

Tratamiento de aguas residuales producidas en el proceso de remojo en curtiembres empleando ozono y hierro como catalizador

Karen Tatiana Rodríguez Agudelo^{1*}; M. Sc. Rafael Nikolay Agudelo Valencia¹; M. Sc. María Claudia Caicedo Jiménez²

¹Facultad de Ingeniería. Universidad Libre, Cra. 70 No. 53- 40, Bogotá-Distrito Capital, Colombia

²Facultad de Ingeniería. Universidad ECCI, Cra. 19 No. 49- 20, Bogotá-Distrito Capital, Colombia

*karent-rodrigueza@unilibre.edu.co

Fecha recepción: septiembre 21 de 2020

Fecha aceptación: diciembre 7 de 2020

Resumen

Se analizó el tratamiento de las aguas residuales generadas en el proceso de remojo en curtiembres por medio de oxidación con ozono y hierro ferroso para catalizar la mineralización de materia orgánica (medida en términos de DQO). Los ensayos fueron desarrollados en modo discontinuo y tiempo de reacción constante. El agua residual para la realización de ensayos fue suministrada por una empresa de curtido de pieles ubicada en el municipio de Villapinzón, Colombia. Se empleó un diseño experimental factorial del tipo 3², los factores experimentales fueron el pH inicial del agua residual (4,7 y 10) y la dosis de Fe²⁺ en el agua y las variables de respuesta fueron los porcentajes de remoción de turbiedad y DQO. Los resultados señalan que la máxima remoción de turbiedad se logra a pH alcalino y en el caso de DQO, la mayor remoción fue de 92,13 % y se logra para pH 10 y 10 mgL⁻¹ de dosis de Fe²⁺. El tiempo de reacción empleado para cada ensayo fue de 2 horas de modo que la dosis de ozono fue de 4 gL⁻¹ y el consumo de energía fue de 0,021 $\frac{kWh}{g DQO_{removida}}$.

Palabras clave: Agua residual de curtiembre; Catalizador; Hierro; Ozono; Remojo; pH.

Treatment of wastewater produced in the soaking process in tanneries using ozone and iron as a catalyst

Abstract

The treatment of the wastewater generated in the soaking process in tanneries was analyzed employing oxidation with ozone and ferrous iron to catalyze the mineralization of organic matter (measured in terms of COD). The tests were carried out in batch mode and constant reaction time. The residual water for the tests was supplied by a leather tanning company located in the municipality of Villapinzón, Colombia. A factorial experimental design of type 3^2 was used, the experimental factors were the initial pH of the residual water (4.7 and 10) and the dose of Fe^{2+} in the water and the response variables were the percentages of removal of turbidity and COD. The results indicate that the maximum removal of turbidity is achieved by alkaline pH and in the case of COD, the greatest removal was 92.13% and is achieved for pH 10 and 10 mgL^{-1} of Fe^{2+} doses. The reaction time used for each test was 2 hours so that the ozone dose was 4 gL^{-1} and the energy consumption was $0,021 \frac{kWh}{g\ DQO_{removed}}$.

Keywords: Tannery wastewate; Catalyst; Ferrous iron; Ozone; Soak; pH.

Tratamento de águas residuais produzidas no processo de imersão em curtumes utilizando ozônio e ferro como catalizador

Resumo

O tratamento do efluente gerado no processo de imersão em curtumes foi analisado por meio da oxidação com ozônio e ferro ferroso para catalisar a mineralização da matéria orgânica (medida em termos de DQO). Os testes foram realizados em batelada e com tempo de reação constante. A água residual dos testes foi fornecida por uma empresa de curtimento de couro localizada no município de Villapinzón, Colômbia. Foi utilizado um planejamento experimental fatorial do tipo 3^2 , os fatores experimentais foram o pH inicial da água residual (4,7 e 10) e a dose de Fe^{2+} na água e as variáveis de resposta foram os percentuais de remoção de turbidez e DQO. Os resultados indicam que a remoção máxima de turbidez é alcançada pelo pH alcalino e no caso da DQO a maior remoção foi de 92,13% e é alcançada para as doses de pH 10 e 10 mgL^{-1} de Fe^{2+} . O tempo de reação utilizado para cada teste foi de 2 horas, de forma que a dose de ozônio foi de 4 gL^{-1} e o consumo de energia foi de $0,021 \frac{kWh}{g\ DQO_{removido}}$.

Palavras-chave: Águas residuais de curtume; Catalisador; Ferro ferroso; Ozônio; Rremolh; pH.

Introducción

La producción de cuero a partir de pieles crudas se conoce con el nombre de curtido y constituye una importante actividad productiva desde la antigüedad [1], durante muchos siglos el cuero ha sido materia prima para la elaboración de vestimenta, calzado y una amplia variedad de productos de uso cotidiano. El curtido de pieles crudas implica la realización de diferentes procesos físicos, químicos y mecánicos para eliminar la carne, grasa, pelo residual de la piel con el fin de limpiar y mejorar su aspecto y sus propiedades funcionales [2], las etapas del proceso de curtido de pieles. Los procesos se realizan en bobos o fulones y cada operación se lleva a cabo en modo discontinuo o por lotes. La primera operación es el remojo, el cual se realiza para humectar la piel y eliminar impurezas, posteriormente la piel es sometida a la etapa de depilado o pelambre, en esta la piel es sumergida en agua a pH cercano a 12,3 por efecto de la adición de cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y sulfuro de sodio, en esta parte se elimina la epidermis y pelo existente en la piel, en esta parte del proceso la piel aumenta su espesor y luego debe ser dividida para obtener dos partes, la flor (parte exterior de la piel) que será curtida y la carnaza o parte interior que se emplea para elaboración de otros productos, La flor se desencala (neutralización) para disminuir el pH de la piel a un valor cercano a 8, para ello se puede hacer uso de ácidos orgánicos, burbujeo de CO_2 o sales de amonio, Posterior al desencale se realiza el piquelado y curtido, en este punto la piel es sumergida en agua con ácido fórmico, ácido sulfúrico y coluro de sodio y sulfato de cromo (III), el cromo es el elemento que estabiliza el colágeno de la piel. Una vez curtida la piel se realizan procesos adicionales tales como el teñido, engrasado, secado y estirado [3], el esquema del proceso es presentado en la Figura 1. Los principales productos químicos utilizados para la elaboración de cuero curtido son ácidos, hidróxido de calcio, sulfuro de sodio, ácido fórmico, ácido sulfúrico, sulfato de cromo (III), anilinas colorantes, entre otros. bases, sales de cromo, taninos, solventes, sulfuros colorantes, entre otros [4]. El agua residual del proceso de remojo presenta materia orgánica que puede ser analizada en términos de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), sólidos suspendidos, sólidos disueltos (principalmente NaCl que se emplea en muchos casos para preservar las pieles crudas) y turbiedad [5].

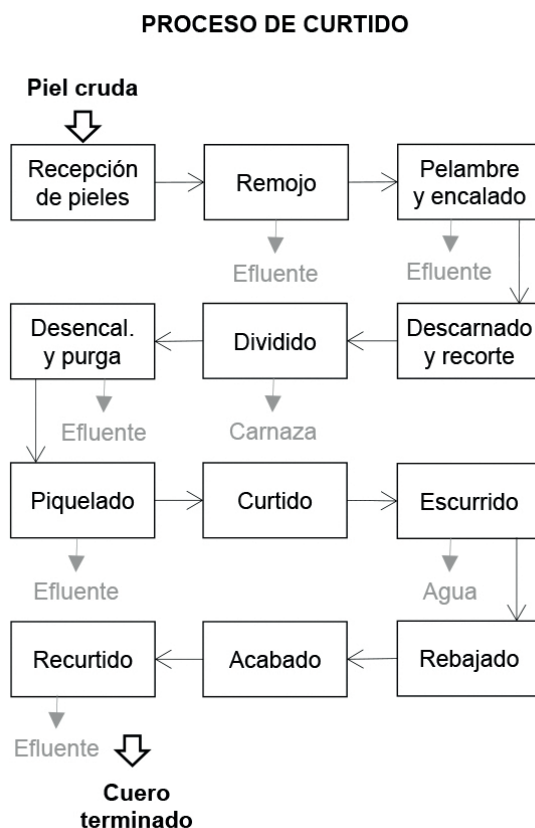


Figura 1. Proceso productivo de una curtiembre, adaptado por Hernandez *et al.* [6].

En la etapa del remojo se realiza la adición de humectantes en pequeñas cantidades. Como resultado del remojo se logra solubilizar las proteínas desnaturalizadas, eliminar la sal empleada para preservación de la piel, hidratar y abrir las fibras contractivas de las pieles secas, y eliminar los residuos de sangre, excrementos y tierra adherida a la piel [7]. Esta etapa del proceso puede durar de 24 a 47 horas y da lugar a aproximadamente $2,7 \text{ m}^3$ de agua residual por cada tonelada de piel seca procesada [8]. La contaminación ambiental por parte de la industria curtidora es uno de los mayores problemas de índole ambiental a nivel mundial, esto se debe a que aproximadamente por una tonelada de cuero crudo se da lugar entre 30 y 35 m^3 de agua residual [9]. Aproximadamente el 85% de estos productos permanecen en el efluente [10], y su descarga en cuerpos de agua significa una amenaza para los organismos vivos y la calidad del agua [11], en los cuales puede provocar eutrofización, perturbar el equilibrio del ecosistema [12] y alterar la salud de la población que pueda hacer uso del recurso contaminado [13].

El agua residual generada en la operación de remojo contiene proteínas solubles (albúmina y la globulina), estas son las principales fuentes de bacterias proteolíticas y de otro tipo, y sólidos disueltos y en suspensión (estiércol, sangre y sal). Por esta razón el efluente de la operación de remojo tiene un alto contenido de DQO ($4500\text{-}8000\text{ mgL}^{-1}$), la composición de la materia orgánica en el agua residual del proceso de remojo se debe a la presencia de proteínas ($450\text{-}860\text{ mgL}^{-1}$), lípidos ($80\text{-}130\text{ mgL}^{-1}$) y mucopolisacáridos ($125\text{-}160\text{ mgL}^{-1}$) en un ambiente salino (4-8% de NaCl) [14]. La materia orgánica presente en estas aguas residuales puede alterar ciclos biogeoquímicos [15] y disminuye la concentración de oxígeno disuelto en los cuerpos de agua receptores de este tipo de descargas [16]. Adicionalmente causa contaminación en el suelo y daños en la salud de los animales que se encuentren en el área [11]. El agua residual de remojo generalmente es mezclada con los efluentes de los demás procesos [17]. El efluente de remojo debe ser segregado y pretratado separadamente antes de ser mezclado con las aguas residuales finales del proceso [18]. En muchos países existen regulaciones de control de contaminación, donde se establece que las curtiembres deben separar el agua residual de la operación de remojo y realizar tratamientos pertinentes [14].

Si los contaminantes orgánicos se eliminan del agua residual de remojo, surge un margen para la reutilización del residuo. Este efluente en condiciones salinas dificulta su tratamiento por medios biológicos [14]. Esto debido a que las sales inhiben el crecimiento de microorganismos por plasmólisis de células microbianas, lo que da como resultado tasas más bajas de eliminación de componentes orgánicos disueltos con respecto a la DQO, varios investigadores han examinado el impacto de los SDT en la actividad de los organismos y encontraron que el aumento de la salinidad tiene un efecto adverso en el tratamiento biológico de las aguas residuales [19]. Existen diferentes alternativas para el tratamiento de las aguas residuales con características similares a las aguas residuales de remojo en curtiembres, los procesos de oxidación avanzada son una alternativa para la remoción de DQO en este tipo de aguas, entre estos procesos se puede mencionar la ozonización, oxidación electroquímica, fotocatalisis y el proceso de Fenton [20]. La oxidación avanzada resulta ser un método eficiente para mineralizar contaminantes orgánicos refractarios

por el efecto causado en la formación de especies oxidantes de alta reactividad. La oxidación con ozono se ha explorado como una de las técnicas de tratamiento de aguas residuales más efectivas, a pesar que el ozono reacciona de forma rápida con insaturaciones en la materia orgánica y por lo tanto da lugar a la oxidación parcial de las moléculas [21]. Para mejorar la reactividad del ozono molecular con enlaces saturados se debe procurar su conversión a especies de radicales reactivos por la reacción con iones hidroxilo (OH^-) a pH alcalino, o combinación con peróxido de hidrógeno, radiación UV, catalizadores sólidos [22], iones de hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}), óxidos de hierro (Fe_2O_3 , MnFeO , FeCuO) y minerales que contiene hierro (Fe_3O_4) [23].

Las aguas residuales de curtiembre cuentan con la presencia de cromo y hierro y se ha reportado que el efluente final combinado de una curtiembre puede llegar a contener hasta $8,65\text{ mgL}^{-1}$ de hierro [24,25], en particular, las aguas residuales del proceso de remojo pueden llegar a presentar concentraciones de hierro que varían entre $1,87\text{ mgL}^{-1}$ y $8,27\text{ mgL}^{-1}$ antes de ser tratadas, como fue mencionado previamente la presencia de hierro en el agua tiene relación con la sangre remanente en las pieles del ganado vacuno [26], razón por la cual se optó por emplear Fe^{2+} para catalizar la mineralización de la materia orgánica existente en el agua residual del proceso de remojo.

Metodología

El agua residual procedente del proceso de remojo fue suministrada por una empresa de curtido de pieles del municipio de Villapinzón, Colombia. La determinación de las características del agua residual antes y después de cada ensayo fue realizada de acuerdo con los procedimientos descritos en los métodos estándar para análisis de agua potable y residual [27]. Los parámetros analizados fueron turbiedad, conductividad inicial, pH inicial del agua residual, temperatura y Demanda Química de Oxígeno (DQO). El recipiente de reacción fue una probeta de 250 mL, en la cual se ubicó un difusor de aire (0,1 mm de tamaño de burbuja) conectado a un generador de ozono con una potencia de 20 W y capacidad de producción de ozono de $0,5\text{ gh}^{-1}$, se empleó aire para la generación de ozono, la mezcla fue realizada por medio de un agitador magnético a 200 rpm, de modo que la dosis de ozono fue de 4 gL^{-1} de agua

residual. Todos los ensayos fueron realizados en modo discontinuo y aislado de luz solar para eliminar la influencia de esta en el procedimiento. El catalizador fue suministrado en forma de sulfato ferroso (FeSO_4), todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente ($20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$) y por un periodo de 2 horas. Finalizado cada ensayo la muestra fue dejada en reposo por 2 horas, y posteriormente analizada. El pH de las muestras se ajustó con NaOH 0,1 N y H_2SO_4 0,1 N. Se realizó un diseño experimental de tipo factorial con dos factores o variables en tres niveles, para un total de 9 experimentos, realizados por triplicado. Los factores considerados en los ensayos fueron el pH inicial del agua residual (4, 7, 10) y la dosis de Fe^{2+} (0 mgL^{-1} , 5 mgL^{-1} y 10 mgL^{-1}). Las variables de respuesta fueron el porcentaje de remoción de

turbiedad y DQO. El análisis de varianza fue la técnica estadística empleada para determinar la influencia de las variables o factores de proceso en las variables de respuesta, teniendo en cuenta que este análisis estadístico va a reforzar los resultados obtenidos para realizar la evaluación del método. La comparación por el método de Tukey fue utilizada para determinar la diferencia entre los resultados promedio entre tratamientos y con base en ello determinar cuál fue la combinación de variables que permite alcanzar la mayor remoción de cada variable de respuesta.

Resultados y discusión

La caracterización del agua residual inicial es presentada en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros físicos y químicos de la muestra inicial.

Parámetro	Promedio	Desviación Estándar
pH	6,72	0,06
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	18,47	0,25
DQO ($\text{mgO}_2\text{h}^{-1}$)	8129	5,12
Conductividad (mS)	24,78	0,15
Turbiedad (NTU)	7396	17,69

En la tabla anterior se observa que la conductividad eléctrica el agua es significativamente alta, este hecho se debe a que el agua residual provenía del remojo de pieles preservadas con sal, el alto valor de DQO y turbiedad es por causa de las impurezas

que recogen las pieles durante la preservación y la materia orgánica y proteínas que se despresen de estas durante la agitación dentro de cada bombo o fulón. Los resultados promedio de los ensayos realizados aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2. Promedio de los resultados de los ensayos realizados.

pH	Dosis de Fe^{2+} (mgL^{-1})	Remoción de turbiedad (%)	Remoción de DQO (%)
4	0	0,22	20,04
4	5	0,49	31,11
4	10	0,36	40,34
7	0	54,80	41,57
7	5	53,36	52,03
7	10	54,80	63,71
10	0	66,70	53,26
10	5	66,20	76,01
10	10	66,61	92,13

Los resultados señalan que la dosis de catalizador influencia la remoción de DQO, esto debido a la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} que da lugar a la formación de especies oxidantes que permiten mineralizar la materia orgánica, de modo que

para mayor dosis de catalizador se logra mayor remoción de DQO. Con relación a la remoción de turbiedad se puede afirmar que el pH es la variable que presenta mayor influencia sobre esta variable, esta situación es causada por la formación de

Fe(OH)₃. La influencia de los factores estudiados pH y dosis de catalizador sobre las variables de respuesta son confirmados por medio del ANOVA

realizado para cada variable de respuesta, estos resultados son presentados en la Tabla 3.

Tabla 3. ANOVA para las variables de respuesta analizadas, (a) turbiedad y (b) DQO.

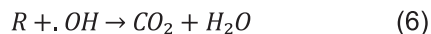
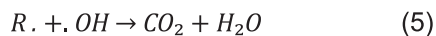
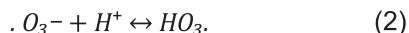
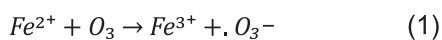
Fuente	GL	SC	MC	F	P
pH inicial	2	7434.82	3717.41	15983.37	0.000
Dosis de Fe	2	0.64	0.32	1.37	0.352
Error	4	0.93	0.23		
Total	8	7436.39			
Resumen del modelo					
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)			
0.482265	99.99%	99.97%			

(a)

Fuente	GL	SC	MC	F	P
pH inicial	2	2812.5	1406.27	51.15	0.001
Dosis de Fe	2	1104.8	552.42	20.09	0.008
Error	4	110.0	27.49		
Total	8	4027.3			
Resumen del modelo					
S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)			
5.24323	97.27%	94.54%			

(b)

Los resultados del análisis de varianza permiten concluir que el porcentaje de remoción de turbiedad (Tabla 3 a) se ve afectado por el pH inicial del agua residual, es decir, el Fe²⁺ se oxida a Fe³⁺ y en presencia de iones OH da lugar a la formación de Fe(OH)₃ el cual se precipita a pH mayor o igual que 7. Con respecto a la remoción de DQO (Tabla 3 b) tanto el pH como la dosis de hierro afectan el porcentaje de remoción, esta situación es debida principalmente a que los procesos de oxidación con ozono presentan mayor efectividad a pH alcalino y a la mayor dosis de catalizador que incrementa la formación de especies oxidantes en el agua. El siguiente mecanismo de reacción para la mineralización de la materia orgánica por medio de ozonización catalítica con hierro en solución puede ser considerado [28].



De las ecuaciones se observa que la ruta para la degradación de contaminantes orgánicos (R) es la formación de especies reactivas tales como .OH y otros radicales. En el sistema de reacciones se aprecia que el Fe²⁺ es oxidado por el ozono a Fe³⁺ y se generan radicales libres los cuales pueden mineralizar de forma rápida los contaminantes

orgánicos [29]. Por otra parte, la descomposición del ozono en el agua está afectada por el pH inicial de la solución, se forman radicales OH cuando el ozono se descompone a valores altos de pH y estos radicales por tener un alto poder oxidante incrementan la mineralización de la materia orgánica [30]. Con el objeto de determinar si existen diferencias significativas entre los resultados promedio de cada tratamiento se realizó la prueba de *Tukey* a los resultados obtenidos a partir de las variaciones de cada factor. La Figura 2 presenta los gráficos de la prueba de *Tukey*.

En los gráficos presentados, los intervalos que no contiene el valor cero son aquellos en los cuales la medias son significativamente diferentes, por lo tanto, en términos de porcentaje de remoción de DQO todos los valores obtenidos difieren entre sí y es válido afirmar que la máxima remoción alcanza un valor de 92,13% para pH inicial de 10 y 10 mgL⁻¹ de dosis de Fe²⁺, la comparación de la remoción de DQO a igual pH inicial pero diferente dosis de catalizador señalan el efecto de este sobre el proceso de mineralización de materia orgánica, tal como se observa en la Figura 2(a). Por otra parte, la remoción de turbiedad no presenta diferencias significativas al variar la dosis de Fe²⁺, pero si se ve afectada por el pH, puesto que para una misma dosis de Fe²⁺ y posterior oxidación de este a Fe³⁺ se forma una cantidad definida de Fe(OH)₃ dependiendo del pH, con lo cual se confirma lo obtenido en el ANOVA y se determina que la máxima remoción de turbiedad alcanza un valor promedio de 66,5% a pH 10. Con el objeto de observar la tendencia de cada variable de respuesta con respecto a los factores experimentales, en la Figura 3 se presentan las superficies de respuesta para cada variable.

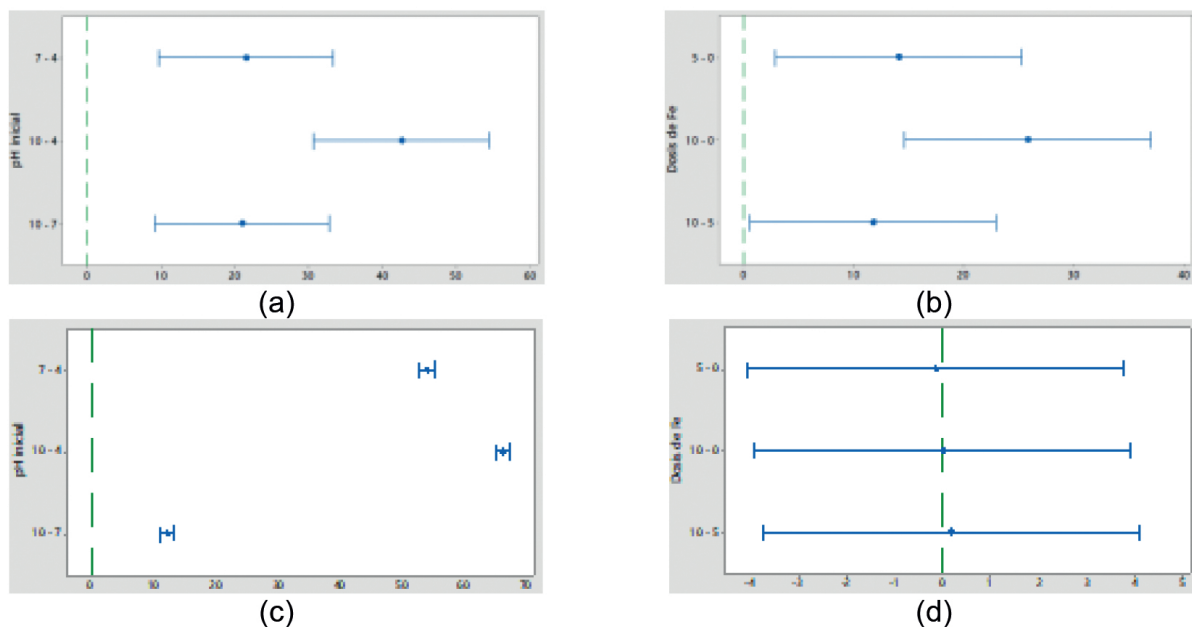


Figura 2. Prueba de Tukey para comparación medias de resultados, (a) porcentaje de remoción de DQO con respecto a pH inicial, (b) porcentaje de remoción de DQO con respecto a dosis de Fe^{2+} , (c) porcentaje de remoción de turbiedad con respecto a pH y (d) porcentaje de remoción de turbiedad con respecto a dosis de Fe^{2+} .

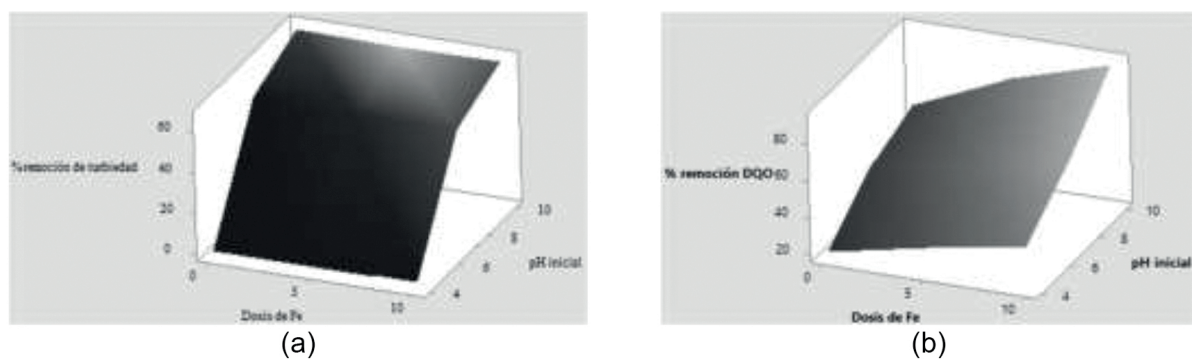


Figura 3. Superficies de respuesta para turbiedad (a) y DQO (b).

Se observa en la Figura 3 (a) que el porcentaje de remoción de turbiedad depende principalmente del pH inicial de la solución a causa de la solubilidad del Fe en su estado oxidado Fe^{3+} . En relación con la DQO se aprecia que para mayor dosis de Fe^{2+} y mayor pH inicial de la solución la remoción de DQO será mayor, situación que se entiende con base en que una mayor cantidad de catalizador provee mayor número de sitios activos para la reacción con ozono y formación de especies oxidantes. Por otra parte, los estudios de oxidación de contaminantes en agua residual con ozono señalan que la eficiencia del ozono es mayor a pH alcalino por causa de la reacción del ozono con los iones hidroxilo (OH^-) [30].

Conclusiones

Los mayores valores de porcentaje de remoción de turbiedad (66,5%) y DQO (92,13%) fueron alcanzados a pH 10 y 10 mgL^{-1} de dosis de Fe^{2+} hecho que se debe al efecto de estas variables en la descomposición del ozono para formar especies oxidantes y radicales OH de modo que se logre la mineralización de la materia orgánica presente en el agua residual y por lo tanto la reducción de DQO. Con respecto a la turbiedad la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} y posterior formación de $Fe(OH)_3$ permite la remoción de turbiedad en el agua de modo que a mayor pH se lograra la formación de

Fe(OH)₃ en cantidades estequiométricas y así mayor remoción de turbiedad. Para un tiempo de reacción de solamente dos horas, el proceso representa una alternativa que vale la pena explorar a escala real, puesto que el consumo de energía fue de $0,021 \frac{kWh}{g DQO_{removida}}$, además, dado el contenido de hierro en la mayoría de aguas residuales de remojo, es probable lograr que el proceso se lleve a cabo con la adición de bajas dosis de catalizador. El proceso de oxidación con ozono y catalizado con Fe²⁺ debe estar seguido de un proceso de sedimentación o flotación para la remoción de sólidos suspendidos. Con el fin de lograr cumplir con los estándares normativos de vertimiento, se debe incrementar el tiempo de reacción para lo cual es recomendable hacer uso de tanques de altura mayor a 4 m y la inyección de burbujas de aire con ozono del menor diámetro posible para maximizar la transferencia de masa del ozono al agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los integrantes del sector curtidor del municipio de Villapinzón, Colombia por su constante cooperación para la realización del proyecto.

Referencias bibliográficas

- [1] Sawalha H, Al-Jabari M, Elhamouz A, Abusafa A, Rene ER. Tannery wastewater treatment and resource recovery options. *Waste Biorefin.* 2020; 679-705.
- [2] Elabbas S, Ouazzani N, Mandi L, Berrekhis F, Perdicakis M, Pontvianne S, *et al.* Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode. *J. Hazard. Mater.* 2016; 319: 69-77.
- [3] Lazo Cuentas EA. Evaluación De La Contaminación Ambiental Generada Por Efluentes Industriales En El Proceso Productivo De Una Curtiembre De Mediana Capacidad Del Parque Industrial De Rio Seco, Arequipa. Arequipa, Perú; 2017.
- [4] Borba FH, Seibert D, Pellenz L, Espinoza FR, Borba CE, Módenes AN, *et al.* Desirability function applied to the optimization of the Photoperoxi-Electrocoagulation process conditions in the treatment of tannery industrial wastewater. *J. Water Process Eng.* 2018; 23: 207-16.
- [5] Varilla J, Díaz F. Tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados a escala laboratorio. *Rev. de Tecnol.* 2008; 7(2): 21-28.
- [6] Velásquez S, Giraldo D, Cardona N. Reciclaje de residuos de cuero: una revisión de estudios experimentales. *Inf. Tec.* 2015; 79(2): 188-98.
- [7] Das C, DasGupta S, De S. Treatment of soaking effluent from a tannery using membrane separation processes. *Desalination.* 2007; 216(1-3): 160-73.
- [8] Sawalha H, Alsharabaty R, Sarsour S, Al-Jabari M. Wastewater from leather tanning and processing in Palestine: Characterization and management aspects. *J. Environ. Manage.* 2019; 251: 109596.
- [9] Lofrano G, Meric S, Emel G, Orhon D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Sci.Total Environ.* 2013; 461-462: 265-81.
- [10] Hashem A, Nur-A-Tomal S, Bushra SA. Oxidation-coagulation-filtration processes for the reduction of sulfide from the hair burning liming wastewater in tannery. *J. Cleaner Prod.* 2016; 127: 339-42.
- [11] Kumari V, Yadav A, Haq I, Kumar S, Bharagava RN, Singh SK, *et al.* Gentoxicity evaluation of tannery effluent treated with newly isolated hexavalent chromium reducing *Bacillus Cereus*. *J. of Environ. Manage.* 2016; 183(1): 204-11.
- [12] da Fontoura JT, Rolim GS, Farenzena M, Farenzena M, Gutterrez. Influence of light intensity and tannery wastewater concentration on biomass production and nutrient removal by microalgae *Scenedesmus sp.* *Process Saf. Environ. Prot.* 2017; 111: 355-62.
- [13] Shakir L, Ejaz S, Ashraf M, Qureshi NA, Iltaf Im, Javeed A. Ecotoxicological risks associated with tannery effluent wastewater. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2012; 34(2): 180-91.
- [14] Maharaja P, Magthalian C, Mahesh M, Sunkapur LK, Swarnalatha S, Sekaran G. Treatment of tannery saline wastewater by using effective immobilized protease catalyst produced from salt tolerant *Enterococcus faecalis*. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017; 5(2): 2042-55.
- [15] Papageorgiou A, Stylianou SK, Kaffes P, Zouboulis AI, Voutsas D. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter e Possible implications on the formation of ozonation by-

- products. *Chemosphere*. 2017; 170: 33-40.
- [16] Cerón P. Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre. (Tesis de grado). Quito, Ecuador: Univesidad San Francisco de Quito; 2011.
- [17] Lefebvrea O, Vasudevan N, Torrijos M, Thanasekaran K, Moletta R. Anaerobic digestion of tannery soak liquor with an aerobic post-treatment. *Water Res.* 2006; 40(7): 1492-1500.
- [18] Sekar S, Sivaprakasam S, Mahadevan. Investigations on ultraviolet light and nitrous acid induced mutations of halotolerant bacterial strains for the treatment of tannery soak liquor. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2009; 63(2): 176-81.
- [19] Pounsamy M, Somasundaram S, Palanivel S, Balasubramani R, Chang SW, Nguyen DD, Ganesan S, *et al.* A novel protease-immobilized carbon catalyst for the effective fragmentation of proteins in high-TDS wastewater generated in tanneries: Spectral and electrochemical studies. *Environ. Res.* 2019; 172: 408-19.
- [20] Asghar A, Raman AAA, Daud WMAW. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review. *J. Cleaner Prod.* 2015; 87: 826-38.
- [21] Huang Y, Luo M, Xu Z, Zhang D, Li L. Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. *Sep. Purif. Technol.* 2019; 211: 269-278.
- [22] Ribeiro AR, Nunes OC, Pereira MR, Silva AMTT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ.* 2015; 75: 33-51.
- [23] Wu J, Ma L, Chen Y, Cheng Y, Liu Y, Zha X. Catalytic ozonation of organic pollutants from bio-treated dyeing and finishing wastewater using recycled waste iron shavings as a catalyst: Removal and pathways. *Water Res.* 2016; 92 :140-48.
- [24] Giaccherini F, Munz G, Dockhorn T, Lubello C, Rosso D. Carbon and energy footprint analysis of tannery wastewater treatment: A Global overview. *Water Resour. Ind.* 2017; 17: 43-52.
- [25] Quintero GP, Quijano A, Melendez I. Efecto Genotóxico del agua residual de la curtiembre de San Faustino-Norte de Santander Colombia. *Revista Colombiana de Tecnol. Av.* 2018; 2(32): 8-16.
- [26] Castañeda YL, Vargas R, Césare MF, Visitación L. Evaluación y tratamiento de efluentes del remojo convencional y enzimático de pieles, por precipitación de proteínas y coagulación. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2016; 82(4): 440-53.
- [27] American Public Health Association, American Water Works Association, water environment federation, Standard methods for the examination of water and wastewater. New York, USA; 2017.
- [28] Sun Y, Li J, Huang T, Guan X. The influences of iron characteristics, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review. *Water Res.* 2016; 100: 277-295.
- [29] Huang Y, Jiang J, Ma L, Wang Y, Liang M, Zhang Z, *et al.* Iron foam combined ozonation for enhanced treatment of pharmaceutical wastewater. *Environ. Res.* 2020 ; 183 : 109205.
- [30] Ulson, SMDAG, Bonilla KAS, de Souza AAU. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *J. Hazard. Mater.* 2010; 179: 35-42.