

RECUPERACIÓN DE AGUAS NATURALES CONTAMINADAS UTILIZANDO QUITOSANO

**MSc. Dianela Isabel Rincón¹; Dra. Marinela Colina Rincón^{1, 2*};
MSc. Jose Alejandro Molina Zerpa¹; Ing. Jose Alejandro Vargas Colina¹;
Lic. Brinolfo Montilla²**

¹Empresa Innovación Ambiental Quitosano, C.A. (INNOVAQUITO, C.A.) San Francisco, Edo.Zulia.Venezuela.

²Laboratorio de Química Ambiental, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 011, Zulia, Venezuela.

*Autor para la correspondencia. E-mail: colinamarinela@gmail.com

Recibido: 15-5-2017 / Aceptado: 14-8-2017

RESUMEN

En la actualidad, existen innumerables tratamientos de coagulación / floculación para aguas de los cuales los compuestos tradicionalmente utilizados están vinculados con enfermedades a los seres vivos; por tal motivo, se busca emplear compuestos amigables con el ambiente, no tóxicos y de alta eficiencia. El quitosano es un polímero biodegradable, no tóxico con propiedades coagulantes y floculantes; mientras que, el metabisulfito de sodio tiene la capacidad de reducir la toxicidad del agua eliminando las cloroaminas además de desinfectarla logrando producir un efluente biodegradable. El quitosano empleado fue de masa molecular intermedia ($298,57 \pm 2,45$ kDa) del cual se preparó el gel de acetato de quitosano en conjunto con el coadyuvante metabisulfito de sodio obteniendo cinco (5) tratamientos por tres (3) concentraciones de quitosano cada uno para tratar la muestra problema que fue un cuerpo de agua natural contaminada (estrecho del Lago de Maracaibo). En todos los tratamientos se obtuvieron valores favorables de remoción para parámetros de turbidez >50%, dureza total >76%, cloruros >50%, sulfatos >46% y para sólidos disueltos totales por encima de 32%; teniendo que la concentración con mejores resultados en cada tratamiento con el quitosano y el quitosano/metabisulfito es a 4 ppm.

Palabras clave: coagulante, floculante, quitosano, metabisulfito de sodio, aguas naturales, Lago de Maracaibo.

RECOVERY OF CONTAMINATED NATURAL WATERS USING CHITOSAN

ABSTRACT

At present, there is countless coagulation / flocculation water treatments of which the compounds traditionally used are linked to diseases to living beings; for this reason, we seek to use environmentally friendly, non-toxic and high efficiency compounds. Chitosan is a biodegradable polymer, non-toxic with coagulant and flocculating properties; while, sodium metabisulfite has the ability to reduce the toxicity of water by eliminating chloroamines as well as disinfecting it to produce a biodegradable effluent. The chitosan used was of intermediate molecular mass (298.57 ± 2.45 kDa) from which the chitosan acetate gel was prepared in conjunction with the sodium metabisulfite coadjuvant obtaining five (5) treatments for three (3) concentrations of chitosan each to treat the sample problem that was a body of contaminated natural water (Strait Lago de

Maracaibo). In all treatments, favorable removal values were obtained for turbidity parameters > 50%, total hardness > 76%, chlorides > 50%, sulphates > 46% and for total dissolved solids above 32%; obtaining that the treatment of 4 ppm for both were efficient chitosan and chitosan/metabisulfite.

Key words: coagulant, flocculant, chitosan, sodium metabisulfite, natural waters, Lago de Maracaibo.

1. INTRODUCCIÓN

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de residuos: pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc. (Echarri 1998).

Con el desarrollo industrial y el crecimiento de la población se han ido incrementando los caudales y descargas de aguas residuales a los cuerpos naturales de agua, como ríos, quebradas, lagos, entre otros; elevando de esta manera la contaminación de los mismos y generando a su vez problemas ambientales, lo que hace el tratamiento de las aguas residuales una necesidad evidente de la sociedad actual, debido al peligro que estas representan que pueden ocasionar problemas de salud para las comunidades que se encuentran aguas debajo de las descargas (Araujo, D.; Araujo, Y., 2011). La problemática ambiental en el Lago de Maracaibo a lo largo de los años, ha sido el aporte de nutrientes, producto del uso descontrolado de agroquímicos y del manejo incorrecto de aguas residuales, desperdicios sólidos y dañinos. Además, la intervención de las cuencas altas de los ríos tributarios y de las zonas protectoras (manglares) debido al desarrollo industrial y agrícola, así como al crecimiento demográfico, ha contaminado el agua, ha disminuido su caudal y ha provocado daños ecológicos, así como el desvío de las aguas. Debido a su poder erosivo, los ríos arrastran sales, materia orgánica y sólidos en suspensión. A todo esto, la acción humana añade residuos provenientes de actividades domésticas, industriales (sólidos y metales de actividades mineras), agrícolas y ganaderas (nitratos, fosfatos y pesticidas, entre otros), cuyos efectos más importantes han sido: la restricción en el uso del agua potable, alteraciones en la flora y fauna acuáticas, así como olores desagradables (Corona 2013). En este sentido, existe un biopolímero con excelentes propiedades coagulantes y una amplia gama de aplicaciones, como lo es el quitosano. El quitosano se obtiene de la desacetilación de la quitina, presente en el exoesqueleto de artrópodos y zooplancton marino, formando parte de la pared celular de algunas familias de hongos y levaduras, además en alas de algunos insectos. La obtención requiere tratamiento de desproteización (NaOH), desmineralización (HCl) y desacetilación (NaOH) empleando diferentes condiciones de temperatura, tiempo de reacción y concentraciones de los ácidos y bases (Caldera y col., 2009).

El quitosano se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, no tóxico, de bajo, medio o alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable. Se ha demostrado que la presencia de los grupos amino en la estructura del quitosano confieren la capacidad para coagular sustancias coloidales, además su uso permite aumentar la acción de coagulantes inorgánicos convencionales. Por esta razón es muy atractivo su uso como coagulante en el tratamiento de aguas industriales. Entre sus aplicaciones se destacan la biomedicina, biotecnología, medicina, tratamiento de aguas industriales alimenticias, floculación y coagulación de proteínas y aminoácidos, además tiene propiedades anti fúngica y antibacterial (Caldera y col., 2009).

La declorinación es el proceso de eliminar el cloro residual de las aguas desinfectadas antes de su vertido al ambiente. El dióxido de azufre es comúnmente utilizado para la declorinación, algunas alternativas de este incluyen adsorción de carbono, metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio y peróxido de hidrógeno. El metabisulfito de sodio y el bisulfito de sodio se utilizan principalmente en instalaciones pequeñas porque estos materiales son más difíciles de controlar en comparación con el dióxido de azufre (Cárdenas, C.; Vargas, L., 1998).

Esta investigación tiene por objetivo general comparar la eficiencia del quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio en la recuperación de agua natural contaminada.

2. METODOLOGIA

2.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y MUESTREO

La unidad de estudio fue cuerpo de agua natural contaminada (**Figura 1**, estrecho del Lago de Maracaibo, norte de Venezuela) el cual recibe descargas de aguas domésticas e industriales, ubicado detrás de la empresa Innovación Ambiental Quitosano, C.A. en el Municipio San Francisco estado Zulia, Venezuela.

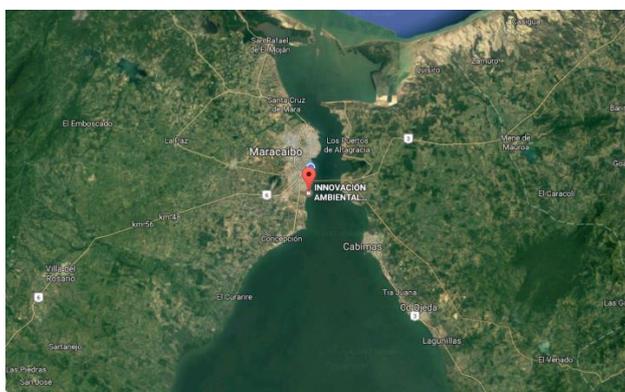


Figura 1. Área de muestreo.

Las muestras se recolectaron en envases plásticos para los análisis fisicoquímicos. Se realizó el muestreo del cuerpo de agua natural contaminada en el Municipio San Francisco en el mes de octubre del año 2016 a 1 m de profundidad.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO OBTENIDO A ESCALA INDUSTRIAL.

2.2.1. Determinación de cenizas. El quitosano se obtuvo de la Empresa Innovación Ambiental Quitosano C.A y el contenido de cenizas se determinó por el método de la AOAC 1990 (Association of Official Analytical Chemists) 924.05. Se basa en la pérdida de peso de la materia fresca, después de la incineración a 550 °C, el crisol se incineró en la mufla calentada a una temperatura de 550 °C por una hora. Se colocó en el desecador y se enfrió a temperatura ambiente, seguidamente una cantidad adecuada de la muestra de material sólido se secó a 150 °C por 3 horas en la estufa. Posteriormente se pesó suficiente cantidad de muestra seca, como para que el contenido de cenizas sea 0,1 g, la cantidad pesada fue colocada en el crisol incinerado y se llevó a la mufla a una temperatura de 550 °C. El calcinado requiere de 3 a 6 horas, depende del tamaño y tipo de material sólido; el crisol debe llevarse al desecador y se enfría a temperatura ambiente, después que ha sido enfriado se pesa el contenido (Ec. 1).

$$\%Cen = (g_muestra - g_calcinados)/g_muestra \times 100 \quad (Ec.1)$$

2.2.2. Determinación del grado de desacetilación. La determinación del porcentaje de grupos aminos libres se realizó a través de una técnica potenciométrica (Hidalgo y col., 2008).

Determinación del tiempo de disolución en HCl: Para establecer el tiempo óptimo de disolución del quitosano en HCl se procesó la muestra a una concentración de 12,5 mg/mL, a una temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ y se registró el pH de la solución a intervalos de 1h (pHmetro Metrohm, 620-phmeter, Suiza), durante seis horas. Se dejaron en reposo durante 10 horas, y se realizó la determinación cada hora hasta obtener tres valores de pH consecutivos iguales. Simultáneamente las muestras de quitosano se calentaron ($55 \pm 2^\circ\text{C}$), con agitación moderada antes de realizar la medición potenciométrica a temperatura ambiente. Se midió el pH a los 30, 60 y 90 min de exposición.

Detección del punto de inflexión menor: Para determinar conjuntamente con el cambio de pH del medio, el primer salto de potencial de la curva potenciométrica se realizó la incorporación de un indicador visual. La selección del indicador se realizó por el análisis de los intervalos de transición respecto al punto de equivalencia de la reacción entre el quitosano

y el exceso de HCl, seleccionando el anaranjado de metilo, el cual se añade al valorar a temperatura ambiente.

Técnica potenciométrica aplicada: Se pesaron 0,3 g de muestra y se disolvieron en 25 mL de una disolución de HCl 0,1M. Para ajustar la fuerza iónica del medio a 0,1 unidades de pH, se adicionó la cantidad necesaria de KCl a la solución. Tras 1h de agitación en el baño termostático (Gallenkamp, Inglaterra) ajustado a $55 \pm 2^\circ\text{C}$, se realizó la valoración potenciométrica con disolución de NaOH 0,1M a $30 \pm 2^\circ\text{C}$, en presencia de anaranjado de metilo. Para lograr mediciones precisas se calibró el equipo con soluciones tampones con los siguientes pH: 7,01; 4,01 y 10,1. Se adicionó el valorante, el cual fue estandarizado previamente con biftalato de potasio como patrón primario, a razón de 0,5 mL registrando los valores de potencia en cada adición.

La valoración se llevó a cabo midiendo el cambio de pH cada 2 mL de base añadida, la adición se realizó de forma lenta y con agitación continua para homogenizar la solución y evitar errores debidos a la posible precipitación del biopolímero. Se realizaron tres réplicas y se calculó el % de grupos aminos libres empleando la siguiente expresión (AOAC (Association of Official Analytical Chemists), 1990).

$$\%NH_2 = \frac{16,1*(Pto\ de\ inflexión\ mayor - Pto\ de\ inflexión\ menor)*M\ sln\ NaOH}{Masa\ de\ quitosano} \quad (Ec.2)$$

Determinación de la masa molecular. La determinación de la masa molecular promedio del quitosano se realizó mediante el empleo de la técnica viscosimétrica. (López 2011). La viscosidad intrínseca se midió en los quitosanos a partir de una solución al 0,1% (p/v) en solvente Roberts 0,1M AcH/0,2M NaCl empleando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde acoplado a un aparato de medición ViscoClock (Schott-Geräte, Germany) en un baño de agua termostático a temperatura constante de 25°C . Se utilizó un capilar modelo N°.525.20/II de 1,03 mm de diámetro. Se procedió midiendo la viscosidad cinemática y calculando la viscosidad intrínseca. La masa molecular promedio viscoso M_v , se calculó con la ecuación de Mark-Houwink-Kunh-Sakurada. Los valores de las constantes para las soluciones de quitosano en el solvente 0,1M AcH/0,2M NaCl en esta ecuación son $a= 0,93$ y $K_m= 1,81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (Hidalgo y col., 2008).

$$[\eta]=K_m*M_v^a \quad (Ec. 3).$$

2.3. TRATAMIENTO DEL AGUA NATURAL CONTAMINADA

En esta fase se realizó la prueba de jarras con quitosano (QTSX) y quitosano/metabisulfito de sodio (QTSX-MBX) a diferentes dosis como se muestra en la **Tabla 1** (la X denota las

diferentes concentraciones en los casos de QTSX y MBX), determinándose con esta prueba la dosis óptima de coagulante, que permita facilitar la sedimentación de partículas y disminución de contaminantes presentes.

Tabla 1. Relación de concentración de quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio para recuperación de agua contaminada.

TRATAMIENTO	CONCENTRACIÓN (ppm)
CONTROL	0
QTS1	1
QTS2	2
QTS4	4
QTS1-MB1	1 / 0,125
QTS2-MB1	2 / 0,125
QTS4-MB1	4 / 0,125
QTS1-MB2	1 / 0,250
QTS2-MB2	2 / 0,250
QTS4-MB2	4 / 0,250
QTS1-MB3	1 / 0,375
QTS2-MB3	2 / 0,375
QTS4-MB3	4 / 0,375
QTS1-MB4	1 / 0,500
QTS2-MB4	2 / 0,500
QTS4-MB4	4 / 0,500

QTS = Quitosano, MB = Metabisulfito de sodio

A continuación, en la **Figura 2** se presentan los procedimientos utilizados en la prueba de coagulación para la recuperación de la muestra de agua de un cuerpo de agua natural contaminada:

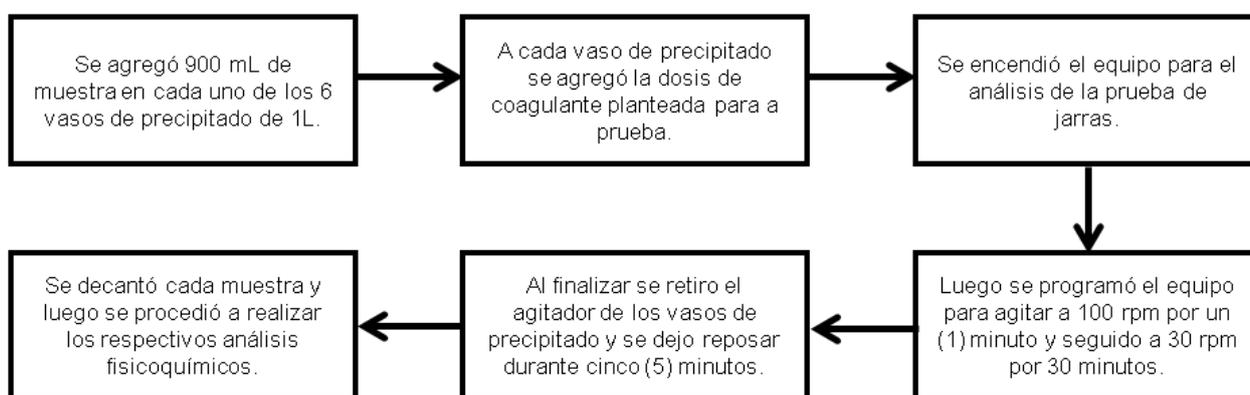


Figura 2. Procedimiento para Prueba de Jarras.

En la muestra control y las sometidas a tratamientos se evaluaron los parámetros fisicoquímicos como turbidez, alcalinidad total, sólidos disueltos totales, cloruros, sulfatos, nitritos y nitratos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACION DEL QUITOSANO OBTENIDO INDUSTRIALMENTE.

Mediante procesos a nivel industrial se obtuvo quitosano a partir del exoesqueleto del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*), el cual fue sometido a diversos análisis para determinar su calidad y posible eficiencia en el tratamiento de agua, en la **Tabla 2** se puede apreciar los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización en el cual se determinó Ceniza, Grado de desacetilación y viscosidad intrínseca. Esta última se determinó para evaluar su masa molecular.

Tabla 2. Caracterización del quitosano

PARAMETRO	QUITOSANO (QTS)
Ceniza (%)	3,77 ± 0,87
Grado de Desacetilación (%)	97,50 ± 1,98
Viscosidad Intrínseca (g/mL)	223,60 ± 2,38
Masa Molecular (kDa)	298,57 ± 2,45

El quitosano se subdivide en tres tipos diferentes, que son, quitosano de baja masa molecular de menos de 150 kDa, quitosano de masa molecular alta de 700 – 1000 kDa y quitosano de masa molecular intermedia que se encuentra en el rango de 150 – 700 kDa (López, M., 2011). En este caso, el quitosano obtenido es de masa molecular intermedia de 298,57 ± 2,45 kDa (**Tabla 2**) por lo general el mejor efecto coagulante/floculante lo posee el quitosano de alta masa molecular; por lo que se desea comprobar que tan eficiente es el quitosano de masa molecular media en la recuperación de un cuerpo de agua natural contaminada. En la **Figura 3** se puede observar el quitosano obtenido a escala industrial de masa molecular intermedia.

Se han encontrado dos tipos de quitosanos a partir del cangrejo azul variando únicamente el proceso de desmineralización, con masas moleculares de 553,88 y 522,10 kDa. Estos aunque poseen mayor masa también entran en la clasificación de quitosanos de masa molecular intermedia (Colina y col., 2013).



Figura 3. Quitosano obtenido a escala industrial.

A partir de la viscosidad intrínseca se puede determinar la masa molecular del quitosano, el cual se obtuvo una viscosidad de $223,60 \pm 2,38$ g/mL. La presencia de oxígeno durante la desacetilación influye en la degradación del polisacárido y da como resultado una disminución en la viscosidad y la masa molecular de los productos (Mishra 2016). Otros factores que influyen en la degradación de este polisacárido es su exposición a ciertos factores ambientales como son altas temperaturas ($>60^{\circ}\text{C}$) y la incidencia directa de rayos UV por exposición prolongada al sol (esto en caso de usar métodos rudimentarios al secar grandes cantidades de quitina y quitosano).

Otro parámetro de calidad de suma importancia determinado fue el grado de desacetilación, cuando este excede del 50%, se aumenta su solubilidad indicativo de que tan eficiente fue el proceso de desacetilación en la conversión de quitina a quitosano en el que se obtuvo un resultado de $97,50 \pm 1,98\%$ (ver **Tabla 2**); comercialmente el grado de desacetilación del quitosano oscila entre 66 y 95%. Si las condiciones de reacción son levemente modificadas a las que son empleadas usualmente según artículos científicos, se puede tener como resultado el aumento del grado de desacetilación como es el caso.

A escala industrial, se han obtenido quitosanos provenientes de la langosta con grado de desacetilación de 79,90% (Paz y col., 2012). Sin embargo, en condiciones similares se han obtenido quitosanos de la misma fuente que esta investigación con grado de desacetilación de 89% (Colina y col., 2013), estos se encuentran por debajo del obtenido a escala industrial en esta investigación con resultado de 97,50%. Este elevado grado de desacetilación se debe a mayor tiempo de reacción al momento de convertir la quitina a quitosano.

Por otra parte, el contenido de ceniza del quitosano es de apenas $3,77 \pm 0,87\%$ (**Tabla 2**), este parámetro es un indicador de la efectividad del proceso de desmineralización debido a la eliminación de los minerales presentes entre el 30 – 55% constituido principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3) y fosfato de calcio (CaPO_4)₂ en menor proporción (López

2011) por ser el valor menor al 5% se puede decir que el proceso de desmineralización fue eficiente.

3.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARAMETROS FISICOQUÍMICOS EN LA MUESTRA DE AGUA CONTAMINADA.

Existen innumerables vertederos de agua contaminada por diversas fuentes con compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Muchos de estos son vertidos sin previo tratamiento en numerosas descargas de agua provenientes de industrias y de asentamientos urbanos en la **Tabla 3** se puede apreciar la caracterización de la muestra problema. En la caracterización fisicoquímica la muestra de agua presentó un pH de $7,09 \pm 0,09$ esto nos indica que la zona muestreada posee tendencia a la neutralidad; por otra parte, según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) (Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos) de la clasificación de las aguas en los casos de aguas tipo 1, 2, 3 y 4 para todos el rango de pH se encuentra entre 6,50 y 8,50; esto quiere decir que el pH de esta agua cumple con lo establecido en la norma.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de una muestra de agua contaminada.

PARÁMETRO	AGUA CONTAMINADA
pH	$7,09 \pm 0,09$
Turbidez (UNT)	$4,70 \pm 0,85$
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	$745,00 \pm 3,94$
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	$95,94 \pm 2,32$
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	$2775,65 \pm 7,85$
Cloruros (mg/L)	$934,71 \pm 2,89$
Sulfatos (mg/L)	$526,57 \pm 4,36$
Nitritos (mg/L)	<0,01
Nitratos (mg/L)	<0,03

La turbidez del agua contaminada es de apenas $4,70 \pm 0,85$ UNT (**Tabla 3**), su baja turbiedad puede ser resultado a que el tipo de muestreo aplicado fue superficial. Este parámetro tiene importancia sanitaria, ya que refleja una aproximación del contenido de materias coloidales, minerales y orgánicas, por lo que puede ser indicio de contaminación. Según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) para aguas sub-tipo 1A (Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes) el valor máximo de turbiedad es de 25 UNT, mientras

que, el sub-tipo de agua 1B (Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración) su valor máximo permisible es de 250 UNT; para ambos casos el agua analizada se encuentra muy por debajo de los límites máximos permisibles.

También se determinó la alcalinidad, teniendo un resultado promedio de $95,94 \pm 2,32$ mg CaCO_3/L (**Tabla 3**) teniendo una clasificación de alcalinidad media según las Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable Venezolanas que establece un máximo de 140 mg CaCO_3/L para alcalinidad, resultando el valor obtenido en esta investigación aceptable al compararse con el establecido por la norma.

Otro parámetro determinado fue la dureza total, la cual posee una media aritmética de $745,00 \pm 3,94$ mg CaCO_3/L (**Tabla 3**) clasificándose como agua muy dura, este elevado contenido imposibilita el uso de esta agua con fines domésticos y al uso industrial que requiera de agua potable, debido a que el máximo permisible para las aguas sub-tipo 1A y 1B según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) es de 500 mg/L.

En esta investigación la cantidad de sólidos disueltos totales obtenidos es de $2775,65 \pm 7,85$ mg/L (**Tabla 3**), estos se obtienen como resultado de la determinación de todas las sales disueltas en la muestra; por otra parte, el valor máximo permisible para sólidos disueltos totales es de 1500 mg/L (Según decreto 883 para aguas sub-tipo 1A y 1B) quedando el agua analizada fuera de norma por su elevado valor para el agua tipo 1. Mientras que, las aguas tipo 2 que son aguas destinadas a usos agropecuarios establecen un valor máximo permisible de 3000 mg/L para sólidos disueltos totales.

Por otra parte, el contenido de cloruros para el agua contaminada es de $934,71 \pm 2,89$ mg/L este parámetro indica la salinidad del agua que al compararse con el decreto 883 para aguas sub-tipo 1A y 1B queda fuera de rango, ya que el límite máximo es de 600 mg/L. Sin embargo, la norma mencionada también establece en su Artículo 10 de las descarga a cuerpos de agua de forma directa o indirecta que el máximo permisible es de 1000 mg/L, siendo ligeramente aceptable la descarga de esta agua a cuerpos de agua si solo se toma como referencia este parámetro.

Además, también se determinó el contenido de sulfatos en la muestra de agua contaminada obteniéndose como resultado $526,57 \pm 4,36$ mg/L (**Tabla 3**) que según la norma para aguas destinadas al uso doméstico e industrial que requiera agua potable (Aguas tipo 1), el valor máximo permisible es de 400 mg/L incumpliendo con el punto 3 del Artículo 4; ya que el obtenido en la muestra se encuentra por encima. Otro fin que se puede dar a esta agua es

la descarga a cuerpos de agua, ya que según el decreto 883 (Art. 10) el límite máximo es de 1000 mg/L quedando dentro de lo establecido en la norma. Con lo anteriormente descrito en cada parámetro la muestra de agua colectada no cumple con la norma para su uso ni para la descarga a un cuerpo de agua, ya que no cumple con todos los parámetros requeridos sino solo con algunos, por esta razón se desea realizar su recuperación y/o acondicionamiento bien sea para uso doméstico, industrial, agropecuario (sistema de riego), aguas marinas o de medios costeros y/o para balnearios.

3.3. TRATAMIENTOS CON QUITOSANO Y QUITOSANO / METABISULFITO EN LA RECUPERACIÓN Y/O ACONDICIONAMIENTO DE UN AGUA NATURAL CONTAMINADA.

Se tomaron como referencia para los tratamientos de recuperación y/o acondicionamiento de un agua natural contaminada el Decreto 883(Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883, 1995) para aguas tipo 1A, 1B, 2 y de descargas a cuerpos de agua, además de la Gaceta Oficial 36.395 (Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Número 36.395,1998). Los parámetros establecidos por las normas se muestran en la **Tabla 4** y son referencia para los valores que se pueden observar en la **Tabla 5** los cuales se puede ver los resultados para cada uno de los tratamientos.

El agua tipo 1 se subdivide en dos la subtipo 1A (Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes) y 1B (Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración) la diferencia entre estos tipos de agua son los valores de turbidez, el cual para 1A debe ser <25 UNT y para 1B <250 UNT.

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos establecidos en el Decreto 883 y la Gaceta Oficial 36.395.

PARÁMETRO	DECRETO 883				GACETA 36.395
	Tipo 1A	Tipo 1B	Tipo 2	Descargas a cuerpos de agua	
pH	6,00 – 8,50	6,00 – 8,50	6,50 – 8,50	6,00 – 9,00	6,50 – 8,50
Turbidez (UNT)	<25	<250	-	-	1 – 5
Dureza Total (mgCaCO ₃ /L)	500	500	-	-	250 – 500
Alcalinidad (mg/L)	-	-	-	-	-
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	1500	1500	3000	80	600 – 1000
Cloruros (mg/L)	600	600	-	1000	250 – 300
Sulfatos (mg/L)	400	400	-	1000	250 – 500

El agua natural contaminada solo cumple con los parámetros de pH y turbidez, mientras que, luego de los tratamientos de recuperación aplicados para los dos subtipos de agua los parámetros de dureza total, cloruros y sulfatos entran en norma con excepción de QST1-MB2 que no cumple con el contenido máximo de cloruros. Pero para el contenido de sólidos disueltos totales no entran en norma ya que son superiores a 1500 mg/L (**Tabla 5**).

Por otra parte, está el agua de tipo 2 destinada al uso agropecuario acá el límite máximo exigido para sólidos disueltos totales es de 3000 mg/L, con esto todos los tratamientos incluso la muestra sometida a recuperación cumplen con la norma debido a que el valor mínimo obtenido fue 1749,87 mg/L (QST4-MB3) y el máximo fue de 2775,65 mg/L (Control).

Para aguas que puedan ser descargadas a cuerpos de agua que también se encuentra reflejado en el Decreto 883, ninguno de los tratamientos aplicados entra en norma debido a que el máximo valor exigido para sólidos disueltos totales es de 80 mg/L; el resto de los parámetros evaluados cumplen con lo establecido en la norma para este tipo de agua.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos para agua recuperada con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

TRATAMIENTO	T	DT	ALC	SDT	CL	S
CONTROL	4,70 ± 0,85	745,00 ± 3,94	95,94 ± 2,76	2775,65 ± 7,24	934,71 ± 2,89	526,57 ± 4,36
QTS1	2,81 ± 0,18	145,80 ± 4,39	85,23 ± 1,03	1979,64 ± 5,33	470,52 ± 4,58	148,53 ± 3,85
QTS2	2,46 ± 0,10	100,00 ± 2,19	77,31 ± 3,01	1879,12 ± 6,89	462,36 ± 2,84	53,51 ± 4,45
QTS4	2,41 ± 0,11	57,75 ± 4,24	53,52 ± 3,02	1866,99 ± 5,56	452,36 ± 4,12	51,67 ± 7,32
QTS1-MB1	2,42 ± 0,10	148,40 ± 3,32	79,29 ± 4,12	1869,00 ± 4,85	450,50 ± 3,89	57,62 ± 5,14
QTS2-MB1	2,30 ± 0,27	143,60 ± 4,47	69,38 ± 2,07	1836,72 ± 6,28	439,86 ± 5,05	54,06 ± 4,57
QTS4-MB1	2,02 ± 0,26	142,10 ± 2,41	61,45 ± 3,11	1767,14 ± 6,11	419,87 ± 3,56	46,92 ± 5,74
QTS1-MB2	2,26 ± 0,08	178,60 ± 1,27	85,23 ± 2,11	1825,85 ± 5,47	623,19 ± 9,24	68,68 ± 4,89
QTS2-MB2	2,23 ± 0,15	165,50 ± 3,18	77,31 ± 3,12	1818,19 ± 3,96	435,48 ± 2,85	59,46 ± 3,65
QTS4-MB2	2,10 ± 0,13	143,40 ± 3,23	57,48 ± 3,03	1785,79 ± 4,58	405,44 ± 4,61	56,23 ± 2,59
QTS1-MB3	2,69 ± 0,10	145,20 ± 2,50	71,36 ± 2,30	1944,14 ± 4,78	452,99 ± 3,67	60,81 ± 6,07
QTS2-MB3	2,18 ± 0,10	107,30 ± 3,49	71,36 ± 3,29	1806,83 ± 5,37	430,47 ± 2,42	59,57 ± 4,73
QTS4-MB3	1,95 ± 0,06	100,00 ± 2,44	59,47 ± 1,32	1749,87 ± 5,08	427,97 ± 4,31	46,14 ± 4,77
QTS1-MB4	2,37 ± 0,11	104,50 ± 6,71	81,27 ± 2,49	1855,75 ± 7,32	463,01 ± 5,46	98,65 ± 5,54
QTS2-MB4	2,22 ± 0,08	100,00 ± 2,80	63,43 ± 3,64	1815,69 ± 5,48	450,49 ± 4,52	54,18 ± 3,64
QTS4-MB4	2,21 ± 0,04	91,90 ± 3,48	57,48 ± 2,40	1813,08 ± 6,02	435,79 ± 4,17	53,78 ± 4,95

T = Turbidez (UNT) Límite de Detección: 2 UNT, DT = Dureza Total (mg CaCO₃/L) Límite de Detección: 2 mg/L, ALC = Alcalinidad Total (mg CaCO₃/L) Límite de Detección: 5 mg/L, SDT = Sólidos Disueltos Totales (mg/L) Límite de Detección: 4,5 mg/L, CLR = Cloruros (mg/L) Límite de Detección: 0,3 mg/L, SUL = Sulfatos (mg/L) Límite de Detección: 2,14 mg/L.

Según Gaceta oficial 36.395 de la norma sanitaria para la calidad de agua potable, ninguno de los tratamientos aplicados cumple con lo estipulado en la Gaceta en cuanto a los parámetros exigidos para el contenido de sólidos disueltos totales (600–1000 mg/L) y cloruros

(250–300 mg/L), por lo que el agua recuperada y/o acondicionada no puede ser destinada para este fin.

Al comparar los tratamientos entre sí, la eficiencia de remoción de compuestos inorgánicos es similar. Aunque los tratamientos solo lograron ajustar el agua recuperada y/o acondicionada, a un (1) solo tipo de agua de los cuatro (4) tipos evaluados según normas Venezolanas, por lo que cualquiera de los cinco (5) tratamientos empleados se pueden utilizar para acondicionar este tipo de agua con fines de uso agropecuario como el riego.

En cuanto al coadyuvante utilizado, en la **Tabla 5** se puede observar que aporta una ligera mejora, pero no es tan significativa en relación a usar solo el coagulante; esto se debe tomar en cuenta al sentido de los gastos que puede ocasionar el empleo adicional de un coadyuvante.

En relación con la baja disminución de los sólidos disueltos totales (menor al 40%) debido a que se obtuvo una eficiente remoción para dureza total, cloruros y sulfatos se puede asumir o interpretar que se encuentran presentes otras sales como el fosfato, entre otras; el cual no permitió que el agua recuperada y/o acondicionada entrara en norma para todos los tipos de agua evaluados.

3.4. EFICIENCIA DEL QUITOSANO Y QUITOSANO / METABISULFITO DE SODIO EN LA CLARIFICACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS.

En la **Tabla 5** se pueden observar los valores obtenidos para el acondicionamiento de la muestra de agua contaminada, con tratamientos de quitosano (QTSX) y quitosano/metabisulfito de sodio (QTSX-MBX) a concentraciones de 1, 2 y 4 ppm para todos los casos con quitosano por lo que se dio la nomenclatura de QTS1 para gel de quitosano a 1 ppm, QTS2 a 2 ppm y QTS4 a 4 ppm; mientras que, para metabisulfito de sodio se empleó la nomenclatura MBX el cual se emplearon concentraciones de 0,125 ppm para MB1, 0,250 ppm para MB2, 0,375 ppm para MB3 y 0,500 ppm para MB4.

Los parámetros fisicoquímicos determinados en el agua natural contaminada sometida a recuperación y/o acondicionamiento fueron pH, turbidez, dureza total, alcalinidad total, sólidos disueltos totales, cloruros, sulfatos, nitritos y nitratos. También se puede apreciar en la **Tabla 5** que, para cada uno de los parámetros determinados, se observa la disminución de estos al aumentar la concentración del coagulante y coagulante/coadyuvante en cada tratamiento empleado.

- **Turbidez**

Como se puede ver en la **Tabla 5** los valores de turbidez para la muestra que se desea acondicionar y/o recuperar presenta un valor de $4,70 \pm 0,85$ UNT, y al aplicarse los cinco (5) tratamientos se puede apreciar en la **Figura 5** que en todos los casos los valores disminuyen casi 50% teniendo valores mínimos y máximos de $1,95 \pm 0,06$ y $2,81 \pm 0,18$ UNT, respectivamente. También se puede apreciar en la **Figura 5**, que no hay diferencia significativa ($p > 0,05$) entre los valores de turbidez determinados en cada uno de los tratamientos.

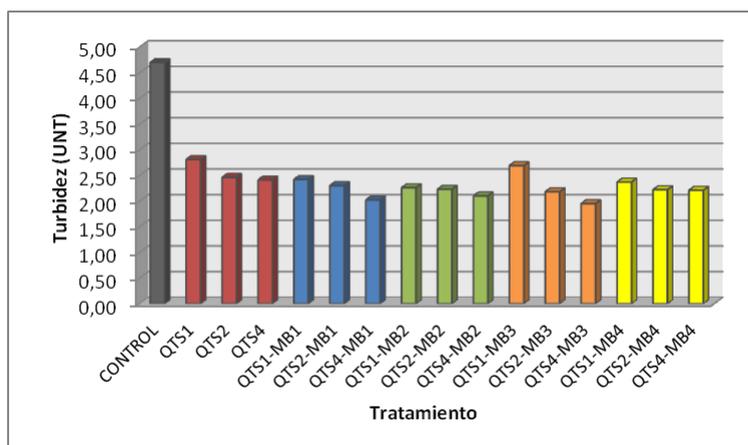


Figura 5. Valores de turbidez para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

El tratamiento más eficiente para la disminución de la turbidez fue el QTS4-MB3 ($1,95 \pm 0,06$ UNT), para todos los casos la mezcla coagulante/coadyuvante demostró ser un poco más eficiente que el coagulante solo. Tomando como referencia el valor mínimo obtenido de turbidez en la recuperación y/o acondicionamiento de agua para ser comparado con los tratamientos en los que solo se empleó el coagulante, se puede decir que el QTS1 fue menos eficiente en un 18,30% (con $2,81 \pm 0,18$ UNT), mientras que para QTS2 la diferencia de eficiencia fue de 10,85% (con $2,46 \pm 0,10$ UNT) y para QTS4 que posee la misma concentración de coagulante (4 ppm de quitosano) empleado en la mezcla más eficiente la diferencia fue de apenas 9,79% (con $2,41 \pm 0,11$ UNT) este valor no es tan significativo ya que el tratamiento más eficiente emplea dos compuestos.

Estas diferencias de remoción también pueden ser evaluadas en conjunto con los costos de mezclas de reactivos para tratamiento de agua, el cual puede determinar la viabilidad de emplear solo quitosano o quitosano/metabisulfito de sodio.

- **Dureza total**

Los valores de dureza total en la muestra del agua contaminada se muestran en la **Tabla 5**, el cual fue clasificada como agua muy dura, en la **Figura 6** se puede apreciar el comportamiento de la remoción al aplicarse los diversos tratamientos con QTSX y QTSX-

MBX, en las que se obtuvieron valores inferiores a 200 mg CaCO₃/L con diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los tratamientos.

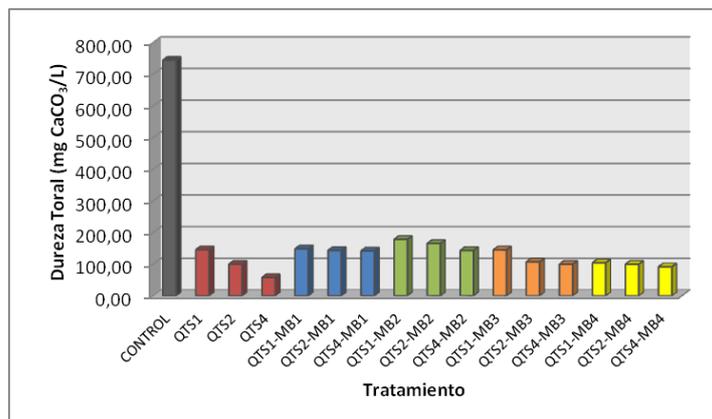


Figura 6. Valores de dureza total para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

En cada uno de los cinco (5) tratamientos al aumentar la concentración del coagulante y coagulante/coadyuvante se obtuvo disminución de la dureza total en el agua (**Tabla 5**). El tratamiento QTS1-MB2 reportó la menor remoción con 76,03% ($178,60 \pm 1,27$ mg CaCO₃/L) mientras que la mayor remoción se obtuvo con QTS4 ($57,75 \pm 4,24$ mg CaCO₃/L) con 92,25%; el quitosano a 4 ppm representa ser una concentración de coagulante óptima para convertir un agua muy dura en agua moderadamente blanda.

- **Alcalinidad total**

Inicialmente el agua contaminada tenía una alcalinidad total de $95,94 \pm 2,76$ mg/L CaCO₃ (**Tabla 5 y Figura 7**), por convención la alcalinidad se informa en mg/L de CaCO₃, porque la mayor parte de la alcalinidad proviene de la erosión de minerales que contienen carbonatos (Snoeyink, V.; Jenkins, D., 1980). Luego de aplicar los cinco (5) tratamiento a las tres (3) concentraciones resultó ser más eficiente en la disminución de la alcalinidad QTS4, el cual no es más que gel de quitosano a 4 ppm (con $53,52 \pm 3,02$ mg/L) seguido al orden de eficiencia tenemos el QTS4-MB2 (con $57,48 \pm 3,03$ mg/L), QTS4-MB4 (con $57,48 \pm 2,40$ mg/L), QTS4-MB3 (con $59,47 \pm 1,32$ mg/L) y QTS4-MB1 (con $61,45 \pm 3,11$ mg/L); al comparar todos los tratamientos entre sí, se puede deducir que los mejores resultados se obtuvieron a la concentración de 4 ppm del coagulante, estos tratamientos no poseen diferencias significativas ($p > 0,05$).

Sin embargo, la alcalinidad de un cuerpo de agua da información en cuanto a su capacidad para poder resistir un agregado ácido, como en el caso de la lluvia ácida (Fuentes y col., 2008). Al relacionar la concentración del coadyuvante (metabisulfito de sodio) estas no llevan

un orden lógico en la disminución de la alcalinidad; por otra parte, para el tratamiento de agua no sería necesario usar el coadyuvante ya que el coagulante mostró tener mejores resultados solo. Esto se puede relacionar a que el gel de quitosano se encuentra cargado positivamente y puede atrapar fácilmente las cargas negativas que coexisten para formar la alcalinidad (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-).

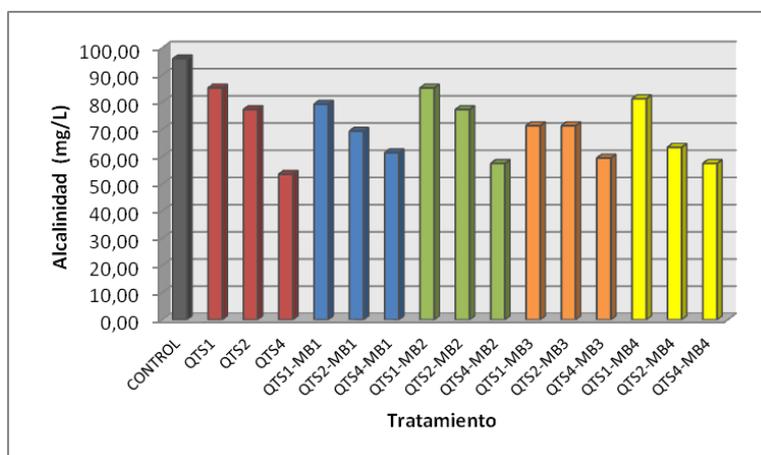


Figura 7. Valores de alcalinidad total para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

La medición de la alcalinidad, sirve para fijar los parámetros del tratamiento químico del agua, así como ayudarnos al control de la corrosión y la incrustación en los sistemas que utilizan agua como materia prima o en su proceso.

- **Sólidos disueltos totales**

Luego de los tratamientos aplicados con QTSX y QTSX-MBX en la prueba de jarras se procedió a decantar las muestras para su caracterización. En la **Figura 8** se muestra la eficiencia de remoción de los sólidos disueltos totales, de los cuales el tratamiento más óptimo para cada tratamiento aplicado fue el QTS4-MB3 ($1749,87 \pm 5,08$ mg/L) con 36,96% de remoción, seguido de QTS4-MB1 ($1767,14 \pm 6,11$ mg/L) con remoción de 36,33%, QTS4-MB2 ($1785,79 \pm 4,58$ mg/L) con remoción de 35,66%, QTS4-MB4 ($1813,08 \pm 6,02$ mg/L) con remoción de 34,68% y QTS4 ($1866,99 \pm 5,56$ mg/L) con remoción de 32,74% (ver **Tabla 8**); la eficiencia de remoción entre cada tratamiento no es significativo como se puede apreciar en el gráfico que se muestra a continuación además de no poseer diferencias significativas ($p > 0,05$).

No se encontró diferencia apreciable entre el tratamiento más eficiente, mezcla coagulante/coadyuvante y emplear solo el coagulante a la mayor concentración (QTS4: 4,22% de remoción). Se obtuvo valores de sólidos disueltos totales ligeramente más bajos empleando mezclas coagulante/coadyuvante con concentraciones más bajas de coagulante (**Tabla 5**).

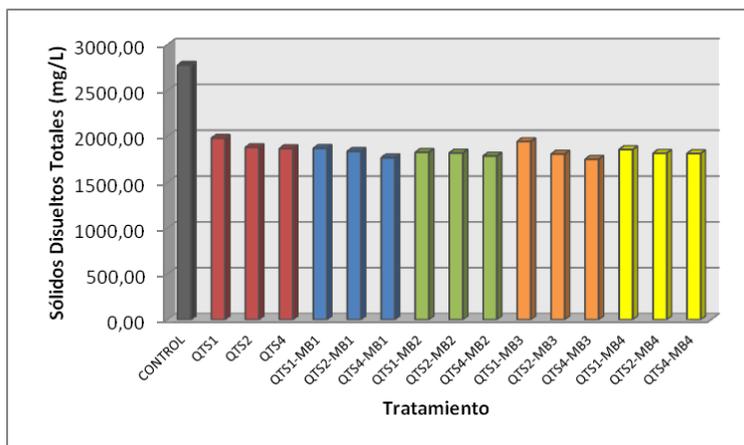


Figura 8. Valores de sólidos disueltos totales para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

• **Cloruros**

En la **Figura 9(a)** se muestra la disminución de los cloruros con los tratamientos aplicados al agua que se desea recuperar y/o acondicionar, la aplicación del tratamiento QTS1-MB2 es el único tratamiento que no cumple con la misma tendencia de todos los estudiados y según el análisis de varianza aplicado los tratamientos no poseen diferencias significativas ($p > 0,05$).

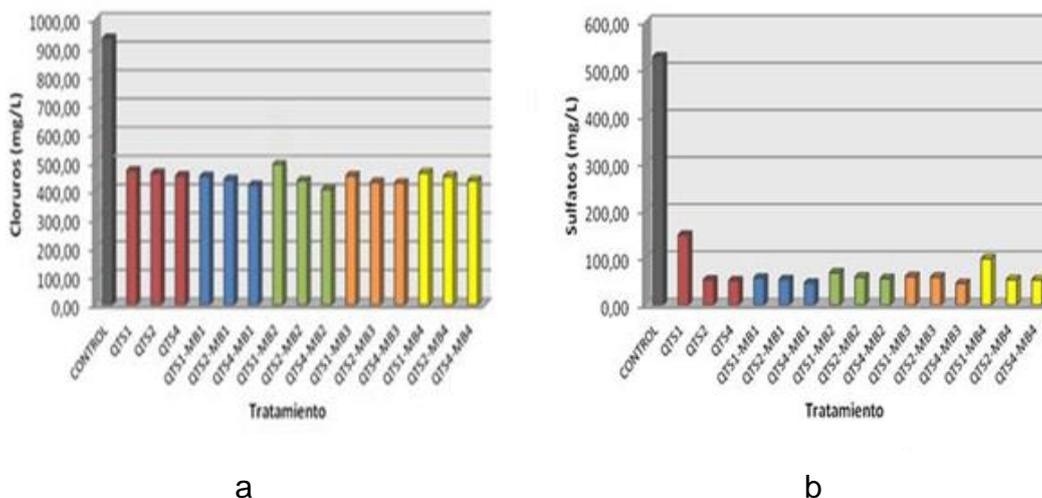


Figura 9. Concentraciones de cloruros y sulfatos para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.9 (a) Cloruros y 9 (b) Sulfatos.

Como se puede apreciar en la **Tabla 5**, en la remoción de cloruros en agua se obtuvieron mejores resultados con los tratamientos QTS4-MB2 ($405,44 \pm 4,61$ mg/L) con una remoción de 56,62%, seguido de QTS4-MB1 ($419,87 \pm 3,56$ mg/L) con eficiencia de 55,08%, el QTS4-MB3 ($427,97 \pm 4,31$ mg/L) con remoción de 54,21%, QTS4-MB4 ($435,79 \pm 4,17$ mg/L) con eficiencia de remoción de 53,38% y QTS4 ($462,36 \pm 4,12$ mg/L) con el que se obtuvo una

eficiencia de 50,53%; de los tratamientos aplicados todos los que poseen dosis del coagulante de 4 ppm tienen una eficiencia por encima del 50%.

Al comparar los tratamientos más eficientes entre sí, se puede determinar que apenas hay una diferencia de 6,09% entre el tratamiento de mayor remoción con el de menor remoción, siendo este un valor no tan significativo si se toma en cuenta la cantidad de compuestos que se empleó para cada tratamiento (EPA 832-F-00-022, 2000).

- **Sulfatos**

El sulfato es un compuesto inorgánico que se puede encontrar en agua contaminada, en la **Figura 9(b)** se muestra el comportamiento de la remoción de sulfatos con los diversos tratamientos (QTSX y QTSX-MBX) de los cuales no se obtuvieron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre estos.

En la **Tabla 5** se puede apreciar una remoción eficiente del ion sulfato para todos los tratamientos aplicados (**Figura 9 (b)**), de los cuales los mejores resultados para cada uno de los tratamientos en orden de eficiencia es el siguiente: 91,24% para QTS4-MB3 ($46,14 \pm 4,77$ mg/L), 91,09% para QTS4-MB1 ($46,92 \pm 5,74$ mg/L), 90,19% para QTS4 ($51,67 \pm 7,32$ mg/L), 89,79% para QTS4-MB4 ($53,78 \pm 4,95$ mg/L) y 89,32% para QTS4-MB2 ($56,23 \pm 2,59$ mg/L). En todos los casos la mayor dosificación del coagulante posee mejores resultados, además que la diferencia entre tratamientos no es tan significativa de apenas 1,92% entre el mayor y el menor pudiéndose emplear solo el coagulante.

4. CONCLUSIONES

El quitosano proveniente del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*) posee buenas propiedades fisicoquímicas, ya que el empleado en esta investigación es de masa molecular intermedia, y por lo general, los quitosanos comerciales poseen baja masa molecular. También, es un coagulante eficiente en la remoción o disminución de la turbidez (>50%), dureza total (>76%), cloruros (>50%), sulfatos (>46%) y en cierto grado los sólidos disueltos totales (>32%) para el proceso de acondicionamiento o recuperación en el tratamiento de agua natural contaminada.

El coadyuvante metabisulfito de sodio no aporta mayor eficiencia en la remoción de compuestos inorgánicos, debido a que el quitosano demostró tener valores similares en el acondicionamiento de agua contaminada.

Para mejorar la recuperación y/o acondicionamiento con el coagulante (quitosano) se debe emplear concentraciones mayores a 4 ppm. El agua tratada puede ser destinada con fines de riego según el decreto 883 para aguas tipo 2.

El contenido de sólidos disueltos totales para el agua contaminada luego de ser tratada no cumple con todas las clasificaciones de las normas planteadas en esta investigación. Se puede colocar un filtro luego del tratamiento para disminuir la cantidad de sólidos.

5. REFERENCIAS

- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1990). *Official Methods of Analysis, Methods 924.05 Ash*, 16th Edition, USA 4: 40-42.
- Araujo, D.; Araujo, Y. (2011). Alternativas para el manejo de las aguas residuales municipales en la parroquia La Puerta, municipio Valera, estado Trujillo. Departamento de Ingeniería de la Universidad de los Andes. Trujillo, Venezuela.
- Caldera Y.; Clavel, N.; Briceño, D.; Nava A.; Gutiérrez, E.; Mármol, Z. (2009). Quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo. *Bol. Centro Invest. Biol.* 43 (4): 541–555.
- Cárdenas, C. y Vargas, L. (1998). Curso de adiestramiento “Caracterización de aguas”.
- Colina, M.; Ayala, A.; Rincón, D.; Molina, J.; Medina, J.; Yncierte, R.; Vargas, J.; Montilla, B. (2013). “Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial”. *Revista Iberoamericana de Polímeros.* 15(1): 21-43.
- Corona, J. (2013). Contaminación antropogénica en el Lago de Maracaibo, Venezuela. *Biocenosis.* 27 (1-2): 85-93.
- EPA 832-F-00-022. Wastewater Technology Fact Sheet Dechlorination. Septiembre 2000.
- Echarri, L. (1998). “Libro electrónico ciencias de la tierra y del medio ambiente”, Edición Teide. Libro electrónico disponible en: <http://www4.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/indice.html>
- Fuentes, L.; Contreras, W.; Perozo, R., Mendoza, I.; Villegas, Z. (2008). Uso del quitosano obtenido de *Litopenaeus schmitti* (Decapoda, Penaeidae) en el tratamiento de agua para consumo humano. *Multiciencias* 8: 281 – 287.
- Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883.1995. Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos.
- Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Número 36.395. 1998 “Normas sanitarias de calidad del agua potable”.
- Hidalgo C.; Suárez Y.; Fernández M. (2008). “Validación de una técnica potenciométrica para determinar el grado de desacetilación de la quitosana”, *Ars Pharm* 49 (3): 245-257.
- López, M. (2011). “Obtención y caracterización de quitosanos modificados. Ingredientes funcionales con aplicaciones tecnológicas y biológicas en la industria alimentaria”. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid.

Mishra, M., 2016, "Handbook of encapsulation and controlled release", Libro electrónico disponible en:

https://books.google.co.in/books?id=pY7wCgAAQBAJ&pg=PA278&lpg=PA278&dq=Classification+of+chitosan+based+on+molecular+weight+low,+medium+and+high&source=bl&ots=OoIMBfbn7w&sig=hg7bToa_PN0UbKJlopN0m4skPzA&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjgZ_S7djKAhWHGY4KHfBKCxMQ6AEILjAC#v=onepage&q=Classification%20of%20chitosan%20based%20on%20molecular%20weight%20low%20medium%20and%20high&f=false

Paz, N.; Fernández, M.; López, O.; Nogueira, A.; García, C.; Pérez, D.; Tobella, J.; Montes de Oca, Y.; Díaz, D. (2012). "Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta". *Rev. Iberoam. Polim.* 13(3): 103 – 116.

Snoeyink, V., Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.