

Universidad Católica de Santa María

**Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y
Biotecnológicas**

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL QUITOSANO SOBRE LAS
CONCENTRACIONES DE CROMO Y LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS EN
EFLUENTES DE CURTIEMBRE**

Tesis presentada por la Bachiller:
Delgado Requena, Ana Flavia

Para optar el título profesional de:
Ingeniera Biotecnóloga

Asesor:
Blgo. Paz Aliaga, Carlos Eitel Iván

Arequipa – Perú

2021

DICTAMEN APROBATORIO

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
INGENIERIA BIOTECNOLOGICA
TITULACIÓN CON TESIS
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 13 de Septiembre del 2021

Dictamen: 004423-C-EPIB-2021

Visto el borrador del expediente 004423, presentado por:

2010200582 - DELGADO REQUENA ANA FLAVIA

Titulado:

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL QUITOSANO SOBRE LAS CONCENTRACIONES DE CROMO Y LOS
PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS EN EFLUENTES DE CURTIEMBRE**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

1051 - VILLANUEVA SALAS JOSE ANTONIO
DICTAMINADOR



2346 - MOLINA RODRIGUEZ FREDY NICOLAS
DICTAMINADOR



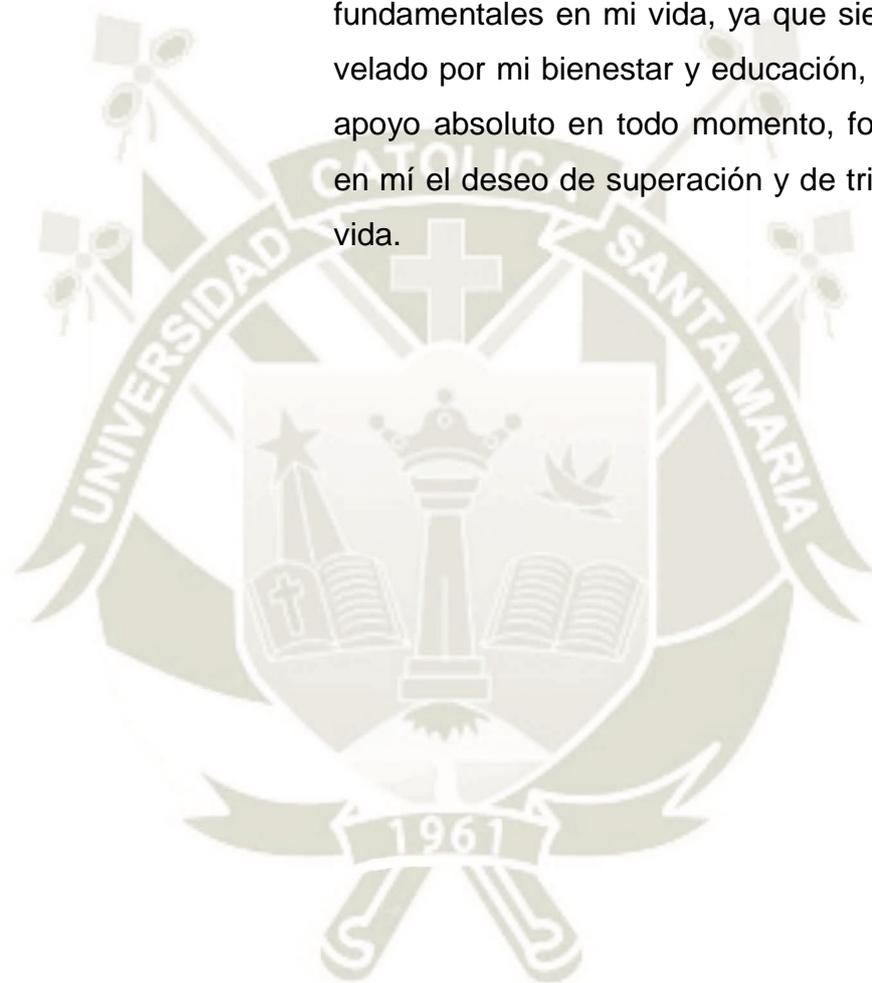
2781 - BARREDA DEL CARPIO JAIME ERNESTO
DICTAMINADOR



DEDICATORIA

La tesis la dedico:

A mis padres Luis y Mercedes, a mis tíos Ana Cristina y Benny; por ser los pilares fundamentales en mi vida, ya que siempre han velado por mi bienestar y educación, siendo mi apoyo absoluto en todo momento, fomentando en mí el deseo de superación y de triunfo en la vida.

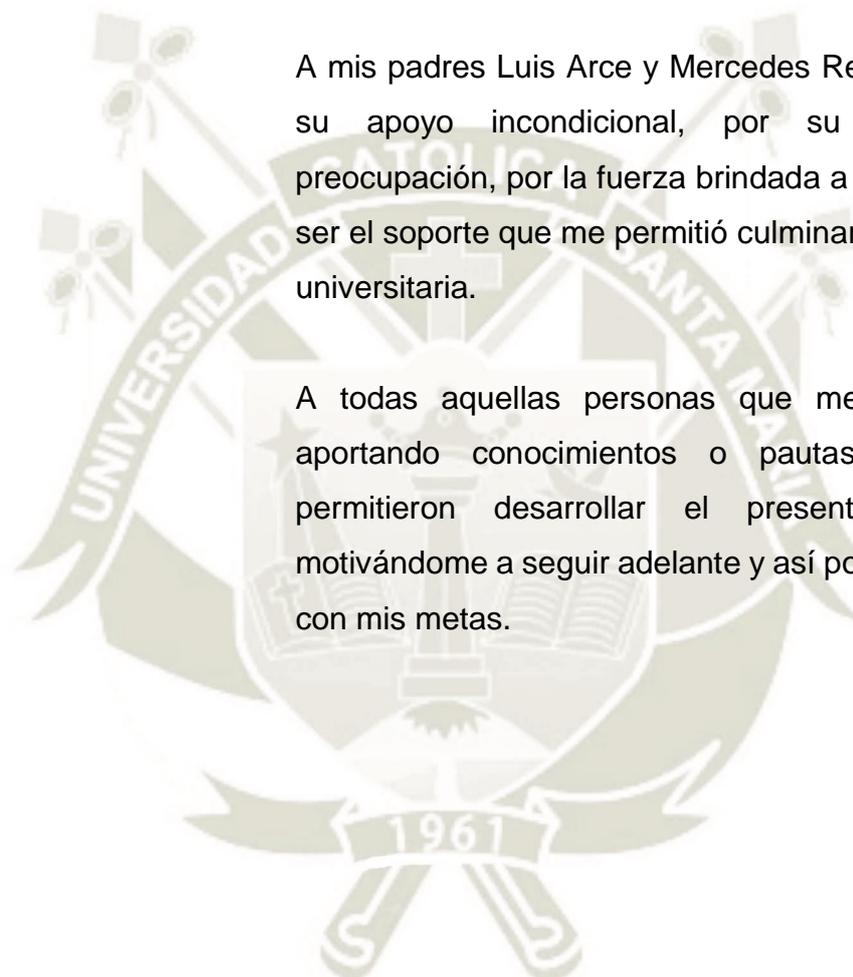


AGRADECIMIENTO

Agradezco a mi asesor, Biólogo Carlos Eitel Iván Paz Aliaga, por el apoyo brindado y el aporte de sus conocimientos durante el desarrollo de la presente tesis.

A mis padres Luis Arce y Mercedes Requena, por su apoyo incondicional, por su constante preocupación, por la fuerza brindada a diario y por ser el soporte que me permitió culminar esta etapa universitaria.

A todas aquellas personas que me ayudaron aportando conocimientos o pautas que me permitieron desarrollar el presente trabajo, motivándome a seguir adelante y así poder cumplir con mis metas.



ÍNDICE GENERAL

DICTAMEN APROBATORIO	ii
DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
HIPÓTESIS	7
OBJETIVOS	8
CAPÍTULO I	9
1. MARCO TEÓRICO	9
1.1. Antecedentes.....	9
1.2. Bases Teóricas.	10
1.2.1. Cromo.....	10
1.2.2. Importancia del cromo.	11
1.2.3. Toxicidad por cromo.	12
1.2.3.1. En seres humanos y animales.....	12
1.2.3.2. En las plantas.....	13
1.2.4. El cromo en el medio ambiente.....	14
1.2.4.1. En el agua.....	14
1.2.4.2. En el suelo.....	14
1.2.4.3. En el aire.	15
1.2.5. Proceso industrial de curtido.....	15
1.2.5.1. Química del proceso de curtido.	16
1.2.6. Etapas del proceso de curtido.....	16
1.2.6.1. Etapa de ribera.....	16

1.2.6.2. Etapa de curtido.	17
1.2.6.3. Etapa de acabado.	18
1.2.7. Residuos provenientes del proceso de curtido.	18
1.2.7.1. Residuos líquidos.	19
1.2.7.2. Residuos sólidos.	20
1.2.7.3. Otros.	20
1.2.8. Impacto ambiental debido a las curtiembres.	22
1.2.9. Impacto sobre la salud debido a las curtiembres.	22
1.2.9.1. Por cromo trivalente.	22
1.2.9.2. Por cromo hexavalente.	22
1.2.10. Camarón (<i>Cryphiops caementarius</i>).	23
1.2.10.1. Morfología del camarón.	23
1.2.10.2. Composición química del exoesqueleto de camarón.	24
1.2.10.3. Hábitat y biología.	24
1.2.10.3.1. Temperatura.	25
1.2.10.3.2. Potencial de hidrógeno (pH).	26
1.2.10.3.3. Oxígeno disuelto.	26
1.2.10.3.4. Salinidad.	26
1.2.10.3.5. Enemigos naturales.	26
1.2.10.4. Desechos del camarón.	27
1.2.11. Quitina.	28
1.2.12. Quitosano.	28
1.2.12.1. Estructura química.	28
1.2.12.2. Propiedades fisicoquímicas.	29
1.2.12.3. Síntesis y preparación del quitosano.	30
1.2.12.4. Caracterización del quitosano.	31

1.2.12.4.1. Grado de desacetilación.	31
1.2.12.4.2. Peso molecular y Viscosidad.	31
1.2.12.4.3. Solubilidad.	32
1.2.12.4.4. Biodegradabilidad.	32
1.2.12.4.5. Interacción con iones metálicos.	32
1.2.12.5. Aplicaciones del quitosano.	32
1.2.12.6. Principales fuentes del quitosano.	33
1.2.13. Adsorción.	34
1.2.14. Bioadsorción.	34
1.2.14.1. Tipos de bioadsorbentes.	35
1.2.14.1.1. Capacidad de adsorción.	35
1.2.14.1.2. Selectividad.	35
1.2.14.1.3. Propiedades mecánicas y tamaños de partícula.	36
1.2.14.1.4. Vida del adsorbente.	36
1.2.15. Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.	37
1.2.15.1. Tiempo de equilibrio.	37
1.2.15.2. Área superficial.	37
1.2.15.3. Naturaleza del adsorbato.	37
1.2.15.4. pH.	37
1.2.15.5. Naturaleza del adsorbente.	38
1.2.15.6. Temperatura.	38
1.2.16. Polímeros utilizados en bioadsorción.	38
1.2.16.1. Polímeros Naturales.	38
1.2.17. Aplicaciones del quitosano como agente adsorbente.	38
1.2.18. Coagulación.	39
1.2.18.1. Mecanismo de acción.	39

1.2.18.1.1. Compresión de la doble capa.	39
1.2.18.1.2. Adsorción y Neutralización de cargas.	39
1.2.18.1.3. Atrapamiento de partículas dentro de un precipitado.	40
1.2.18.1.4. Adsorción y Puente.	40
1.2.18.2. Tipos de coagulantes.	40
1.2.19. Floculación.	40
1.2.19.1. Mecanismo de acción.	41
1.2.19.1.1. Floculación Pericinética.	41
1.2.19.1.2. Floculación Ortocinética.	41
1.2.19.2. Tipos de floculantes.	41
1.2.19.2.1. De naturaleza mineral.	41
1.2.19.2.2. De naturaleza orgánico natural.	41
1.2.19.2.3. De naturaleza orgánico de síntesis.	42
1.2.20. Límites Máximos Permisibles.	42
1.2.20.1. Parámetros de medición.	43
1.2.20.1.1. Potencial de Hidrógeno (pH).	43
1.2.20.1.2. Temperatura.	43
1.2.20.1.3. Turbidez.	43
1.2.20.1.4. Cromo trivalente.	43
1.2.20.1.5. Cromo hexavalente.	44
1.2.20.1.6. Demanda Química de Oxígeno (DQO).	44
1.2.20.1.7. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅).	44
1.2.20.1.8. Sólidos Totales Disueltos (SD).	45
1.2.20.1.9. Sólidos Suspendedos Totales (SS).	45
1.2.20.1.10. Sólidos Totales (ST).	45
1.2.20.1.11. Sulfuros.	45

CAPÍTULO II	46
2. PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO	46
2.1. Descripción de la investigación.	46
2.2. Lugar de ejecución.	46
2.3. Identificación de las variables.....	46
2.3.1. Variables Independientes.....	46
2.3.2. Variables Dependientes.	46
2.4. Materiales y equipos.	47
a) Material biológico.....	47
b) Muestra de agua.....	47
c) Material de laboratorio.	47
d) Insumos y reactivos.	48
e) Equipos e instrumentación.....	48
f) Otros.....	49
2.5. Metodología.	49
2.5.1. Ubicación.	49
2.5.2. Caracterización del proceso de curtido.	50
2.5.3. Recolección de las muestras de efluentes de curtido.....	50
2.5.4. Preparación del biopolímero de quitosano.	51
2.5.5. Caracterización del quitosano extraído.	53
a) Rendimiento.	54
b) % Humedad.....	54
c) % Cenizas.....	55
d) Prueba de solubilidad.	55
e) Determinación del grado de desacetilación mediante valoración potenciométrica.	56

f) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	57
2.5.6. Elaboración de las soluciones coagulantes.....	58
2.5.7. Proceso de Coagulación – Floculación.	59
2.5.8. Caracterización de los efluentes de curtido.....	62
a) Determinación de Temperatura, pH, Conductividad, Turbidez, Sólidos Disueltos (SD) y Oxígeno disuelto (OD).....	62
b) Determinación de Cromo Total.	63
c) Determinación de Cromo Hexavalente (Cr ⁺⁶).....	64
d) Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO).....	65
e) Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅).	66
f) Determinación de Sólidos Suspendidos (SS) y Sólidos Totales (ST).....	68
g) Determinación de Sulfuros.....	69
2.5.9. Diseño experimental.	70
CAPÍTULO III	72
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	72
3.1. Caracterización del proceso de curtido.	72
3.2. Caracterización del quitosano extraído.	73
a) Rendimiento.	73
b) % Humedad.....	74
c) % Cenizas.....	75
d) Prueba de solubilidad.	75
e) Determinación del grado de desacetilación mediante valoración potenciométrica.	78
i) Curva de titulación y Primera derivada.	78
ii) Grado de Desacetilación.....	81
f) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	82

3.3. Proceso de Coagulación – Floculación con la Prueba de Jarras.	84
a) Determinación de la Turbidez.	84
b) Determinación de Cromo.	88
c) Determinación del índice de Willcomb.	94
d) Determinación del peso Coágulo – Flóculo.	96
3.4. Caracterización de los efluentes de curtido.	98
3.4.1. Caracterización de los efluentes de curtido sin Tratamiento.	98
3.4.2. Caracterización de los efluentes de curtido con Tratamiento con las Soluciones Coagulantes.	101
3.5. Diseño experimental.	109
4. CONCLUSIONES	113
5. RECOMENDACIONES	115
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ANEXOS	124

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: <i>Morfología externa del camarón (<i>Cryphiops caementarius</i>)</i>	24
Figura 2: <i>a) Estructura del quitosano; b) Estructura química del quitosano</i> . . .	29
Figura 3: <i>Tipos de adsorción</i>	34
Figura 4: <i>Mecanismo de coagulación – floculación</i>	42
Figura 5: <i>Plano de ubicación de la curtiembre</i>	50
Figura 6: <i>Muestras recolectadas de la etapa de curtido</i>	51
Figura 7: <i>Lavado, secado y molienda de los residuos de camarón</i>	52
Figura 8: <i>Desmineralización, desproteínización y desacetilación de los residuos de camarón</i>	53
Figura 9: <i>Quitosano extraído</i>	53
Figura 10: <i>Prueba de solubilidad del quitosano</i>	56
Figura 11: <i>Valoración potenciométrica del quitosano</i>	57
Figura 12: <i>Muestras de quitosano extraído (M_1) y quitosano comercial (M_2)</i> ..	58
Figura 13: <i>Prueba de jarras y dosis de las soluciones coagulantes</i>	60
Figura 14: <i>Toma de muestra con flotadores</i>	61
Figura 15: <i>Medición de los parámetros de calidad de Temperatura, pH, Conductividad, Turbidez, Sólidos Disueltos totales (SD) y Oxígeno disuelto (OD)</i>	63
Figura 16: <i>Medición del parámetro de calidad de Cromo Total</i>	64
Figura 17: <i>Medición del parámetro de calidad de Cromo Hexavalente</i>	65
Figura 18: <i>Medición del parámetro de calidad de Demanda Química de Oxígeno (DQO)</i>	66
Figura 19: <i>Medición del parámetro de calidad de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)</i>	68
Figura 20: <i>Medición de los parámetros de calidad de Sólidos Suspendidos (SS) y Sólidos Totales (ST)</i>	69
Figura 21: <i>Medición del parámetro de calidad de Sulfuros</i>	70
Figura 22: <i>Diagrama de entradas y salidas del proceso de curtido</i>	73
Figura 23: <i>Solubilidad del quitosano extraído con diferentes disolventes</i>	76
Figura 24: <i>Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Tercera titulación)</i>	80

Figura 25: <i>Gráfica de la Primera derivada (Tercera titulación).....</i>	80
Figura 26: <i>Espectro FT-IR de las muestras de Quitosano Comercial y Quitosano Extraído.....</i>	82
Figura 27: <i>Efecto de las soluciones Coagulantes con respecto a la Turbidez.</i>	85
Figura 28: <i>Comparación de la turbidez posterior al tratamiento con las soluciones coagulantes.</i>	86
Figura 29: <i>Remoción de turbidez de las soluciones Coagulantes.....</i>	87
Figura 30: <i>Efecto de las soluciones Coagulantes con respecto al a) Cromo total, b) Cromo hexavalente y c) Cromo trivalente.....</i>	91
Figura 31: <i>Remoción de a) Cromo Total, b) Cromo hexavalente y c) Cromo trivalente.</i>	93
Figura 32: <i>Proceso de Coagulación – Floculación – Sedimentación con diferentes soluciones coagulantes.....</i>	95
Figura 33: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la Temperatura.</i>	103
Figura 34: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el pH.</i>	104
Figura 35: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la DQO.....</i>	104
Figura 36: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la DBO₅.</i>	105
Figura 37: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre los SS.....</i>	105
Figura 38: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la Turbidez.</i>	105
Figura 39: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre los Sulfuros.</i>	106
Figura 40: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el Cromo total.....</i>	106
Figura 41: <i>Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el Cromo hexavalente.</i>	107
Figura 42: <i>Porcentaje de remoción de los parámetros fisicoquímicos de calidad de los efluentes de Curtido.....</i>	107

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: <i>Equilibrio entre el Cr^{+3} y Cr^{+6}</i>	17
Tabla 2: <i>Parámetros de contaminación según las etapas del proceso de curtido</i>	19
Tabla 3: <i>Valores de calidad de aire admitidos para curtiembres</i>	21
Tabla 4: <i>Composición del exoesqueleto de camarón</i>	24
Tabla 5: <i>Composición porcentual promedio de los subproductos del camarón.</i>	27
Tabla 6: <i>Propiedades generales de la quitina y quitosano</i>	29
Tabla 7: <i>Aplicaciones de la quitina y quitosano</i>	33
Tabla 8: <i>Ubicación de la curtiembre</i>	49
Tabla 9: <i>Dosis de Solución Coagulante por Beaker</i>	59
Tabla 10: <i>Determinación del Índice de Willcomb</i>	62
Tabla 11: <i>Diseño experimental por bloques</i>	71
Tabla 12: <i>Prueba de solubilidad del quitosano extraído</i>	77
Tabla 13: <i>Titulación potenciométrica del quitosano extraído</i>	79
Tabla 14: <i>Grupos funcionales de las muestras de Quitosano</i>	83
Tabla 15: <i>Valores de turbidez en los tratamientos con soluciones coagulantes.</i>	84
Tabla 16: <i>Valores de Cromo Total en los tratamientos con las soluciones coagulantes</i>	89
Tabla 17: <i>Valores de Cromo Hexavalente en los tratamientos con las soluciones coagulantes</i>	89
Tabla 18: <i>Valores de Cromo Trivalente en los tratamientos con las soluciones coagulantes</i>	90
Tabla 19: <i>Determinación del índice de Willcomb</i>	94
Tabla 20: <i>Pesos de los Coágulos - Flóculos sedimentados</i>	97
Tabla 21: <i>Parámetros de calidad de los efluentes de la etapa de Curtido</i>	98
Tabla 22: <i>Metales totales presentes en los efluentes de la etapa de curtido</i>	100
Tabla 23: <i>Parámetros de calidad de los efluentes de Curtido posterior a su tratamiento con las soluciones coagulantes</i>	102
Tabla 24: <i>Prueba ANOVA para el parámetro de Turbidez</i>	110

Tabla 25: <i>Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Total.....</i>	110
Tabla 26: <i>Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Hexavalente.....</i>	111
Tabla 27: <i>Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Trivalente.....</i>	111



ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: % Humedad de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial.	124
Anexo 2: % Cenizas de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial.	124
Anexo 3: Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Primera Titulación).	125
Anexo 4: Gráfica de la Primera derivada (Primera Titulación).	125
Anexo 5: Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Segunda Titulación).	126
Anexo 6: Gráfica de la Primera derivada (Segunda Titulación).	126
Anexo 7: Grado de desacetilación para la primera, segunda y tercera titulación.	127
Anexo 8: Mediciones de turbidez.	128
Anexo 9: Mediciones de Cromo Total.	128
Anexo 10: Mediciones de Cromo Hexavalente.	129
Anexo 11: Mediciones de Cromo Trivalente.	129
Anexo 12: Medición de los parámetros de calidad de los efluentes correspondientes a la etapa de Curtido.	130
Anexo 13: Medición de los parámetros de calidad de los efluentes de Curtido posterior a su tratamiento con las soluciones coagulantes.	131
Anexo 14: Ensayo de Metales totales presentes en la muestra de Curtido.	132
Anexo 15: Ficha técnica del Quitosano Comercial marca SIGMA ALDRICH.	135

RESUMEN

El trabajo consistió en evaluar la adsorción del metal de Cromo (III) y Cromo (VI) presente en efluentes residuales provenientes de una curtidora de la ciudad de Arequipa, ya que este es el principal causante de la contaminación ambiental y de muchos efectos adversos sobre la salud de las personas; para este fin se utilizó el biopolímero de quitosano como agente adsorbente, obtenido a partir de residuos del exoesqueleto de camarón. Además por medición de los parámetros de calidad del agua, se evaluó el porcentaje de remoción de los contaminantes existentes en estas muestras.

El procedimiento para la extracción del quitosano a partir de los caparazones del camarón (*Cryphiops caementarius*), se realizó mediante un tratamiento químico que mostró tener un rendimiento del 28.10%, el cual comprende las etapas de desmineralización, desproteínización y desacetilación. La calidad del biopolímero se determinó por su caracterización mediante las pruebas de solubilidad, valoración potenciométrica y espectroscopía infrarroja, obteniendo así un quitosano de buena calidad, con un grado de desacetilación de 83.68% similar a la muestra de quitosano comercial de marca Sigma Aldrich con grado de desacetilación de 83%. Los resultados obtenidos indican que el quitosano extraído en el laboratorio es más eficiente, alcanzando valores de remoción de 72.83% frente al quitosano comercial que obtuvo valores máximos de 68.98%.

Con la prueba de jarras se realizó el proceso de coagulación – floculación, donde se evaluó el efecto de las soluciones coagulantes conformadas a base del polímero natural de quitosano extraído y quitosano comercial, así como un coagulante de uso convencional como el Sulfato de Aluminio tipo B. El grado de remoción de los coagulantes utilizados se determinó mediante la caracterización de los efluentes de la etapa de curtido, para lo cual se realizó la medición de los parámetros de Temperatura, pH, DQO, DBO₅, SS, SD, ST, Turbidez, Sulfuros, Cr^T, Cr⁺⁶ y Cr⁺³, antes y después a su tratamiento; estableciendo así, la dosis óptima para cada experiencia, siendo para el quitosano comercial (0.1%) un volumen de 50 mL, y para el quitosano extraído (0.1%) y sulfato de aluminio (1%)

150 mL. De igual manera se determinó el mejor tratamiento, dando como resultado que el quitosano extraído fue el más óptimo con valores de remoción de 46 – 73% y el menos efectivo el sulfato de aluminio con un rango de 40 – 70%, logrando ajustar los parámetros de calidad dentro de los LMP según la normativa nacional. Esto demuestra la eficacia del quitosano como agente coagulante para la remediación de aguas residuales provenientes de la industria curtiembre y su uso como una alternativa de tratamiento fisicoquímico innovador y ambientalmente amigable por ser un agente natural e inocuo, con ventajas frente a los coagulantes sintéticos a base de sales metálicas.

Finalmente, se realizó un diseño experimental ANOVA donde se determinó que sí existe influencia estadísticamente significativa entre el volumen de la dosis coagulante así como el tipo de la solución coagulante utilizada frente a los parámetros de Turbidez y concentración de Cromo evaluados.

Palabras clave: Quitosano, efluentes de curtiembre, cromo, coagulación, floculación.

ABSTRACT

The work consisted of evaluating the adsorption of Chromium (III) and Chromium (VI) metal present in residual effluents from a tanning plant in the city of Arequipa, since this is the main cause of environmental pollution and of many adverse effects on people's health; Chitosan biopolymer was used for this purpose as an adsorbent agent, obtained from shrimp exoskeleton residues. In addition, by measuring the water quality parameters, the removal percentage of the existing pollutants in these samples was evaluated.

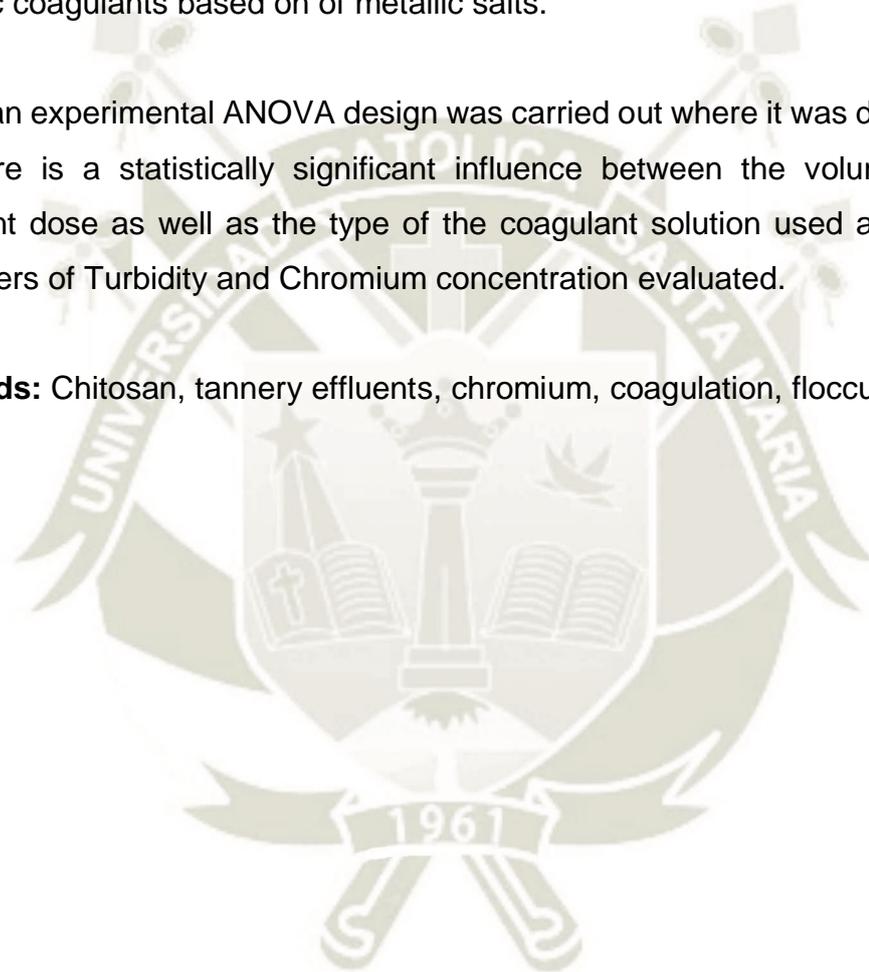
The procedure for the extraction of chitosan from shrimp (*Cryphiops caementarius*) shells was carried out by means of a chemical treatment that showed a yield of 28.10%, which includes the demineralization, deproteinization and deacetylation stages. The quality of the biopolymer was determined by its characterization through solubility tests, potentiometric titration and infrared spectroscopy, thus obtaining a chitosan of good quality, with a degree of deacetylation of 83.68% similar to the commercial chitosan sample of the Sigma Aldrich brand with grade deacetylation of 83%. The results obtained indicate that the chitosan extracted in the laboratory is more efficient, reaching removal values of 72.83% compared to the commercial chitosan that obtained maximum values of 68.98%.

With the jar test, the coagulation-flocculation process was carried out, where the effect of the coagulant solutions based on the natural polymer of chitosan extracted and commercial chitosan was evaluated, as well as a coagulant of conventional use such as Aluminum Sulfate type B. The degree of removal of the coagulants used was determined by characterizing the effluents from the tanning stage, for which the parameters of Temperature, pH, COD, BOD₅, SS, SD, ST, Turbidity, were measured. Sulfides, CrT, Cr + 6 and Cr + 3, before and after their treatment; thus establishing the optimal dose for each experience, with a volume of 50 mL for commercial chitosan (0.1%), and 150 mL for extracted chitosan (0.1%) and aluminum sulfate (1%). In the same way, the best treatment was determined, resulting in that the extracted chitosan was the most optimal with

removal values of 46 - 73% and the least effective aluminum sulfate with a range of 40 - 70%, managing to adjust the parameters quality within the LMP according to national regulations. This demonstrates the efficacy of chitosan as a coagulant agent for the remediation of wastewater from the tannery industry and its use as an alternative for innovative and environmentally friendly physicochemical treatment, as it is a natural and innocuous agent, with advantages compared to synthetic coagulants based on of metallic salts.

Finally, an experimental ANOVA design was carried out where it was determined that there is a statistically significant influence between the volume of the coagulant dose as well as the type of the coagulant solution used against the parameters of Turbidity and Chromium concentration evaluated.

Keywords: Chitosan, tannery effluents, chromium, coagulation, flocculation.



INTRODUCCIÓN

En el Perú la curtición por cromo es un método indispensable utilizado por el 80 – 90% de industrias de curtiembre, debido a que no existen otros métodos efectivos, con el uso de compuestos alternos que proporcionen una mejor calidad del producto final. El vertido de efluentes provenientes de las empresas curtidoras representa un problema de gran interés debido a que en nuestra ciudad existen en mayor cantidad las curtidoras artesanales, las cuales difícilmente cumplen con el tratamiento de sus efluentes antes de ser desechados, lo que implica que estos son vertidos con un alto contenido de cromo y otros contaminantes. El grado de fijación del cromo (III) empleado en la etapa de curtido de los cueros posee un valor de 40 - 60%, mientras que el otro porcentaje es eliminado en las etapas de lavado, dando como consecuencia una oxidación parcial de este compuesto y la aparición de cromo (VI), hecho que representa la problemática de estas aguas residuales.

La contaminación del agua con cromo proviene a partir de las actividades humanas; principalmente ocurre por la descarga de efluentes provenientes del proceso de curtido de cueros, donde la mayor parte de las veces, el cromo se va al fondo y sólo una pequeña parte se diluye en el agua. Las únicas formas de importancia toxicológica son el cromo (III y VI). Una exposición de corta duración al cromo III puede causar irritación en los ojos y en el tracto respiratorio; por otro lado, el cromo VI causa reacciones alérgicas, erupciones cutáneas, irritación y sangrado de la nariz, malestar de estómago y úlceras, problemas respiratorios, debilitamiento del sistema inmune, daño en los riñones e hígado, alteración del material genético, cáncer de pulmón y muerte ⁽¹⁾. Ambos compuestos resultan ser altamente contaminantes debido a su capacidad de alta persistencia en el ambiente, su acumulación en el tiempo y sus efectos impredecibles sobre la vida acuática.

Las técnicas de remoción de compuestos contaminantes, comprenden el uso de agentes adsorbentes, los cuales permiten atrapar o capturar estos compuestos,

obteniendo como resultado un sedimento con características de fácil remoción, y de esta manera lograr efluentes de mejor calidad que cumplan con los LMP.

El quitosano es un polisacárido obtenido mediante el proceso de desacetilación de la quitina, que es un elemento estructural presente en el exoesqueleto de crustáceos, hongos y algunas algas e insectos. Las características que presenta su estructura lo convierten en excelente agente emulsionante, absorbente y adsorbente; además de poseer otras propiedades de gran interés como sustancia no tóxica, biocompatible, biodegradable y semipermeable, y propiedades antifúngicas, antimicrobianas y antivirales. Este biopolímero se caracteriza por poseer una gran cantidad de grupos amino libres que son muy reactivos para la quelación de cationes metálicos a pH más o menos neutros.

La ciudad de Arequipa representa el lugar con mayor población de camarones en sus ríos principalmente de Ocoña, Majes - Camaná y Tambo; motivo por el cual, existe gran cantidad de desechos de estos crustáceos en los principales mercados de la ciudad, la recolección de estos desperdicios para evitar su pérdida y proporcionarle un valor agregado de gran interés constituye una nueva oportunidad de mercado internacional importante para el país.

El proceso de remoción del compuesto de cromo (III y VI) de los efluentes de la etapa de curtido, mediante el uso de quitosano es una alternativa llamativa, además de la disminución de otros agentes contaminantes presentes en estas aguas residuales, debido a las propiedades de este polisacárido; proporcionando así, una mayor capacidad remediadora sobre las aguas tratadas. Por ende, este procedimiento simboliza una alternativa de tratamiento efectivo, innovadora, ambientalmente amigable y sin efectos adversos a largo plazo.

HIPÓTESIS

Debido a que existe evidencia científica que demuestra que la estructura del biopolímero del quitosano posee la capacidad de capturar y atrapar compuestos metálicos y otros contaminantes; es probable que se demuestre esta acción de remoción en efluentes provenientes del proceso de curtido mediante una metodología de adsorción, la cual permitirá la disminución de los valores de cromo y otros parámetros fisicoquímicos.

OBJETIVOS

Objetivo general.

Evaluar el efecto del quitosano sobre las concentraciones de cromo y los parámetros fisicoquímicos presentes en efluentes de curtiembre.

Objetivos específicos.

- 1) Recolectar y caracterizar de manera química y fisicoquímica, los efluentes provenientes de la etapa de curtido.
- 2) Extraer y caracterizar el biopolímero de quitosano obtenido a partir de residuos de camarón.
- 3) Determinar el efecto del quitosano sobre las concentraciones de cromo y los parámetros fisicoquímicos presentes en los efluentes de curtido.

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Antecedentes.

Edisson Duarte, Jesús Olivero y Beatriz Jaramillo, en su investigación “*Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembre usando quitosano obtenido de desechos de camarón*” ⁽²⁾, reconocen al metal de cromo como uno de los mayores contaminantes en las actividades de curtido de pieles. Descartan la remoción de cromo mediante la técnica de precipitación química, ya que este método propicia la aparición de precipitados del metal, resultando más perjudicial. Por otro lado, el tratamiento mediante el uso membranas para la separación por intercambio iónico, resulta ser muy costoso. Siendo utilizado, en este caso de estudio, el quitosano el cual actúa como un bioadsorbente capaz de retirar el metal de cromo presente en los efluentes de las curtiembres. La cantidad de cromo adsorbido por el quitosano fue de 52 mg Cr (III)/g trabajando a un pH de 4.0. Además se aplicaron las isotermas de Langmuir and Freundlich, las cuales arrojaron como resultado una disminución en la capacidad de adsorción del quitosano al momento de incrementar las concentraciones iniciales de cromo.

Yansy Milena, Lizbeth Salinas, Carlos Ríos y Luz Vargas, en su investigación “*Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembre*” ⁽³⁾, emplearon la cascarilla de arroz, la cual representa un residuo lignocelulósico agroindustrial, para la conformación de diversos materiales adsorbentes, de manera que fueron utilizados para la remoción del metal de cromo de las aguas residuales provenientes de los procesos de curtición, ya que representa uno de los principales contaminantes en este tipo de industrias debido a su alta toxicidad para los seres humanos y el medio ambiente. Se usaron el hidróxido de sodio y el ácido fosfórico como agentes activantes en la evaluación de la cascarilla de arroz en sus formas de ceniza y carbón activado. En la metodología experimental, primero se calcinó la cascarilla de arroz, posteriormente se realizó su activación química y

caracterización y finalmente se realizaron las pruebas de adsorción y absorción atómica; donde el adsorbente que se activó con NaOH fue el que obtuvo mejores resultados. El carbón activado obtenido a base de la cascarilla de arroz y su activación con hidróxido de sodio, fue el resultado de una serie de ensayos. Se activó a 600°C de temperatura durante 30 minutos a una concentración de 1% p/p de la solución, logrando la mayor remoción (72.8%), en comparación con la cascarilla de arroz que fue activada con el ácido fosfórico (54.5%) y finalmente la ceniza de cascarilla de arroz (49.2%).

Jesús Muñiz Rondan, en su investigación “Eficiencia de biosorbente de coronta de maíz para la adsorción del cromo hexavalente en aguas residuales de la industria Curtiembre Huachipa – 2016” ⁽⁴⁾, tuvo como principal objetivo la determinación de la eficacia de la coronta de maíz como biosorbente de cromo hexavalente en los efluentes provenientes de curtiembre. Utilizó la ficha de observación para la evaluación de una muestra de 20 litros de agua residual del distrito de Huachipa y el diseño estadístico se desarrolló con los programas SPSS v21 y Excel 2013. Los resultados obtenidos demostraron la eficacia de la coronta de maíz como biosorbente para el tratamientos de aguas residuales del proceso de curtido, con un valor de remoción de 83.5% durante una hora de contacto a 100 rpm. Se realizó la prueba T de Student para el análisis de los resultados, obteniendo un nivel de significancia de $p=0.000$, lo cual permitió aceptar la hipótesis alterna que confirma la influencia directa que tiene el biosorbente de coronta de maíz sobre la disminución de los valores de cromo hexavalente en las muestras tratadas.

1.2. Bases Teóricas.

1.2.1. Cromo.

El cromo (Cr) es un elemento natural ubicuo, que se encuentra en rocas, plantas, suelos, animales, en los humos y gases volcánicos. Puede funcionar con distintas valencias y en el ambiente se encuentra en varias formas; las más comunes son las derivadas del cromo trivalente, o cromo (III), y las del cromo hexavalente, o cromo (VI) ⁽⁵⁾.

El cromo (III) está presente de manera natural en el ambiente y es un elemento nutritivo esencial que promueve la acción de la insulina. Mientras que el cromo (VI) y cromo (0) se originan por procesos industriales ⁽¹⁾.

El cromo metálico (cromo 0), es utilizado para la fabricación de acero; mientras que el cromo (VI) y (III) son empleados en cromado, en tinturas y pigmentos, curtido de cuero y en la preservación de la madera ⁽⁶⁾.

1.2.2. Importancia del cromo.

El cromo se usa, sobre todo, en tres industrias: metalúrgica, química y de materiales refractarios.

En la industria metalúrgica es un componente esencial de los aceros inoxidables y de otras aleaciones metálicas. Los aceros al cromo son duros, tenaces y resistentes, se emplean en planchas de blindaje, proyectiles, cajas fuertes, etc.; las prótesis metálicas para ortopedia se hacen a base de cromo ⁽⁵⁾.

Los usos del cromo en materiales refractarios incluyen la fabricación de ladrillos a base de magnesita y cromo para hornos metalúrgicos; y el uso de cromita granular para muchas otras aplicaciones que requiere la resistencia al calor ⁽⁷⁾.

La cromita se usa como aislante en los hornos industriales de alta temperatura que se emplean en la refinación de metales. También se utiliza en la producción de aleaciones, así como en la de diversos compuestos químicos. De éstos, la industria química produce comúnmente los que derivan de cromo (III) y cromo (VI), los cuales se usan para operaciones de cromado, manufactura de pigmentos y colorantes, curtido de pieles y tratamiento de maderas. Cantidades menores de estos compuestos se usan en lodos de perforación, inhibidores de la corrosión, tratamiento de

aguas, cerillos de seguridad, materiales fotográficos, cintas magnéticas, textiles y como parte del toner para las máquinas de fotocopiado ⁽⁵⁾.

1.2.3. Toxicidad por cromo.

La toxicidad del cromo dependerá del estado de la valencia que presente este metal, el cromo tiene tres valencias +2, +3 y +6. El cromo con valencia +2 es inestable y pasa rápidamente a +3 o trivalente, y el cromo con valencia +6 o hexavalente es el de mayor importancia ya que su toxicidad es significativa.

1.2.3.1. En seres humanos y animales.

El Cr III (sales catiónicas puras) prácticamente no es tóxico. Cantidades de 35 a 350 g de $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ suministrado por vía oral no tienen efecto tóxico en el hombre. Sin embargo, no es así por lo que respecta al Cr VI, puesto que una única dosis de 0.5 a 1g de K_2CrO_4 administrada por vía oral es mortal para el hombre. A esta elevada toxicidad hay que añadir el riesgo de absorción por la piel, que también es considerable. Los síntomas de intoxicación aguda por cromo consisten principalmente en diarreas, hemorragias estomacales e intestinales, lesiones hepáticas y renales graves, convulsiones, pupilas dilatadas, trastornos circulatorios, sudores fríos y profusos, aparición de ictericia intensa y finalmente puede terminar en la muerte ⁽⁷⁾.

La gran diferencia de toxicidad entre ambos tipos de iones parece debida a la facultad del Cr VI para atravesar las membranas biológicas, unida a la fuerte acción oxidante de los cromatos. Dado que en el ambiente natural el Cr VI es fácilmente reducido a Cr III, el impacto tóxico de los residuos contaminados con Cr disminuye altamente.

Los síntomas de intoxicación crónica por Cr se manifiestan por irritación de las mucosas nasales y secreción de mocos, pudiéndose llegar en casos graves a perforación del tabique nasal. También son típicas la

producción de dermatitis, eczemas en las manos, ulceraciones, trastornos digestivos y bronquitis crónica ⁽¹⁾.

Otro efecto tóxico del cromo para los animales es su capacidad de producir mutagénesis lo cual puede originar cáncer y genotoxicidad. Las sales carcinogénicas más potentes son las fácilmente solubles, especialmente el cromato cálcico ⁽⁵⁾.

1.2.3.2. En las plantas.

La sensibilidad de las plantas varía según las especies, lo cual podría ser debido a una diferencia de absorción por parte de las diferentes variedades que existen.

Los síntomas de fitotoxicidad por exceso de Cr, manifestados exteriormente, pueden resumirse de la siguiente forma:

- Inhibición del crecimiento.
- Marchitez en altas concentraciones.
- Inhibición de clorosis.
- Inhibición de germinación.
- Disminución en la permeabilidad al agua, por lo tanto, hay pérdida de agua.

Tanto, estos síntomas de toxicidad como la fuerte acumulación de Cr en las raíces, sugieren que el efecto primario del Cr se da en estas, siendo el resto consecuencia más o menos directa de estos efectos primarios ⁽¹⁾.

Estudios realizados con microscopía electrónica de transmisión muestran que raíces tratadas con Cr VI presentan abundantes precipitaciones vacuolares en las zonas más internas, lo cual habla en favor de la acumulación de Cr en este compartimiento celular. En hojas apenas se observaron efectos citotóxicos a nivel ultra-estructural y

únicamente fueron afectados los cloroplastos de las hojas jóvenes, expuestas desde el inicio de su desarrollo, lo cual apoya la observación de la aparición de clorosis en las hojas más jóvenes ⁽⁵⁾.

1.2.4. El cromo en el medio ambiente.

El aire y el agua se contaminan con cromo (III y VI) a partir de las actividades humanas. La concentración de cromo en el aire en forma de material particulado puede aumentar como resultado de la quema de carbón y petróleo, la producción de acero, soldadura de acero inoxidable, manufactura de productos químicos y uso de productos que contienen cromo.

1.2.4.1. En el agua.

La contaminación de las aguas ocurre por la descarga de desechos derivados de la manufactura de colorantes y pigmentos para el curtido de cueros; la mayor parte de las veces, el cromo se va al fondo y sólo una pequeña parte se diluye en el agua.

El cromo VI es menos soluble en agua, aunque también puede enlazarse con moléculas orgánicas lipofílicas, lo que lo vuelve biodisponible. El cromo III se encuentra en las sales de cromo; desde el punto de vista ecológico, el cromo trivalente es un poco más fácil de degradar ⁽⁷⁾.

1.2.4.2. En el suelo.

El suelo también puede contaminarse, debido al depósito de residuos de cenizas de carbón provenientes de plantas generadoras de electricidad. Por lo general, el cromo (III) se elimina de la atmósfera mediante procesos de deposición en húmedo y en seco, las partículas de cromo (III) de diámetro aerodinámico de menos de 20 μm pueden quedarse suspendidas en el aire durante largo tiempo y viajar a través de grandes distancias. No es factible que el cromo (III) pase de la

troposfera a la estratosfera; es factible que el cromo (III) permanezca inmutable después de que se libera y entra en el suelo, la forma que predominantemente tiene el cromo que se deposita en el suelo es la de óxido de cromo insoluble. El cromo (VI) tiene un potencial de oxidación muy grande y se reduce rápidamente a cromo III en cuanto entra en solución con materia orgánica ⁽¹⁾.

1.2.4.3. En el aire.

El cromo VI tiene sus propios umbrales mínimos de detección en el aire menores a otros componentes. Este material puede verse al aire en las pinturas húmedas con cromados, las soldaduras o la aspersión térmica. La exposición de las personas al cromo VI en el aire podría darse por su inhalación, así como por la adsorción cutánea ⁽⁸⁾.

1.2.5. Proceso industrial de curtido.

El curtido es el proceso mediante el cual se transforma la piel en cuero, esta transformación se realiza para obtener un producto flexible, trabajable, duradero en el tiempo y capaz de resistir esfuerzos e inclemencias ambientales ⁽⁹⁾.

Este proceso está basado en la reacción entre la piel y una sal de cromo trivalente, usualmente el sulfato de cromo (III) o comúnmente llamado como sulfato básico de cromo, el cual es un compuesto inorgánico cuya fórmula es $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot X(\text{H}_2\text{O})$, donde X varía de 0 a 18; estas sales son de color violeta cuando están en estado sólido y verdes cuando se solubilizan en agua.

Los aspectos fisicoquímicos del proceso de curtición y los posibles mecanismos de reacción son complejos. En ellos intervienen varias reacciones simultáneas y competitivas, y es a través de un adecuado balance de éstas, lo cual se logra controlando condiciones como

temperatura, pH y curtientes empelados, que la curtición puede producirse adecuadamente ⁽⁹⁾.

1.2.5.1. Química del proceso de curtido.

Las sales curtientes de cromo son solubles en ácidos fuertes y precipitan como hidróxidos de cromo a valores de pH ligeramente superiores a 5. El átomo de cromo en las sales tiene un estado de oxidación de +3, estas sales reaccionan con compuestos orgánicos para formar sales coloreadas solubles a valores de pH mayores. Los compuestos de cromo hexavalentes más importantes son los cromato y dicromatos alcalinos, pero el cromo VI carece de poder curtiente y para que puedan ser útiles es necesario introducirlos a sales de cromo trivalente, ya sea antes de la curtición (procedimiento a dos baños) ⁽¹⁰⁾.

El equilibrio existente entre el cromo trivalente y el cromo hexavalente se detalla en la Tabla 1.

1.2.6. Etapas del proceso de curtido.

Este complejo proceso se puede agrupar en tres principales etapas, las que se mencionan a continuación:

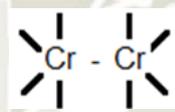
1.2.6.1. Etapa de ribera.

Comprende aquellas operaciones y procesos que permiten la eliminación del pelo o lana de la piel. Es la etapa que presenta el mayor consumo de agua y su efluente muestra un elevado pH.

La etapa de ribera devuelve el estado húmedo inicial a aquellas pieles que se conservaron antes de ser llevadas a la curtiembre; también permite la limpieza y desinfección de éstas antes de comenzar el proceso de pelambre. Este proceso emplea sulfuro de sodio y cal para eliminar la epidermis de la piel más el pelo que la recubre. Antes de comenzar con la etapa de curtido se procede al descarne, donde se

separan las grasas y carnazas todavía unidas a la parte interna de la piel⁽¹¹⁾.

Tabla 1: Equilibrio entre el Cr⁺³ y Cr⁺⁶⁽¹²⁾.

Teoría sobre el equilibrio entre el Cr (III) y el Cr (VI)	
En forma disuelta, existe equilibrio entre el Cr (III) y el Cr (VI). El potencial Redox depende de muchos factores como el pH, los aniones, etc.	$\text{Cr (III)} \rightleftharpoons \text{Cr (VI)} + 3e$ <p>(pH, conc, etc)</p> <p>>> 10.000** : 1</p>
El cromo fijado (complejo Cr-colágeno) reduce significativamente la disponibilidad del Cr para el equilibrio Redox.	 $\text{Cr} - \text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr (III)} \rightleftharpoons \text{Cr (VI)} + 3e$ <p>Fijado 3-4% extraíble 200 ppm** < 3 ppm**</p>
El Cr ₂ O ₃ sólido se comienza a oxidar directamente a Cr VI solo bajo condiciones extremas.	$\text{Cr (III)} \rightarrow \text{Cr (VI)} + 3e$ <p>> 500 °C**</p>
Un mecanismo de radicales* puede reducir significativamente la entalpía de reacción y acelerar la oxidación.	$\text{Cr (III)} + 3 \text{R-O}^* \rightarrow \text{Cr (VI)} + 3 \text{R-OI}^*$ <p>> 50 °C**</p>

Nota: * Especie Reactiva de Oxígeno (ERO).

** Estimaciones aproximadas en condiciones típicas del cuero.

1.2.6.2. Etapa de curtido.

Comprende las operaciones y procesos que preparan la piel para ser curtida y transformada en cuero; genera un efluente con pH bajo al final de la etapa. Los procesos de desencalado, desengrase y purga eliminan la cal, el sulfuro y las grasas contenidas en la piel y limpian los poros de la misma. El consumo de agua no es tan alto como en la etapa de ribera y ésta alcanza valores de pH neutros. Los dos últimos

procesos de esta etapa consumen el menor volumen de agua; el piquelado en un medio salino y ácido prepara la piel para el curtido con agentes vegetales o minerales. Al final de esta etapa se tiene el conocido “wet blue”, que es clasificado según su grosor y calidad para su proceso de acabado ⁽¹¹⁾.

El recurtido es una etapa en la que se añade suavidad y elasticidad al cuero, así como llenura y uniformidad. Se agrega sales de cromo para proporcionar una serie de características que no se consiguen con el curtido ⁽¹³⁾.

1.2.6.3. Etapa de acabado.

Comprende las operaciones y procesos que dan al cuero las características finales que requiere para la confección de diferentes artículos. En esta etapa se procede al teñido, suavizado y pintado final del producto. No hay generación de residuos líquidos ni de alta carga contaminante, pero sí presenta efluentes coloreados debido a los tintes utilizados y también volúmenes importantes de residuos sólidos que se generan ⁽¹¹⁾.

1.2.7. Residuos provenientes del proceso de curtido.

Los desechos de curtiembre contienen un número de constituyentes en cantidades variables y significativas, de acuerdo a la materia prima, proceso y producto final. Los materiales que pueden aparecer en los desechos de curtiembre, incluyen: pelo, pedazos de piel y carne, sangre, estiércol, sales, sal común, sales de cromo, sulfuros, entre otros ⁽⁹⁾.

Los residuos, cuando se presentan, pueden descargarse en estado gaseoso, líquido, o sólido. Los desechos líquidos son los de mayor significación. Sin embargo, los materiales gaseosos y sólidos son importantes en ciertas operaciones individuales y se deben considerar para su disposición.

Después del proceso de curtido, se generan lodos si es que la curtiembre cuenta con planta de tratamiento. Cuando se depuran los efluentes líquidos se produce una gran cantidad de lodo residual, vale decir, aparece un nuevo residuo sólido, que anteriormente no existía, ya que todos sus componentes eran evacuados en conjunto con el total del agua residual ⁽¹¹⁾.

1.2.7.1. Residuos líquidos.

El proceso para convertir la piel en cuero es realizado principalmente en medios acuosos. Cada etapa del proceso de curtición, produce efluentes industriales con diferentes grados de contaminación, resultando ser la etapa de ribera la más importante en términos de carga orgánica según sus valores de DBO₅ ⁽¹⁴⁾. En la Tabla 2 se muestra un ejemplo de los niveles de contaminación en el proceso.

Tabla 2: *Parámetros de contaminación según las etapas del proceso de curtido* ⁽¹⁵⁾.

Parámetros de la Polución	Efluente Total	Remojo	Pelambre	Desencalado Rendido	Piquelado Curtición	Restantes
DBO ₅ (Kg/t)	75-90	7-9	52-63	2.5	1	11.5-14.5
%	100%	10%	70%	3.8%	1.2%	15%
DQO (Kg/t)	200.220	30-33	110-120	6	2	50-58
%	100%	15%	56%	3%	1%	25%
Materiales Oxidables (Kg/t)	110-130	14-17	70-82			14-17
%	100%	13%	64%			23%
Sólidos Suspendidos (Kg/t)	140	7	77			56
%	100%	5%	55%			40%
Salinidad (Kg/t)	250-350	150-210		20-30	60-90	17-25
%	100%	60%		8%	25%	7%
Toxicidad (Eq/t)	2.5		1.9		0.6	
%	100%		76%		24%	

1.2.7.2. Residuos sólidos.

En el proceso de curtido de pieles, el producto final comprende menos del 50% del producto inicial, por lo tanto, una gran parte del producto inicial queda en el camino como residuo sólido, los cuales se pueden dividir en los siguientes grupos:

- Residuos sin curtir, provenientes de la etapa de ribera.
- Residuos curtidos al vegetal y cromo.
- Residuos de la planta depuradora de efluentes ⁽¹⁴⁾.

1.2.7.3. Otros.

La descomposición de la materia orgánica, así como la emisión de sulfuro de las aguas residuales causan el característico mal olor de una curtiembre. Es así que la localización de este tipo de industria es motivo de controversias en muchos países, de ahí que se les deba destinar áreas específicas. Sin embargo, en América Latina y específicamente en Chile y Perú, las curtiembres están localizadas en zonas urbanas ⁽⁹⁾.

Las emisiones de sulfuro provenientes del pelambre y de las aguas residuales; las emisiones de amoníaco y vapores de solventes que provienen del desencalado y de la etapa de acabado; así como las carnazas y grasas del descarte, son fuentes importantes de producción de olores que podrían eliminarse mediante un buen control operacional en las actividades. La Tabla 3, muestra los valores indicativos de calidad del aire en el ambiente de trabajo de una curtiembre.

Con relación a los olores generados en las curtiembres, debe tenerse un cuidado especial en el saladero, sector donde se almacenan los cueros sin curtir, conservados únicamente con sal. Como tal, es una importante fuente de malos olores de restos de sal altamente contaminada con sangre y bacterias, y de alguna cantidad de sangre que escurre especialmente de los cueros recientemente salados ⁽¹¹⁾.

Tabla 3: Valores de calidad de aire admitidos para curtiembres⁽¹⁶⁾.

Parámetro	Valor o Rango
H ₂ S	0 - 15 ppm
NH ₃	0 - 18 ppm
SO ₂	0 - 15 ppm
Ácido fórmico	0 - 7 ppm
Polvo	0 - 8 mg/m ³
Tricloro Etileno	0 - 78 ppm
Tolueno	0 - 25 ppm
Metilcetona	0 - 27 ppm
Isopropanol	0 - 185 ppm
Etilacetato	0 - 400 ppm

En general, los olores producidos en las curtiembres tienen su origen en inadecuadas prácticas productivas y falta de una adecuada política de mantención e higiene de las instalaciones. Así es posible encontrar: acumulación de desechos por períodos prolongados, equipos mal lavados, mala distribución de las instalaciones (desde un punto de vista práctico para la evacuación de los residuos), pisos húmedos, entre otros.

Las molestias están circunscritas mayoritariamente a las instalaciones mismas y en menor medida podrían existir efectos molestos para la comunidad debido a los olores. El olor proveniente de la descomposición de materia orgánica y emisión de sulfuros de las aguas residuales, podrían eliminarse o reducirse a través de un buen control de las operaciones de la industria. Respecto al ruido, solo existen problemas o molestias al interior de las instalaciones, generado básicamente por equipos y máquinas, lo cual es completamente mitigable para los trabajadores con adecuados elementos de protección⁽⁹⁾.

1.2.8. Impacto ambiental debido a las curtiembres.

Las curtiembres son un sector industrial importante en el Perú, pero su operación genera una gran cantidad de desechos que son vertidos al medio ambiente, muchas veces sin los controles necesarios y superando los valores máximos admisibles. Entre los principales componentes que son vertidos al ambiente se encuentra la materia orgánica, sulfuros, cloruro y cromo ⁽¹⁷⁾.

Se señala que las curtiembres son industrias que tienen un alto impacto ambiental, ya que contaminan el agua donde son descargados sus efluentes, también el agua subterránea, cuando penetran hasta capas inferiores de la tierra, así como en la tierra y lodo que entran en contacto con los efluentes; también tienen un impacto negativo sobre la calidad del aire ⁽¹⁸⁾.

1.2.9. Impacto sobre la salud debido a las curtiembres.

1.2.9.1. Por cromo trivalente.

Su adsorción es menor que la del cromo (VI), no pudiendo atravesar las membranas celulares y vinculándose con la transferrina, por lo cual no se ha encontrado evidencia de que el cromo (III) sea un carcinógeno. Así mismo, la gran cantidad de cromo (VI) que ingresa al organismo es convertido a cromo (III), encontrándose principalmente en la orina ⁽¹⁹⁾.

1.2.9.2. Por cromo hexavalente.

El cromo (VI) es perjudicial para la salud de los seres humanos, y afecta principalmente a las personas que trabajan en el sector de los textiles y el acero. Las principales reacciones del organismo frente al cromo (VI) son alergia cutánea y erupciones en la piel. Así mismo la mucosas nasal puede irritarse o incluso llegar a sangrar. También produce problemas respiratorios y en el sistema digestivo puede ocasionar malestar estomacal y úlceras ⁽⁸⁾.

1.2.10. Camarón (*Cryphiops caementarius*).

- Reino: Animal.
- Sub Reino: Metazoa.
- Phylum: Arthropoda.
- Clase: Crustácea.
- Subclase: Malacostrácea.
- Orden: Decápoda.
- Sub Orden: Macrura.
- Familia: Palaemonidae.
- Sub Familia: Palaemoninae.
- Género: Chryphiops.
- Especie: Chryphiops caementarius.
- Nombre vulgar: Camarón de río ⁽²⁰⁾.

1.2.10.1. Morfología del camarón.

Es un animal robusto, de abdomen tan largo y grueso como el cefalotórax, rostrum con cresta dorsal adornada por una fila de 6 a 7 dientes gruesos, puede tener dientes a lo largo del borde ventral o carecer completamente de ellos ⁽²¹⁾.

Posee un primer y segundo par de patas caminadoras con quela o tenaza terminal; el segundo par mucho más grande que el primero y una de las patas de mayor tamaño que la opuesta.

El segundo par de patas del macho es distinto del de la hembra; la mayor anchura de los extremos del segundo segmento abdominal, en proporción a la longitud del abdomen y la relación cefalotorácica, nos dan la evidencia de un dimorfismo sexual ⁽²²⁾.

El espécimen macho más grande medido en la Colección del Instituto de Zoología (UACH) alcanzó a 59 mm, mientras que el más grande

registrado en la literatura alcanzó 67 mm. En la Figura 1 podemos observar la morfología principal del camarón.

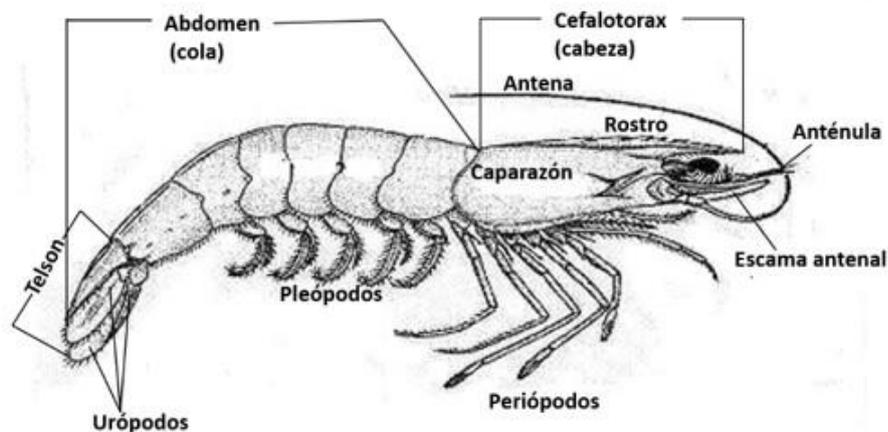


Figura 1: *Morfología externa del camarón (Cryphiops caementarius).*

1.2.10.2. Composición química del exoesqueleto de camarón.

El caparazón o materia prima está constituido por: quitina, proteína, pigmentos y cenizas con un alto porcentaje de calcio, seguido de magnesio y fósforo. En la Tabla 4 se muestra el porcentaje de los componentes básicos del caparazón ⁽²³⁾.

Tabla 4: *Composición del exoesqueleto de camarón* ⁽²⁴⁾.

Componente	Porcentaje
Quitina	17 – 32
Proteína	17 – 42
Pigmentos	1 – 14
Cenizas	41 - 46

1.2.10.3. Hábitat y biología.

El camarón de río es un artrópodo dulceacuícola que vive en aguas dulces, ya sean éstas ríos, riachuelos, lagunas y crenótopos occidentales de los Andes Peruanos, pero su hábitat principal se

encuentra en los reótopos de agua dulce, donde durante el día se encuentra en las partes profundas entre las piedras ⁽²²⁾.

El camarón de río *C. caementarius*, especie endémica de los ríos de la vertiente occidental de los Andes, habita los cuerpos de agua lóticos costeros del Perú al sur del río Chancay - Lambayeque y los del litoral norte chileno hasta los 25°C ⁽²⁵⁾. Reportes señalan su distribución altitudinal hasta los 1400 msnm ⁽²⁶⁾, dependiendo de la pendiente o grado de desnivel del lecho del río; asimismo, se estima que aproximadamente el 80% del recurso existente en la costa peruana se distribuye en los ríos de Arequipa, principalmente Ocoña, Majes - Camaná y Tambo, en los cuales su explotación es de notoria importancia ⁽²³⁾.

En las noches se desplaza a lugares de menor profundidad para buscar alimento, realizando capturas nocturnas, el camarón suele encontrarse en lugares carentes de piedras y suelos arenosos o arcillo-fangoso. Tienen la cualidad de refugiarse frecuentemente en el interior de las cuevas, entre las piedras, huecos y hierbas, dejando sobresalir las antenas y quelas durante el día. El camarón de río convive con otras especies como pejerreyes y lisas ⁽²²⁾.

Esta especie, así como muchas otras de la naturaleza, requiere para su supervivencia de ciertas condiciones ambientales, climatológicas, en el cual puedan desarrollarse normalmente y preservar la especie. Entre las condiciones que requiere el camarón de río para su desarrollo y supervivencia tenemos:

1.2.10.3.1. Temperatura.

El camarón de río vive en rangos de temperatura de 10° a 25°C.

1.2.10.3.2. Potencial de hidrógeno (pH).

El rango de pH óptimo donde el camarón no sufre consecuencias mayores está entre 6 a 8 unidades ⁽²²⁾.

1.2.10.3.3. Oxígeno disuelto.

El camarón de río no es tan exigente con el oxígeno pudiendo sobrevivir en aguas con 3 ppm de oxígeno disuelto ⁽²³⁾.

1.2.10.3.4. Salinidad.

Para el camarón de río se ha determinado experimentalmente en laboratorio, específicamente en los estadíos larvarios, una relación directa entre salinidad y supervivencia que se incrementa en salinidades entre 0 a 21%. La mayor supervivencia se observa en valores de 12.6 y 18% de salinidad. Lo ideal para el cultivo en acuarios es la proporción 40 - 60 ó 50 - 50% ⁽²¹⁾.

1.2.10.3.5. Enemigos naturales.

Gustan del camarón principalmente es sus estados juveniles los siguientes animales: trucha arco iris, sapos, pejerreyes, la garza grande, la guachina, la gaviota gris, el pato serrano, las pariuanas, el pato zambullidor, el zorro costeño, las tortugas, serpientes, el chinzungo (mamífero marino que ingresa a los ríos costeros) y el hombre, que con su depredación indiscriminada y valiéndose de métodos prohibidos, realiza la captura de este crustáceo sin importar sus estadíos biológicos ya que los demás animales los cazan en estadíos específicos ⁽²⁷⁾.

Además, existen otros factores que atentan contra su supervivencia como los relaves que arrastran los ríos, los huaycos que causan casi la total desaparición de esta especie y factores químicos como los insecticidas en los cultivos de cereales ⁽²³⁾.

1.2.10.4. Desechos del camarón.

El residuo de camarón es una fuente natural importante de compuestos con propiedades funcionales y efectos secundarios no conocidos ⁽²²⁾.

Este consiste en el caparazón, cola, cefalotórax y carne residual que no es adecuada para la producción de alimentos para consumo humano ⁽²⁸⁾. Estos residuos están compuestos principalmente de proteínas (40%), minerales (35%) y quitina (14 - 30%) y es muy rico en pigmentos carotenoides principalmente astaxantina ^(29,30). Además, es una fuente rica de sabores y enzimas ⁽²³⁾.

El material de desecho más importante en la industria del procesamiento del camarón es la cabeza, que cuenta con el 35 a 45 % del peso total del camarón.

Las cabezas de camarón son una buena fuente de quitina (11% en base de peso seco), proteína (50 a 65% en base de peso seco), quitosano, carotenoides, enzimas, componentes nutritivos y glicosaminoglicanos sulfatados ⁽²⁸⁾. La composición de los subproductos del camarón se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: *Composición porcentual promedio de los subproductos del camarón* ⁽²²⁾.

Componentes	Cabeza seca	Exoesqueleto
Agua	-	10.00
Proteína bruta	58.20	40.60
Extracto etéreo	8.90	2.60
Fibra cruda	11.10	14.20
Extracto libre de N	-	2.60
Cenizas	22.60	30.00
Calcio	7.20	9.70
Fósforo	168	1.57

Como se ha mencionado el residuo de camarón es rico en proteínas y proporciona aminoácidos esenciales cuando se utiliza como fuente de proteínas en la alimentación de animales acuáticos, dietas para ganado y aves de corral ⁽²⁷⁾.

1.2.11. Quitina.

La quitina es un polímero de característica biodegradable, de suma abundancia en el entorno natural; siendo específico, es el segundo polímero que se encuentra con mayor frecuencia. Gracias a sus particularidades se le ha dado múltiples aplicaciones desde la agricultura hasta la medicina, sin contar que es un potente anti patógeno vegetal combatiendo plagas entre hongos, pero su utilización no solo queda ahí, sino que es un poderoso reemplazante de los derivados del petróleo, específicamente de los plásticos, ya que estos no cuentan con las características que presenta este polímero. Además, este polisacárido es lineal y es un hidrato de carbono hidrogenado ⁽³¹⁾.

1.2.12. Quitosano.

El quitosano es copolímero de glucosamina y N-acetilglucosamina natural cuya estructura química se muestra en la Figura 2. Este polímero es uno de los derivados más importantes de la quitina obtenido por el proceso de desacetilación, la cual consiste en la eliminación de los grupos funcionales acetamidas. Cuando el grado de desacetilación de la quitina es mayor al 50%, esta se vuelve soluble en el medio acuoso y recibe el nombre de quitosano ⁽³²⁾.

1.2.12.1. Estructura química.

Corresponde a un copolímero de 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranososa y 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranososa unidos por enlace $\beta(1,4)$ específicamente. Los átomos individuales están numerados y las líneas punteadas corresponden a los puentes de Hidrógeno $O_3 - O_5$, los cuales proporcionan la rigidez de las moléculas, mientras que cuando

se encuentran en disolución, esta rigidez disminuye al aumentar el grado de desacetilación debido a que los átomos de nitrógeno protonados son incapaces de formar dichos puentes ⁽³³⁾.

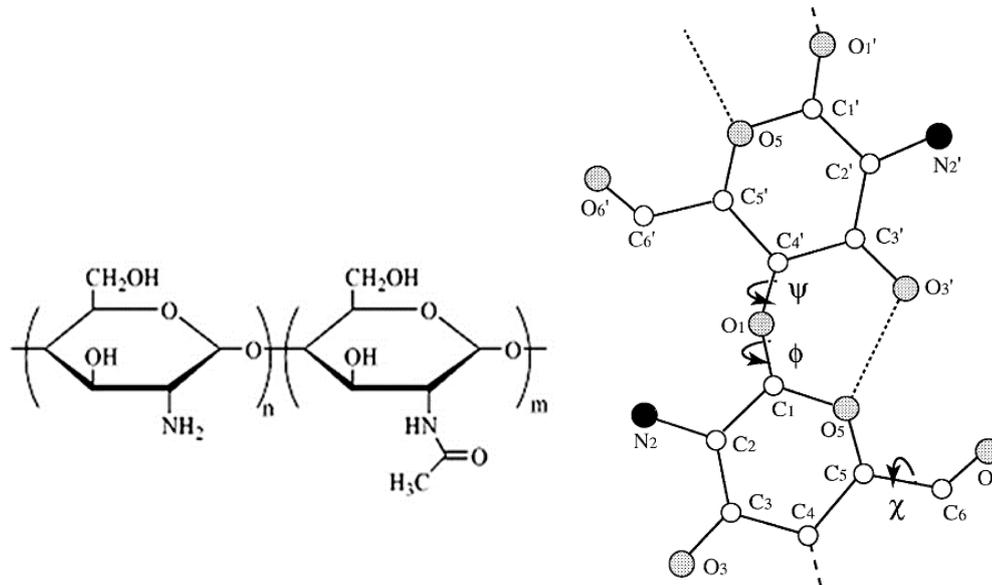


Figura 2: a) Estructura del quitosano; b) Estructura química del quitosano ⁽³⁴⁾.

1.2.12.2. Propiedades fisicoquímicas.

Los polímeros naturales como la quitina y quitosano cuentan con diferentes propiedades fisicoquímicas como son el PM (peso molecular), el DA (grado de acetilación) y su solubilidad ⁽³⁵⁾ que determinan en muchas ocasiones su aplicación, las cuales se ven afectadas por el método de obtención ⁽³⁶⁾. En la Tabla 6 se muestran los intervalos de algunas de las propiedades generales de la quitina y quitosano.

Tabla 6: Propiedades generales de la quitina y quitosano ⁽³⁵⁾.

Propiedad	Quitina	Quitosano
PM (g*mol ⁻¹)	1 x 10 ⁶ a 2.5 x 10 ⁶	10 ⁵ a 5 x 10 ³
DA	DA > 40	0 a 40
Humedad (%)	15 – 18	6 - 14
Solubilidad	DMAc-LiCl / TCA-MC	Ácidos diluidos

Nota: DMAc-LiCl (Dimetilacetamida con cloruro de litio) y TCA-MC (Ácido tricloro acético con diclorometano)

1.2.12.3. Síntesis y preparación del quitosano.

Los procedimientos convencionales de separación de quitina están basados en el uso de ácidos y álcalis para remover minerales y proteínas, respectivamente ⁽³⁷⁾.

El método químico para la extracción de quitina a partir de los caparazones involucra la desproteínización alcalina y la desmineralización ácida ⁽³²⁾.

La desmineralización implica el tratamiento de los residuos con ácidos orgánicos tales como el fórmico, acético, láctico, ascórbico, succínico, málico, etilendiamina-tetra-acético, así como con ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico y fosfórico ⁽³⁸⁾. Sin embargo, el ácido clorhídrico hasta el momento es el ácido inorgánico más favorecido para los procesos industriales debido a su disponibilidad general y su alta eficiencia. Para la desproteínización, el tratamiento del caparazón de camarón ha sido probado con numerosos compuestos alcalinos tales como KOH, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂S, CaHSO₃.

La calidad de la quitina recuperada está influenciada principalmente por la concentración de álcali, la relación cáscara de camarón: álcali (c:a), tiempo de incubación y temperatura. La viscosidad de la quitina incrementa con el aumento de las temperaturas de desproteínización de 30 a 55°C pero a temperaturas muy altas, por ejemplo, 65°C, la viscosidad disminuye. Una completa eliminación de la proteína de las cáscaras del camarón no indica necesariamente una quitina de alta calidad, debido a que los tiempos de incubación prolongados de cáscaras de camarón a temperaturas elevadas en solución alcalina

concentrada elimina la proteína con eficacia, pero por otra parte puede resultar en la ruptura de las cadenas poliméricas de N-acetilglucosamina de la quitina, lo que resulta en una menor viscosidad de los derivados de quitina ⁽³⁹⁾.

El procedimiento más importante para la obtención del quitosano está basado en la desacetilación alcalina de la quitina con una solución alcalina fuerte a alta temperatura.

1.2.12.4. Caracterización del quitosano.

El producto resultante del proceso químico de desmineralización, desproteínización, decoloración y desacetilación de la quitina, presente en el exoesqueleto del camarón, se caracteriza de acuerdo a parámetros que le dan sus propiedades más resaltantes, como son el grado de desacetilación (%DD) por titulación potenciométrica y el peso molecular promedio por viscosimetría intrínseca; adicionalmente, se determina el contenido de humedad, cenizas y solubilidad comparándolos con los parámetros de un quitosano comercial ⁽³²⁾.

El quitosano presenta una serie de características descritas a continuación:

1.2.12.4.1. Grado de desacetilación.

El grado de desacetilación muestra la cantidad de grupos acetamida convertidos en amina, lo cual determina sus propiedades, funcionalidades y aplicativos de este polímero. Este procedimiento es de suma importancia para el reconocimiento de sus utilidades ⁽³⁹⁾.

1.2.12.4.2. Peso molecular y Viscosidad.

Este proceso se realiza a través de una evaluación viscosimétrica, en su estado disoluble se convierte en un líquido newtoniano,

teniendo un peso promedio 310.000 g/mol o un equivalente 1005478 Da. Con respecto a la viscosidad esta presenta $51,8 \pm 3,1$ mPa·s⁽⁴⁰⁾.

1.2.12.4.3. Solubilidad.

El quitosano tiene una forma soluble e insoluble, pero para disolverlo se utilizan frecuentemente dos ácidos: el ácido clorhídrico y el ácido acético. El proceso de solubilidad es un proceso momentáneo después de su neutralización, para la conformación de geles; además al usar ácidos más potentes la disolución es más efectiva. La obtención de geles tiene la finalidad para un uso más maniobrable⁽⁴¹⁾.

1.2.12.4.4. Biodegradabilidad.

Una de las características principales del quitosano es su alta biodegradabilidad en el ambiente al tratarse de un componente natural, dado que es producto de la desacetilación de la quitina la cual se encuentra en la naturaleza tanto en animales, como en plantas, y esta biodegradabilidad se da por un proceso de oxidación acelerado por las partículas de hidrógeno⁽⁴²⁾.

1.2.12.4.5. Interacción con iones metálicos.

El procedimiento para la realización de esta interacción es de suma complejidad, dado que los componentes biológicos siempre tienen esta dificultad. Una de las formas para que se lleve a cabo es a través de una modificación del quitosano, esta modificación se puede dar a través de la cuaternarización del quitosano con glicidiltrimetilamonio y la cuaternarización del glutaraldehído⁽³⁹⁾.

1.2.12.5. Aplicaciones del quitosano.

A nivel comercial la quitina y quitosano son compuestos de gran interés, ya que son obtenidos de fuentes naturales, son biocompatibles,

biodegradables y no tóxicos en comparación con los materiales sintéticos ⁽³⁹⁾. El proceso de manufactura puede influenciar en las propiedades y características de la quitina y quitosano como el DA y PM, variando su aplicación. La quitina tiene tres grupos funcionales reactivos, un grupo amino acetilado en C-2 y dos grupos hidroxilo en C-3 y C-5; cuando se lleva a cabo la obtención del quitosano se lleva a cabo la desacetilación del C-2 determinando el DA (grado de desacetilación) conforme al porcentaje de acetilos eliminados, el PM es determinado conforme al grado de polimerización que ocurre en los diferentes tratamientos llevados a cabo ⁽³⁷⁾. Algunas de las áreas de aplicación de la quitina y quitosano se detallan en la Tabla 7.

Tabla 7: *Aplicaciones de la quitina y quitosano* ⁽⁴³⁾.

Ciencias de materiales	Biotecnología	Ciencias de los alimentos	Ciencias de la vida
Fibras	Cosméticos	Nutracéuticos	Medicina
Biosensores	Tratamiento de aguas		Productos farmacéuticos
Geles			Agricultura
Tejidos			Biomedicina
			Ingeniería de tejidos

1.2.12.6. Principales fuentes del quitosano.

El quitosano se obtiene principalmente de crustáceos como las langostas, los camarones, los cangrejos y la *Emerita* analoga. Así mismo, puede obtenerse de hongos y algas.

A nivel industrial la principal fuente de quitosano es la quitina, que cuando pasa por un proceso de desacetilación permite una producción a gran escala de este compuesto ⁽⁴³⁾.

1.2.13. Adsorción.

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. Es decir, es un proceso en el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua por contacto con una superficie sólida (adsorbente). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción ⁽³²⁾.

En la Figura 3, se pueden observar mediante una representación gráfica, los principales tipos de adsorción.

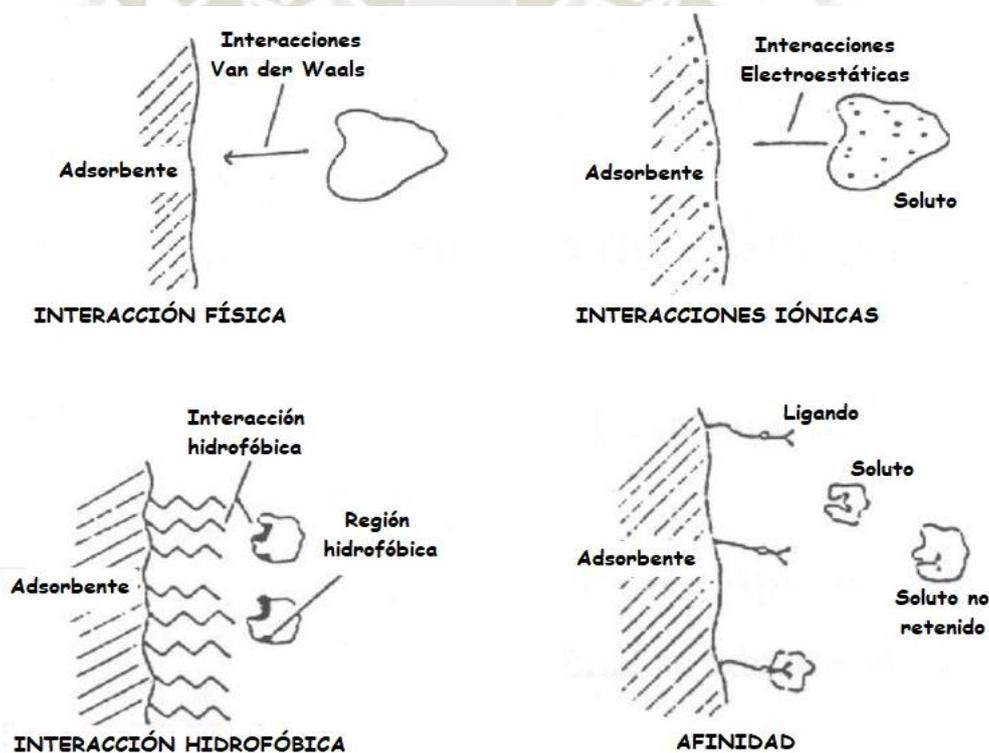


Figura 3: Tipos de adsorción.

1.2.14. Bioadsorción.

La bioadsorción surge como una alternativa al proceso de adsorción por carbón activo ya que es un proceso de adsorción que se refiere a la fijación pasiva de iones metálicos en la biomasa viva o muerta. Por biomasa se

considera toda la materia orgánica de origen vegetal, microbiana o animal, incluyendo los materiales de sus transformaciones naturales o artificiales. La bioadsorción utiliza materiales alternativos como sustitutos de carbón activo ⁽³²⁾.

1.2.14.1. Tipos de bioadsorbentes.

El fenómeno de adsorción física se produce entre cualquier sólido en presencia de un fluido, pero sólo en algunos casos el sólido se puede utilizar como adsorbente industrial. Para que un sólido pueda ser utilizado como adsorbente en un proceso a escala industrial tiene que tener las siguientes características:

1.2.14.1.1. Capacidad de adsorción.

Debe de ser lo más elevada posible, puesto que para una misma cantidad a adsorber se necesitará menor cantidad de adsorbente, con el consiguiente ahorro económico. Esta característica está relacionada con la superficie específica y el volumen específico de poros del sólido.

1.2.14.1.2. Selectividad.

La selectividad es la afinidad de un sólido por adsorber determinados componentes de una mezcla frente a otros. Este factor es muy importante en la elección de un adsorbente para un determinado proceso. Así, hay que elegir un adsorbente que sea capaz de separar, con la pureza adecuada, los componentes que requiere el proceso, esta propiedad depende de la estructura del adsorbente y de su naturaleza química. Además, la selectividad de un adsorbente hacia un determinado compuesto puede variar en función de las condiciones de operación. Cuanto mayor sea la selectividad, menores serán las dimensiones y consecuentemente el coste de los equipos de separación por adsorción ⁽³⁹⁾.

1.2.14.1.3. Propiedades mecánicas y tamaños de partícula.

El adsorbente debe presentar suficiente resistencia mecánica y resistencia a la abrasión, para que no cambie su forma y tamaño durante los sucesivos ciclos de adsorción. Las operaciones de adsorción pueden hacerse cada vez más frecuentes posteriormente, como consecuencia del descenso del tamaño de partícula.

Hoy en día los adsorbentes industriales se suelen presentar en forma de pastillas con tamaños entre 1 cm y 50 micras. El tamaño y la forma de la pastilla dependen de un criterio económico, donde se tiene en cuenta las pérdidas de carga y la eficacia del proceso de adsorción.

En ocasiones el adsorbente se mezcla con un aglomerado inerte para que el sólido presente la resistencia mecánica y para disminuir la pérdida de carga que se produce en el lecho de adsorción.

1.2.14.1.4. Vida del adsorbente.

Un adsorbente pierde paulatinamente su capacidad y selectividad como consecuencia de los sucesivos ciclos de adsorción – desorción. Por tanto, será preferible un adsorbente con una vida lo más prolongada posible.

La vida del adsorbente depende de la naturaleza de éste, del sistema con el que trabaja y del tipo de regeneración escogido ⁽⁴⁴⁾.

En algunos casos la pérdida progresiva de capacidad de adsorción en cada ciclo de regeneración es el factor que puede encarecer más un proceso de adsorción; por ello, es interesante escoger el tipo de regeneración adecuado para cada operación ⁽³²⁾.

1.2.15. Parámetros que influyen en el proceso de adsorción.

Los parámetros más resaltantes que intervienen y regulan el proceso de adsorción son:

1.2.15.1. Tiempo de equilibrio.

Es el tiempo que la solución (que contiene al metal pesado) está en contacto directo con el adsorbente, mientras más tiempo están en contacto mayor es la remoción del metal, esto se refleja en la concentración del metal residual y el aumento tanto de la capacidad como de la eficiencia de remoción ⁽⁴⁵⁾.

1.2.15.2. Área superficial.

Si la muestra presenta mayor área superficial permitirá mayor contacto con el adsorbente y por lo tanto será mayor la cantidad de adsorción de la muestra de interés ⁽⁴⁴⁾.

1.2.15.3. Naturaleza del adsorbato.

Al considerar la adsorción de una solución se debe considerar el hecho de que la solubilidad del soluto influye en gran parte en el control del equilibrio de adsorción; cuanto mayor es la solubilidad, más fuerte es el enlace soluto - disolvente y menor el grado de adsorción.

Concentraciones iniciales altas del metal incrementan la capacidad de remoción del adsorbente ⁽⁴¹⁾.

1.2.15.4. pH.

Depende de la naturaleza del metal (aniónica o catiónica) y de los compuestos y grupos funcionales que constituyen el adsorbente, en caso de cationes es a pH de 4.5 mientras que en los aniones es menor a 4.5.

1.2.15.5. Naturaleza del adsorbente.

El aumento de la concentración del adsorbente propicia que disminuya la capacidad de remoción del metal, aunque aumenta la eficiencia. ⁽⁴⁴⁾

1.2.15.6. Temperatura.

Es un proceso endotérmico, el incremento en la temperatura del sistema incrementa la capacidad de remoción ⁽⁴⁴⁾.

1.2.16. Polímeros utilizados en bioadsorción.

En el proceso de bioadsorción se encuentran una secuencia de polímeros de suma utilidad debido a que un polímero es una macromolécula y su combinación puede dar diferentes tipos de polímeros, siendo el principal y más utilizado el quitosano ⁽³⁶⁾.

1.2.16.1. Polímeros Naturales.

Estos tienen su aplicación en la adsorción y distribución de metales pesados, además de reducir su toxicidad; siendo los polímeros naturales los que más uso tienen a nivel de industria ⁽³⁶⁾.

Algunos ejemplos son la seda, el algodón, la celulosa, el almidón, el caucho natural, entre otros.

1.2.17. Aplicaciones del quitosano como agente adsorbente.

El quitosano destaca por sus numerosas aplicaciones, dentro de las cuales se encuentran: El tratamiento de aguas, debido a la naturaleza catiónica del quitosano, siendo utilizado como agente floculante y quelante y adsorbiendo proteínas, compuestos orgánicos y metales pesados, así como para la remoción de colorantes. En la industria textil es comúnmente utilizado para impartir elasticidad y como repelente de suciedad, así mismo es útil para decoloración de efluentes textiles, hilados y fibras ⁽³⁶⁾.

En la Biotecnología, permite la inmovilización de enzimas, encapsulamiento, la inmovilización de células, la reutilización de proteínas, excipiente y carrier de drogas en film, gel o en polvo.

Podemos mencionar adicionalmente su uso en la agricultura, sus aplicaciones son como fungicida, inductor de resistencia antimicrobiana, alimentación animal, tratamiento de semillas, etc.

1.2.18. Coagulación.

La coagulación es el proceso a través del cual se desestabiliza las partículas coloidales que se encuentran en suspensión, para favorecer su aglomeración y de esta manera se logra eliminar las materias en suspensión estables; la coagulación no solo permite la eliminación de la turbiedad sino también la concentración de las materias orgánicas y los microorganismos ⁽⁴⁵⁾.

1.2.18.1. Mecanismo de acción.

La desestabilización proveniente de la coagulación, puede obtenerse por los siguientes mecanismos fisicoquímicos:

1.2.18.1.1. Compresión de la doble capa.

Cuando se acercan dos partículas semejantes, sus capas difusas interactúan y generan una fuerza de repulsión, cuyo potencial de repulsión está en función de la distancia que los separa y cae rápidamente a razón del incremento de iones de carga opuesta al de las partículas, esto solo se consigue con los iones del coagulante.

1.2.18.1.2. Adsorción y Neutralización de cargas.

A razón de que las partículas coloidales poseen carga negativa en su superficie, estas cargas denominadas primarias atraen los iones positivos que se encuentran en solución dentro del agua y forman la primera capa adherida al coloide ⁽⁴⁶⁾.

1.2.18.1.3. Atrapamiento de partículas dentro de un precipitado.

La formación del precipitado se ve en aumento debido a la presencia de ciertos aniones y de partículas coloidales. Concentraciones mayores de partículas en suspensión pueden demandar una menor cantidad de coagulante ⁽⁴⁷⁾.

1.2.18.1.4. Adsorción y Puente.

La molécula del polímero puede adsorber a las partículas coloidales en sus extremidades y tener otros sitios libres para la adsorción de otras partículas, debido a que estas moléculas son muy largas y se encuentran conformadas por grupos químicos capaces de adsorber estas partículas. Es por este motivo que se indica que las moléculas de los polímeros forman un “puente” entre las partículas coloidales ⁽⁴⁸⁾.

1.2.18.2. Tipos de coagulantes.

Los coagulantes son productos químicos que al adicionarles agua son capaces de producir una reacción química, especialmente con la alcalinidad del agua para formar un precipitado voluminoso, muy adsorbente, constituido generalmente por el hidróxido metálico del coagulante que se está utilizando ⁽⁴⁹⁾.

Los principales coagulantes que se utilizan para desestabilizar las partículas y así poder producir el flóculo son: el Sulfato de Aluminio, el Aluminato de Sodio, el Cloruro de Aluminio, el Cloruro Férrico, el Sulfato Férrico, el Sulfato Ferroso y los Polielectrolitos ⁽⁴⁸⁾.

1.2.19. Flocculación.

Constituye la segunda etapa del proceso y corresponde a una agitación lenta que tiene por finalidad permitir el contacto entre los flóculos. La mezcla debe crear diferencias de velocidad del agua dentro de la unidad para que

los flocúlos no corran el riesgo de romperse. La floculación no solo incrementa el tamaño de las partículas del floculo, sino que también aumenta su peso ⁽⁴⁵⁾.

1.2.19.1. Mecanismo de acción.

Las uniones entre los aglomerados provenientes de la floculación, se originan de dos maneras:

1.2.19.1.1. Floculación Pericinética.

Es producido por el movimiento natural de las moléculas del agua e inducido por la energía térmica.

1.2.19.1.2. Floculación Ortocinética.

Se produce por las colisiones de las partículas debido al movimiento del agua, inducido por una energía exterior a la masa de agua y que puede ser de origen mecánico o hidráulico ⁽⁴⁵⁾.

1.2.19.2. Tipos de floculantes.

Los floculantes son polímeros o polielectrolitos con peso molecular muy elevado, moléculas orgánicas solubles en agua que se forman por bloques llamados monómeros, repetidos en cadenas largas ⁽⁴⁸⁾.

Estos floculantes pueden ser:

1.2.19.2.1. De naturaleza mineral.

Se encuentra la sílice activada, la cual produce la neutralización parcial de la alcalinidad de silicato de sodio en solución.

1.2.19.2.2. De naturaleza orgánico natural.

Son polímeros extraídos de sustancias animales o vegetales. Se encuentran los alginatos, cuya estructura polimérica son: los ácidos manuránicos y los ácidos glucónicos.

1.2.19.2.3. De naturaleza orgánico de síntesis.

Son los más utilizados y son macromoléculas de una gran cadena, obtenidos por asociación de monómeros sintéticos con masa molecular elevada de 106 a 107 g/mol ⁽⁴⁹⁾.

Los procesos de coagulación y floculación, se explican mediante la representación gráfica de la Figura 4.

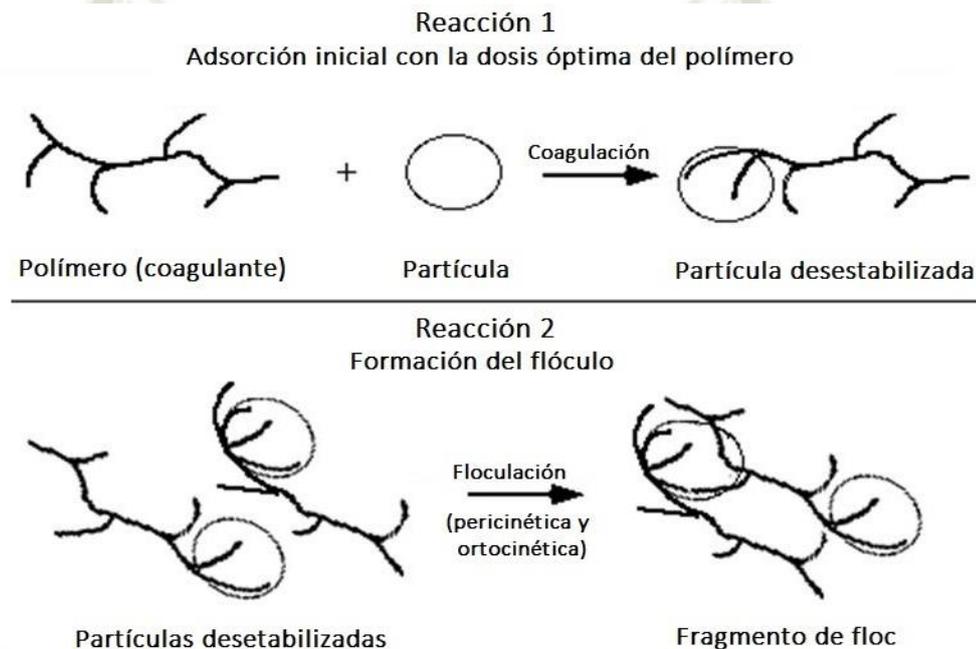


Figura 4: Mecanismo de coagulación – floculación.

1.2.20. Límites Máximos Permisibles.

Según el D.S. N° 003-2002- Produce; Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel; se hace mención a la concentración de los parámetros de calidad contenidos en las descargas de las aguas residuales no domésticas que serán vertidos en los sistemas de alcantarillado y que pueden influenciar de manera negativa a la salud y al medio ambiente, al sobrepasar dichos valores ⁽⁵⁰⁾.

1.2.20.1. Parámetros de medición.

1.2.20.1.1. Potencial de Hidrógeno (pH).

Representa la magnitud de acidez (<7) o alcalinidad (>7) de una solución. Constituye una forma de expresar la concentración de los iones hidrógeno, es decir, la actividad del ion hidrógeno. Es además, un factor muy importante en la coagulación química, la desinfección, el ablandamiento de aguas y el control de la corrosión (45).

1.2.20.1.2. Temperatura.

Según el D.S. N° 003-2002- Produce, el Límite Máximo Permissible para la temperatura es de: <35 °C. Se debe tener presente que la variación de 1°C en la temperatura del agua conduce a una variación de la densidad del agua, lo cual compromete o afecta a la energía cinética de las partículas en suspensión, ocasionando una coagulación más lenta; así mismo temperaturas elevadas desfavorecen también a la coagulación (46).

1.2.20.1.3. Turbidez.

Indica el grado de pérdida de transparencia del agua, esto debido a la presencia de partículas en suspensión. Las causas de la presencia de partículas suspendidas en el agua son varias, como la descarga de efluentes, la sedimentación producto de la erosión, el crecimiento de algas y microorganismos, entre otros. Una mayor turbidez aumenta la posibilidad de presencia de bacterias, virus y protozoos patógenos que se sitúan en los microhuecos de las partículas que se encuentran en suspensión, incrementando el riesgo por daño a la salud o contaminación ambiental.

1.2.20.1.4. Cromo trivalente.

El cromo trivalente es un metal pesado, en cantidades pequeñas resulta importante para el metabolismo de los mamíferos, ya que

está implicado en la metabolización del colesterol, la glucosa y los ácidos grasos; aunque en altas concentraciones puede llegar a ser tóxico. Así mismo, el cromo III es más estable que el cromo VI por lo que el tratamiento de este último consiste en primero reducirlo a cromo III ⁽⁵¹⁾.

1.2.20.1.5. Cromo hexavalente.

Está presente en aquellos compuestos que contienen cromo con estado de oxidación 6 y presenta una alta densidad. En la industria es ampliamente utilizado, por fábricas textiles para la producción de colorantes, la fabricación de acero, el curtido de pieles y los recubrimientos anticorrosión, por lo que suele ser un elemento contaminante.

1.2.20.1.6. Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Se refiere a la medida de oxígeno equivalente de cualquier sustancia susceptible a sufrir una oxidación en condiciones específicas de pH, tiempo y temperatura. Es la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica presente en una solución (por métodos químicos) y convertirla en CO₂ y H₂O. Mientras más contaminada se encuentre el agua, mayores serán los valores de DQO.

1.2.20.1.7. Demanda Biológica de Oxígeno (DBO₅).

Se refiere a la cantidad de oxígeno que demandan y consumen los microorganismos, bacterias, y hongos presentes en el agua. Corresponde a la eliminación de materia orgánica por degradación bioquímica en procesos aerobios en condiciones específicas de tiempo y temperatura; este consumo es comúnmente medido en 5 días. A mayor presencia de estos organismos, el agua se encontrará más contaminada, por lo que el DBO₅ es un indicador del grado de contaminación del agua. Si el DBO₅ presenta valores altos

significa que su cantidad de oxígeno disuelto (OD) es menor y por lo tanto disminuye su capacidad de albergar vida.

1.2.20.1.8. Sólidos Totales Disueltos (SD).

Son los residuos que quedan luego de la evaporación de una muestra de agua que previamente ha sido filtrada. Los sólidos totales disueltos comprenden minerales, sales y metales, así como compuestos orgánicos e inorgánicos que han permanecido en el agua luego de ser sometida a un proceso de filtración.

1.2.20.1.9. Sólidos Suspendidos Totales (SS).

Indica la cantidad de sólidos en el agua que son retenidos por el filtrado de la misma. Estos sólidos no son sedimentables y causan problemas de olor, sabor, color, a la salud y en procesos industriales; por lo que deben ser precipitados y removidos por métodos físicos y/o químicos.

1.2.20.1.10. Sólidos Totales (ST).

Indica la sumatoria de los sólidos totales presentes en el agua, tanto sólidos totales disueltos, como sólidos suspendidos totales.

1.2.20.1.11. Sulfuros.

Los sulfuros se refieren a la combinación de algunas formas reducidas del azufre con un elemento químico o con un radical. Proviene en su mayoría de la descomposición de la materia orgánica pero también de los desechos industriales, y su presencia en aguas residuales es la causa principal de malos olores.

CAPÍTULO II

2. PLANTEAMIENTO METODOLÓGICO

2.1. Descripción de la investigación.

El proyecto de investigación desarrolla una metodología experimental, ya que se desconoce el grado de adsorción del quitosano extraído a partir de las corazas de los camarones, por lo que se planteará primeramente hallar un solvente apropiado para el quitosano; es de tipo transversal ya que se aplica para observar los cambios ocurridos en los fenómenos de adsorción específicamente en un momento concreto; y es cuantitativa ya que se realiza una recopilación de datos haciendo uso de herramientas matemáticas y estadísticas para su medición, en este caso mediante un diseño experimental que permita encontrar el grado de significancia referente al tipo de coagulante empleado y a la dosis del mismo, permitiendo obtener conclusiones generales que se puedan proyectar en el tiempo.

2.2. Lugar de ejecución.

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en el pabellón F, cuarto piso, laboratorio F – 408, laboratorio de Biotecnología Ambiental, de la Universidad Católica de Santa María.

2.3. Identificación de las variables.

2.3.1. Variables Independientes.

Tipo de disolvente del quitosano.

Tipo de solución coagulante.

Dosis de la solución coagulante.

2.3.2. Variables Dependientes.

Grado de desacetilación del quitosano.

Grado de remoción de cromo (III y VI).

Grado de remoción de turbidez.

Grado de remoción de otros contaminantes.

Concentración de cromo en los efluentes posterior al proceso de adsorción por coagulación - floculación.

2.4. Materiales y equipos.

a) Material biológico.

Residuos de camarón (*Cryphiops caementarius*), recolectados del mercado “El Palomar” de la ciudad de Arequipa.

b) Muestra de agua.

Efluentes provenientes del proceso de curtido de cuero de una empresa ubicada en el centro poblado Semirural Pachacutec, del distrito de Cerro Colorado de la ciudad de Arequipa.

c) Material de laboratorio.

- Vasos de precipitado de 100, 250, 500, 1000 mL.
- Matraces de 100, 250, 500 mL.
- Matraz kitazato de 500 mL.
- Fiolas de 500, 1000 mL.
- Micropipetas de 0,5 – 50, 20 – 200, 100 – 1000 μ l.
- Pipetas de 1, 5, 10 mL.
- Probetas de 50, 100, 250, 500 mL.
- Tubos de ensayo de 20 mL.
- Bureta de 100 mL.
- Bagueta.
- Frascos Winkler 300 mL.
- Espátula.
- Embudo de vidrio.
- Embudo de porcelana.
- Cápsulas de porcelana.
- Lunas de reloj.
- Mortero.
- Piseta.

- Propipeta.
- Tips blancos, amarillos y azules.

d) Insumos y reactivos.

- Agua destilada.
- Agua desionizada.
- Ácido Clorhídrico (HCl) q.p.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) q.p.
- Ácido Acético (C₂H₄O₂) q.p.
- Ácido Glutámico (C₅H₉NO₄) q.p.
- Etanol (C₂H₅OH) 96%.
- Sulfato de Aluminio Al₂(SO₄)₃ q.p.
- Glucosa (C₆H₁₂O₆) q.p.
- Quitosano comercial SIGMA ALDRICH.
- Kit de determinación de Cr^T HANNA.
- Kit de determinación de Cr⁺⁶ HANNA.
- Kit de determinación de Sulfuros HANNA.
- Kit de determinación de DQO HANNA.
- Nutriente para DBO₅ HACH.

e) Equipos e instrumentación.

- Agitador magnético FISATOM.
- Colorímetro portátil multiparamétrico DR 900 HACH.
- Reactor digital de termostato seco DRB 200 HACH.
- Multiparámetro HI 9829 HANNA.
- Mufla KLE09/11 THERMOCONCEPT.
- Balanza electrónica YP 30001 DIGITAL PRECISION.
- Baño María CDK-S28.
- Estufa.
- Desecador.
- Molino casero.
- Bomba al vacío.

- pH-metro.
- Floculador de 6 posiciones JP.
- Termómetro digital.
- Cocina eléctrica.

f) Otros.

- Tamiz.
- Papel filtro.
- Papel aluminio.
- Recipientes de plástico.
- Recipientes de vidrio.
- Cintas de pH.
- Flotadores.
- Contenedores.

2.5. Metodología.

2.5.1. Ubicación.

La empresa curtidora dedicada al procesamiento de pieles de la presente investigación, se encuentra ubicada en el Noreste del distrito de Cerro Colorado, en el centro poblado Semirural Pachacutec, provincia y departamento de Arequipa. En la Tabla 8 se detalla la ubicación de la empresa mediante el Sistema de Posicionamiento Satelital (GPS).

Tabla 8: *Ubicación de la curtiembre.*

Parámetro	Valor
Zona	19K
Norte	8185478.7
Este	224519.6

En la Figura 5 se muestra el plano correspondiente a la zona.



Figura 5: Plano de ubicación de la curtiembre.

2.5.2. Caracterización del proceso de curtido.

Inicialmente se realizó una identificación y representación gráfica del proceso de curtido que se realiza en esta empresa. Mediante un diagrama de entradas y salidas se detalló cada etapa correspondiente a esta actividad, donde finalmente se identificó la etapa a partir de la cual se obtuvieron los efluentes para su posterior estudio.

2.5.3. Recolección de las muestras de efluentes de curtido.

Las muestras se recolectaron de una empresa curtidora ubicada en el centro poblado Semirural Pachacutec del distrito de Cerro Colorado.

La toma de muestras se realizó una vez concluido el proceso de la etapa de curtido, realizando 3 muestreos donde se recolectó aproximadamente 50 L de efluentes en contenedores de plástico previamente lavados, enjuagados, secados y rotulados. Cada toma de muestra estuvo precedida por un ensebado con el mismo efluente correspondiente a esta etapa, se llenaron los

bidones y se sellaron inmediatamente, finalmente se almacenaron en lugares fríos para su conservación. En este procedimiento no se utilizó ningún preservante, ya que los ensayos de la muestra se realizaron dentro de las 48 horas que son sugeridas para el procesamiento de las mismas, además no se hizo un ajuste de pH ya que se encontraba en el rango de acción del quitosano (4.0 a 6.0). En la Figura 6 se observa el botal a partir del cual se recolectaron las aguas residuales de la etapa de curtido.



Figura 6: Muestras recolectadas de la etapa de curtido.

2.5.4. Preparación del biopolímero de quitosano.

Se recolectaron 4.432 kg de residuos de camarón (*Cryphiops caementarius*), los cuales consistían específicamente en colas de camarón, provenientes del mercado “El Paloma” de la ciudad de Arequipa. Estos desechos fueron lavados con abundante agua corriente hasta eliminar los residuos de carne en su totalidad, después se distribuyeron en bandejas de plástico y se pusieron a secar en la estufa a 40°C durante 7 horas aproximadamente, con el fin de evitar su descomposición, finalmente se pesó en una balanza registrando un peso seco de 0.925 kg.

El proceso de molienda se llevó a cabo con la ayuda de un molino doméstico y posteriormente se tamizó el pulverizado, obteniendo 540 g de molienda con un tamaño de partícula entre 100 - 400 μm . En la Figura 7 se observan las imágenes correspondientes al pretratamiento de los desechos de camarón.



Figura 7: Lavado, secado y molienda de los residuos de camarón.

Seguidamente se realizó la desmineralización del pulverizado de camarón obtenido, para lo cual se agregó 30 mL de HCl 1.5 N por cada 3.0 g de la muestra, con agitación constante durante 60 minutos a temperatura ambiente. La adición del reactivo fue lenta y controlando la espuma que se genera debido a la eliminación de los carbonatos de calcio presentes en el exoesqueleto; transcurrido el tiempo se realizaron sucesivas filtraciones con ayuda de una bomba al vacío y lavados con abundante agua destilada hasta lograr un pH neutro, eliminando el sobrenadante.

Después se efectuó una desproteínización, sometiendo el pulverizado a un tratamiento alcalino con NaOH con una concentración de 5% en una relación 1:10 (sólido: líquido). Se calentó a 100°C durante 60 min, se mantuvo en agitación constante con ayuda de un agitador magnético para eliminar las proteínas presentes; al finalizar el tiempo se realizaron sucesivas filtraciones y lavados con agua destilada hasta lograr un pH neutro, desechando el sobrenadante.

Por último, se realizó la etapa de desacetilación, que consistió en retirar los grupos acetilo presentes en la estructura de la quitina y sustituirlos por grupos amino, lo cual es característico en la estructura del quitosano. Se trató la muestra de quitina obtenida en las etapas anteriores, con una solución de NaOH al 50% p/v en una relación 1:10 y se calentó a 110°C durante 2 horas con agitación constante; transcurrido este tiempo se llevó la muestra a pH

neutro mediante sucesivas filtraciones y lavados con abundante agua destilada, se desechó el sobrenadante y se dejó secar por 12 horas a 37°C en la estufa. En la Figura 8 se muestran las imágenes correspondientes al proceso de obtención del quitosano.



Figura 8: *Desmineralización, desproteinización y desacetilación de los residuos de camarón.*

Una vez seco el quitosano extraído, con ayuda de un mortero de porcelana finalmente se homogenizó su tamaño de partícula, se registró su peso y se almacenó en un recipiente de vidrio a temperatura ambiente. En la Figura 9 se muestra el producto final obtenido.



Figura 9: *Quitosano extraído.*

2.5.5. Caracterización del quitosano extraído.

Se evaluaron las propiedades del quitosano obtenido, realizando los siguientes ensayos para su caracterización:

a) Rendimiento.

Para determinar el porcentaje de rendimiento de la muestra de quitosano extraído, primero se registró el peso de la muestra del triturado del exoesqueleto de camarón con la que se inició el proceso, este valor corresponde a RT ; posteriormente se registró el peso del quitosano obtenido que se consiguió al finalizar el proceso de extracción, este valor corresponde a RR ; y finalmente se aplicó la siguiente ecuación:

$$\%R = 100 \left(\frac{RR}{RT} \right) \quad (1)$$

Donde:

RT : Cantidad de exoesqueleto tamizado con la que se inició el proceso de obtención del quitosano (g).

RR : Cantidad de quitosano obtenido al finalizar el proceso (g).

b) % Humedad.

Para la determinación el porcentaje de humedad del quitosano extraído, primero se pesó 2 gramos de la muestra en una cápsula de porcelana seca (previamente tarada), se registró su peso y se llevó a la estufa durante 2 horas a 110°C . Transcurrido este tiempo, se llevó la muestra a enfriar en un desecador durante 30 minutos, se pesó nuevamente y se registró su valor cuando el peso fue constante. El ensayo se realizó por triplicado y finalmente se aplicó la siguiente ecuación:

$$\%H = 100 \left(\frac{M - M_d}{M} \right) \quad (2)$$

Donde:

M : Peso de la muestra de quitosano (g).

M_d : Peso de la muestra de quitosano desecado (g).

Este procedimiento también se realizó a la muestra de quitosano comercial para su caracterización, la metodología empleada fue la misma.

c) % Cenizas.

Para hallar el porcentaje de cenizas del quitosano extraído, inicialmente se pesó 2 gramos de la muestra en una cápsula de porcelana seca (previamente tarada y con un peso constante), se registró su peso y se llevó a la mufla a 500°C durante 6 horas hasta la carbonización completa de la muestra. Una vez se cumplió el tiempo, se puso a enfriar en un desecador durante 1 hora, se pesó nuevamente y se registró este valor cuando su peso fue constante. El ensayo se realizó por triplicado y posteriormente se aplicó la siguiente ecuación:

$$\%C = 100 \left(\frac{M_2 - M}{M_1} \right) \quad (3)$$

Donde:

M : Peso del crisol vacío (g).

M_1 : Peso de la muestra de quitosano (g).

M_2 : Peso del crisol con la ceniza (g).

Este procedimiento también se realizó a la muestra de quitosano comercial para su caracterización, la metodología empleada fue la misma.

d) Prueba de solubilidad.

La prueba de solubilidad se realizó utilizando quitosano al 2 % de concentración, para lo cual se colocaron 100 mg de quitosano extraído en 5 mL de solvente, en tubos de ensayo previamente rotulados. Los solventes que se utilizaron fueron Agua, Etanol, Ácido Acético y Ácido Clorhídrico, a diferentes concentraciones de 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M. Inmediatamente, las muestras se colocaron en agitación constante y permanecieron en reposo durante 24 horas, para así determinar la concentración y el solvente que

presentó mejor solubilidad. Las imágenes del ensayo se muestran en la Figura 10.



Figura 10: Prueba de solubilidad del quitosano.

e) Determinación del grado de desacetilación mediante valoración potenciométrica.

Este ensayo se realizó con la finalidad de determinar el porcentaje de grupos amino presentes en la muestra de quitosano extraído, para lo cual se efectuó una titulación potenciométrica. Primero se calibró el pH-metro haciendo uso de los buffers de calibración (4.0, 7.0 y 10.0), después se pesó 0.25 g de la muestra de quitosano y se disolvió en 10 mL de HCl 0.3 M de concentración. Adicionalmente, se preparó 150 mL de solución alcalina de NaOH 0.1 M el cual fue utilizado como solución titulante y se cargó en una bureta. Con ayuda del pH-metro se midió el cambio de pH que sufrió la mezcla del quitosano con cada adición de 1 mL del hidróxido de sodio, hasta utilizar 50 mL de la solución alcalina en cada titulación. Se registraron los valores obtenidos, identificando los puntos de inflexión donde ocurrieron los cambios drásticos de pH y se procedió a elaborar su correspondiente curva de titulación; la diferencia entre los puntos de inflexión obtenidos corresponde a la cantidad de ácido que se requiere para protonar a los grupos amino que presenta nuestra muestra de quitosano. Este ensayo se realizó por triplicado y en la Figura 11 se puede apreciar las imágenes correspondientes a este procedimiento.



Figura 11: Valoración potenciométrica del quitosano.

El porcentaje de concentración de los grupos amino presentes en la muestra de quitosano extraído, se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\%NH_2 = \frac{FC(y - x)f}{w} \quad (4)$$

Dónde:

y : Punto de inflexión mayor.

x : Punto de inflexión menor.

f : Molaridad de la solución de NaOH.

w : Peso de la muestra de quitosano (g).

FC : Factor constante, cuyo valor está relacionado con el peso equivalente del quitosano y corresponde a 16.1.

f) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

Se realizó este ensayo en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con la finalidad de obtener los espectros de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial, de manera que se pueda realizar una comparación de los grupos funcionales característicos del quitosano referidos según bibliografía. En la Figura 12 se aprecian ambas muestras de quitosano requeridas para el análisis.

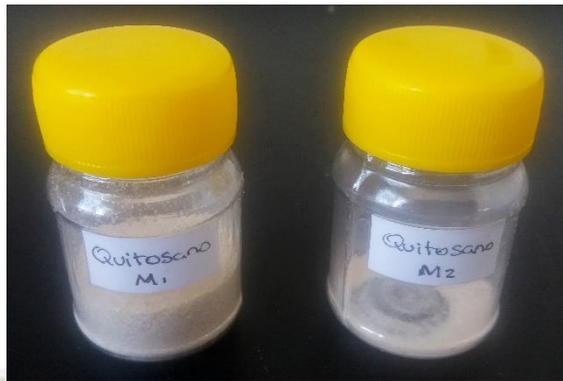


Figura 12: Muestras de quitosano extraído (M_1) y quitosano comercial (M_2).

2.5.6. Elaboración de las soluciones coagulantes.

En esta etapa se conformaron tres soluciones coagulantes de dos tipos: Soluciones coagulantes a base de quitosano, las cuales corresponden a coagulantes de origen natural; y una solución con sulfato de aluminio, el cual corresponde a un coagulante a base de sales metálicas y que es comúnmente utilizado a nivel industrial para el tratamiento de aguas residuales.

En esta experiencia se evaluó la eficacia de las soluciones coagulantes preparadas, las cuales permitirán conocer el grado de remoción de los contaminantes presentes en las muestras de efluentes de curtiembre.

Quitosano Comercial (0.1%): Se trabajó con una muestra de quitosano comercial de marca Sigma Aldrich, cuyos datos fueron registrados a partir de su ficha técnica. La conformación de la solución coagulante consistió en pesar 1 g de la muestra de quitosano que se disolvió en 100 mL de Ácido clorhídrico 0.1 M de concentración, con agitación constante durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se llevó la mezcla a dilución con agua destilada hasta alcanzar un volumen de 1 L. Finalmente, se tomaron alícuotas de 25, 50, 100, 150 y 200 mL de la nueva mezcla formada por Quitosano + Ácido clorhídrico + Agua destilada, las cuales fueron utilizadas en la prueba de jarras para el tratamiento de las aguas residuales.

Quitosano Extraído (0.1%): Se trabajó con la muestra de quitosano extraído a partir de los residuos del exoesqueleto de camarón. La elaboración de la solución coagulante consiste en el mismo procedimiento utilizado con el quitosano comercial, además las dosis utilizadas en la prueba de jarras fueron las mismas.

Sulfato de Aluminio tipo B (1%): Se trabajó con el reactivo SAB comercial, para lo cual se pesó 10 g de SAB y se diluyó en 1L de agua destilada con una agitación constante durante 10 minutos. Las dosis utilizadas en la prueba de jarras fueron las mismas que con las soluciones coagulantes anteriores.

2.5.7. Proceso de Coagulación – Floculación.

Esta experiencia se realizó con una Prueba de Jarras de 6 posiciones, los tiempos y revoluciones que se utilizaron para el proceso de coagulación y floculación se detallan a continuación.

Inicialmente se tomaron seis beakers de 1 L de capacidad, para cada experiencia con las soluciones coagulantes conformadas en la metodología anterior, estos fueron previamente lavados y secados en su totalidad, se le agregó 750 mL del agua recolectada de la etapa de curtido a cada uno y se les identificó como se señala en la Tabla 9.

Tabla 9: *Dosis de Solución Coagulante por Beaker.*

Descripción	Dosis (mL)
Beaker 1	25
Beaker 2	50
Beaker 3	100
Beaker 4	150
Beaker 5	200
Beaker 6 (Blanco)	No se adiciona

En seguida, se dio inicio a la agitación en los seis vasos de precipitado, a una velocidad de 100 rpm durante 10 minutos, con la finalidad de que las muestras

se estabilicen por igual. Transcurrido este tiempo, se agregaron de manera simultánea las dosis de las soluciones coagulantes en los cinco primeros vasos durante 1 minuto, en esta primera etapa ocurre el proceso de coagulación. Después, se disminuyó la velocidad de agitación a 25 rpm durante un tiempo de 20 minutos, en esta etapa se lleva a cabo el proceso de floculación. Finalmente, se detuvo la agitación, se retiraron los beakers de la prueba de jarras, se les colocó los flotadores (previamente conformados) para la toma de muestras y se dejó sedimentar por un tiempo de 30 minutos. Esta experiencia se realizó a temperatura ambiente y por triplicado con cada solución coagulante (Solución Coagulante con Quitosano Comercial, Solución Coagulante con Quitosano Extraído y Solución Coagulante con Sulfato de Aluminio), siguiendo la misma metodología. En la Figura 13 se muestran las imágenes correspondientes a esta prueba.



Figura 13: Prueba de jarras y dosis de las soluciones coagulantes.

La elección de la mejor dosis de las soluciones coagulantes se determinó según los valores de turbidez y cromo (total, hexavalente y trivalente) removidos en cada beaker, para lo cual se tomaron alícuotas de 60 mL de cada muestra. Este procedimiento se realizó con la ayuda de flotadores, que fueron colocados antes de que ocurra la sedimentación, los cuales permitieron recolectar muestras idóneas. Los flotadores consistieron en mangueras de jebe unidas por un extremo a una varilla de plástico rígida y por el otro extremo a una jeringa que facilitó la toma de muestra por absorción controlada; y una circunferencia de tecnopor que permitió situar el extremo inferior de la varilla

de plástico a unos 5 cm de la base de cada beaker, obteniendo muestras no tan superficiales ni tampoco tan profundas donde se encontraba todo el sedimento. Una vez obtenidas todas las muestras, se procedió a medir su turbidez con ayuda de un multiparámetro y se midió el contenido de cromo con ayuda de un colorímetro portátil multiparamétrico; la muestra correspondiente al Blanco solo fue recolectada una vez y las mediciones de estos parámetros se realizaron por triplicado. En la Figura 14 se observan las imágenes correspondientes a esta toma de muestra.



Figura 14: Toma de muestra con flotadores.

Una vez identificado el número de beaker que presentó el menor valor de turbidez y de contenido de cromo, en cada tratamiento con las soluciones coagulantes, se procedió a recolectar 550 mL de cada experiencia y se le realizaron los ensayos correspondientes para la determinación de los parámetros de calidad de la muestra líquida tratada. De esta manera se pudo evaluar la eficacia del quitosano y su capacidad de remoción de contaminantes, además de comparar su efectividad frente a un coagulante de origen químico comercial.

Asimismo, se determinó el índice de Willcomb (1 – 10) para cada beaker que recibió el tratamiento con los coagulantes. Esta técnica consiste básicamente en observar la forma como se desarrolla el flóculo en cada vaso de precipitado, valorando cada ensayo según el tamaño de flóculo formado y su

velocidad de sedimentación; y por consecuencia debe presentar una menor turbidez. La descripción de la puntuación asignada se detalla en la Tabla 10.

Tabla 10: *Determinación del Índice de Willcomb*⁽⁵²⁾.

Nro. del índice	Descripción	Observación
0	No visible	Ningún signo de aglutinación.
2	Visible	Floc muy pequeño, casi imperceptible.
4	Disperso	Floc bien formado, sedimenta muy lentamente.
6	Claro	Floc de tamaño relativamente grande, precipita con lentitud.
8	Bueno	Floc bueno, que se deposita fácil pero no completamente.
10	Excelente	Floc muy bueno, que se deposita total.

Finalmente, y para contrastar los valores establecidos según el índice de Willcomb, se determinó el peso del sedimento obtenido en cada tratamiento, para lo cual se procedió a filtrar el contenido residual de cada vaso de precipitado por filtración al vacío y se llevó a secar a la estufa durante 1 hora a 70°C, registrando el peso del filtrado seco.

2.5.8. Caracterización de los efluentes de curtido.

La caracterización de las muestras de efluentes provenientes del proceso de curtido, fue realizada antes y después del tratamiento de coagulación - floculación, con la finalidad de determinar la efectividad del polímero de quitosano como agente remediador. Los ensayos y análisis realizados para la medición de cada parámetro de calidad se realizaron por triplicado y se detallan a continuación:

a) Determinación de Temperatura, pH, Conductividad, Turbidez, Sólidos Disueltos (SD) y Oxígeno disuelto (OD).

Para la medición de estos parámetros de calidad se utilizó el Multiparámetro HI 9829 marca HANNA. Inicialmente se calibraron los electrodos del equipo

con la solución calibradora correspondiente para esta actividad, se enjuagó con agua destilada y se secó cuidadosamente. Después se cargó la muestra hasta la marca que indica el recipiente del equipo (aproximadamente unos 60 mL), se enroscó y se realizó la lectura correspondiente. Finalmente, los electrodos se enjuagaron nuevamente con agua destilada y se secaron. En la Figura 15 se observan las imágenes de este procedimiento.



Figura 15: *Medición de los parámetros de calidad de Temperatura, pH, Conductividad, Turbidez, Sólidos Disueltos totales (SD) y Oxígeno disuelto (OD).*

b) Determinación de Cromo Total.

Para la medición de este parámetro de calidad se usó el Colorímetro portátil multiparamétrico DR 900 marca HACH, cuyo método consistió en la oxidación de hipobromito alcalino, donde el cromo trivalente de la muestra se oxida a su forma hexavalente por el ion hipobromito en condiciones alcalinas, para finalmente determinar el contenido total de cromo mediante el método de la 1,5-difenilcarbohidrazida. Inicialmente se llenó 25 mL de muestra previamente diluida en un vial, se le agregó el contenido del sobre del reactivo Cromo 1 y se mezcló con movimiento circulares. Se retiró la tapa del vial y se colocó en un baño con agua hirviendo durante 5 minutos, transcurrido este tiempo, se tapó el vial y se enfrió la muestra a 25 °C aproximadamente, dejando correr agua del caño sobre el vial. Seguidamente, se añadió el contenido del sobre del reactivo Cromo 2, se tapó el vial y se mezcló invirtiéndolo varias veces, después se añadió el contenido del sobre del reactivo Ácido y se mezcló en

círculos, posteriormente se agregó el contenido del sobre del reactivo de Cromo ChromaVer 3 y se mezcló en círculos, se dejó reaccionar por 5 minutos y se trasvasó 10 mL de esta muestra preparada en un vial para su medición en el equipo. Para la preparación del Blanco se llenó otro vial con 10 mL de la muestra original, se limpió la superficie del recipiente, seguidamente se colocó en la celda de medición y se presionó el botón Zero, posteriormente se limpió la superficie del vial de la muestra preparada, se colocó en la celda de medición y se ejecutó la lectura. Finalmente se realizaron los cálculos correspondientes a la dilución y se registraron los resultados obtenidos. En la Figura 16 se muestran las imágenes del procedimiento realizado.



Figura 16: *Medición del parámetro de calidad de Cromo Total.*

c) Determinación de Cromo Hexavalente (Cr^{+6}).

La medición de este parámetro de calidad se realizó con el Colorímetro portátil multiparamétrico DR 900 marca HACH, mediante el método de detección de la difenilcarbohidrazida, el cual consiste en agregar 1,5-difenilcarbohidrazida a una muestra en condiciones ácidas, que al reaccionar en presencia del cromo hexavalente, da un color púrpura. Para la preparación de la muestra en estudio, se llenó un vial con 10 mL de muestra previamente diluida, a la cual se le agregó el contenido del sobre del reactivo de Cromo ChromaVer 3, se mezcló en círculos (notándose la aparición de un color morado ante la presencia de cromo hexavalente) y se dejó reaccionar por 5 minutos. Para la preparación del Blanco se llenó otro vial con 10 mL de la muestra original, se limpió la superficie del recipiente, se colocó en la celda de medición del equipo

y se presionó el botón Zero, seguidamente se limpió el vial de la muestra preparada, se colocó en la celda de medición y se ejecutó la lectura. Finalmente se realizaron los cálculos referentes a la dilución y se registraron los resultados obtenidos. En la Figura 17 podemos observar las imágenes correspondientes a este procedimiento.



Figura 17: *Medición del parámetro de calidad de Cromo Hexavalente.*

d) Determinación de Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Para la medición de este parámetro de calidad se usó el Termostato reactor seco DBR 200 marca HACH y el Colorímetro portátil multiparamétrico DR 900 marca HACH, siendo la muestra calentada con ácido sulfúrico y dicromato de potasio, que permiten reaccionar a los compuestos orgánicos oxidables reduciendo el ión dicromato al ión crómico verde que es medido con el colorímetro. Inicialmente, se precalentó el termostato a una temperatura de 150 °C. Mientras el equipo alcanzó esta temperatura, se preparó la muestra, para lo cual, primero se diluyó y luego se seleccionó el vial de DQO de acuerdo a nuestro rango de medición, en este caso de 20 – 1500 mg/L (HR), se tomó el vial en un ángulo de 45 grados y con ayuda de una pipeta se agregó 2 mL de la muestra. Para la preparación del Blanco, se tomó otro vial, de igual manera se inclinó en un ángulo de 45 grados y se agregó 2 mL de agua desionizada. Se cerraron bien y se mezclaron invirtiéndolos varias veces de manera suave (se sujetaron de las tapas, ya que los viales se calientan en este paso). Seguidamente, se colocaron en el Termostato y se calentaron por 2 horas, una vez transcurrido este tiempo, se dejaron enfriar dentro del equipo

por 20 minutos (hasta tener una temperatura de 120 °C o menos). Se retiraron los viales, se mezclaron por inversión y se dejaron enfriar hasta una temperatura ambiente. Para la lectura de estos valores se seleccionó la opción de DQO en el colorímetro portátil en el rango HR, se limpió la superficie del vial del Blanco, se colocó en la celda de medición y se presionó el botón Zero, seguidamente se limpió el vial de la muestra preparada, se colocó en la celda de medición y se realizó la lectura. Finalmente se efectuaron los cálculos correspondientes a la dilución y se registraron los resultados obtenidos. En la Figura 18 se muestran las imágenes de este procedimiento.



Figura 18: *Medición del parámetro de calidad de Demanda Química de Oxígeno (DQO).*

e) Determinación de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅).

Para la medición de este parámetro de calidad se realizó la metodología basada en la medición de Oxígeno Disuelto inicial y final en muestras incubadas durante 5 días con ayuda del Multiparámetro HI 9829 marca HANNA. Inicialmente se oxigenó agua destilada durante 90 minutos con ayuda de una bomba de aire y se añadió 1 sachet de Nutriente para DBO₅ HACH (para 3 litros de agua destilada). En frascos winkler de 300 mL previamente lavados, enjuagados y secados en la estufa, se agregó el agua de dilución hasta la mitad, después se añadió 1 mL de muestra sin tratamiento y 2 mL en el caso de las muestras que recibieron el tratamiento con las soluciones coagulantes; se enrasó hasta los 300 mL completando con el agua oxigenada, se tapó y se mezcló cuidadosamente por inversión evitando la

formación de burbujas. Las muestras se realizaron por duplicado para leer inicialmente el OD y después de 5 días leer el OD final. Seguidamente, se preparó el Blanco, el cual corresponde a 300 mL de agua oxigenada en el frasco winkler, con ayuda del multiparámetro se midió su OD inicial, se agregó agua de dilución para compensar el volumen perdido y se cerró el frasco. La solución Patrón también se realizó por duplicado, la cual se preparó con 150 mg de glucosa y 150 mg de ácido glutámico, que fueron disueltos con agua destilada en una fiola de 1 L; del Patrón preparado se tomaron 5 mL los cuales se añadieron a los frascos winkler y se completó el volumen con agua oxigenada hasta los 300 mL. Las muestras, patrones y blanco fueron llenados en su totalidad, se dieron golpes en los frascos para desaparecer las burbujas de aire, se taparon dejando rebalsar el exceso, se agregó un poco de agua de dilución sobre las tapas para hacer un sello de agua y los duplicados se incubaron por 5 días a una temperatura de 20 °C. Para la determinación del OD inicial y final se utilizó el Multiparámetro HI 9829 marca HANNA (previamente calibrado, enjuagado y seco) y se registraron los datos.

Finalmente, los resultados obtenidos se reemplazaron en la siguiente ecuación:

$$DBO5 \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(OD\ i - OD\ f) * V\ frasco}{V\ muestra} \quad (5)$$

Dónde:

OD i: Oxígeno Disuelto inicial (mg/L).

OD f: Oxígeno Disuelto final (transcurridos los 5 días) (mg/L).

V frasco: Volumen del frasco winkler (mL).

V muestra: Volumen de la muestra (mL).

En la Figura 19 encontramos las imágenes correspondientes a este ensayo.



Figura 19: *Medición del parámetro de calidad de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅).*

f) Determinación de Sólidos Suspendidos (SS) y Sólidos Totales (ST).

Para la medición de estos parámetros de calidad se realizó el método gravimétrico. Inicialmente, se lavaron los filtros cuantitativos con agua desionizada para remover algún sólido presente y se secaron durante 30 minutos a 80 °C en la estufa, registrando su peso seco. Posteriormente, se tomó una muestra de 25 mL del efluente de curtido, se filtró con ayuda de una bomba al vacío, utilizando el papel filtro preparado anteriormente y se llevó a la mufla a 110 °C durante una hora. Se dejaron enfriar los filtros en un desecador a temperatura ambiente, se registró su peso constante y se reemplazaron los datos obtenidos en las siguientes ecuaciones:

$$SS \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{10^6(A - B)}{V} \quad (6)$$

Dónde:

SS: Sólidos Suspendidos Totales.

A: Peso promedio después de filtrar (g).

B: Peso promedio antes de filtrar (g).

V: Volumen de la muestra (mL).

10⁶: Factor de conversión.

$$ST \left(\frac{mg}{L} \right) = SS + SD \quad (7)$$

Dónde:

ST: Sólidos totales.

SS: Sólidos Suspendedos Totales (mg/L).

SD: Sólidos Disueltos Totales (mg/L).

En la Figura 20 podemos observar las imágenes correspondientes a este procedimiento.



Figura 20: *Medición de los parámetros de calidad de Sólidos Suspendedos (SS) y Sólidos Totales (ST).*

g) Determinación de Sulfuros.

Para la medición de este parámetro de calidad se utilizó el Colorímetro portátil multiparamétrico DR 900 marca HACH, esta prueba está basada en el método de Azul de Metileno, el cual se produce como resultado de la reacción de los sulfuros de hidrógeno y los sulfuros metálicos solubles en ácido, con el DPD (dimetil p-fenilendiamina). Para la preparación del Blanco, se llenó un vial con 25 mL de agua desionizada; para la preparación de la muestra, se agregaron 25 mL de muestra previamente diluida en otro vial, evitando el movimiento innecesario para prevenir la pérdida de sulfuros. Con ayuda de un gotero se agregó 0.5 mL del reactivo Sulfuro 1 a cada vial y se mezclaron en círculos, seguidamente se agregó 1 mL del reactivo Sulfuro 2 a cada vial, se taparon y se mezclaron invirtiéndolos varias veces, apareciendo un color rosa inicial y

posteriormente tornándose en azul debido a la existencia de sulfuros en la muestra. Se dejó actuar por 5 minutos, se limpió la superficie del vial del Blanco, se colocó en la celda de medición y se presionó el botón Zero, seguidamente se limpió el vial perteneciente a la muestra preparada, se colocó en la celda de medición y se efectuó la lectura. Por último, se realizaron los cálculos correspondientes a la dilución y se registraron los resultados obtenidos. En la Figura 21 observamos las imágenes de este ensayo.



Figura 21: *Medición del parámetro de calidad de Sulfuros.*

2.5.9. Diseño experimental.

Para la realización del diseño experimental, los datos fueron procesados con ayuda del programa estadístico IBM SPSS Statistics versión 21.

El análisis de varianza (ANOVA) sirvió para determinar la significancia que existe referente al tipo de coagulante utilizado y su dosis óptima, ya que realiza una comparación entre tratamientos por grupos o bloques, como se muestra en la Tabla 11.

Este procedimiento permite determinar cuáles factores (dosis de las soluciones coagulantes) tienen un efecto estadísticamente significativo sobre los valores de Turbidez (NTU) y sobre la Concentración de Cromo (mg/L), que en este caso se considerarán como variables dependientes; además, evalúa si existen diferencias significativas entre las medias poblacionales de todos

los tratamientos, o si por el contrario, sus medias poblaciones no difieren (son prácticamente iguales o su diferencia no es significativa).

Tabla 11: *Diseño experimental por bloques.*

Muestra	Dosis de la Solución Coagulante (mL)	Tipo de Solución Coagulante								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio "B"		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	25									
2	50									
3	100									
4	150									
5	200									

Para este análisis se realizaron dos tipos de pruebas en específico:

Comparación de las dosis utilizadas con cada tipo de solución coagulante y su valor medido de turbidez; donde los valores de turbidez fueron obtenidos a partir del ensayo con el test de jarras, los datos fueron ingresados en el programa y se realizó su análisis.

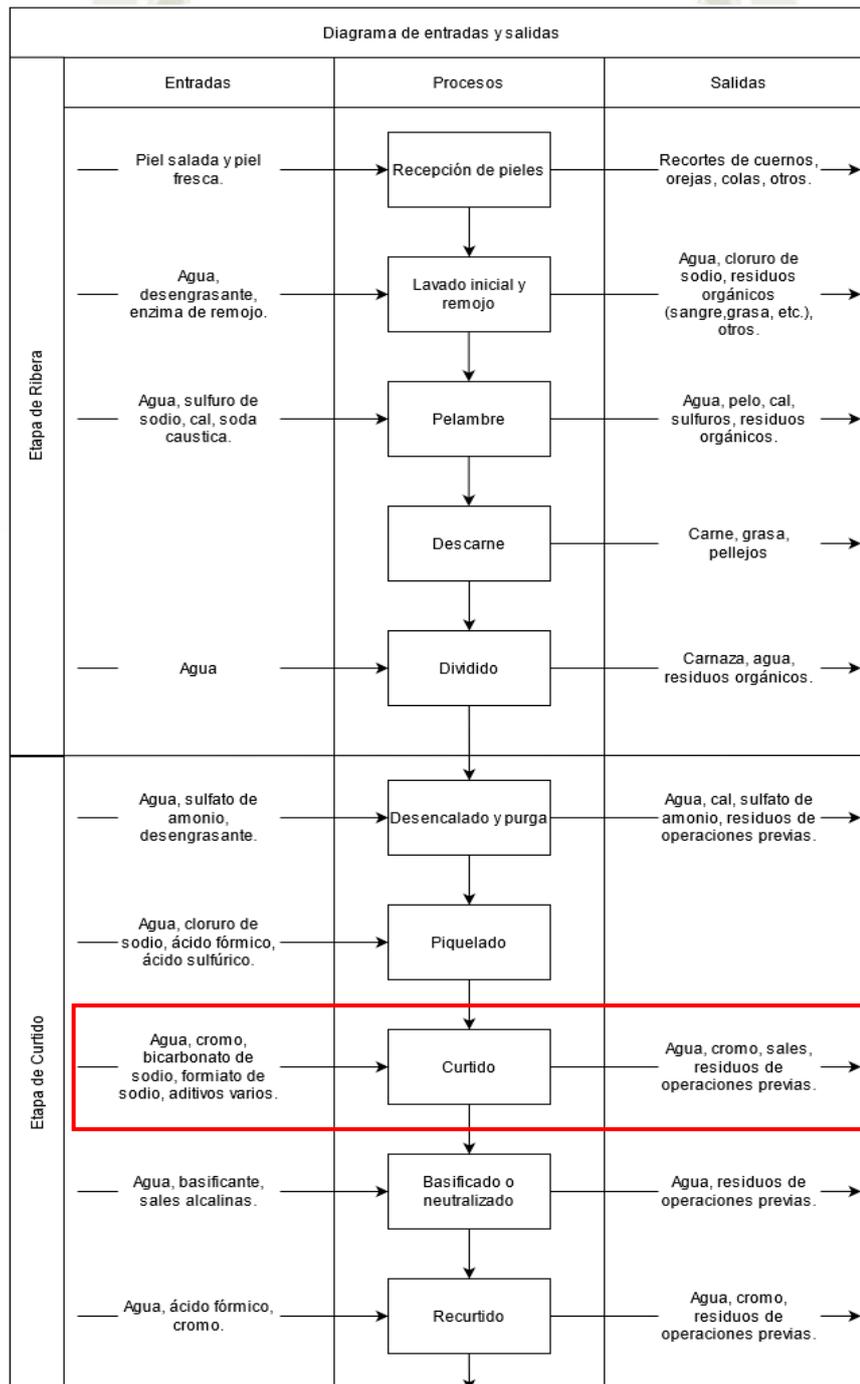
Comparación de las dosis utilizadas con cada tipo de solución coagulante y su valor medido de cromo; donde se procedió a tomar muestras significativas de cada beaker que recibió el tratamiento con las soluciones de coagulantes y se realizó la medición de Cr^{+3} , Cr^{+6} y Cr^T con el colorímetro portátil, para finalmente ingresar estos datos en el programa y realizar su análisis.

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del proceso de curtido.

La representación gráfica del proceso de curtido que se cumple en esta empresa, se observa a detalle en la Figura 22.



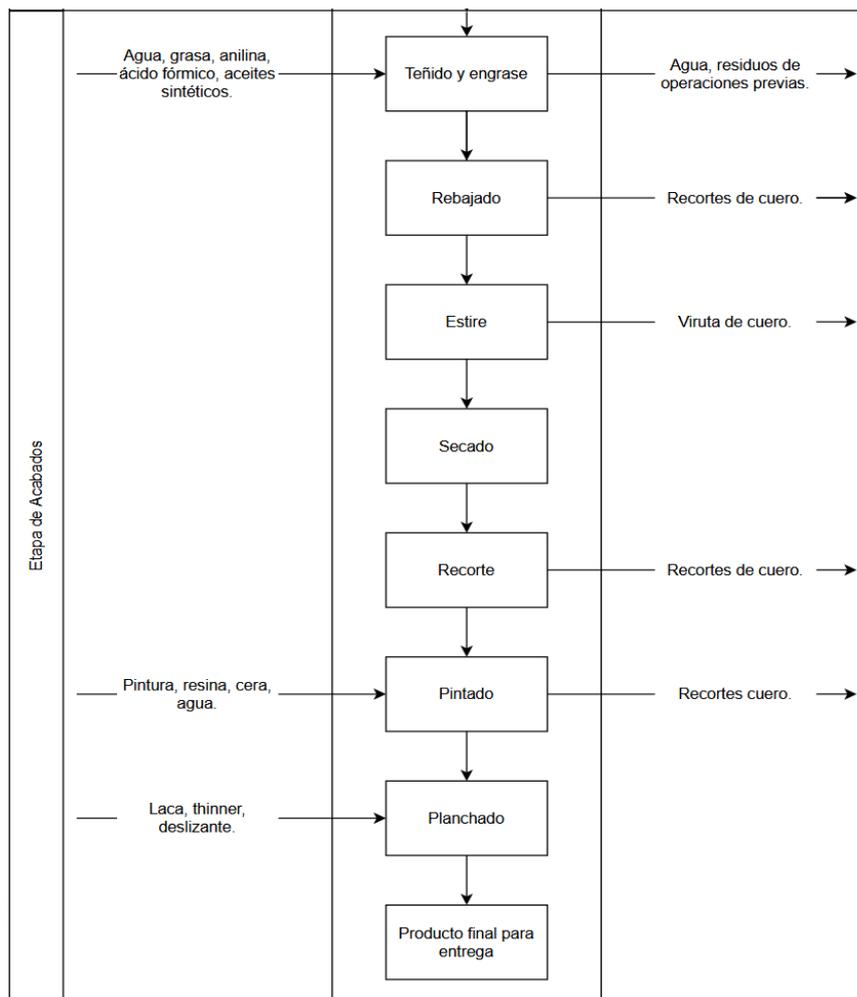


Figura 22: Diagrama de entradas y salidas del proceso de curtido.

Elaboración propia.

Además se identificó la etapa de Curtido a partir de la cual se obtuvieron los efluentes industriales para la presente investigación.

3.2. Caracterización del quitosano extraído.

a) Rendimiento.

La metodología de obtención de quitosano que se desarrolló, tuvo un rendimiento de 28.10%; el cual corresponde a los 151.73 g de quitosano obtenido en la etapa final por los 540 g de pulverizado del exoesqueleto de camarón con el que se inició el procedimiento. Estos valores se encuentran acorde a los resultados obtenidos por Barra, Romero, & Beltramino ⁽⁵³⁾, quienes reportaron un rendimiento del 20% según sus investigaciones, por

lo cual es posible afirmar que la técnica de extracción utilizada en esta experiencia fue superior.

$$\%R = 100 \left(\frac{151.73 \text{ g}}{540 \text{ g}} \right)$$

b) % Humedad.

El porcentaje de humedad correspondiente a la muestra de quitosano extraído y quitosano comercial, fue de 10.51% y 8.61% respectivamente.

Estos valores obtenidos se encuentran cercanos al porcentaje de humedad alcanzado por López ⁽⁵⁴⁾ con valores de 7,58 – 9,96%; sin embargo, los estudios de Rahmani, y otros ⁽⁵⁵⁾, registraron un intervalo mayor de 15 - 20% de humedad para muestras de quitosano.

$$\%H \text{ Quitosano Extraído} = 100 \left(\frac{2.0001 \text{ g} - 1.7900 \text{ g}}{2.0001 \text{ g}} \right)$$

$$\%H \text{ Quitosano Comercial} = 100 \left(\frac{2.0001 \text{ g} - 1.8279 \text{ g}}{2.0001 \text{ g}} \right)$$

El porcentaje de humedad corresponde a la cantidad de agua que contiene la muestra de quitosano. Un valor elevado de humedad, se puede deber a una menor masa molecular del biopolímero, ya que cuando existe una mayor cantidad de grupos hidrofílicos libres como son los grupos aminos, aldehídos e hidroxilos al final de la cadena polimérica, hace que incremente la higroscopicidad del quitosano tras la desacetilación, siendo el principal motivo del aumento de la humedad por captación del agua ⁽⁵⁶⁾.

En síntesis, tras la eliminación de los grupos aceto mediante la desacetilación termoalcalina de la quitina, ocurre un incremento de los grupos amino libres con lo cual aumenta la capacidad de absorción de agua por parte del quitosano.

c) % Cenizas.

El porcentaje de contenido de cenizas de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial, fue de 1.05% y 0.93% respectivamente.

Estos resultados se encuentran dentro de lo establecido en el estudio de Colina, y otros ⁽⁵⁷⁾, donde se menciona que los porcentajes de cenizas deben ser menores a un 2% para muestras de quitosano de buena calidad.

$$\%C \text{ Quitosano Extraído} = 100 \left(\frac{30.5420 \text{ g} - 30.5209 \text{ g}}{2.0002 \text{ g}} \right)$$

$$\%C \text{ Quitosano Comercial} = 100 \left(\frac{31.5325 \text{ g} - 31.5139 \text{ g}}{2.0002 \text{ g}} \right)$$

Este ensayo permite conocer el contenido de materia inorgánica presente en la muestra del biopolímero de quitosano; cuando existen valores elevados pueden deberse a la presencia de impurezas de tipo mineral, como el calcio en su forma de carbonato de calcio (CaCO_3) el cual es el más característico en el exoesqueleto de camarón según lo determinado por Hidalgo, y otros ⁽⁵⁸⁾ en su investigación.

d) Prueba de solubilidad.

Esta prueba mostró la solubilidad del polímero extraído referente a la concentración y al tipo de disolvente utilizado.

En la Figura 23 se pueden observar los ensayos de disolución realizados, los que permitieron la elección del mejor disolvente para la conformación de las soluciones coagulantes utilizadas posteriormente en esta investigación.



Figura 23: *Solubilidad del quitosano extraído con diferentes disolventes.*

Tras una observación minuciosa, se asignaron los resultados mediante una valoración simbólica, determinando que el mejor disolvente es el Ácido Clorhídrico en sus concentraciones de 0.1 y 0.2 M, como se detalla a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12: Prueba de solubilidad del quitosano extraído.

Disolvente	Concentración		
	0.05 M	0.1 M	0.2 M
Etanol (C ₂ H ₆ O)	-	-	-
Ácido Acético (C ₂ H ₄ O ₂)	+	+++	+++
Ácido Clorhídrico (HCl)	+++	++++	++++
Agua (H ₂ O)		-	

Nota: - Insoluble, + Ligeramente soluble, ++ Medianamente soluble, +++ Soluble, ++++ Muy soluble.

El quitosano mostró un carácter de insolubilidad frente al agua y al etanol; sin embargo, es soluble en disolventes de origen ácido como el ácido acético y el ácido clorhídrico, esto se explica ya que en medios ácidos adopta la forma de un polisacárido soluble con carga positiva (R-NH⁺), producto de los grupos amino que se protonan; además cuando es mayor la cantidad de los grupos amino protonados, es mayor la solubilidad del quitosano y por consecuencia su grado de desacetilación también aumenta en estos medios.

El biopolímero ya con carga positiva, es capaz de atraer las partículas con cargas negativas o neutras, facilitando la interacción electrostática entre las cadenas del quitosano y los contaminantes con carga negativa como lo son los colorantes, aniones metálicos, compuestos orgánicos, entre otros; pero además su solubilidad se encuentra asociada a diversos aspectos como la concentración del polímero, la distribución de los grupos acetilo, el tipo y la concentración del disolvente del biopolímero, y la fuerza iónica, principalmente ⁽⁵⁹⁾.

También está demostrado que el mejor rango de acción del quitosano es a un pH de 4.0 – 6.0, siendo fuera de estos valores donde las cargas positivas de su superficie, disminuyen drásticamente, teniendo un efecto bajo como coagulante, ya que no es capaz de desestabilizar las partículas presentes en las aguas contaminadas como lo haría normalmente dentro de sus

valores óptimos, esta información la corrobora Sánchez⁽⁶⁰⁾ en sus ensayos realizados.

e) Determinación del grado de desacetilación mediante valoración potenciométrica.

Este ensayo permitió construir la curva de titulación pH VS. mL NaOH donde se puede observar el incremento de los valores de pH a medida que se le va adicionando 1 mL de la base titulante a la muestra de quitosano.

Estos datos permitieron también hallar la primera derivada, en relación a $\Delta\text{pH} / \Delta V \text{ NaOH}$, evidenciando con mayor facilidad los puntos de inflexión menor y mayor obtenidos tras la titulación; finalmente se determinó el Grado de Desacetilación correspondiente a la muestra de quitosano extraído con el desarrollo de la fórmula 4.

i) Curva de titulación y Primera derivada.

Mediante la titulación potenciométrica de la muestra de quitosano extraído, se obtuvieron los resultados detallados en la Tabla 13; donde V hace referencia al volumen de NaOH; pH corresponde al pH de la mezcla medido en cada adición de 1 mL de la base; \bar{V} es el volumen promedio y $\Delta\text{pH}/\Delta V$ corresponde a la primera derivada.

Esta tabla contiene tabulados los valores correspondientes a las tres titulaciones realizadas, de manera que se pudieron comparar los puntos de inflexión obtenidos en cada corrida experimental. El punto de inflexión menor de las tres titulaciones ocurrió a un volumen promedio de 17.5 mL, y el punto de inflexión mayor fue a un volumen promedio de 30.5 mL; los saltos de pH en estos puntos muestran diferencias entre sí en las tres titulaciones, sin embargo, son valores muy cercanos.

Tabla 13: *Titulación potenciométrica del quitosano extraído.*

V(mL)	Primera Titulación			Segunda Titulación			Tercera Titulación		
	pH	\bar{V} (mL)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	pH	\bar{V} (mL)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	pH	\bar{V} (mL)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$
0.0	1.52	0	0	1.54	0	0	1.54	0	0
1.0	1.53	0.5	0.01	1.55	0.5	0.01	1.56	0.5	0.02
2.0	1.55	1.5	0.02	1.56	1.5	0.01	1.58	1.5	0.02
3.0	1.58	2.5	0.03	1.58	2.5	0.02	1.59	2.5	0.01
4.0	1.60	3.5	0.02	1.59	3.5	0.01	1.60	3.5	0.01
5.0	1.63	4.5	0.03	1.62	4.5	0.03	1.63	4.5	0.03
6.0	1.66	5.5	0.03	1.64	5.5	0.02	1.66	5.5	0.03
7.0	1.70	6.5	0.04	1.69	6.5	0.05	1.69	6.5	0.03
8.0	1.71	7.5	0.01	1.72	7.5	0.03	1.73	7.5	0.04
9.0	1.72	8.5	0.01	1.75	8.5	0.03	1.77	8.5	0.04
10.0	1.75	9.5	0.03	1.76	9.5	0.01	1.83	9.5	0.06
11.0	1.79	10.5	0.04	1.79	10.5	0.03	1.96	10.5	0.13
12.0	1.80	11.5	0.01	1.82	11.5	0.03	2.00	11.5	0.04
13.0	1.89	12.5	0.09	1.86	12.5	0.04	2.05	12.5	0.05
14.0	1.92	13.5	0.03	1.95	13.5	0.09	2.11	13.5	0.06
15.0	2.23	14.5	0.31	2.12	14.5	0.17	2.19	14.5	0.08
16.0	2.52	15.5	0.29	2.23	15.5	0.11	2.20	15.5	0.01
17.0	3.60	16.5	1.08	2.24	16.5	0.01	2.30	16.5	0.10
18.0	3.61	17.5	0.01	2.40	17.5	0.16	3.40	17.5	1.10
19.0	3.65	18.5	0.04	3.31	18.5	0.91	3.55	18.5	0.15
20.0	3.68	19.5	0.03	3.41	19.5	0.10	3.59	19.5	0.04
21.0	3.72	20.5	0.04	3.45	20.5	0.04	3.66	20.5	0.07
22.0	3.73	21.5	0.01	3.51	21.5	0.06	3.67	21.5	0.01
23.0	3.76	22.5	0.03	3.62	22.5	0.11	3.72	22.5	0.05
24.0	3.79	23.5	0.03	3.65	23.5	0.03	3.77	23.5	0.05
25.0	3.83	24.5	0.04	3.72	24.5	0.07	3.83	24.5	0.06
26.0	3.89	25.5	0.06	3.79	25.5	0.07	3.85	25.5	0.02
27.0	4.11	26.5	0.22	3.82	26.5	0.03	3.90	26.5	0.05
28.0	4.15	27.5	0.04	3.86	27.5	0.04	3.96	27.5	0.06
29.0	4.16	28.5	0.01	3.88	28.5	0.02	3.99	28.5	0.03
30.0	6.20	29.5	2.04	3.92	29.5	0.04	4.17	29.5	0.18
31.0	6.39	30.5	0.19	4.12	30.5	0.20	6.00	30.5	1.83
32.0	6.50	31.5	0.11	6.80	31.5	2.68	6.60	31.5	0.60
33.0	6.91	32.5	0.41	6.91	32.5	0.11	7.00	32.5	0.40
34.0	7.30	33.5	0.39	7.29	33.5	0.38	7.51	33.5	0.51
35.0	7.41	34.5	0.11	7.60	34.5	0.31	7.90	34.5	0.39
36.0	7.80	35.5	0.39	7.80	35.5	0.20	8.01	35.5	0.11
37.0	8.29	36.5	0.49	8.12	36.5	0.32	8.28	36.5	0.27
38.0	8.40	37.5	0.11	8.23	37.5	0.11	8.30	37.5	0.02
39.0	8.51	38.5	0.11	8.34	38.5	0.11	8.44	38.5	0.14
40.0	8.60	39.5	0.09	8.42	39.5	0.08	8.51	39.5	0.07
41.0	8.75	40.5	0.15	8.45	40.5	0.03	8.58	40.5	0.07
42.0	8.86	41.5	0.11	8.72	41.5	0.27	8.60	41.5	0.02
43.0	8.90	42.5	0.04	8.81	42.5	0.09	8.71	42.5	0.11
44.0	9.01	43.5	0.11	8.85	43.5	0.04	8.78	43.5	0.07
45.0	9.20	44.5	0.19	8.92	44.5	0.07	8.86	44.5	0.08
46.0	9.23	45.5	0.03	8.93	45.5	0.01	8.87	45.5	0.01
47.0	9.32	46.5	0.09	8.94	46.5	0.01	8.91	46.5	0.04
48.0	9.33	47.5	0.01	9.05	47.5	0.11	8.99	47.5	0.08
49.0	9.41	48.5	0.08	9.06	48.5	0.01	9.01	48.5	0.02
50.0	9.50	49.5	0.09	9.08	49.5	0.02	9.04	49.5	0.03

Para la construcción de la curva de titulación y la gráfica de la primera derivada, se tomaron los datos correspondientes a la tercera tabulación, ya que contiene los valores intermedios de las tres experiencias; las gráficas correspondientes a la primera y segunda titulación se observan en los Anexos 3, 4, 5 y 6.

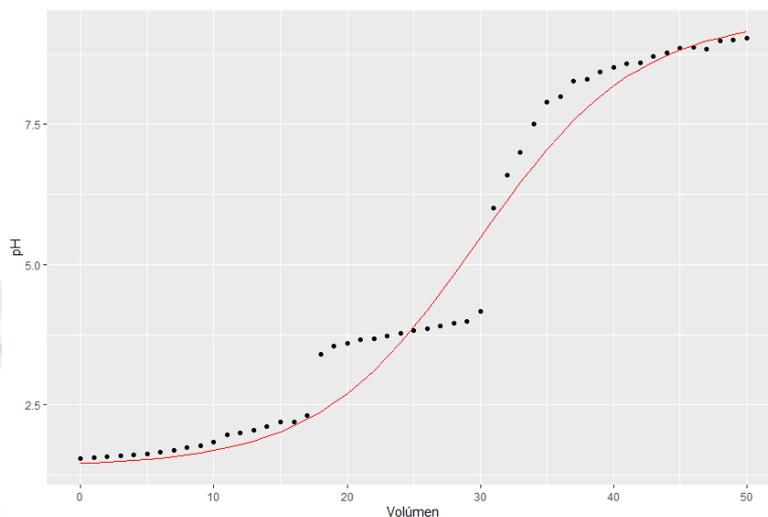


Figura 24: Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Tercera titulación).

En la Figura 24 se observan claramente los puntos de inflexión que ocurrieron en la tercera titulación, además esta curva revela la tendencia de la valoración potenciométrica que posee una muestra de quitosano comúnmente.

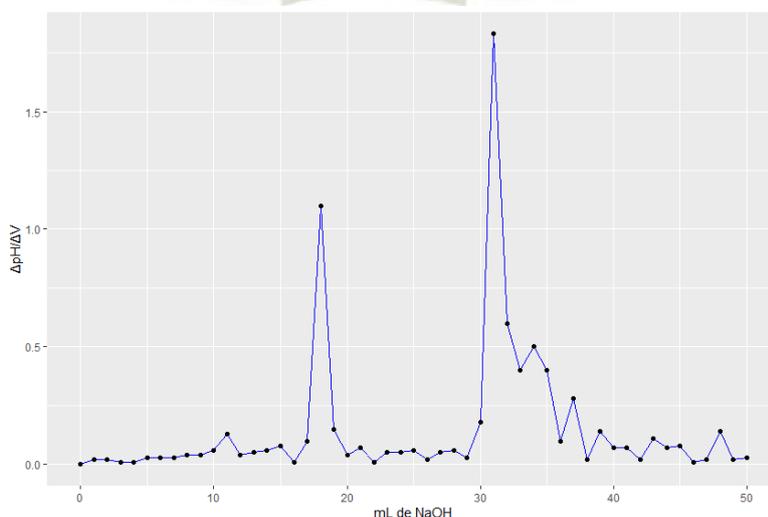


Figura 25: Gráfica de la Primera derivada (Tercera titulación).

En la Figura 25 se tiene la gráfica de la primera derivada cuyos puntos de inflexión son más notorios y a partir de los cuales se calculó el grado de desacetilación correspondiente a la muestra de quitosano extraído. Los cambios de pH donde ocurrieron estos incrementos, son similares a los obtenidos por López & Alexandra⁽⁶¹⁾ en su investigación, donde se señala que los puntos de inflexión ocurrieron a los 23 mL y 31 mL en promedio, siendo en nuestro caso a los 18 mL y 31 mL.

ii) Grado de Desacetilación.

El grado de desacetilación de la muestra de quitosano extraído, se consiguió tras reemplazar los valores obtenidos en las titulaciones potenciométricas, alcanzando un valor promedio de 83.68%, siendo muy cercano al consignado en la ficha técnica del quitosano comercial Sigma Aldrich el cual posee un grado de desacetilación de 83%; considerando así, para ambas muestras la similitud en cuanto a su proceso de obtención y las características de estos biopolímeros. Ramírez, Cabrera, Gutiérrez, & Rodríguez⁽⁶²⁾ y Soriano, Gómez, & Crespín⁽⁶³⁾ obtuvieron en sus estudios valores de desacetilación de 61 y 66% respectivamente, demostrando así la calidad de nuestro quitosano extraído, con un porcentaje similar al obtenido en la investigación de Monter, y otros⁽⁶⁴⁾ de un 87%, que resulta ser un valor muy próximo a una muestra comercial.

$$\%NH_2 = \frac{16.1 (30.5 \text{ mL} - 17.5 \text{ mL}) 0.1 \text{ M}}{0.2501 \text{ g}}$$

El estudio realizado por Araya & Meneses⁽⁶⁵⁾ corrobora este resultado, ya que se menciona que el valor óptimo de desacetilación para muestras de quitosano debe ser mayor a un 50%, comprobando así la efectividad del biopolímero extraído e indicando que el tratamiento químico utilizado para su obtención fue adecuado, dando como resultado un polímero que cumple con los estándares de buena calidad, además su alto porcentaje de

desacetilación lo hace idóneo para el tratamiento de los efluentes de estas industrias debido a su alta capacidad de remoción de contaminantes.

f) Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).

Este ensayo permitió obtener las estructuras de las muestras de quitosano extraído y comercial, de manera que se pudieron comparar los grupos funcionales característicos del quitosano, referidos según bibliografía, como se muestra en la Figura 26.

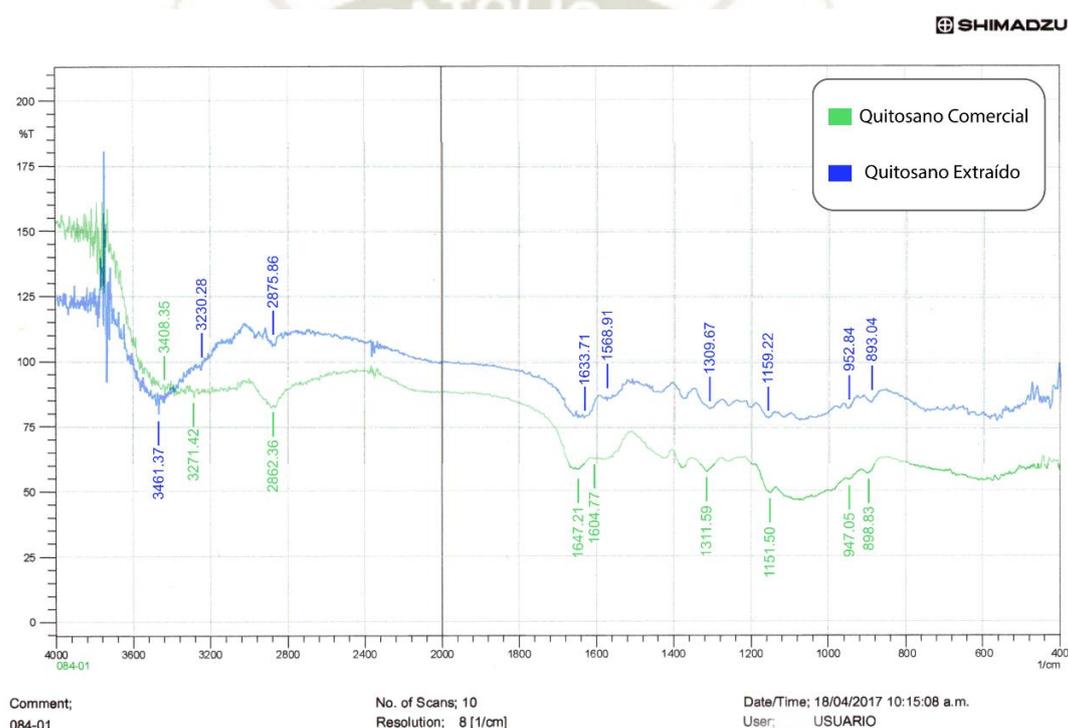


Figura 26: Espectro FT-IR de las muestras de Quitosano Comercial y Quitosano Extraído.

Los espectros se obtuvieron mediante el uso de un espectrómetro de marca Shimadzu, el cual se trabajó dentro de un rango de longitud de onda de 4000 - 400 cm⁻¹.

En la Figura 26, se observan las bandas de los grupos funcionales característicos de la molécula de quitosano, la vibración del enlace O-H a 3461.37 y 3408.35 cm⁻¹; la banda de tensión del grupo N-H a 3230.28 y

3271.42 cm^{-1} ; los enlaces C-H a 2875.86 y 2862.36 cm^{-1} ; la banda del enlace C=O (Amida I) a 1633.71 y 1647.21 cm^{-1} ; la banda del grupo NH_2 (Amida II) a 1568.91 y 1604.77 cm^{-1} ; la vibración del enlace C-N (Amida III) a 1309.67 y 1311.59 cm^{-1} ; la banda de tensión antisimétrica del puente C-O-C a 1159.22 y 1151.50 cm^{-1} ; a 952.84 y 947.05 cm^{-1} las vibraciones del esqueleto propias de la estructura piranósica que posee; y a 893.04 y 898.83 cm^{-1} las bandas de tensión de los grupos anoméricos correspondientes a las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial respectivamente. Estas bandas de absorción concuerdan con las reportadas por Escobar, Castro, & Vergara ⁽⁶⁶⁾, Jacinto & Maza ⁽⁶⁷⁾ y López & Alexandra ⁽⁶⁸⁾ en sus diferentes investigaciones sobre muestras de quitosano obtenidos de diversas fuentes.

Tabla 14: Grupos funcionales de las muestras de Quitosano.

Grupo funcional	Longitud de onda (cm^{-1})	
	Quitosano Extraído	Quitosano Comercial
O-H	3461.37	3408.35
N-H	3230.28	3271.42
C-H	2875.86	2862.36
C=O (Amida I)	1633.71	1647.21
NH_2 (Amida II)	1568.91	1604.77
C-N (Amida III)	1309.67	1311.59
C-O-C	1159.22	1151.50

En la Tabla 14 se puede apreciar notoriamente la similitud entre las bandas obtenidas para las dos muestras de quitosano, de manera que se corrobora el grado de desacetilación cercano que poseen ambas; esto se explica debido a que las muestras presentan una similitud en la cantidad de grupos acetilo removidos en la etapa final de la obtención del polímero; además, cabe mencionar que el grado de desacetilación se relaciona con el debilitamiento de las bandas de los grupos amida, tan cual como lo reporta Sierra, Orozco, Rodríguez & Villa ⁽⁶⁹⁾.

3.3. Proceso de Coagulación – Floculación con la Prueba de Jarras.

a) Determinación de la Turbidez.

Se determinaron los valores de turbidez en los tres tratamientos realizados con las soluciones coagulantes a diferentes dosis, obteniendo los siguientes resultados promedio que se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Valores de turbidez en los tratamientos con soluciones coagulantes.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	TURBIDEZ (NTU)		
		Quitosano Comercial	Quitosano Extraído	Sulfato de Aluminio B
1	25	660	556	644
2	50	310	439	533
3	100	411	396	529
4	150	480	277	392
5	200	495	393	441
Control	-		759	

Como podemos observar, el quitosano extraído presenta un menor valor de turbidez siendo 277 NTU a una dosis de 150 mL de solución coagulante, seguido por el quitosano comercial con una turbidez de 310 NTU a 50 mL de solución coagulante añadida y finalmente el sulfato de Aluminio tipo B con una turbidez de 392 NTU a 150 mL de solución coagulante, resultando ser el que menor turbidez removió de los efluentes en tratamiento.

Además el valor de turbidez disminuyó desde 759 NTU (muestra sin tratamiento) hasta 277 NTU (muestra con el mejor tratamiento), lo cual corresponde a una remoción de un 63.50%.

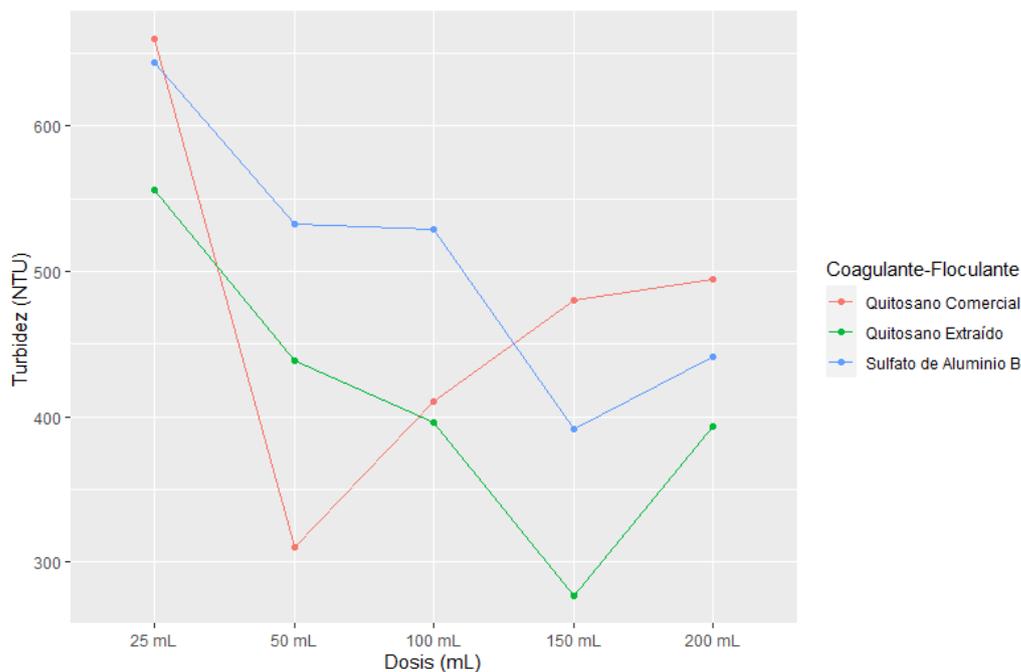


Figura 27: Efecto de las soluciones Coagulantes con respecto a la Turbidez.

En la Figura 27 se puede comparar la acción de las tres soluciones coagulantes a diferentes dosis, con respecto a la turbidez de las muestras de curtiembre tratadas.

El quitosano comercial fue más efectivo según la dosis que empleó (50 mL); sin embargo, el quitosano extraído presentó el menor valor de turbidez en comparación con las demás soluciones.

Según esto, se puede afirmar que la muestra de quitosano comercial requiere de dosis bajas para poder desestabilizar los coloides de las aguas residuales y que las partículas en suspensión puedan precipitar en forma de sedimento; mientras que las muestras de quitosano extraído y de sulfato de aluminio necesitan un mayor volumen para que esto suceda.

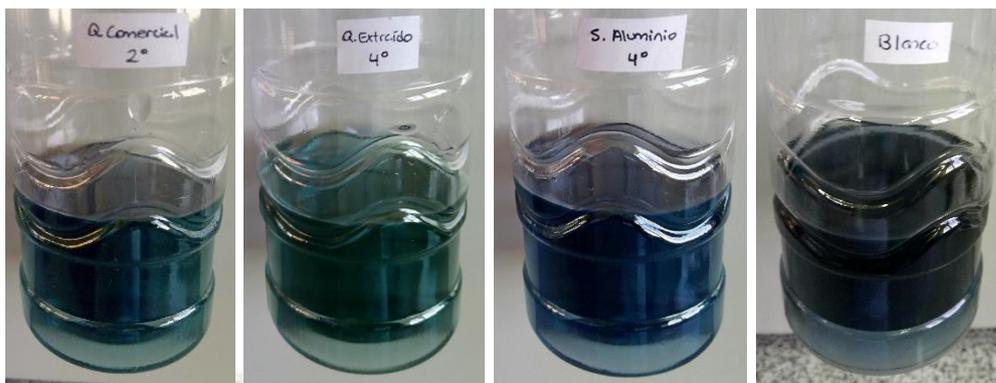


Figura 28: Comparación de la turbidez posterior al tratamiento con las soluciones coagulantes.

Como se observa en la Figura 28, mediante una evaluación visual se pueden corroborar los datos obtenidos en la medición de los valores de turbidez, donde el efluente proveniente de la etapa de curtido que recibió el tratamiento con la solución coagulante de Quitosano extraído (dosis de 150 mL) mostró una coloración verdosa característica de las sales de cromo utilizadas en este proceso, y el líquido es más claro en comparación con la muestra de Blanco la cual no recibió ningún tratamiento y tiene una coloración azul muy oscura; a esto le sigue la muestra que recibió el tratamiento con Quitosano comercial (dosis de 50 mL) con una coloración verdosa ligeramente más oscura; y finalmente la muestra que recibió el tratamiento con Sulfato de Aluminio (dosis de 150 mL) que presentó una coloración azulina clara en comparación a la muestra original.

Con lo anterior, podemos indicar que el quitosano no logra recoger todos los agentes contaminantes en suspensión dentro de las muestras tratadas, por lo que al concluir la prueba de jarras aún quedan vestigios de estas partículas las cuales logran dispersar la luz, dando así los valores altos de turbidez; de la misma manera ocurre con el Sulfato de Aluminio pero en mayor medida, siendo sus valores de turbidez aún más altos.

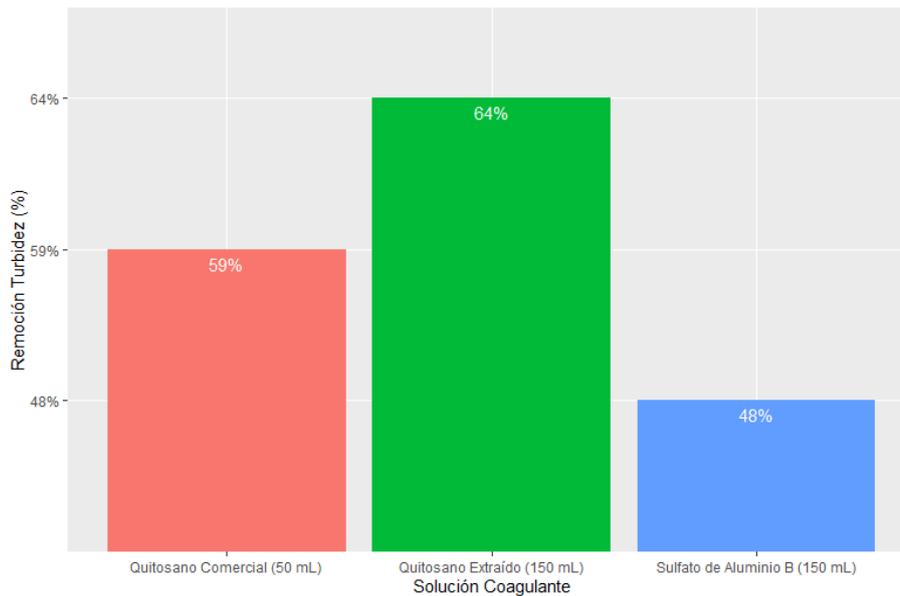


Figura 29: *Remoción de turbidez de las soluciones Coagulantes.*

En la Figura 29 se muestra el porcentaje de remoción de turbidez que presentaron las tres soluciones coagulantes utilizadas en la prueba de jarras. El quitosano extraído tiene un porcentaje de remoción del 64%, seguido por el quitosano comercial con un 59% y finalmente el sulfato de aluminio tipo “B” con un 48%. Este último, no logra cumplir con la normativa nacional donde se recomienda que la remoción de turbidez debe ser mayor a un 50%.

Estos valores de remoción se explican debido al mecanismo de coagulación que posee el polímero de quitosano; donde las partículas coloidales de los efluentes que presentan carga negativa, se enlazan y se adsorben con la superficie del quitosano que posee carga opuesta, de esta manera se neutralizan las cargas y se desestabilizan los coloides en suspensión de la muestra contaminada. Además, también puede ocurrir en el proceso de coagulación, la existencia de segmentos prolongados del coagulante, los cuales permiten la adsorción de más grupos libres de las partículas coloidales, dando así la formación de puentes de la forma partícula – quitosano – partícula; asimismo existe un escenario donde al transcurrir el tiempo, el coagulante no encuentra otros sitios libres y se

vuelve a adsorber sobre la misma partícula coloidal inicial, en este caso no se forman los puentes; finalmente existe el caso donde hay un exceso por parte del coagulante, lo que origina que las partículas coloidales se saturan en su superficie y por lo tanto se reestabilizan las cargas de los coloides en suspensión, en este caso tampoco existen los puentes inter - partículas, obteniendo flóculos de tamaños pequeños, bajas densidades y que no sedimentan en su totalidad. Estos comportamientos del proceso de coagulación son sustentados por Martel ⁽⁷⁰⁾ en su ensayo.

En el caso del Sulfato de Aluminio, su mecanismo de acción como coagulante a base de sales metálicas consiste en la neutralización de las cargas de las partículas coloides presentes en las muestras de agua, permitiendo de esta manera la coagulación y formación de aglomerados; sin embargo, cuando se adiciona un excedente de cantidad del coagulante, ocurre una inversión de las cargas, donde las partículas coloides en suspensión vuelven a tener una carga eléctrica negativa y por lo tanto no se consigue una buena remoción de la turbidez; en contraste, cuando la cantidad del sulfato de aluminio es insuficiente, las cargas de los coloides no se neutralizan totalmente, por ende los flóculos que se forman son en pequeñas cantidades. Este comportamiento correspondiente al sulfato de aluminio es sustentado por Barajas & León ⁽⁷¹⁾, donde finalmente cabe mencionar que se obtuvieron resultados aceptables, sin embargo son menores al que mostró el quitosano.

b) Determinación de Cromo.

Asimismo, culminado el tratamiento en la prueba de jarras, se realizó la medición de cromo total, cromo hexavalente y por consecuencia el cromo trivalente, en todas las dosis de las soluciones coagulantes aplicadas para cada experiencia, obteniendo como resultados los datos reportados en las Tablas 16, 17 y 18.

Tabla 16: Valores de Cromo Total en los tratamientos con las soluciones coagulantes.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo Total (mg/L)		
		Quitosano Comercial	Quitosano Extraído	Sulfato de Aluminio B
1	25	632.60	622.23	695.24
2	50	608.23	584.97	687.46
3	100	621.41	574.20	662.74
4	150	626.58	537.03	636.62
5	200	628.08	560.00	647.66
Control	-		1102.16	

Se observa que el quitosano extraído presenta el menor valor de cromo total, siendo 537.03 mg/L a una dosis de 150 mL de solución coagulante, seguido por el quitosano comercial con un valor de 608.23 mg/L a 50 mL de solución coagulante y finalmente el sulfato de Aluminio tipo B con 636.62 mg/L a 150 mL de solución coagulante, resultando ser el que menos metal adsorbió de las aguas residuales de curtido. Además, el cromo total disminuyó desde un valor de 1102.16 mg/L (muestra sin tratamiento) hasta 537.03 mg/L (muestra con el mejor tratamiento), lo cual corresponde a una remoción de un 51.27%.

Tabla 17: Valores de Cromo Hexavalente en los tratamientos con las soluciones coagulantes.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo ⁺⁶ (mg/L)		
		Quitosano Comercial	Quitosano Extraído	Sulfato de Aluminio B
1	25	25.52	25.10	28.51
2	50	24.03	24.18	28.19
3	100	25.26	23.35	27.61
4	150	25.69	21.66	25.89
5	200	25.75	22.21	26.77
Control	-		46.59	

De la misma manera, el quitosano extraído presenta el menor valor de cromo hexavalente, siendo 21.66 mg/L (a 150 mL de solución coagulante), seguido por el quitosano comercial con un valor de 24.03 mg/L (a 50 mL de solución coagulante) y finalmente el sulfato de Aluminio tipo B con 25.89 mg/L (a 150 mL de solución coagulante). Además, el cromo hexavalente disminuyó en un 53.51%, desde un valor inicial de 46.59 mg/L (muestra sin tratamiento) hasta 21.66 mg/L (muestra con el mejor tratamiento).

Tabla 18: Valores de Cromo Trivalente en los tratamientos con las soluciones coagulantes.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo ⁺³ (mg/L)		
		Quitosano Comercial	Quitosano Extraído	Sulfato de Aluminio B
1	25	607.08	597.13	666.73
2	50	581.86	560.79	659.28
3	100	595.92	550.85	635.12
4	150	600.89	515.36	610.73
5	200	602.33	537.79	620.89
Control	-		1055.57	

Asimismo, el cromo trivalente presentó el menor valor de 515.36 mg/L en la dosis de 150 mL de solución coagulante de quitosano extraído, seguido por un valor de 581.86 mg/L a 50 mL de solución coagulante de quitosano comercial y finalmente 610.73 mg/L a 150 mL de solución coagulante de sulfato de Aluminio tipo B.

El cromo trivalente disminuyó desde un valor de 1055.57 mg/L (muestra sin tratamiento) hasta 515.36 mg/L (muestra con el mejor tratamiento), lo cual corresponde a una remoción de un 51.18%.

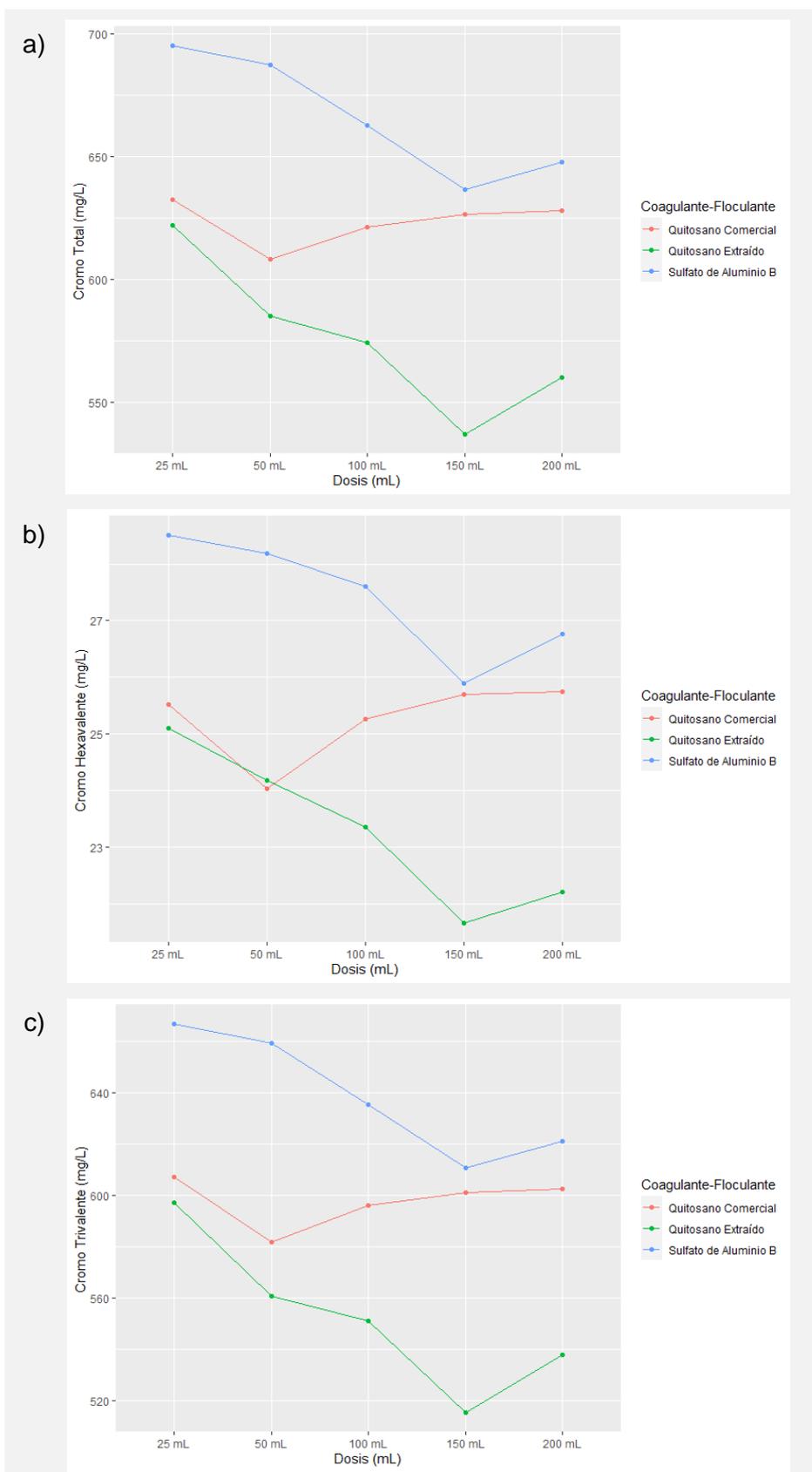
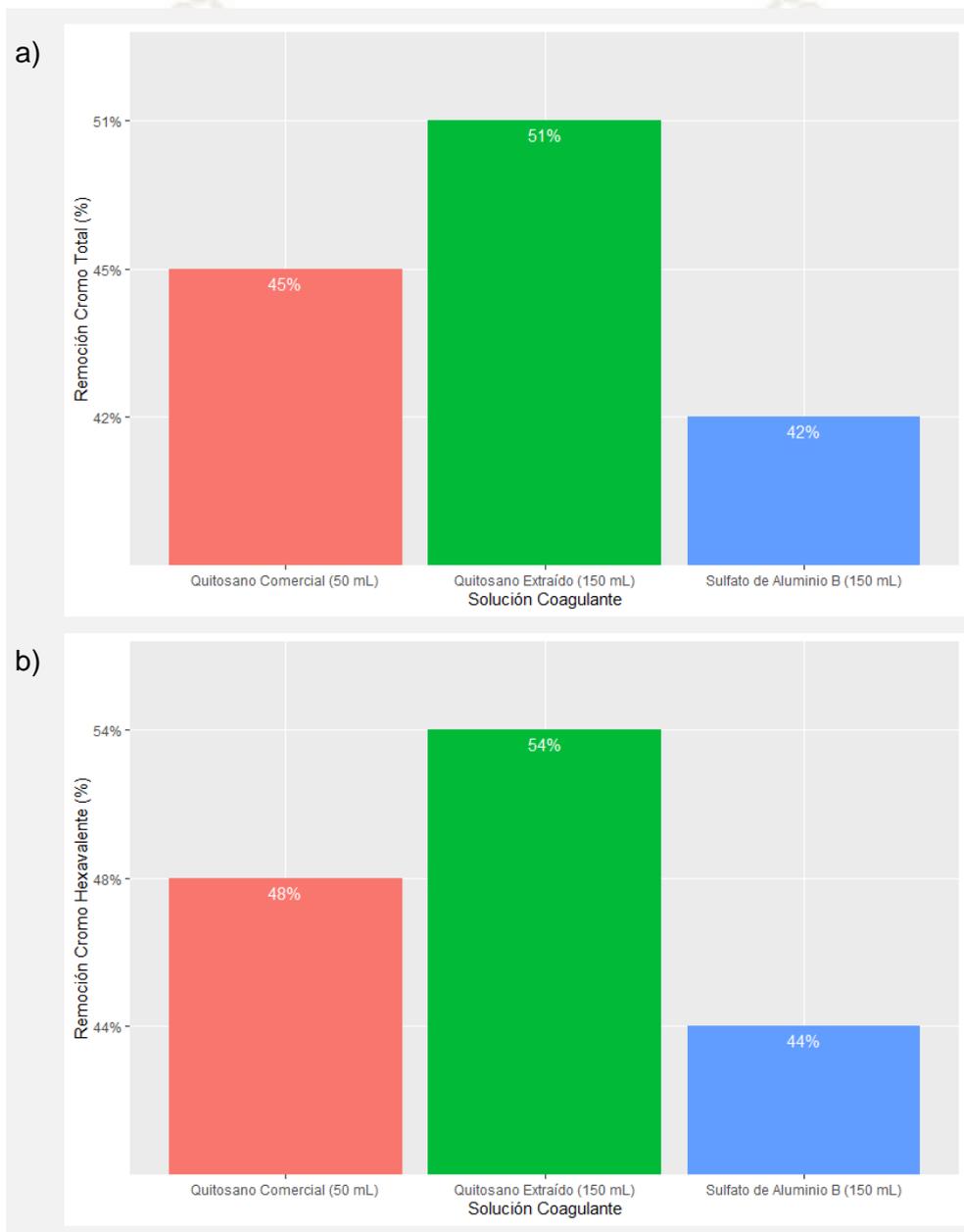


Figura 30: Efecto de las soluciones Coagulantes con respecto al a) Cromo total, b) Cromo hexavalente y c) Cromo trivalente.

En la Figura 30 se observa la acción de las soluciones coagulantes a diferentes dosis y su efecto adsorbente sobre el metal de cromo en sus tres formas (cromo total, cromo hexavalente y cromo trivalente). En las tres situaciones, el quitosano comercial mostró mayor efectividad de remoción del metal a un volumen de 50 mL de dosis; sin embargo, el quitosano extraído presentó la menor concentración de cromo en comparación con las demás soluciones coagulantes a un volumen de 150 mL de dosis.



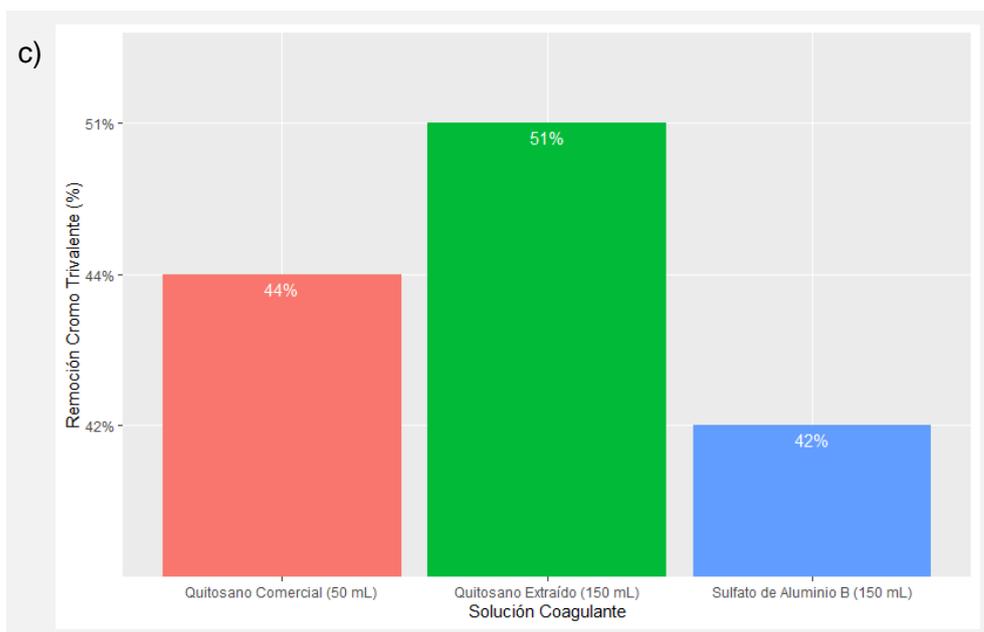


Figura 31: Remoción de a) Cromo Total, b) Cromo hexavalente y c) Cromo trivalente.

En la Figura 31 observamos el porcentaje de remoción de cromo en sus tres formas (cromo total, cromo hexavalente y cromo trivalente) para cada solución coagulante. El quitosano extraído presentó un porcentaje de remoción de 51 - 54%; seguido por el quitosano comercial con un 44 - 48%; y finalmente el sulfato de aluminio tipo "B" con un 42 - 44%. Este valor porcentual se encuentra de acuerdo a lo reportado por Nieto & Orellana⁽⁷²⁾ en su investigación, donde menciona un rendimiento del quitosano en la remoción del metal de cromo desde un 40%.

El grado de desacetilación de la molécula del quitosano es el responsable de la cantidad de remoción de contaminantes de este polisacárido, debido a que, al poseer este un mayor número de grupos amino libres, entonces es mayor la interacción electrostática de la superficie de su molécula con los iones del metal de cromo en este caso, por lo que resulta mayor su adsorción y por consecuencia su remoción de los efluentes tratados. Esta explicación la sustenta Altamirano⁽⁷³⁾, en su investigación sobre el comportamiento del quitosano.

En el caso del Sulfato de Aluminio, al estar conformado por compuestos inorgánicos metálicos de aluminio, cuando estos entran en contacto con el agua, las moléculas se desestabilizan y se disocian en Al^{+3} y SO_4^{-2} , donde el Al^{+3} se combina con los coloides con carga negativa (neutralizando la carga de las partículas) y también se combina con los OH del agua formando el hidróxido de aluminio (con carga positiva), los cuales son insolubles y forman precipitados. De esta manera ocurre la coagulación y formación de las aglomeraciones de los compuestos disueltos y en suspensión (causantes de la turbiedad, color y sabor) existentes en las muestras, dando como resultado la adsorción de los coloides presentes en los efluentes de curtido, como señala Pérez ⁽⁷⁴⁾ en su ensayo. Además las sales de Aluminio son coagulantes muy utilizados debido a que permiten la formación de flóculos pesados, de un buen tamaño y el rango de pH al que mejor funcionan es de 5 – 7, por lo cual resultó ser útil para esta experiencia.

c) Determinación del índice de Willcomb.

Tabla 19: *Determinación del índice de Willcomb.*

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	ÍNDICE DE WILLCOMB (1-10)		
		Quitosano Comercial	Quitosano Extraído	Sulfato de Aluminio B
1	25	2	2	2
2	50	8	4	4
3	100	6	6	4
4	150	6	8	6
5	200	4	6	4

En la Tabla 19 se observa el índice de Willcomb asignado para cada beaker en los tres tratamientos con las soluciones coagulantes conformadas. La asignación de los valores fueron determinados según dos criterios: el tamaño y forma del flóculo formado, y la velocidad de sedimentación que presentaron estos flóculos. El Quitosano comercial presentó un valor de 8 a 50 mL de dosis de la solución coagulante, mientras que el Quitosano

extraído y el Sulfato de Aluminio presentaron valores de 8 y 6 respectivamente, a 150 mL de dosis de las soluciones coagulantes. Los valores obtenidos en este ensayo, guardan relación con los datos de turbidez y cromo alcanzados en la prueba de jarras; demostrando así, la certeza de este análisis visual.

Esta experiencia puede comprobar la efectividad del quitosano como agente coagulante frente al sulfato de aluminio para el tratamiento de estos efluentes industriales, donde el quitosano comercial y extraído obtuvieron una puntuación de 8, lo cual indica que el flóculo formado fue bueno estructuralmente, de un buen tamaño y que su sedimentación fue fácil pero no completa ya que se pudo apreciar algunas partículas que quedaron en suspensión; sin embargo, fueron pocas en comparación con el sulfato de aluminio, donde el flóculo formado también fue bueno estructuralmente, de considerable tamaño, mas su sedimentación fue lenta, dejando una mayor cantidad de partículas en suspensión. Además se consideraron los tamaños aproximados de los flóculos formados, siendo para el Quitosano que tuvo una puntuación de 8 un valor de 2.25 – 3.0 mm y para el Sulfato de Aluminio que presentó una puntuación de 6 un tamaño de 1.5 – 2.25 mm, eso se corrobora con lo referido por Oña & Venegas⁽⁷⁵⁾ en sus estudios de procesos de coagulación del quitosano extraído de cáscaras de cangrejo; finalmente ninguna solución recibió una puntuación máxima de 10 ya que ninguna mostró una sedimentación completa.



Figura 32: *Proceso de Coagulación – Flocculación – Sedimentación con diferentes soluciones coagulantes.*

En la Figura 32 se puede observar lo expresado con el índice de Willcomb, donde la imagen del medio correspondiente a la solución de quitosano extraído, posee mayor cantidad de sedimento y menos partículas en suspensión, seguido por el quitosano comercial (imagen de la izquierda) y finalmente el sulfato de aluminio (imagen de la derecha) que posee menor sedimento y mayor cantidad de flóculos en suspensión, siendo estos de menor tamaño.

Esto se explica debido a que la solución coagulante de quitosano no logra un barrido total en los efluentes, permaneciendo partículas contaminantes en suspensión, posterior al tratamiento de coagulación; esto mismo sucede con el sulfato de aluminio pero en mayor medida. Altamirano⁽⁷³⁾, de manera similar lo postula en sus resultados obtenidos posterior al proceso de coagulación, donde indica que no siempre es suficiente este proceso para la reducción de los contaminantes a niveles aceptables, siendo una de las principales desventajas, además debe considerarse también la producción de los lodos obtenidos y por ende el costo de un tratamiento posterior a la sedimentación.

d) Determinación del peso Coágulo – Flóculo.

En la Tabla 20 se muestran los pesos de los Coágulos - Flóculos sedimentados correspondientes a cada beaker, obtenidos tras un proceso de filtración. El Quitosano comercial presentó un peso mayor de 0.3681 g a un volumen de 50 mL de la dosis de la solución coagulante; mientras que el Quitosano extraído y el Sulfato de Aluminio presentaron pesos mayores de 0.4991 g y 0.3488 g respectivamente, a un volumen de 150 mL de dosis de las soluciones coagulantes; siendo el quitosano extraído el agente coagulante que obtuvo mayor cantidad de sedimento, seguido por el quitosano comercial y finalmente el sulfato de aluminio. Asimismo, estas cantidades guardan relación el índice de Willcomb obtenido anteriormente.

Tabla 20: Pesos de los Coágulos - Flóculos sedimentados.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Peso Coágulo - Flóculo (g)								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio B		
		Papel Filtro	Papel filtro + Coagulo - Flóculo	Coagulo - Flóculo	Papel Filtro	Papel filtro + Coagulo - Flóculo	Coagulo - Flóculo	Papel Filtro	Papel filtro + Coagulo - Flóculo	Coagulo - Flóculo
1	25	0.9862	1.1047	0.1185	0.7182	0.8760	0.1578	1.0401	1.1491	0.1090
2	50	0.8134	1.1815	0.3681	0.7334	0.9392	0.2058	1.0026	1.1133	0.1107
3	100	1.0411	1.2908	0.2497	0.7249	1.1280	0.4031	1.0280	1.1984	0.1704
4	150	0.7890	1.0214	0.2324	0.7004	1.1995	0.4991	0.9842	1.3330	0.3488
5	200	0.8913	1.0493	0.1580	0.7168	1.1878	0.4710	0.9368	1.1037	0.1669

3.4. Caracterización de los efluentes de curtido.

3.4.1. Caracterización de los efluentes de curtido sin Tratamiento.

Los valores promedio de los parámetros de calidad obtenidos tras el análisis de los efluentes provenientes de la etapa de curtido, se detallan en la Tabla 21.

Tabla 21: *Parámetros de calidad de los efluentes de la etapa de Curtido.*

Parámetros	\bar{X}	D.S. N° 003-2002- PRODUCE LMP
Temperatura (°C)	21.12	35
pH	5.17	6.0 – 9.0
DQO (mg/L)	3404.33	1500
DBO ₅ (mg/L)	625.50	500
DBO ₅ / DQO	0.18	-
OD (mg/L)	1.58	-
Conductividad (mS/cm)	9.8	-
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	24239.01	-
Sólidos Totales (mg/L)	24787.01	-
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	548	500
Turbidez (NTU)	759	< 50%
Sulfuros (mg/L)	10.62	3
ORP	18.9	-
Cr ^T (mg/L)	1102.16	2
Cr ⁺⁶ (mg/L)	46.59	0.4
Cr ⁺³ (mg/L)	1055.57	-

Como se observa en la tabla, la Temperatura se encuentra ligeramente superior a los valores ambientales comunes (20°C), esto debido a las reacciones químicas que ocurren dentro del botal durante el curtido de las pieles, sin embargo cumple con los LMP exigidos según la normativa peruana; el pH es ligeramente ácido, producto del uso de los reactivos químicos ácidos utilizados en la preparación para la etapa de curtido, como por ejemplo el ácido fórmico y ácido sulfúrico, de igual manera se encuentra dentro de los LMP; la DQO presenta un valor elevado debido a la alta contaminación de la muestra por presencia de materia orgánica; el valor de DBO₅ de igual manera es alto ya que indica la cantidad de oxígeno que se necesita para estabilizar esta materia orgánica presente en los efluentes, por lo tanto, a mayor contaminación es menor el valor de OD; la fracción de DBO₅ / DQO indica que este tipo de efluentes industriales no pueden recibir

un tratamiento biológico ya que el valor debería ser mayor a 0.5, en este caso al ser 0.18 justifica el uso de tratamientos fisicoquímicos para la remoción de los contaminantes de esta muestra; la Conductividad se encuentra relacionada con los Sólidos totales y la Turbidez, donde a mayor cantidad de sólidos mayor es la conductividad debido a que estos transportan iones, además los sólidos suspendidos son los que incrementan la turbidez, por lo tanto estos valores son altos en muestras que presentan una alta contaminación; por su parte los Sulfuros también se encuentran sobrepasando los LMP ya que este parámetro representa la acción bacteriológica, donde a mayor contaminación mayor es la cantidad de sulfuros; en cuanto a los valores de ORP, son bajos a niveles de contaminación altos por lo que su valor indica que esta muestra de agua no posee características salubres, este parámetro mide la actividad de oxidación en la muestra de agua, en este caso al ser un valor positivo nos indica que existe una oxidación, haciendo referencia a la acidificación del medio por la presencia de los iones H^+ , mostrando su relación con el pH; finalmente la concentración de Cromo en sus tres formas, es muy elevado debido a un bajo porcentaje de fijación de las sales de cromo en las pieles curtidas, originándose efluentes con este metal residual, con valores por encima de los niveles máximos permitidos detallados en el D.S. N° 003-2002- PRODUCE LMP que establece un nivel máximo de 2 mg/L para el cromo total y 0.4 mg/L para el cromo hexavalente, quedando evidenciado el exceso de este metal en los efluentes de curtiembres y la alta toxicidad que representan.

Adicionalmente, se realizó el ensayo de metales totales presentes en la muestra de curtido, en los Laboratorios Analíticos del Sur, y de esta manera poder obtener la caracterización completa de las aguas residuales. Los resultados se reportan en la Tabla 22.

Tabla 22: Metales totales presentes en los efluentes de la etapa de curtido.

Nombre	Símbolo	Concentración (mg/L)
Plata	Ag	0.0101
Aluminio	Al	0.790
Boro	B	114.3
Bario	Ba	0.44634
Berilio	Be	^b < 0,000079
Calcio	Ca	535
Cadmio	Cd	0.05144
Cobalto	Co	^b < 0,000094
Cromo	Cr	1173.8
Cobre	Cu	0.2557
Fierro	Fe	4.95
Potasio	K	974
Litio	Li	3.3622
Magnesio	Mg	284.9
Manganeso	Mn	1.114
Molibdeno	Mo	^b < 0,00038
Sodio	Na	13600
Níquel	Ni	0.02763
Fósforo	P	10.35
Plomo	Pb	10.41
Antimonio	Sb	10.366
Selenio	Se	^b < 0,002
Silicio	SiO ₂	38.00
Estaño	Sn	0.05788
Estroncio	Sr	2.171
Titanio	Ti	0.25524
Talio	Tl	0.2722
Vanadio	V	^b < 0,00014
Zinc	Zn	0.7924

Nota: ^b = Límite de cuantificación.

Esta medición se realizó mediante la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), mostrando en sus resultados que los metales Berilio, Cobalto, Molibdeno, Selenio y Vanadio reportaron valores menores a sus límites de cuantificación respectivos, ya que se encuentran en cantidades muy bajas y resultan indetectables con este método.

Además se puede observar que el metal de Cromo posee una concentración muy elevada, con un valor de 1173.8 mg/L, sobrepasando los LMP según normativa y guardando relación con el valor de cromo total obtenido con el Colorímetro portátil multiparamétrico que arrojó un valor de 1102.16 mg/L, dando validez a los ensayos realizados en laboratorio, considerando como ensayo más exacto el realizado con el equipo ICP.

3.4.2. Caracterización de los efluentes de curtido con Tratamiento con las Soluciones Coagulantes.

Los valores promedio de los parámetros de calidad obtenidos tras el análisis de los efluentes provenientes de la etapa de curtido que recibieron el tratamiento con las soluciones coagulantes en sus dosis óptimas, se detallan en la Tabla 23.

Los parámetros fisicoquímicos de calidad del agua que se evaluaron a los efluentes provenientes de la etapa de curtido, mostraron diferencias respecto a los valores obtenidos en otros trabajos de investigación como reportan Cerón ⁽⁷⁶⁾, Zevallos ⁽⁷⁷⁾ y Chávez & Alpaca ⁽⁷⁸⁾, esto se puede explicar debido a que cada empresa maneja su propia metodología para la curtición de pieles, de igual manera son diferentes las cantidades de reactivos utilizados en el proceso debido al tamaño de la industria.

En este caso la curtiembre en estudio es del tipo semi-industrial ya que utiliza maquinaria para algunas tareas específicas, sin embargo aún se realiza un trabajo manual en ciertas etapas del proceso, y corresponde a una mediana empresa ya que elabora un valor promedio de 800 cueros al mes, lo cual la diferencia de las empresas curtidoras artesanales de pequeño tamaño y de igual manera de las empresas semi-industriales e industriales de gran tamaño.

Tabla 23: *Parámetros de calidad de los efluentes de Curtido posterior a su tratamiento con las soluciones coagulantes.*

Parámetros	Curtido	Quitosano Comercial (0.1%) a 50 mL	Quitosano Extraído (0.1%) a 150 mL	Sulfato de Aluminio B (1%) a 150 mL	D.S. N° 003- 2002- PRODUCE LMP
Temperatura (°C)	21.12	19.24	18.80	17.18	35
pH	5.17	5.20	5.40	5.23	6.0 – 9.0
DQO (mg/L)	3404.33	1390.91	1349.23	1416.78	1500
DBO ₅ (mg/L)	625.50	254.25	247.50	260.25	500
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	24239.01	7519.49	6585.63	7353.18	-
Sólidos Totales (mg/L)	24787.01	7758.16	6784.30	7595.85	-
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	548	238.67	198.67	242.67	500
Turbidez (NTU)	759	310	277	392	< 50%
Sulfuros (mg/L)	10.62	4.84	4.21	5.79	3
Cr ^T (mg/L)	1102.16	605.97	536.85	637.25	2
Cr ⁺⁶ (mg/L)	46.59	27.30	25.18	28.11	0.4
Cr ⁺³ (mg/L)	1055.57	578.67	511.67	609.14	-

En consecuencia, en la tabla podemos observar el grado de cumplimiento de los parámetros de calidad para descargas a cuerpos de agua según la legislación peruana; donde los valores iniciales de Temperatura y pH que se encontraban dentro de los LMP inicialmente, siguen estando dentro del intervalo de aceptación una vez culminado el tratamiento con las soluciones coagulantes; donde el primer parámetro disminuyó ligeramente al tratarse la muestra a temperatura ambiente de laboratorio (18°C), además no sufrió cambios drásticos debido a que no ocurren reacciones que consuman o liberen energía en forma calorífica en el proceso de coagulación, este comportamiento se puede observar en la Figura 33.

De lo contrario, el parámetro de pH mostró un ligero incremento, esto se explica debido a que las soluciones de coagulantes preparadas con el quitosano se trabajaron en el rango de acción óptimo de este polímero el cual es de 4.0 – 6.0, además el sulfato de aluminio corresponde a un coagulante de tipo alcalino por lo cual mostró también un ligero incremento en estos valores, como se puede apreciar en la Figura 34.

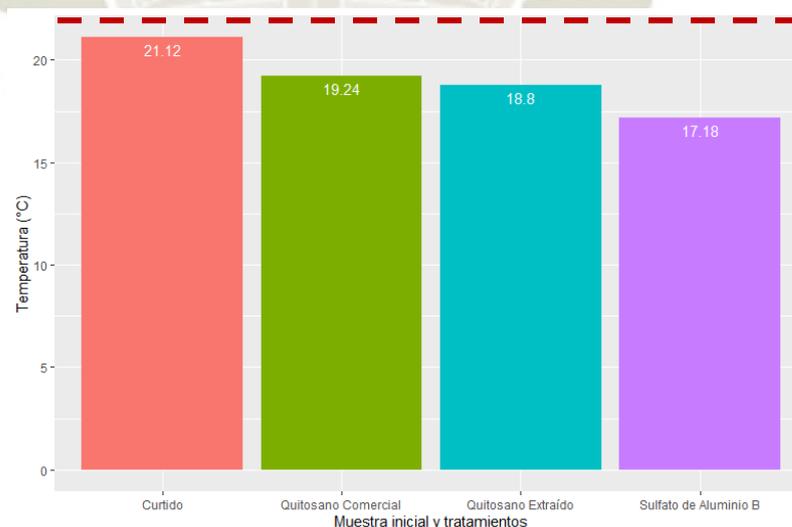


Figura 33: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la Temperatura.

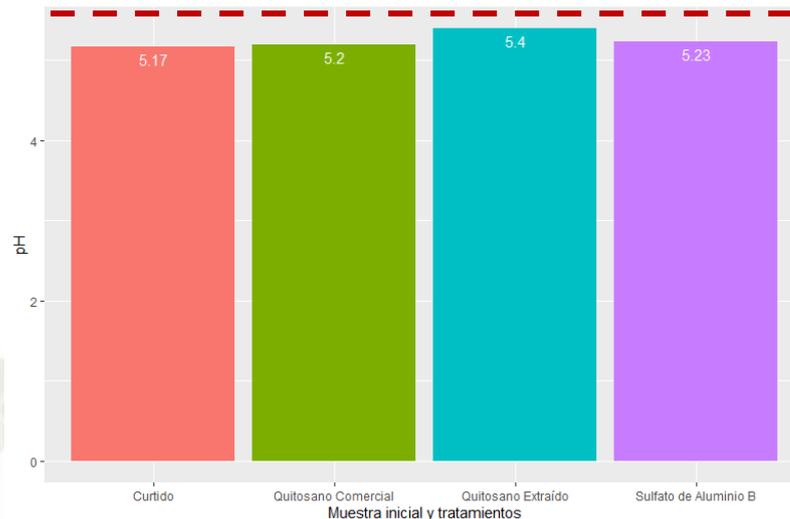


Figura 34: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el pH.

Por otra parte, los parámetros de calidad que se ajustaron dentro de los LMP fueron la DQO, la DBO₅, los SS y la Turbidez; estos inicialmente sobrepasaban los valores límites según la normativa, pero posterior al tratamiento con las tres soluciones coagulantes se pudo remover los contaminantes de manera significativa, ocasionando que se encuentren finalmente dentro de los rangos admisibles para su descarga en cuerpos de agua (alcantarillado). Estas comparativas se muestran en las Figuras 35, 36, 37 y 38.

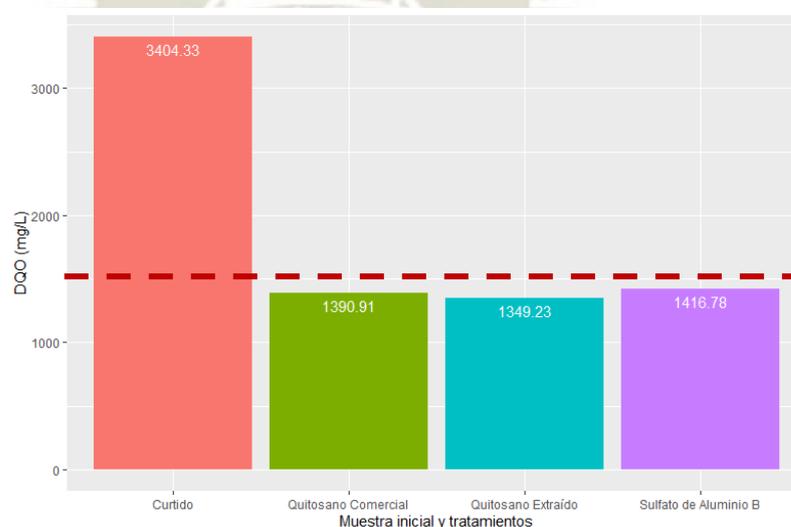


Figura 35: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la DQO.

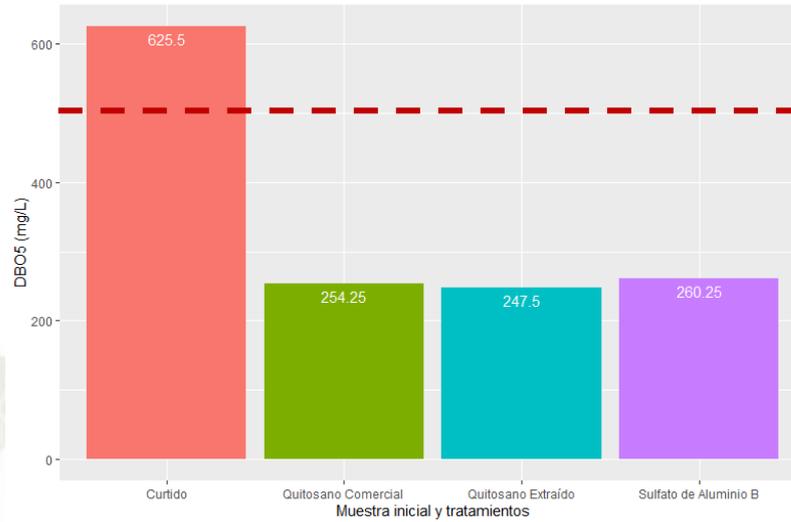


Figura 36: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la DBO₅.

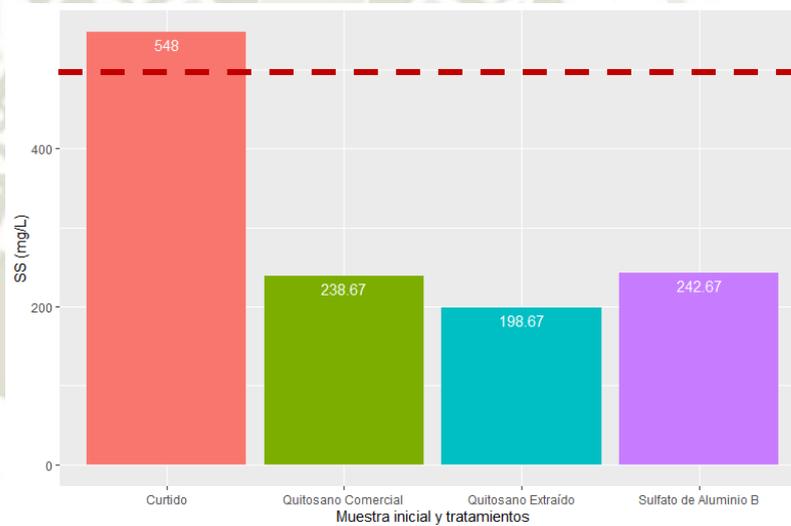


Figura 37: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre los SS.

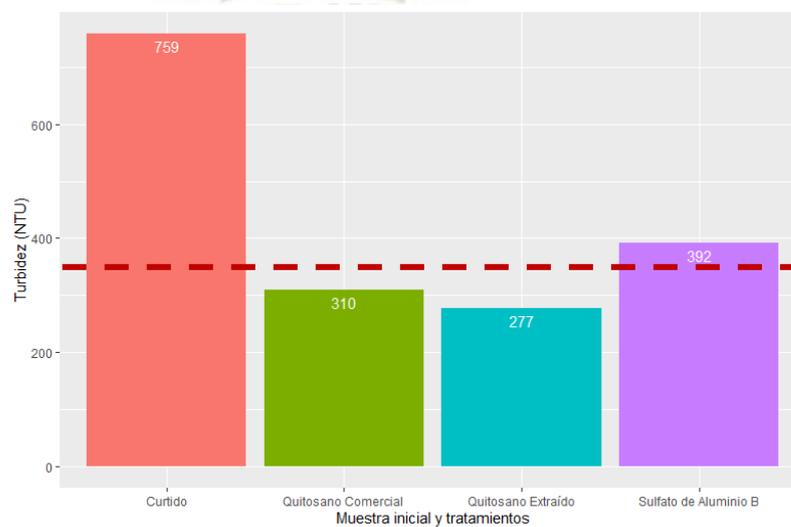


Figura 38: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre la Turbidez.

En cambio, los parámetros de Sulfuros, Cromo total y Cromo hexavalente aún se encuentran sobre pasando los LMP para su eliminación; sin embargo, cabe recalcar que existió una reducción significativa de sus valores, comprobando así la eficacia de las soluciones coagulantes utilizadas en la prueba de jarras, esto además facilita su posterior tratamiento con otros tipos de remediación como por ejemplo los procesos biológicos y de esta manera poder complementar el tratamiento de las aguas residuales provenientes de la industria curtidora. En las Figuras 39, 40 y 41, se aprecia la disminución de estos valores.

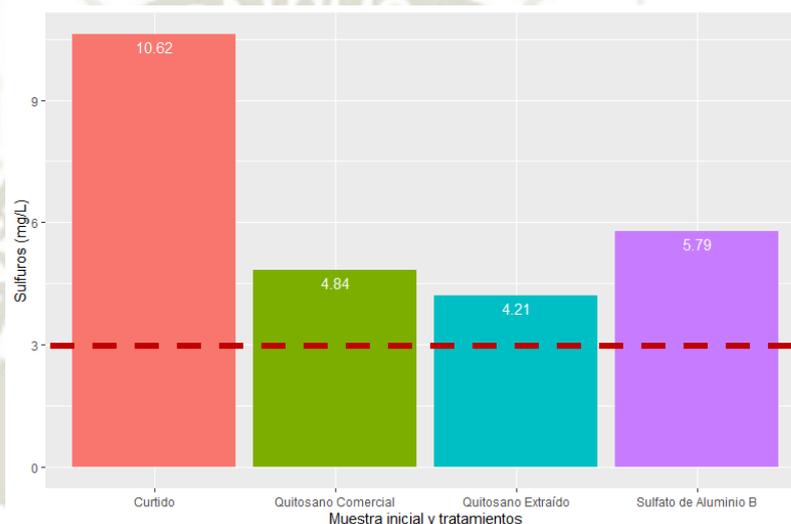


Figura 39: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre los Sulfuros.

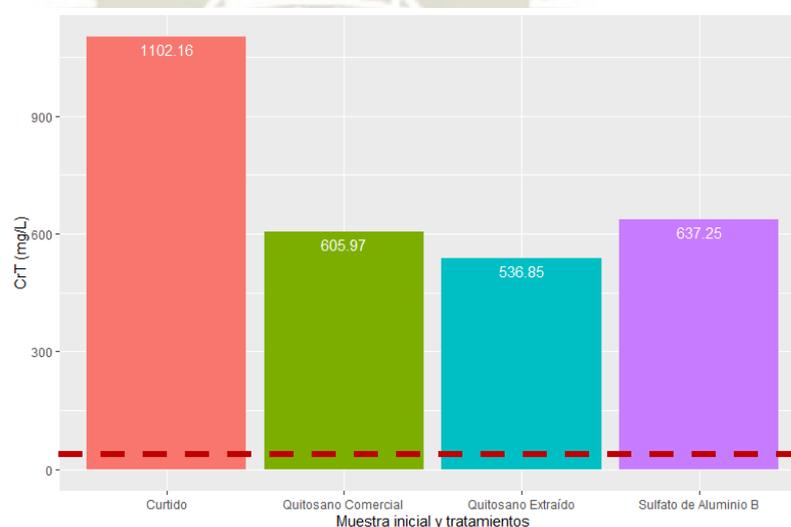


Figura 40: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el Cromo total.

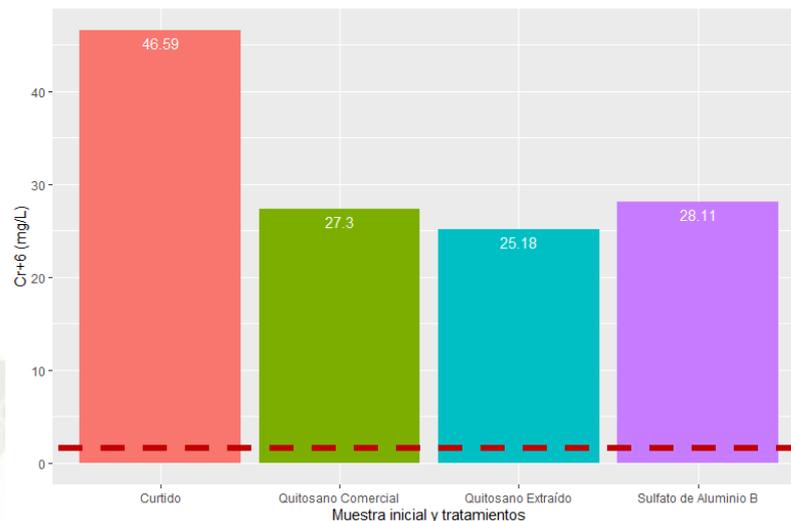


Figura 41: Efecto de las Soluciones Coagulantes sobre el Cromo hexavalente.

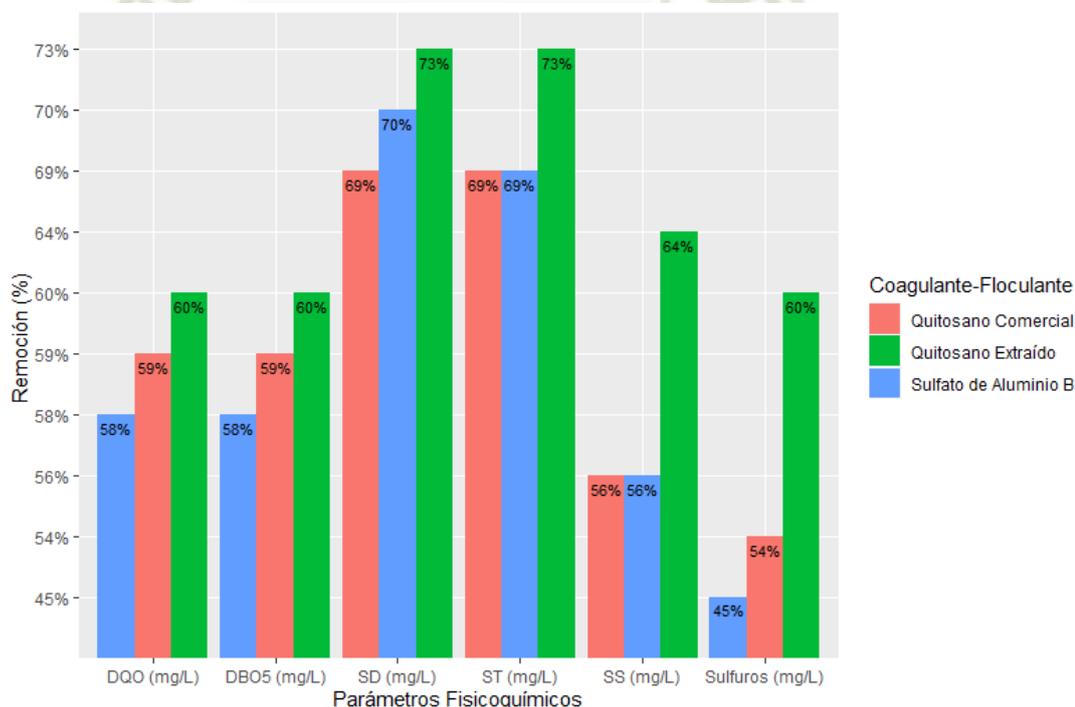


Figura 42: Porcentaje de remoción de los parámetros físicoquímicos de calidad de los efluentes de Curtido.

En la Figura 42 se muestran los porcentajes de remoción correspondientes a los parámetros de calidad de DQO, DBO₅, SD, ST, SS y Sulfuros, medidos en las dosis óptimas de cada tratamiento. En todos los casos, el

Quitosano Extraído representó el mejor sistema por su efectividad; seguido por el Quitosano Comercial y el Sulfato de Aluminio para el caso de los parámetros de DQO, DBO₅, SS y Sulfuros; mientras que en el caso de los SD, el Sulfato de Aluminio mostró ser el segundo mejor tratamiento y finalmente el Quitosano comercial; por último, en los ST los tratamientos con Quitosano comercial y Sulfato de Aluminio presentaron el mismo porcentaje de remoción. En general, la solución coagulante de Quitosano extraído arrojó valores de remoción de 60 – 73%, el Quitosano comercial de 54 – 69% y finalmente el Sulfato de Aluminio tipo B de 45 – 70% para estos parámetros fisicoquímicos.

De lo anterior, podemos concluir que el biopolímero de quitosano es una alternativa para el tratamiento de los efluentes industriales de este tipo, ya que reduce significativamente las concentraciones de DQO, DBO₅, SD, ST, SS, Turbidez, Sulfuros, Cr^T, Cr⁺⁶ y Cr⁺³ con porcentajes de remoción del 60.37, 60.43, 72.83, 72.63, 63.75, 63.50, 60.37, 51.29, 45.96 y 51.53% para el quitosano extraído y 59.14, 59.35, 68.98, 68.70, 56.45, 59.16, 54.44, 45.02, 41.40 y 45.18% para el quitosano comercial respectivamente.

Referente a los valores de turbidez, la normativa peruana recomienda que debe existir un mínimo de remoción de este parámetro del 50% para poder considerarse efectivo el tratamiento, según el Reglamento Nacional de Edificaciones DS N° 011-2006-Vivienda, entonces al ser la turbidez inicial de 759 NTU, se debieron alcanzar valores menores a 379.5 NTU, donde las soluciones coagulantes a base de quitosano sí lograron una remoción del 63.50 y 59.16 % con valores de 277 y 310 NTU para quitosano extraído y quitosano comercial respectivamente; mientras que el sulfato de aluminio tuvo una remoción del 48.35 % con un valor de 392 NTU, siendo ligeramente menos efectivo. De los resultados anteriores, el biopolímero de quitosano resulta ser una opción factible y viable como tratamiento fisicoquímico opcional para estos efluentes.

Por último, el sulfato de aluminio mostró una menor eficacia en comparación con los coagulantes naturales de quitosano utilizados, sin embargo, estas diferencias no fueron muy alejadas, demostrando así que este coagulante a base de sales metálicas también puede ser utilizado para el tratamiento de las aguas residuales de la industria del curtido; sin embargo, habría que considerar las desventajas que presentan estos compuestos como son su alta corrosividad o toxicidad cuando se usan en exceso, resultando así dañinos para la salud. De igual manera el cloruro férrico es un coagulante muy utilizado en el mercado, no obstante, no se consideró en esta experiencia debido a su coloración marrón oscura que da la impresión de tener aguas sucias una vez realizado el tratamiento en la prueba de jarras, además alcanza rápido la saturación de este coagulante, generando así mucho sedimento descartándolo como opción para esta experiencia. En contraste, el quitosano al ser un coagulante natural, presenta una mayor ventaja ya que no tiene un efecto perjudicial o dañino sobre la salud o el medio ambiente, convirtiéndolo en una alternativa prometedora en procesos de tratamiento de aguas residuales mediante coagulación – floculación, o como compuestos coadyuvantes para este proceso, siendo corroborado con los resultados obtenidos en este trabajo.

3.5. Diseño experimental.

Los resultados obtenidos tras el análisis de varianza ANOVA para los valores de turbidez y cromo a diferentes dosis de las soluciones coagulantes en los tres tratamientos utilizados, se detallan a continuación en las Tablas 24, 25, 26 y 27.

En la Tabla 24 podemos observar que los resultados obtenidos para el parámetro de Turbidez, indican que existe un nivel de significancia con respecto a los factores de Tipo y Volumen evaluados (para este caso específicamente el tipo de coagulante y las dosis de las soluciones coagulantes empleadas), con respecto a la remoción de la Turbidez de los efluentes correspondientes a la etapa de curtido. Al ser los valores de $P <$

0.05, refieren que estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la Turbidez con un 95.0% de nivel de confianza; de la misma manera Campo, Delgado, Roa, Mora, & Carreño ⁽⁷⁹⁾ determinaron este grado de significancia, referente al quitosano y su efecto sobre la remoción de turbiedad, en sus resultados.

Tabla 24: Prueba ANOVA para el parámetro de Turbidez.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	367856.356	6	61309.393	17.377	.000
Interceptación	9678114.689	1	9678114.689	2743.149	.000
Tipo	70508.044	2	35254.022	9.992	.000
Volumen	297348.311	4	74337.078	21.070	.000
Error	134067.956	38	3528.104		
Total	10180039.000	45			
Total corregido	501924.311	44			

Nota: R al cuadrado = .733 (R al cuadrado ajustada = .691)

Tabla 25: Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Total.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	73653.865 ^a	6	12275.644	54.964	.000
Interceptación	17381801.250	1	17381801.250	77826.264	.000
Tipo	61140.947	2	30570.474	136.878	.000
Volumen	12512.918	4	3128.229	14.007	.000
Error	8486.961	38	223.341		
Total	17463942.076	45			
Total corregido	82140.826	44			

Nota: R al cuadrado = .897 (R al cuadrado ajustada = .880)

Tabla 26: Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Hexavalente.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	144.841a	6	24.140	18.769	.000
Interceptación	28837.421	1	28837.421	22421.552	.000
Tipo	125.696	2	62.848	48.865	.000
Volumen	19.145	4	4.786	3.721	.012
Error	48.874	38	1.286		
Total	29031.136	45			
Total corregido	193.715	44			

Nota: R al cuadrado = .748 (R al cuadrado ajustada = .708)

Tabla 27: Prueba ANOVA para el parámetro de Cromo Trivalente.

Origen	Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	67292.454a	6	11215.409	55.693	.000
Interceptación	15994663.636	1	15994663.636	79426.238	.000
Tipo	55730.112	2	27865.056	138.372	.000
Volumen	11562.342	4	2890.586	14.354	.000
Error	7652.348	38	201.378		
Total	16069608.439	45			
Total corregido	74944.802	44			

Nota: R al cuadrado = .898 (R al cuadrado ajustada = .882)

El análisis ANOVA descompone la variabilidad de la Concentración del cromo en contribuciones debidas a varios factores, puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III (por omisión), la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores.

En las Tablas 25, 26 y 27 podemos observar que los resultados obtenidos en este ensayo, indican que existe un nivel de significancia de los factores de

Tipo y Volumen evaluados, con respecto a la remoción de la concentración del metal de Cromo (en sus tres formas) presente en los efluentes de curtido. Al ser los valores de $P < 0.05$, se concluye que estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la Concentración de Cromo Total, Cromo Hexavalente y Cromo Trivalente, con un 95.0% de nivel de confianza. Este resultado concuerda a lo reportado por Duarte, Verbel, & Jaramillo⁽⁸⁰⁾ en su investigación, donde el quitosano mostró un significancia estadística referente a la adsorción del metal de cromo.



4. CONCLUSIONES

Primero: Los efluentes correspondientes a la etapa de curtido de la empresa en estudio ubicada en el centro poblado Semirural Pachacutec, presentaron valores superiores a los Límites Máximos Permisibles según la normativa peruana. Los parámetros de calidad que se encontraron fuera del rango de aceptación corresponden a la Demanda Química de Oxígeno, Demanda Biológica de Oxígeno, Sólidos Suspendidos, Sulfuros, Cromo Total y Cromo Hexavalente; además los valores de Sólidos Disueltos, Sólidos Totales, Turbidez y Cromo Trivalente, aunque no son referidos según el D.S. N° 003-2002- PRODUCE, también se hallaron en grandes cantidades. Los parámetros de Temperatura y pH fueron los únicos que inicialmente no excedieron los LMP, exponiendo de esta manera la naturaleza de los efluentes provenientes de estas industrias, donde existe una alta carga de materia orgánica, sólidos y metales tóxicos, que como consecuencia originan valores de contaminación altos, requiriendo así un tratamiento antes de su eliminación.

Segundo: El quitosano obtenido a partir de los residuos de camarón, presentó una humedad de 10.51%, contenido de cenizas de 1.05% y mostró solubilidad frente a disolventes del tipo ácido, siendo más efectivo el ácido clorhídrico a concentraciones de 0.1 M y 0.2 M. Su grado de desacetilación fue de 83.68%, conseguido mediante valoración potenciométrica, lo cual indica la certeza de la metodología química utilizada para la obtención de este polímero con un rendimiento del 28.10%. Asimismo se corroboró la estructura del quitosano extraído frente a una muestra comercial (con un grado de desacetilación de 83%) mediante FT-IR, donde se observó la similitud entre ambas muestras, comprobando así, la eficacia del quitosano obtenido ya que cumple con los estándares de una muestra comercial; resultando efectivo como agente coagulante para el tratamiento de efluentes, dado que alcanzó valores de hasta 73% de remoción de contaminación.

Tercero: Se determinó la capacidad de adsorción de los contaminantes presentes en las muestras de curtiembre mediante el tratamiento con tres soluciones coagulantes (Quitosano Extraído, Quitosano Comercial y Sulfato de Aluminio tipo B). El quitosano extraído demostró ser el coagulante más efectivo en todas las experiencias con una adsorción de Cr^{+6} de 46.59 mg/L a 25.18 mg/L lo que representa un porcentaje de adsorción de 46%, mientras que para el Cr^{+3} los valores fueron de 1055.57 mg/L a 511.67 mg/L siendo su porcentaje de remoción de 52%. Seguido por el quitosano comercial que arrojó un valor final de Cr^{+6} de 27.30 mg/L y Cr^{+3} de 578.67 mg/L, con una remoción de 41 y 45% respectivamente. En último lugar el sulfato de Aluminio obtuvo los valores finales de 28.11 mg/L para Cr^{+6} y 609.14 para Cr^{+3} , con porcentajes de remoción de 40 y 42% respectivamente. Además se comprobó la reducción de los parámetros de calidad de DQO, DBO_5 , SS y Turbidez, los cuales disminuyeron hasta el cumplimiento de la normativa; si bien los valores de Sulfuros y Cromo no lograron los LMP, su reducción fue significativa para complementar con procesos posteriores.

Cuarto: En conclusión general, queda evidenciado el grado de adsorción del quitosano y su efectividad como agente coagulante de origen natural, siendo superior frente a un coagulante sintético, por lo cual se convierte en una buena alternativa para el tratamiento de aguas residuales provenientes de industrias de curtiembre, pudiendo ser utilizado como agente remediador o como coadyuvante en la depuración de los contaminantes mediante el proceso fisicoquímico de coagulación - floculación.

5. RECOMENDACIONES

Para mejorar la solubilidad del polímero de quitosano en los disolventes utilizados para la conformación de las soluciones coagulantes, se recomienda trabajar con tamaños de partícula menores a 400 μm .

Durante el proceso de obtención del quitosano, la etapa de lavados resulta más sencilla con ayuda de una filtración con bomba al vacío, ya que este polisacárido satura rápidamente los poros del papel filtro, haciendo que una filtración convencional tarde demasiado tiempo.

El proceso de coagulación y floculación realizado en la prueba de jarras, debe ser estudiado más a detalle, variando diferentes factores que influirían sobre el efecto de adsorción de los coagulantes, tal y como son el pH, temperatura, tiempos de agitación, concentración de coagulantes y tipos de coagulantes, con la finalidad de conocer a detalle la efectividad del quitosano a diversas condiciones.

Los efluentes generados por la industria curtidora, no deben ser trabajados a pH altos debido a que estas aguas residuales presentan elevadas concentraciones de sulfuro de hidrógeno, ocasionando olores intensos e intoxicaciones por exposición a este gas; además en medios alcalinos, el cromo precipita, dificultando su reducción a Cr^{+3} .

Por último, se recomienda realizar estudios posteriores para evaluar la eficacia del quitosano obtenido de diferentes fuentes, así como su acción frente a otros coagulantes de origen natural, que permitan de esta manera, el uso de nuevas tecnologías verdes para el tratamiento de efluentes industriales con alta carga contaminante.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Molina N, Aguilar P, Cordovez C. Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia & Tecnología para la Salud Visual y Ocular*. 2010;; p. 77-88.
2. Duarte E, Verbel J, Jaramillo B. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosan obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*. 2009; 2(42).
3. Rios C, Rodríguez Y, Salinas L, Vargas L. Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial: BSAA*. 2012; 10(1): p. 146-156.
4. Muñiz J. Eficiencia del biosorbente de coronta de maíz para la adsorción del Cromo Hexavalente en aguas residuales de la industria Curtiembre Huachipa-2016. 2016.
5. Albert A. Cromo. *Sociedad mexicana de toxicología*. Xalapa: BVSDE. 1997;; p. 227 – 246.
6. López M. Cromo Elemento Químico. *Materiales de Ingeniería*. 2011.
7. Tafur L, Quevedo R. Alternativa para el tratamiento de aguas residuales cromadas con quitosano extraído del exoesqueleto de camarón (tesis para obtener el título de Ingeniero Agroindustrial). Universidad del Tolima. 2014.
8. Montoya N, Casas P, Wandurraga C. Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana. *Ciencia y Tecnología para la salud visual y ocular*. 2010; 8(1): p. 77-88.
9. Zambrano M. Recuperación de técnicas ancestrales de curtido artesanal por método vegetal. San Martín: INTI. 2015.
10. Churata M. Curtición de pieles. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann Facultad de Ciencias. 2003.
11. Zárate M, Rojas C, Porst J. Guía técnica para la minimización de residuos en curtiembres. Agencia Alemana de cooperación técnica (GTZ). 1993.
12. Tegtmeier D, Kleban M. Investigación sobre cromo y cuero: un enfoque

- equilibrado de datos y hechos científicos. LederPiel. 2014.
13. Juárez C. Diseño de un proceso para la extracción de cromo de un residuo de la curtiduría, y su implementación en la obtención de biogas. 2017.
 14. Guía para el control y prevención de la contaminación industrial. Curtiembre. Comisión Nacional del Medio Ambiente - Región Metropolitana. 1999; 1.
 15. Winkler M. Tratamiento biológico de aguas de desecho. Limusa. 1986.
 16. Alzate A, Tobón O. Manual Ambiental Sectorial. Proyecto Gestión Ambiental en la Industria de la Curtiembre. 2004.
 17. Pinedo R. Impactos ambientales generados por la curtiembre D-LEYSE, en el distrito de El Porvenir, provincia Trujillo, Región La libertad. Trabajo de Investigación (Informe de Práctica Pre-Profesional). Tingo María: Universidad Agraria de la Selva. 2012.
 18. Gallo M, Galarza B. Curtiembres, una problemática ignorada. Creación y Producción en Diseño y Comunicación. 2011; 36.
 19. Cuberos E, Rodríguez A, Prieto E. Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia. Revista de salud pública. 2009;; p. 278-289.
 20. Chirinos A. Estabilidad de croquetas de papa con colitas de camarón (*Cryphiops caementarius*) utilizando antioxidantes naturales.; 2016.
 21. Escobar M, Ossa C, Quitana M, Ospina W. Escobar M., Ossa C., Quitana M., Ospina W. "Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. Scientia et Technica. 2013;; p. 260-266.
 22. Andrade D. Obtención de colorante rojo a partir del exoesqueleto de camarón (*Penaeus vannamei*), Machala 2014. [Tesis]. Ecuador: Universidad técnica de Machala, Carrera de Ingeniería Química. 2015.
 23. Wasiw J, Yépez V. Evaluación Poblacional del Camarón *Cryphiops caementarius* en Ríos de la Costa Sur del Perú.. Rev Inv Vet. 2015;; p. 166-181.
 24. Baxter S. Molecular weight and degree of acetylation of ultrasonicated

- chitosan. 2004.
25. Vila I, Bahamonde N. inopsis sobre la biología del camarón del Río del Norte (No. CIDAB-SH351-B3s). Servicio Agrícola y Ganadero. Departamento de Biología (Chile). 1971.
 26. Báez P. Fenómeno El Niño, elemento importante en la evolución del camarón de río (*Cryphiops caementarius*). *Inv. Pesq. Chile*. 1985; 32: p. 235-242.
 27. Monserrat A. Tratamiento químico y biotecnológico de residuos de camarón para la obtención de productos de valor agregado [Tesis]. Veracruz: Facultad de ciencias químicas zona Xalapa, Programa educativo de Ingeniería Ambiental. 2013.
 28. Cahú T, Santos D, Mendes A, Cordula R, Chavante F, Carvalho L. Recovery of protein, chitin, carotenoids and glycosaminoglycans from Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) processing waste. *Process Biochem*. 2012; 47(4): p. 570-577.
 29. Kandra P, Mohan M, Padma J. Efficient use of shrimp waste: present and future trends. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2012; 93(1): p. 17-29.
 30. Bertsch A, Díaz I, Coello N. Optimization of shrimp waste fermentation by *Kocuria rosea* to obtain a protein hydrolysate. *Revista Técnica Ingeniería Universidad Zulia*. 2010; 33(2): p. 130-13.
 31. Ramírez M, Rodríguez A, Alfonso L, Peniche C. La quitina y sus derivados, biopolímeros con potencialidades de aplicación agrícola. *Biotecnología aplicada*. 2010;: p. 270-276.
 32. Balanta D, Grande C, Zuluaga F. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus Niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2010;: p. 297-316.
 33. Cusihuamán S. Derivatización del quitosano para la obtención del carboximetilquitosano (O-CMQ) y su caracterización vía espectroscopía infrarroja (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN). 2017.

34. Dash M, Chiellini R, Ottenbritey E. Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical. *Progress in polymer science*. 2011; 36: p. 981-1014.
35. Pillai C, Willi P, Chandra S. Chitin and chitosan polymer: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in polymer science*. 2009; 34(7): p. 641-678.
36. Figueroa D, Moreno A, Hormaza A. Equilibrio, termodinámica y modelos cinéticos en la adsorción de Rojo 40 sobre tuza de maíz. *Ingenierías Universidad de Medellín*. 2015;; p. 105-120.
37. Pacheco N, Garnica M, Gimeno M, Bárzana E, Trombotto S, David L, et al. Structural characterization of chi-tin and chitosan obtained by biological and chemical methods. *Biomacromolecules*. 2011; 12(9): p. 3285-3290.
38. Bajaj M, Freiberg A, Winter J, Xu Y, Gallert C. Pilot-scale chitin extraction from shrimp shell waste by deproteination and decalcification with bacterial enrichment cultures. *Applied microbiology and biotechnology*. 2015; 92(22): p. 9835-9846.
39. Navarro A, Manrique Á, Iparraguirre E, Díaz C, Jacinto C, Cuizano N, et al. Síntesis y caracterización de quitosano cuaternario nativo y reticulado en polvo para su aplicación en la adsorción de aniones metálicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2010;; p. 313-321.
40. De la Paz N, Pérez D, Fernández M, Dario O, Nogueira A, Rapado M, et al. Evaluación viscosométrica del quitosano derivado de la quitina de langosta. *Revista Iberoamericana del polímero*. 2013;; p. 84-91.
41. Piquero J, Gómez F. Preparación y caracterización mecánica de hidrogeles de quitosano para soporte de células de cartílago. *Universidad de Zaragoza*. 2010;; p. 1-50.
42. Ziani K. Películas biodegradables activas a base de quitosano: desarrollo y caracterización de sus propiedades tecnológicas y su aplicación en la protección de semillas de alcachofa. *Universidad Pública de Navarra*. 2008;; p. 10.
43. Lárez C. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. 2007.

44. Huanca R. Bioadsorción. Perú: Academia.edu. 2014.
45. Sawyer C,MP,&PG. Química para ingeniería ambiental. McGRAWHILL. 2000.
46. Silva M. Extracción del mucílago de la penca de tuna y su aplicación en el proceso de coagulación-floculación de aguas turbias (Tesis de Grado). Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2017.
47. López M. Evaluación del uso de la cactácea *Opuntia ficus-indica* como coagulante natural para el tratamiento de aguas.; 2018.
48. Puma Y. Evaluación del proceso de coagulación y floculación con mucilago de *Opuntia ficus indica* como adyuvante del $FeCl_3$ en efluentes de servicios de comida (tesis de grado) Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín; 2020.
49. Bratby J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.. 2016.
50. Ministerio de la Producción - PRODUCE. Decreto Supremo N° 003-2002-PRODUCE - Límites Máximos Permisibles y Valores Referenciales para las actividades industriales de cemento, cerveza, curtiembre y papel. Lima: El Peruano; 2002.
51. Ordoñez D, Benítez N. Remoción de cromo trivalente en aguas residuales de curtiembres mediante un proceso biótico-abiótico basado en el uso de *Yarrowia Lipolytica* y *Candida Fluviatilis*. Revista internacional de contaminación ambiental. 2019; 35(4): p. 945-956.
52. Giordani S, Gonzáles L, Morales A, Quijano J, Tejada A. Factibilidad del uso de polímeros para la clarificación del agua potable en la ciudad de Mérida. Creando. 2008;; p. 97-107.
53. Barra A, Romero A, Beltramino J. Obtención de quitosano. Argentina: Producción Animal. com. ar. 2012.
54. López P. Obtención de quitosano a partir de desechos del exoesqueleto de camaron Tití (*Xiphopenaeus riveti*) para el desarrollo de películas poliméricas plastificadas con glicerina. Santiago de Cali: Universidad de San

- Buenaventura. 2014.
55. Rahmani B, Hosseini H, Khani M, Farhoodi M, Honarvar Z, Feizollahi E, et al. Development and characterisation of chitosan or alginate-coated low density polyethylene films containing *Satureja hortensis* extract. *International journal of biological macromolecules*. 2017; 105: p. 121-130.
 56. Gocho H, Shimizu H, Tanioka A, Chou T, Nakajima T. Effect of polymer chain end on sorption isotherm of water by chitosan. *Carbohydrate Polymers*. 2000; 41(1): p. 87-90.
 57. Colina M, Ayala A, Rincón D, Molina J, Medina J, Ynciarte R, et al. 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*. 2014; 15(1): p. 21-43.
 58. Hidalgo C, Fernández M, Nieto O, Paneque A, Fernández G, LLópez J. Estudio de quitosanos cubanos derivados de la quitina de la langosta. *Rev. Iberoam. Polím*. 2009; 10: p. 11-27.
 59. Alas A, Ventura D. Estudio del grado de desacetilación del quitosano y su influencia en la remoción de Plomo presente en aguas no potables. Facultad de Química y Farmacia: Universidad de El Salvador. 2007.
 60. Sánchez Á. Quitooligosacáridos bifuncionales: relación entre características químico-físicas y propiedades biológicas. Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid. 2015.
 61. López L, Alexandra M. Obtención y caracterización de quitosano procedente del hongo *ganoderma australe* para aplicación en biopolímeros. Bachelor's thesis, Quito: UCE. 2016.
 62. Ramírez M, Cabrera G, Gutiérrez A, Rodríguez T. Metodología de obtención de quitosana a bajas temperaturas a partir de quitina de langosta. *Cultivos Tropicales*. 2000; 21(1): p. 81-84.
 63. Soriano O, Gómez L, Crespín G. Caracterización de los productos de la desacetilación selectiva de quitina. Trabajo para optar por el grado de Licenciado en Ciencias Químicas]: Universidad de El Salvador. 2010.

64. Monter J, Tirado J, Zamudio P, Rios C, Ornelas J, Salgado R, et al. Extracción y caracterización de propiedades fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de quitina y quitosano de *Brachystola magna* (Girard). *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2016; 15(3): p. 749-761.
65. Araya A, Meneses L. Influencia de Algunos Ácidos Orgánicos Sobre las Propiedades Físico Químicas de Películas de Quitosano Obtenidas a Partir de Desechos de Cangrejo. *Revista Tecnológica-ESPOL*. 2010; 23(1).
66. Escobar D, Castro A, Vergara N. Determining the Relation between the Proportion of the Amino Group and the Degree of Deacetylation of Chitosan. *Determining the Relation between the Proportion of the Amino Group and the Degree of Deacetylation of Chitosan*. 2014; 18(1): p. 73-88.
67. Jacinto C, Maza I. Caracterización fisicoquímica de Quitosano para su aplicación como Biosorbente de Metales. 2007.
68. López L, Alexandra M. Obtención y caracterización de quitosano procedente del hongo ganoderma australe para aplicación en biopolímeros. Bachelor's thesis, Quito: UCE. 2016.
69. Sierra D, Orozco C, Rodríguez M, Villa W. Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et technica*. 2013;; p. 260-266.
70. Martel A. Ingeniero Ambiental. [Online].; 2017. Available from: <http://www.ingenieroambiental.com/4014/cuatro.pdf>.
71. Barajas C, León A. Determinación de la dosis óptima de sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) en el proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de agua potable por medio del uso de una red neuronal artificial. 2016.
72. Nieto C, Orellana V. Aplicación del quitosano como promotor de floculación para disminuir la carga contaminante. Bachelor's thesis. 2011.
73. Altamirano M. Remoción de Pb^{+2} por medio de adsorción en quitosano. Doctoral dissertation, Tesis de Titulación, Universidad de Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, Coatzacoalcos. 2015.

74. Pérez J. Evaluación de la sustitución del agente coagulante-sulfato de aluminio-en el proceso actual de coagulación-floculación de agua potable en la empresa EAF SAS ESP. Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América. 2017.
75. Oña M, Venegas D. Evaluación de la capacidad del quitosano extraído de la cáscara de cangrejo como coagulante para potabilización. Bachelor's thesis, Quito. 2020.
76. Cerón P. Estudio de un sistema físico-químico a escala prototipo de tratamiento de aguas residuales provenientes de una curtiembre. Bachelor's thesis, Quito: USFQ. 2011.
77. Zevallos J. Determinación de parámetros fisicoquímicos en efluentes industriales de curtiembres de la asociación de pequeñas y medianas empresas de curtiembres, fabricas de cola y derivados del cuero (apymeco)- Parque industrial de Rio Seco (PIRS). 2014.
78. Chávez L, Alpaca Y. Acción coagulante-floculante del cloruro férrico y el polímero aniónico floerger An 910, en el tratamiento químico del agua residual de la laguna de estabilización del Parque Industrial Río Seco (Pirs). 2014.
79. Campo Y, Delgado M, Roa Y, Mora G, Carreño J. Evaluación preliminar del efecto del quitosano y cascara de naranja en la coagulación-floculación de aguas residuales. Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica. 2018; 21(2): p. 565-572.
80. Duarte E, Verbel J, Jaramillo B. Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosano obtenido de desechos de camarón. Scientia et technica. 2009; 2(42).

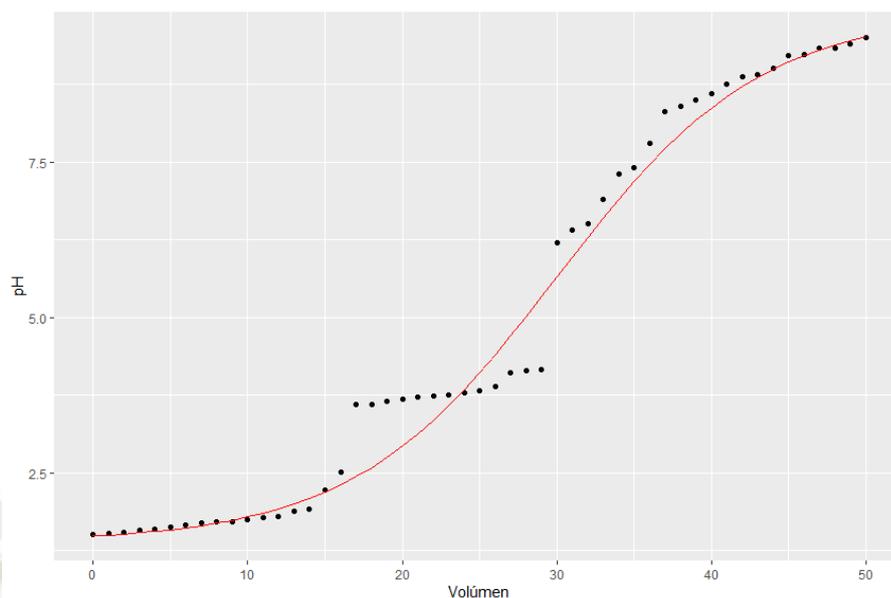
ANEXOS

Anexo 1: % Humedad de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial.

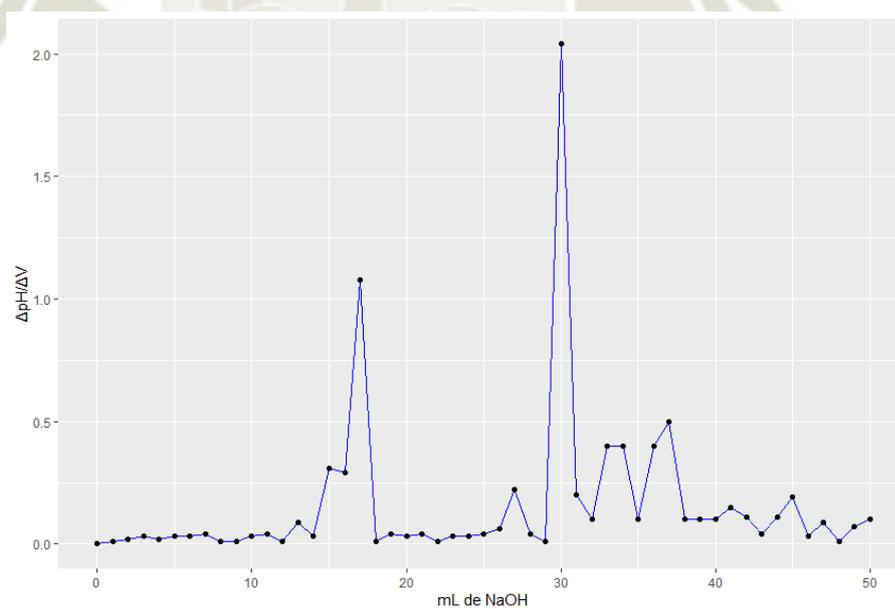
Muestra	Peso de la Muestra (g)	Peso de la Muestra seca (g)	Humedad (%)	Promedio Humedad (%)
Quitosano Extraído	2.0002	1.7972	10.15	10.51
	2.0002	1.7825	10.88	
	2.0000	1.7902	10.49	
Quitosano Comercial	2.0001	1.8251	8.75	8.61
	2.0000	1.8286	8.50	
	2.0002	1.8301	8.58	

Anexo 2: % Cenizas de las muestras de quitosano extraído y quitosano comercial.

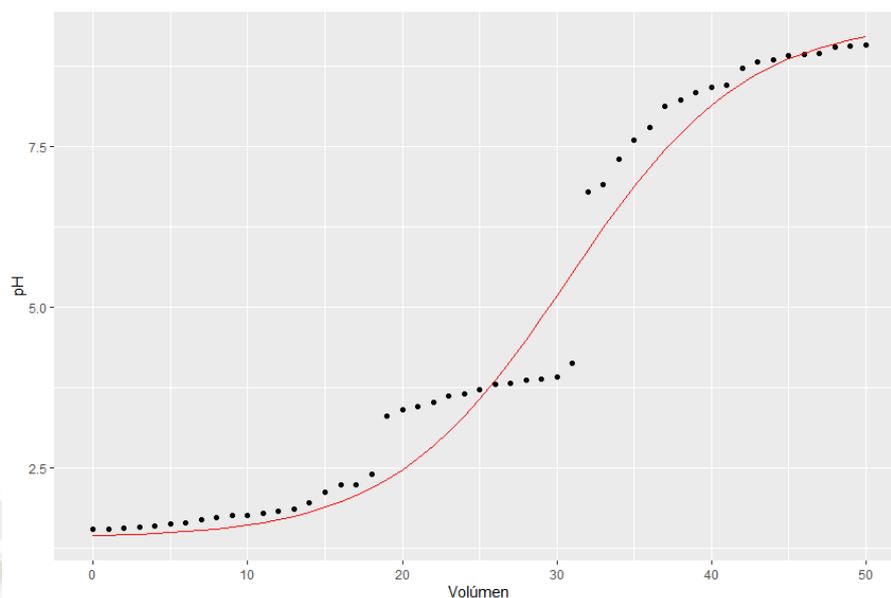
Muestra	Peso de la Muestra (g)	Peso del Crisol vacío (g)	Peso del Crisol + Cenizas (g)	Peso de la Muestra seca (g)	Cenizas (%)	Promedio Cenizas (%)
Quitosano Extraído	2.0003	30.5236	30.5391	0.0155	0.77	1.05
	2.0002	30.5264	30.5591	0.0327	1.63	
	2.0000	30.5128	30.5277	0.0149	0.75	
Quitosano Comercial	2.0001	30.5211	30.5365	0.0154	0.77	0.93
	2.0001	30.5099	30.5303	0.0204	1.02	
	2.0003	30.5108	30.5307	0.0199	0.99	



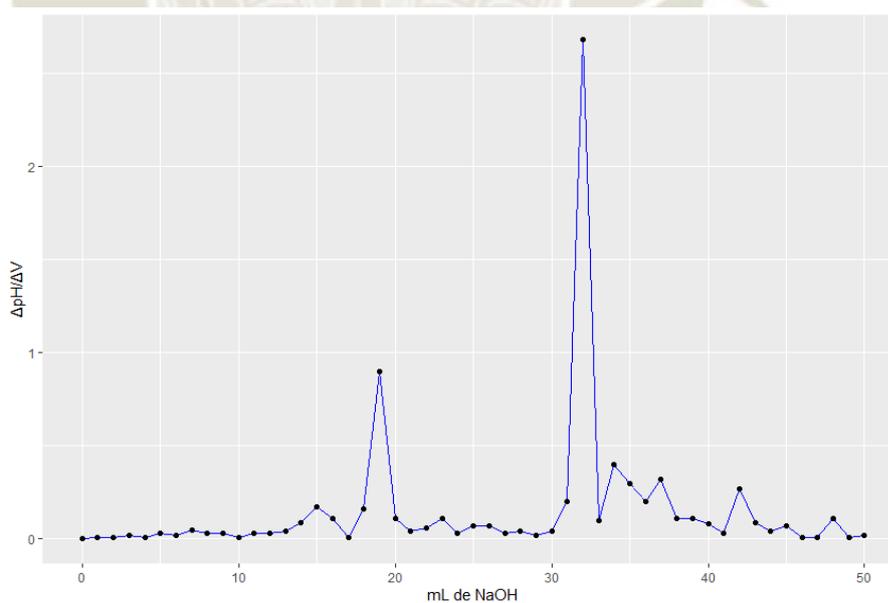
Anexo 3: Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Primera Titulación).



Anexo 4: Gráfica de la Primera derivada (Primera Titulación).



Anexo 5: Curva de titulación de pH VS. Volumen de NaOH (Segunda Titulación).



Anexo 6: Gráfica de la Primera derivada (Segunda Titulación).

Anexo 7: Grado de desacetilación para la primera, segunda y tercera titulación.

	$w(g)$	$x(mL)$	$y(mL)$	$\%NH_2$	$\overline{\%NH_2}$
Primera Titulación	0.2501	16.5	29.5	83.69	
Segunda Titulación	0.2503	18.5	31.5	83.62	83.68%
Tercera Titulación	0.2500	17.5	30.5	83.72	

Anexo 8: Mediciones de turbidez.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	TURBIDEZ (NTU)								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio B		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	25	656	660	665	553	559	555	644	648	641
2	50	310	312	308	439	441	436	533	531	536
3	100	411	410	413	396	397	394	523	531	533
4	150	480	480	481	281	274	276	392	393	392
5	200	495	496	493	393	395	390	441	442	440
Control	-	754	755	767	-	-	-	-	-	-

Anexo 9: Mediciones de Cromo Total.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo Total (mg/L)								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio B		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	25	631.59	630.51	635.70	624.96	621.61	620.13	687.57	695.65	702.51
2	50	608.72	607.73	608.23	587.36	572.92	594.64	687.98	685.78	688.63
3	100	618.80	624.68	620.74	591.20	576.84	554.56	652.87	663.89	671.45
4	150	624.00	627.24	628.51	537.61	536.06	537.42	635.45	636.56	637.85
5	200	627.25	626.49	630.50	557.76	561.12	561.11	650.84	646.69	645.45
Control	-	1114.41	1078.78	1113.30	-	-	-	-	-	-

Anexo 10: Mediciones de Cromo Hexavalente.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo ⁺⁶ (mg/L)								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio B		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	25	29.63	25.22	21.70	26.01	25.49	23.81	30.02	27.82	27.70
2	50	24.05	23.70	24.35	24.67	23.32	24.55	27.52	29.49	27.55
3	100	26.61	24.83	24.34	23.85	23.23	22.98	27.84	26.56	28.44
4	150	22.96	28.97	25.14	21.97	21.44	21.58	27.42	26.74	23.51
5	200	25.09	25.06	27.11	25.31	21.88	19.44	27.21	26.87	26.23
Control	-	48.43	45.95	45.39	-	-	-	-	-	-

Anexo 11: Mediciones de Cromo Trivalente.

Beaker	Dosis de la solución Coagulante (mL)	Cromo ⁺³ (mg/L)								
		Quitosano Comercial			Quitosano Extraído			Sulfato de Aluminio B		
		E1	E2	E3	E1	E2	E3	E1	E2	E3
1	25	606.97	605.27	609.01	599.96	596.11	595.33	667.57	667.82	664.81
2	50	577.18	584.03	584.37	562.69	559.60	560.09	660.46	656.29	661.08
3	100	592.19	595.92	599.66	548.35	552.61	551.58	630.03	637.33	638.01
4	150	599.04	600.28	603.36	519.63	514.44	512.02	610.03	609.82	612.34
5	200	605.16	601.44	600.39	535.45	539.24	538.68	620.63	620.82	621.22
Control	-	1065.98	1032.83	1067.91	-	-	-	-	-	-

Anexo 12: *Medición de los parámetros de calidad de los efluentes correspondientes a la etapa de Curtido.*

Parámetros	1	2	3
Temperatura (°C)	20.89	21.22	21.24
pH	5.30	5.12	5.10
DQO (mg/L)	3321.23	3487.23	3404.53
DBO ₅ (mg/L)	627.42	625.62	623.46
DBO ₅ /DQO	0.19	0.18	0.18
OD (mg/L)	1.61	1.39	1.74
Conductividad (mS/cm)	10.5	9.6	9.3
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	25325.05	24155.09	23236.90
Sólidos Totales (mg/L)	24884.78	24591.89	24884.35
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	549	552	543
Turbidez (NTU)	762	758	757
Sulfuros (mg/L)	11.20	10.44	10.23
ORP	19.2	18.7	18.8
Cr ^T (mg/L)	1114.41	1078.78	1113.30
Cr ⁺⁶ (mg/L)	48.43	45.95	45.39
Cr ⁺³ (mg/L)	1065.98	1032.83	1067.91

Anexo 13: *Medición de los parámetros de calidad de los efluentes de Curtido posterior a su tratamiento con las soluciones coagulantes.*

Parámetros	Quitosano Comercial (0.1%)			Quitosano Extraído (0.1%)			Sulfato de Aluminio B (1%)		
	a 50 mL			a 150 mL			a 150 mL		
Temperatura (°C)	20.26	19.45	18.02	18.69	19.93	17.78	18.20	16.32	17.02
pH	5.40	5.11	5.10	5.20	5.91	5.10	5.51	5.21	4.96
DQO (mg/L)	1393.67	1375.57	1403.50	1345.22	1345.44	1357.03	1419.67	1411.85	1418.82
DBO ₅ (mg/L)	246.11	256.48	260.17	244.18	249.25	249.08	258.24	262.05	260.46
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	7511.65	7526.95	7519.88	6586.31	6583.64	6586.94	7358.16	7348.29	7353.09
Sólidos Totales (mg/L)	7752.57	7760.12	7761.80	6787.38	6785.21	6780.32	7597.77	7592.85	7596.94
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	240.69	236.42	238.89	201.20	195.21	199.59	245.24	243.12	239.65
Turbidez (NTU)	312	309	309	274	278	279	390	393	393
Sulfuros (mg/L)	5.21	4.98	4.33	4.23	4.02	4.38	6.21	5.62	5.54
Cr ^T (mg/L)	604.59	607.98	605.33	536.42	536.60	537.54	641.32	633.55	636.87
Cr ⁺⁶ (mg/L)	25.63	27.56	28.71	26.23	24.05	25.25	27.04	28.10	29.19
Cr ⁺³ (mg/L)	576.14	577.39	582.49	510.32	512.40	512.29	610.35	606.06	611.01



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR
LA DIRECCIÓN DE ACREDITACIÓN DEL
INACAL CON REGISTRO N° LE-050



INFORME DE ENSAYO LAS01-AG-AC-19-00501

Fecha de emisión : 16/05/2017

Página 2 de 3

RESULTADOS DE ENSAYO FISICO QUIMICO

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	802														
		Ag	Al	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
AG19000874	MUESTRA BOTALES	0,0101	0,790	114,3	0,44634	<0,000079	535	0,05144	<0,000094	1173,8	0,2557	4,85	974	3,3622	284,9	1,1144

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	802													
		Mo	Na	Ni	P	Pb	Sb	Se	SiO2	Sn	Sr	Ti	Tl	V	Zn
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
AG19000874	MUESTRA BOTALES	<0,00038	13600	0,02763	10,35	10,41	10,366	<0,002	38,00	0,05788	2,171	0,25524	0,2722	<0,00014	0,7924

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

"Los ensayos acreditados del presente informe/certificado al estar en el marco de la acreditación del INACAL - DA, se encuentran dentro del ámbito de reconocimiento mutuo de los miembros firmantes de IAAC e ILAC"

(*): Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

<Valor numérico> = Límite de detección del método, <Valor Numérico> = Límite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Río Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú
Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

A-18 N° 8892



Laboratorios Analíticos del Sur

LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR
LA DIRECCIÓN DE ACREDITACIÓN DEL
INACAL CON REGISTRO N° LE-050



Registro N° LE - 050

INFORME DE ENSAYO LAS01-AG-AC-19-00501

Fecha de emisión : 16/05/2017

Página 3 de 3

MÉTODOS DE ENSAYO UTILIZADOS

Código	Título	Rango
802	EPA 200.7 Determinación de metales Totales y elementos traza en agua y aguas residuales por ICP -OES, Revisión 4.4. (MÉTODO DE ENSAYO ACREDITADO)	[- 2.5] mg/L

a : Limite detección b : Limite de cuantificación


Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.

"<Valor numérico" = Limite de detección del método, "<Valor Numérico" = Limite de cuantificación del método.

Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.

Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Río Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú
Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

A-18 N° 8893

Anexo 15: Ficha técnica del Quitosano Comercial marca SIGMA ALDRICH.

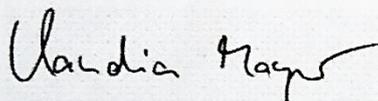
SIGMA ALDRICH®

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103 USA
Email USA: techserv@sial.com Outside USA: eurtechserv@sial.com

Certificate of Analysis

Product Name: CHITOSAN
medium molecular weight
Product Number: 448877
Batch Number: STBG1894V
Brand: Aldrich
CAS Number: 9012-76-4
Formula:
Formula Weight:
Quality Release Date: 11 MAR 2016

TEST	SPECIFICATION	RESULT
APPEARANCE (COLOR)	OFF WHITE TO BEIGE AND FAINT BROWN TO LIGHT BROWN	FAINT BEIGE
APPEARANCE (FORM)	POWDER AND/OR CHIPS	POWDER
ASSAY	75 - 85 % DEACETYLATION	83 %
VISCOSITY	200 - 800 CPS (C = 1%, 1% ACETIC ACID)	328 CPS



Claudia Mayer
Manager Quality Control
Steinheim, Germany

Sigma-Aldrich warrants that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.