de sometida al tratamiento por biocoagulación, presenta múltiples picos en el rango de longitud de onda de 280 a 310 nm, en el caso de esta muestra los picos pueden estar relacionados con remanencia de algunos contaminantes que se asemeja con la caracterización del agua luego de la biocoagulación presencia de sulfatos y compuestos orgánicos, Adicional los picos pueden estar relacionados con la presencia de compuestos fenólicos propias del coagulante natural del extracto de *Púnica granatum*.

Estos valores de longitud de onda coinciden con estudios similares que reportan a una longitud de onda de 280 nm (Figura 33, A) la determinación del índice fenólico por el método directo mediante espectrofotómetro UV-visible (Isaza, Veloza, Guevara y Díaz, 2005); así como también lo expone Elejalde et al, 2010, donde se ha estimado que los anillos bencénicos presentan un máximo de absorbancia a 280 nm. Se visualiza que sí existe diferencia con la absorbancia del agua contaminada, existiendo una remoción de contaminantes del agua de pelambre.

- (4) El agua luego del tratamiento de oxidación presenta una ligera curva en una longitud de onda de 260 a 290 nm, a partir de esta longitud hasta los 400 nm no presenta mayores variaciones. Por lo tanto, se concluye que si existió una diferencia marcada mediante espectrofotómetro entre el agua contaminada y el agua tratada

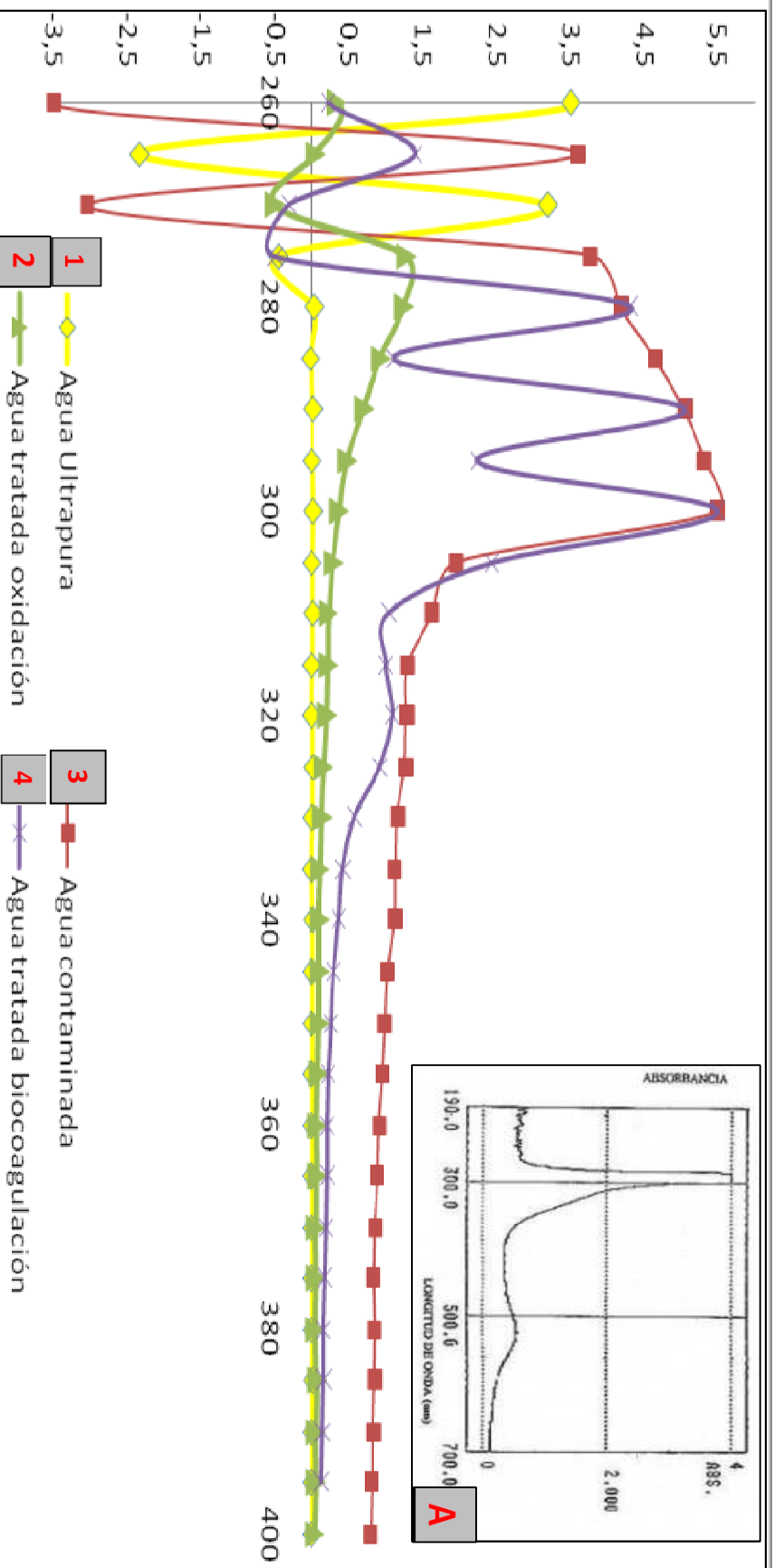


Figura 69. Análisis espectrofotométrico del comportamiento de las muestras.

a. **1)** agua tipo 1, **2)** agua residual inicial, **3)** agua luego del tratamiento con extracto de Punica granatum y **4)** agua luego de la oxidación. **A)** Espectro UV-visible, muestra de vino tinto para determinación de anillos bencénicos.
 Tomado de Elejalde et.al, 2010. p.41

4.7. Análisis comparativo entre tratamiento químico y tratamiento por biocoagulación con extractos de *Caesalpinia spinosa* y *Púnica granatum*

En la Fig. 70, se puede observar el porcentaje de remoción de turbidez entre el tratamiento químico y los tratamientos por coagulación natural (*Caesalpinia spinosa* y *Púnica granatum*), estos porcentajes se encuentran sobre el 99% de remoción.

El tratamiento de biocoagulación con extracto de *Punica granatum* obtuvo el mayor porcentaje de remoción de turbidez con 99,66%, seguido del tratamiento químico con PCA y finalmente con un porcentaje de 99,25% la biocoagulación con extracto de *Caesalpinia spinosa*. El análisis de varianza muestra un valor de $p= 0.6$ con p mayor a alfa (Tabla. 22); lo que permite estadísticamente comprobar que no existen variaciones significativas entre los tratamientos, de donde finalmente se obtiene que para el tratamiento del agua pelambre se puede utilizar a los tratamientos biológicos con la misma eficiencia que el tratamiento químico.

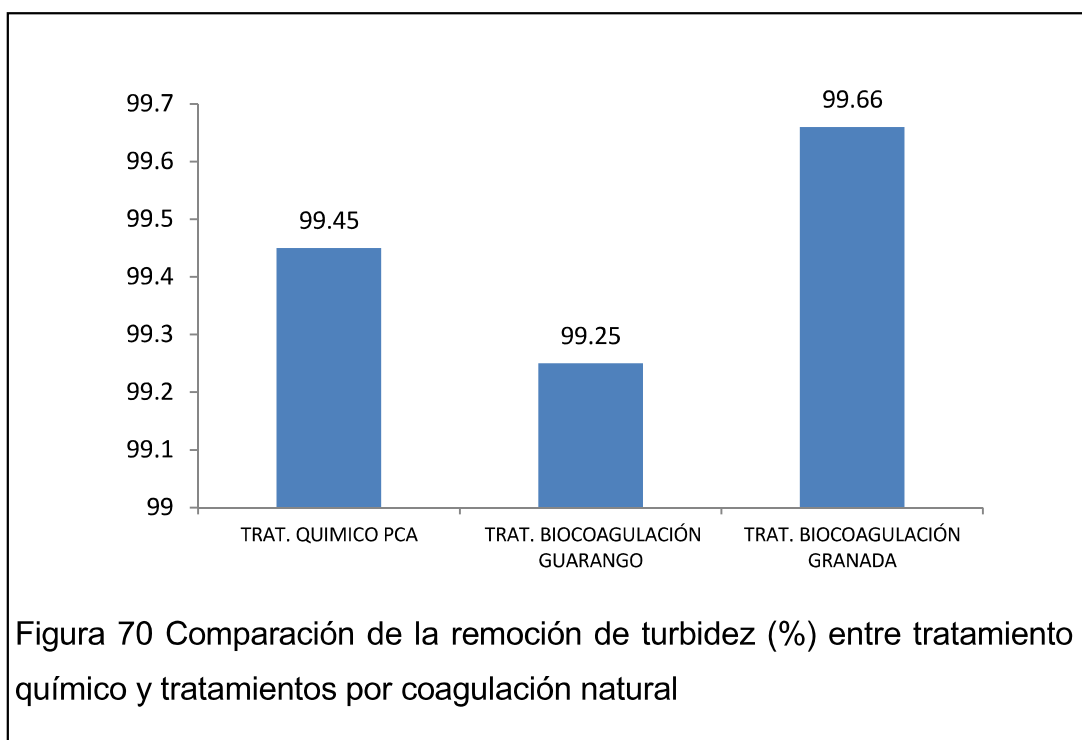


Tabla 22. Análisis de varianza de los porcentajes de remoción de los tratamientos químicos y por biocoagulación con *C. spinosa* y *P. granatum*.

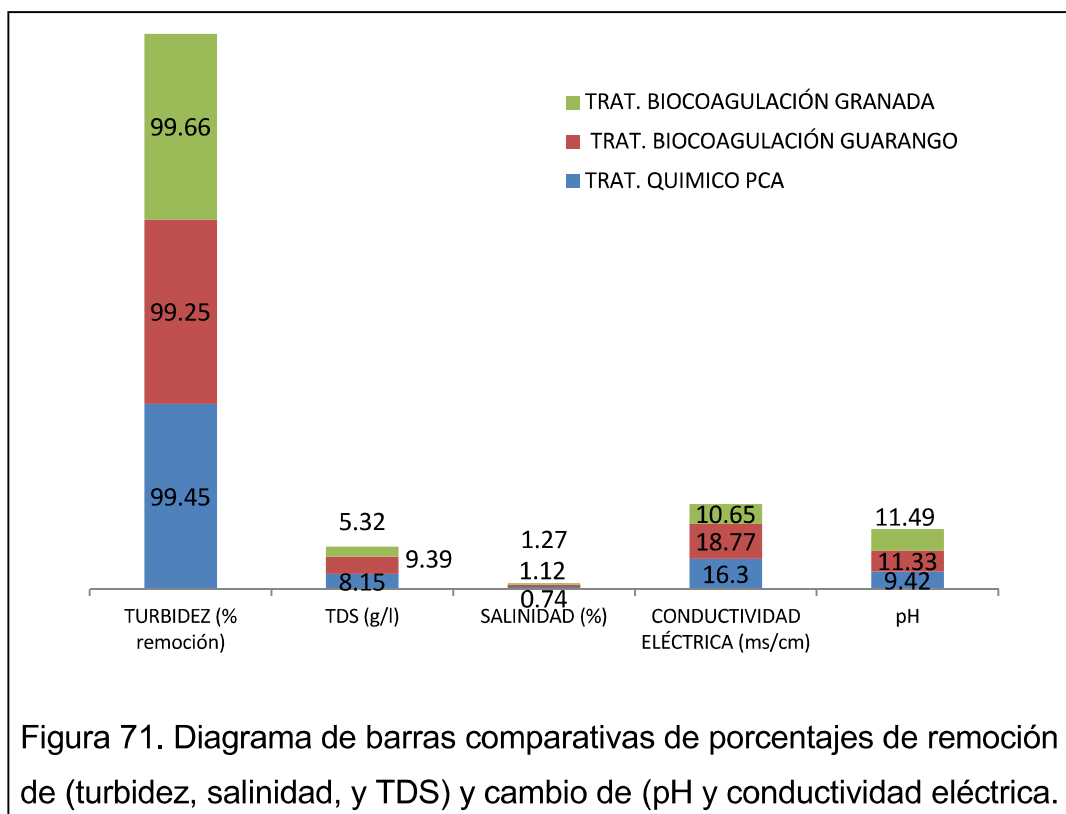
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Remoción (%)	0.484175845	15	0.03227839	0.87029423	0.600468139	2.01480369
Error	1.112671623	30	0.037089054			
Total	3.086161031	47				

Los porcentajes de remoción obtenidos para turbidez con los tres tratamientos superaron el 99% (Fig. 71). Los TDS presentaron la máxima remoción 10,93% con el tratamiento químico mientras que con los tratamientos por biocoagulación se incrementó hasta un 31,36% con extracto de *Punica granatum*.

La salinidad presentó similar respuesta a los TDS, con disminución del 11,11% para tratamiento químico e incremento del 32% con los tratamientos por coagulación natural.

El mismo patrón se presentó con la conductividad eléctrica una reducción del 12,55% con tratamiento químico y un incremento del 31% con biocoagulantes.

Finalmente, el cambio de pH, fue mayor para el tratamiento químico con una variación de 3,8 del valor original de la muestra, lo que no sucede con los extractos de las plantas donde la variación de pH fue baja con 0,36 y 1,17 con extracto de *Punica granatum* y *Caesalpinia spinosa* respectivamente.



Según los resultados experimentales, los tratamientos mediante coagulantes químicos y biocoagulantes producen el mismo efecto a nivel coloidal. Y si el mecanismo que rige la coagulación química está ligado a la protonización y neutralización de cargas, entonces se deduce que al menos la biocoagulación también se rige por estos mismos principios.

Cabe recalcar esto en función del efecto de ion complejo que genera el aluminio al disolverse en medio acuoso: se forman iones complejos de aluminio debido a su electronegatividad, y como efecto provoca la hidrólisis de moléculas de agua generando así alta producción de iones hidrógeno; y como consecuencia, se genera descensos significativos del pH. Los extractos de plantas evaluados en el presente trabajo de titulación, debido a sus grupos polifenoles, se sugiere podrían estar regidos bajo los mismos mecanismos que el policloruro de aluminio. Los grupos fenoles de la estructura de los taninos generan desestabilización coloidal, formando uniones puente de hidrógeno y adsorción. Finalmente se concluye que *Caesalpinia spinosa* y *Punica granatum* pueden ser usados como coagulantes naturales como una alternativa a las sales metálicas como los policloruros de aluminio.

III. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La caracterización del agua residual fue realizada a través de la determinación de turbidez, pH, salinidad, sólidos totales disueltos, conductividad eléctrica, sulfatos, nitrógeno total, DBO y DQO mediante métodos estándar que permitió la comparación del agua contaminada y el agua tratada, caracterización planteada en base a la adición de compuestos químicos en el proceso del pelambre . Esta caracterización inicial ayudó a corroborar que los efluentes del pelambre de pieles contienen pH básico (>12), elevada turbidez, salinidad y cargas orgánicas en el orden de 20-30 g/l y la naturaleza no biodegradable en función del tiempo del agua según la relación DBO₅/DQO.

- Las especies utilizadas como biocoagulantes en el presente estudio fueron escogidas en base a revisión de investigaciones que sugirieron la presencia de taninos en las estructuras vegetativas. Se tomó cuatro especies (*Vitis* sp, *Eucalyptus*, *P. granatum* y *C. spinosa*) con concentraciones variables de taninos y se pudo comprobar su efecto para el tratamiento de aguas. La determinación cualitativa (colorimétrica) y la determinación cuantitativa (índice fenólico) no presentó una correlación directa referida a dos factores principales: I) la alteración de estructuras químicas de taninos u otros fenoles debido al uso de acetona como solvente orgánico y salmuera como agente promotor de la cristalización y II) el tamaño de partícula obtenido en la molienda de las cortezas vegetales de *P. granatum*, *C. spinosa* y *Eucalyptus* sp, no generando un polvo homogéneo que favorezca una óptima extracción.

- Las especies presentaron una eficiencia de remoción de turbidez entre 97% y 99%. Las especies que mejores resultados proporcionaron para el tratamiento por biocoagulación fueron *Caesalpinia spinosa* y *Punica granatum* con excelentes resultados en la remoción de turbidez (99,15% y 99,04% respectivamente), compactación de lodos y que presentaron el mayor contenido de índice fenólico. Adicionalmente se presenta el beneficio de disponibilidad de *Caesalpinia spinosa* al ser una especie nativa de Sudamérica.

La especie *Vitis sp* presentó un valor de índice fenólico de 10,7 mg/30g de harina de semilla con un porcentaje de remoción de turbidez del 98,9%. Se identificó una desventaja de esta especie en base a la baja disponibilidad natural de las semillas de uva pues solo se puede extraer de dos a tres semillas por cada fruto. La especie con menor contenido de índice fenólico fue *Eucalyptus sp* con 8,17 mg/30 g de corteza pulverizada, al aplicar el extracto como biocoagulante se obtuvo un bajo desempeño con referencia a las 3 especies en remoción de turbidez, pero tuvo un excelente resultado en la remoción de olores debido a su contenido de sustancias aromáticas en la corteza. Por tanto, se puede concluir que a mayor concentración de fenoles, mayor es la interacción con la contaminación coloidal hasta lograr la remoción de contaminantes.

- Para el tratamiento de los efluentes generados en el proceso del pelambre de la industria de la curtiembre se pudo desarrollar un proceso de tratamiento de aguas residuales. Tratamiento que consta de 4 operaciones unitarias filtración, biocoagulación (con extractos de plantas) - floculación, sedimentación y oxidación. La aplicación de la biocoagulación como una opción rentable para las industrias aún es un campo en desarrollo, del presente trabajo se determinó que la biocoagulación es eficiente para los efluentes del proceso pelambre y que estos pueden usarse alternativamente a las sales metálicas utilizadas actualmente, debido a que se comprobó estadísticamente que no existen variaciones significativas entre el tratamiento químico y por biocoagulación para la remoción de turbidez. Además el proceso de tratamiento planteado permite la descarga de los efluentes tratados a alcantarillado. Cumpliendo con la normativa legal vigente y los límites permisibles de descarga del TULAS de cuatro parámetros: DQO, DBO, nitrógeno total y sulfatos, cuyo objetivo principal es la prevención de la contaminación del recurso hídrico.

-Del presente trabajo de titulación se puede sugerir que los mecanismos de biocoagulación están definidos principalmente el por efecto de desestabilización eléctrica debido a la protonación producida por la presencia de polifenoles en los biocoagulantes, por la formación de uniones puente de

hidrógeno y adsorción de contaminantes debido a las gomas y proteínas con propiedades espesantes, aglomerantes de los extractos de las especies.

-Las condiciones óptimas de biocoagulación de dosificación y pH fueron definidas a partir de los resultados de los diseños experimentales aplicados. Siendo el pH un factor significativo en el proceso de coagulación, pues afecta directamente los mecanismos de coagulación, para que se lleve a cabo el proceso de protonización y la adsorción de contaminantes. Se definió que el pH básico original (> 12) de la muestra del pelambre fue el pH óptimo para el tratamiento de los efluentes para la remoción de contaminantes coloidales y debido a que ajustar el pH puede dar lugar a la formación de ácido sulfhídrico. Generando contaminación a la atmósfera, al recurso hídrico y riesgo a los trabajadores de la industria y a las comunidades aledañas. Por lo que, el análisis del efecto en el pH es sin duda un factor crítico que debe tomarse en cuenta a la hora de realizar tratamiento de efluentes. De similar forma sucede con la dosificación del biocoagulante y floculante, donde se definieron las dosis óptimas de remoción de contaminantes, se determinó que no existe una correlación directa entre la dosificación de biocoagulante y floculante. La definición de una velocidad de agitación establecida para todos los tratamientos favoreció una mezcla óptima en el proceso de coagulación y permitió optimizar tiempo desarrollo de la experimentación. A nivel industrial, es fundamental la optimización del tiempo de los procesos, para evitar problemas con caudales de efluentes constantes que podrían acumularse, haciendo necesario el uso de tanques de homogeneizado de mayor tamaño e incremento de costos.

Recomendaciones

-Para futuras investigaciones se plantea aplicar determinaciones cuantitativas que permitan conocer el porcentaje exacto y la determinación de los taninos específicos presentes en las especies analizadas.

- La biocoagulación para el tratamiento de aguas residuales del proceso de pelambre es un tratamiento alternativo que por sus ventajas ecológicas y económicas bien pueden ser aplicadas en las industrias, se recomienda para

futuras investigaciones experimentar con efluentes de los diferentes procesos de las mismas curtidorías, como el caso del efluentes del curtido de pieles e incluso de efluentes de diferentes industrias y aguas domésticas para evaluar su comportamiento y eficacia en la remoción de contaminantes.

REFERENCIAS

- Aguilar M., Sáenz J., Llórens M., Soler A. y Ortuño F. (2002) Tratamiento físico químico de aguas residuales: coagulación floculación. (1.ª ed.). España: GRAF S.L.
- Aho, I. y Agunwamba, J. (2014). Use of Water Extract of Moringa Oleifera Seeds (WEMOS) in Raw Water Treatment in Makurdi. Vol 03 Nigeria: American Journal of Engineering Research.
- Andía Y. (2000). Tratamiento de aguacoagulación y floculación. Lima: SEDAPAL. Recuperado el 12 de febrero de <http://www.frm.utn.edu.ar/archivos/civil/Sanitaria/Coagulaci%C3%B3n%20y%20Floculaci%C3%B3n%20del%20Agua%20Potable.pdf>
- Aquino D. y Bueno J. (2010) Determinación del contenido tánico de la corteza de 5 árboles forestales de la Amazonía Peruana. Recuperado el 15 de diciembre de [http://cedinfor.lamolina.edu.pe/Articulos_RFP/Vol10_no1-2_80-81_\(14\)/vol10_art3.pdf](http://cedinfor.lamolina.edu.pe/Articulos_RFP/Vol10_no1-2_80-81_(14)/vol10_art3.pdf)
- Asrafuzzaman, Md., Fakhruddin, A. y Hossain A. (2011). Reduction of Turbidity of Water Using Locally Available Natural Coagulants. Department of Environmental Sciences, Bangladesh.
- Barrera V., Tapia C., Monteros A. (2004). Raíces y tubérculos andinos: alternativas la conservación y uso sostenible en el Ecuador. INIAP Quito-Ecuador. Recuperado el 7 de febrero de <http://www.iniap.gob.ec/nsite/images/documentos/Ra%C3%ADces%20y%20Tub%C3%A9rculos%20Alternativas%20para%20el%20uso%20sostenible%20en%20Ecuador.pdf>
- Bogoeva G, Bužarovska A y Dimzoski B. (2008). Discoloration of Synthetic Dyeing Wastewater Using Polyaluminium Chloride. 21(4). Journal of Science.Macedonia: GUJS.
- Cabrera H., Garcés M. y Paredes P.(2012). Proyecto de Desarrollo de Capacidades para el Uso Seguro de Aguas Servidas en Agricultura. Recuperado el 18 de mayo de 2014 de

- http://www.ais.unwater.org/ais/pluginfile.php/378/mod_page/content/144/EC_UADOR_producci%C3%B3n_de_aguas_servidas_tratamiento_y_uso.pdf
- Campos J., Mosquera A. y Méndez R, (2007). Producción limpia en la industria de la curtiembre. (2.^a ed.). Coruña, España: Universidad Santiago de Compostela.
- Ciappini M, Stoppani F, Martinet, R y Alvarez M. (2013) Actividad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos y flavonoides en mieles de tréboles, eucalipto y alfalfa. Rosario, Argentina: Universidad Nacional de Misiones
- De la Cruz Lapa, Primo. (2004). Aprovechamiento integral y racional de la tara *Caesalpinia spinosa* - *caesalpinia tinctoria*. Rev. Inst. investig de la Facultad de Ing. Geológico y minera. Lima, Perú. Recuperado el 19 de mayo de 2014 de http://revistas.concytec.gob.pe/scielo.php?pid=S1561-08882004000200009&script=sci_arttext
- Delgadillo O. Camacho A. Pérez L. y Andrade M. (2010). Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales. Cochabamba, Bolivia: Cagua.
- Domínguez R., Arzate I., Chanona J., Welti J. Alvarado J., Calderón G.; Garibay V. (2012). El gel de aloe vera: estructura, composición química, procesamiento, actividad biológica e importancia en la Industria farmacéutica y alimentaria. Iztapalapa, México: Universidad Autónoma Metropolitana. Recuperado el 20 de noviembre de 2014 de <http://www.redalyc.org/pdf/620/62024415003.pdf>
- Elejalde y Edurne.(2010). Aplicación de métodos espectroscópicos al estudio de las características cromáticas de los componentes polifenólicos presentes en vinos. Recuperado el 10 de febrero de 2015 de <http://hedatuz.euskomedia.org/6568/1/05039066.pdf>
- Espinosa A, Lygin A., Widholm J y Paredes O (2006). Polifenoles (compuestos nutraceuticos) en frijol silvestre de Mexico. XXVI Congreso Nacional de Bioquímica, Guanajuato,- Mexico.
- Fernández A, Letón P, Rosal R, Dorado M, Villar S y Sanz J. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Madrid, España: CEIM- Universidad de Alcalá.

- Ministerio de Industrias y Productividad (2012). Estudios industriales de la micro, pequeña y mediana empresa. Quito, Ecuador. (1.^a ed.). Recuperado el 15 de noviembre de 2014 de http://www.industrias.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/08/ESTUDIOS_INDUSTRIALES_MIPYMES.pdf
- García, B. (2011) Metodología de extracción in situ de coagulantes naturales para la clarificación de agua superficial. Aplicación en países en vías de desarrollo. Valencia, España. Universidad politécnica de Valencia.
- Gobinath R., Arun C., Vijayakumar S, Gopal, V. y Arun O. (2013). Removal of colour from textile industry waste water using natural coagulant. Recuperado el 13 de enero de 2015 de <http://saspublisher.com/wp-content/uploads/2013/09/SJET13149-153.pdf>
- Guzmán L, Villabona Á, Tejada C. García R.(2013). Reduction of water turbidity using natural coagulants: a review. Bogotá, Colombia: Act. & Div. Cient.
- Haro C. (2008). Implementación de una técnica para el aprovechamiento de los alcaloides presentes en el chocho y posterior complejión de metales pesados. Riobamba, Ecuador: Universidad politécnica de Chimborazo.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo- INSHT (2008). Metales propiedades químicas y toxicidad. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. Madrid, España. Recuperado el 20 de noviembre de 2014 de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo2/63.pdf>
- Isaza, Veloza , Guevara y Díaz. (2005). Estimación espectrofotométrica de fenoles totales en la especies de la familia Melastomataceae. Pereira, Colombia: Actual Biol 7.
- Kazi T. y Virupakshi A. (2013), "Treatment of tannery wastewater using natural coagulants,". Karnataka, India: Engineering and Technology.
- Norma S. Ruiz S. López M. Cira L. y Gortarez P (2011). Componentes bioactivos de residuos de papa: un recurso para la desinfección de aguas. Guadalajara, México: Concyteg.

- Macherey-Nagel. (s.f.). Manual de operación. Test Nanocolor. Recuperado el 12 de febrero de 2015 de <http://www.macherey-nagel.net.com/StartpageWaterAnalysisTesting/NANOCOLOR/Photometers/PhotometerNANOCOLORVIS/tabid/4994/language/en-US/Default.aspx>
- Mertens J. (2011). Al nanoclusters in coagulants and granulates: application in arsenic removal from water. DOI 10.1007. Zurich, Suiza: Springer Science Business Media.
- Ministerio de coordinación de la producción, empleo y competitividad (2011). Agendas para la transformación productiva territorial: Provincia de Tungurahua. Recuperado el 20 de noviembre de 2014 de <http://www.produccion.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2013/02/AGENDA-TERRITORIAL-TUNGURAHUA.pdf>
- Ministerio de industrias y productividad. (2013). Boletín Noticias B092, Ambato. Recuperado el 19 de mayo de 2014 de <http://www.industrias.gob.ec/b092-sector-curtiembre-crecio-un-86-entre-2011-y-2012/>
- Ministerio del Ambiente (2012). Estudio de potenciales impactos ambientales y vulnerabilidad relacionada con las sustancias químicas y tratamiento de desechos peligrosos en el sector productivo del Ecuador. Recuperado el 20 de mayo de 2014 de <http://www.ambiente.gob.ec/wpcontent/uploads/downloads/2013/03/PART3.pdf>
- Mukherjee S, Pariatamby A, Sahu J y Gupta B. (2013). Clarification of rubber mill wastewater by a plant based biopolymer-Comparison with common inorganic coagulants. Lumpur, Malaysia: University of Malaya.
- Muyibi S, Birima A, Mohammed, T. Noor M. (2004). Conventional treatment of surface water using moringa oleifera seeds extract as a primary coagulant.. Lumpur, Malaysia: IIUM Engineering.
- Norma técnica Mexicana (s.f). Determinación de taninos en sorgo. Recuperado el 22 de diciembre de 2014 de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=672457&fecha=22/04/2004

- Obregón C. y Restrepo N. (2011). El Eucalipto: Una Opción de Alta Rentabilidad. Recuperado el 12 de octubre de 2014 de <http://revista-mm.com/ediciones/rev53/especie.pdf>
- Organización Panamericana de Salud- PAHO. (2001). Guía técnica para la minimización de residuos en Curtiembres. Lima-Perú. Recuperado el 20 de noviembre de <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan/005343/005343-04.pdf>
- Ojeda L. (2012). Determinación de la eficiencia de las características coagulantes y floculantes del *tropaeolum tuberosum* en el tratamiento de agua cruda de la planta de Puengasí de la Epmaps. Quito, Ecuador: Universidad Politécnica Salesiana
- Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación "FAO".(1995). El eucalipto en la reforestación forestal. Roma, Italia.
- Organización Mundial de la Salud "OMS". (2008). Guías para la calidad del agua potable, Hojas de información sobre sustancias químicas. (3.ª ed.). Recuperado el 29 de junio de 2014 de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_12.pdf
- Organización Mundial de la Salud "OMS". (2003). Aluminium in drinking-water. Guías de la OMS para la calidad del agua potable. Ginebra (Suiza). Recuperado el 25 de noviembre de 2014 de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/aluminium.pdf
- Orwa, C; Mutua, A; Kindt, R; Jamnadass, R. y Anthony, S., (2009). *Caesalpinia spinosa*. Agroforestry Database: a tree reference and selection guide Kenya. Recuperado el 15 de enero de http://www.worldagroforestry.org/treedb/AFTPDFS/Caesalpinia_spinosa.pdf
- Pire, M., Rodríguez, K., Fuenmayor, M., Acevedo H y Díaz A. (2011). Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de agua residual producidas en una tenería. (2.ª ed.). Bogotá, Colombia: Neogranadina. Recuperado el 20 de noviembre de 2014 de <http://www.scielo.org.co/pdf/cein/v21n2/v21n2a01.pdf>

- Proecuador. (s.f.). Cuero y textiles. Recuperado el 19 de mayo de 2014 de <http://www.proecuador.gob.ec/exportadores/sectores/cuero-y-textiles/>
- Ramos F, Muñoz A, Alvarado C, Yáñez J. (2010). Antocianinas, polifenoles, actividad anti-oxidante de sachapapa morada (*dioscoreatrifida* L.) Y evaluación de lipoperoxidación en suero humano. Recuperado el 18 de noviembre de 2014 de <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v76n1/a07v76n1.pdf>
- Ramos R., Sepúlveda R., Villalobos F. (2003). El agua en el medio ambiente: muestreo y análisis. (1.^a ed.) Universidad Autónoma de Baja California.
- Ravikumar K y Sheeja A. (2013) Heavy Metal Removal from Water using Moringa oleifera Seed Coagulant and Double Filtration. International Journal of Scientific & Engineering Research. Trivandrum, India.
- Rondeau V, Commenges D, Gadda H. y Dartigues J.(2000) Relation between *Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study*. Recuperado el 10 de enero de 2015 de <http://aje.oxfordjournals.org/content/152/1/59.full.pdf+html>
- Sánchez O., Herzig M., Peter E., Márquez R.yAbarca F. (2007). Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México. México D.F.
- Sigler A. y Bauder J. (2012). Alcalinidad, pH, y Sólidos Disueltos Totales. Universidad Estatal de Montana. Recuperado el 25 de octubre de 2014 de http://region8water.colostate.edu/PDFs/we_espanol/Alkalinity_pH_TDS%202012-11-15-SP.pdf
- SIMCE "Sistema de Información marino Costera del Ecuador" (2012). Diseño de un programa de monitoreo de las descargas de aguas residuales industriales en la franja costera. Recuperado el 19 de mayo de 2014 de <http://simce.ambiente.gob.ec/sites/default/files/documentos/belen/Informe%20Final%20Descargas%20aguas%20residuales.pdf>
- Suhartini S.,Hidayat N., y Rosaliana E. (2013) Influence of powdered Moringa oleifera seeds and natural filter media on the characteristics of tapioca starch wastewater. Recuperado el 24 de noviembre de 2014 de <http://www.ijrowa.com/content/2/1/12>

- Suja G, Pandit P, Gupta A. (2010) Residual aluminium in water defluoridated using activated alumina adsorption – Modeling and simulation studies. Recuperado el 10 de enero de 2015 de file:///C:/Documents%20and%20Settings/ADMIN/Mis%20documentos/Downloads/wat%20res%202010_Suja_AA_F.pdf
- Taberner V. Palou L. (2011). Aplicación de extractos de granada para el control de podredumbres en poscosecha de frutos cítricos. Recuperado el 15 de diciembre de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/27962/TFMTaberner.pdf?sequence=1>
- Tomperi J. Pelo M. y Leiviska K. (2013). Predicting the residual aluminum level in water treatment process. Recuperado el 10 de enero de 2015 de <http://www.drink-water-eng-sci.net/6/39/2013/dwes-6-39-2013.pdf>
- Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria, TULAS. (2012). Ecuador: Ministerio del Ambiente
- Valachová K, Topol'ská D, Nagy M, Gaidau C, Niculescu M, Matyašovský J, Peter Jurkovič P, y Ladislav S. (2014). Radical scavenging activity of *Caesalpinia spinosa*. Bratislava, Slovakia: Neuroendocrinology Letters.
- Vijayaraghavan G, Sivakumar T, Vimal A. (2011). Application of plant based coagulants for waste water treatment. Tamil Nadu, India: IJAERS
- Vinueza M. (2012). Ficha Técnica N° 10: EUCALIPTO. Recuperado el 10 de febrero de 2015 de <http://ecuadorforestal.org/fichas-tecnicas-de-especies-forestales/ficha-tecnica-no-10-eucalipto/>
- Globalw, (s.f.) Oxitop OC100 Controller. Recuperado el 12 de enero de http://www.globalw.com/downloads/WQ/oxitop_oc_100.pdf
- Yin, C-Y (2010) Emerging usage of plant-based coagulants for water and wastewater treatment. Australia: Murdoch University.
- Zouboulis A, Tzoupanos N. y Moussas P. (2007). Inorganic pre-polymerized coagulants: current status and future trends. Agios Nikolaos, Grecia. Recuperado el 12 de noviembre de 2014 de http://www.researchgate.net/publication/228628710_Inorganic_pre-polymerized_coagulants_current_status_and_future_trends.

Zuñiga. (2005). Caracterización de fibra dietaria en orujo y capacidad antioxidante en vino, hollejo y semilla de uva. Santiago de Chile, Chile: Universidad de Chile.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo 1. Bombos para el proceso del pelambre en la Curtiembre



Anexo 2. Muestreo del agua residual del proceso del pelambre



Anexo 3. Remoción del pelaje del agua residual mediante filtrado manual con rejillas de 1mm.



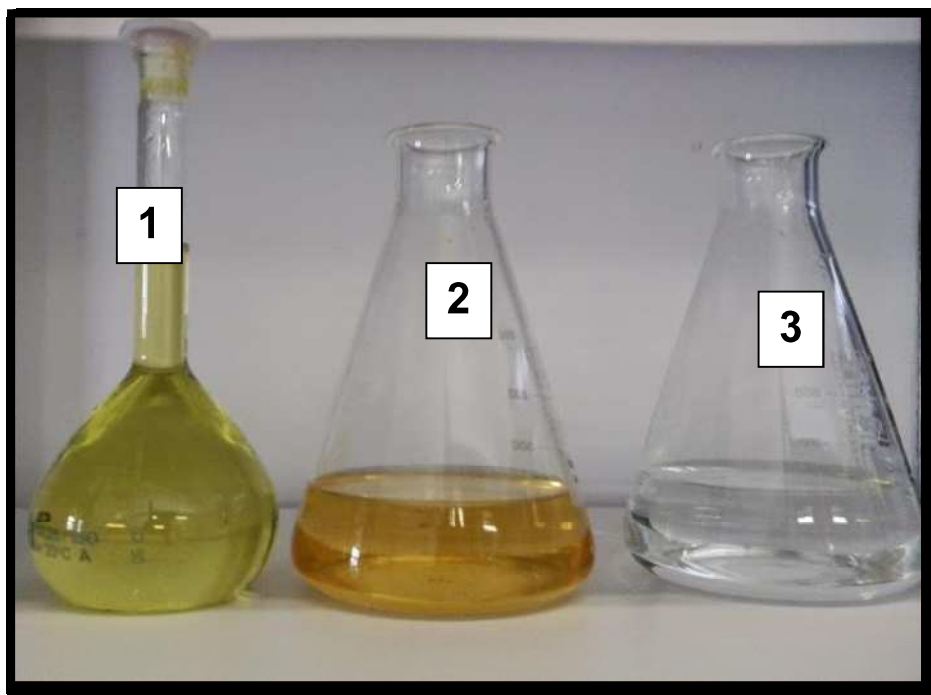
Anexo 4. Caracterización del agua residual, equipo conductivímetro HANNA



Anexo 4. Caracterización demanda biológica de Oxígeno mediante equipo OXITOP



Anexo 5. Soluciones para determinación cualitativa de concentración de taninos (1: Ferricianuro de potasio 0,003 M 2: Cloruro férrico 1M 3: HCl 1N)



Anexo 6. Especies vegetales

1: Cáscara del fruto de *Punica granatum*

2: Corteza de *Eucalyptus* sp.

3: Corteza de *Punica granatum*

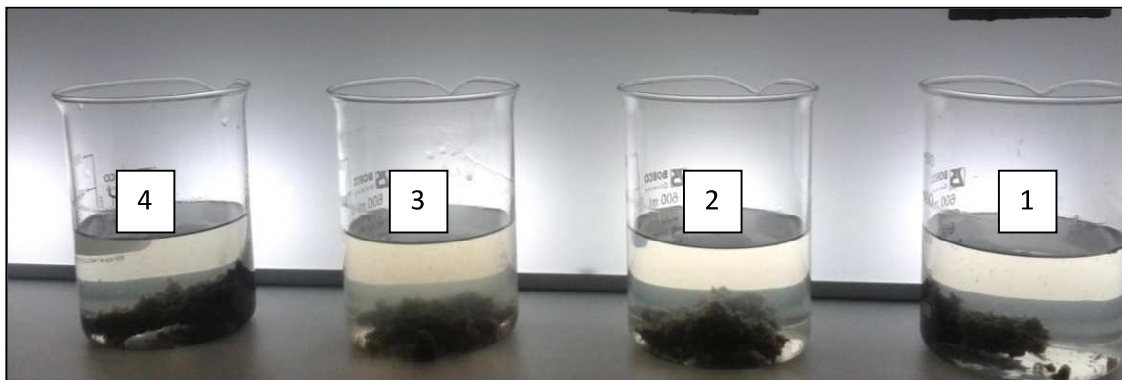
4: Semillas de *Vitis* sp.



Anexo 7. Determinación del índice fenólico en las especies vegetales por fotometría



Anexo 8. Estudio exploratorio con especies. Tratamiento de coagulación natural con 1= extracto semillas de vitis sp. 2=Cáscara del fruto de Punica granatum 3=Corteza de Eucalyptus 4=Corteza de Púnica granatum



Anexo 9. Diseño experimental tratamiento por biocoagulación con *Punica granatum*

