

DOI: 10.24850/j-tyca-13-06-01

Artículos

## **Cinética de descontaminación de aguas de curtiembre utilizando biofloculantes**

### **Decontamination kinetics of tannery waters using biofloculants**

Rita Jaqueline Cabello-Torres<sup>1</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9965-9678>

Lisveth Flores del Pino<sup>2</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8478-680X>

Mónica del Pilar Salcedo<sup>3</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9402-692X>

María Cecilia Alegría-Amedo<sup>4</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1110-2988>

Maribel Rodríguez-Rodríguez<sup>5</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3290-8035>

Lorgio Valdiviezo-Gonzales<sup>6</sup>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8200-4640>



<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Universidad Cesar Vallejo, San Juan de Lurigancho, Lima, Perú, rcabello@ucv.edu.pe, rcabellot@hotmail.com

<sup>2</sup>Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental, Universidad Nacional Agraria La Molina, La Molina, Lima, Perú, lisveth@lamolina.edu.pe

<sup>3</sup>Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental, Universidad Cesar Vallejo, San Juan de Lurigancho, Lima, Perú, pilarsc1096@gmail.com

<sup>4</sup>Facultad de Ciencias, Departamento Académico de Química, Universidad Nacional Agraria La Molina, La Molina, Lima, Perú, calegria@lamolina.edu.pe

<sup>5</sup>Oficina de Investigación, Universidad Cesar Vallejo, San Juan de Lurigancho, Lima, Perú, m.rodrir@gmail.com

<sup>6</sup>Universidad Tecnológica del Perú, Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial, Lima, Perú, lvaldiviez@utp.edu.pe

Autora para correspondencia: Rita Jaqueline Cabello-Torres, rcabello@ucv.edu.pe, rcabellot@hotmail.com



## Resumen

En esta investigación se evaluó la cinética de reducción de la turbidez inicial (1455 UNT) de aguas residuales de una industria curtiembre mediante la aplicación de biofloculantes directos elaborados a partir del alga *Chondracanthus chamissoi* (alginato) y de las mudas del crustáceo *Emerita analoga* (quitosano). Se recolectó el material biológico precursor en las playas de Lima, Perú, a partir de este material; se produjo ácido algínico fibroso y posteriormente alginato de sodio. Se usaron los procesos de desmineralización, desproteínización y posterior desacetilación para obtener el quitosano a partir de las mudas del crustáceo. Se evaluó el efecto del pH, la dosis de los biofloculantes, el tiempo de equilibrio del proceso. Además, se determinó el orden cinético de la velocidad de floculación mediante la prueba de jarras. Los resultados indicaron una remoción de la turbidez superior al 99 % dentro de los primeros 30 minutos para dosis de 0.2 a 2 g/l de floculantes y pH ácido (igual a 4); no se registraron diferencias significativas a distintos valores de pH (4-12) y dosis (0.2 a 2 g/l). El ajuste lineal entre el tiempo de floculación y la turbidez generó ecuaciones cinéticas significativas de primer orden para ambos floculantes con constantes de velocidad  $k_1$  del orden de  $10^{-4}$  (1/NUT.min) y tiempos de reducción de la mitad de material particulado (vida media:  $\tau_{1/2}$ ) inferiores a los 10 minutos. Esto se puede considerar como un criterio para medir la eficiencia del proceso de floculación directa en el tratamiento de aguas industriales de curtiembre.

**Palabras clave:** ley de la velocidad, quitosano de *Emerita analoga*, alginato de *Chondracanthus chamissoi*, tiempo de vida media, remoción de la turbidez.

## Abstract

In this research, the kinetics of the reduction of the initial turbidity (1455 NTU) of wastewater from a tannery industry was evaluated by applying direct biofloculants prepared from the algae *Chondracanthus chamissoi* (alginate) and the molts of the crustacean *Emerita analoga* (chitosan). The biological precursor material was collected on Lima, Peru's beaches; from this material, fibrous alginic acid was produced, and later sodium alginate. The processes of demineralization, deproteinization, and subsequent deacetylation were used to obtain chitosan from crustacean molts. The effect of pH, the doses of biofloculants, and the equilibrium time of the process were evaluated. In addition, the kinetic order of the flocculation rate was determined using the jar test. The results indicated a turbidity removal of more than 99 % within the first 30 minutes for doses of 0.2 to 2 g/l of flocculants and acid pH (equal to 4); no significant differences were recorded at different pH values (4-12) and doses (0.2 to 2 g/l). The linear adjustment between flocculation time and turbidity generated significant first-order kinetic equations for both flocculants with rate constants  $k_1$  of the order of  $10^{-4}$  (1/NUT.min) and reduction times of half of particulate matter (average life:  $\tau_{1/2}$ ) less than 10 minutes. This

can be considered as a criterion to measure the efficiency of the direct flocculation process in the treatment of tannery industrial waters.

**Keywords:** Rate Law, chitosan of *Emerita analoga*, alginate of *Chondracanthus chamissoi*, reaction half-life, turbidity removal.

Recibido: 04/02/2020

Aceptado: 13/08/2021

## Introducción

La industria de la curtiembre resulta ser una importante fuente de contaminación ambiental que emite sus descargas muchas veces sin el menor tratamiento, especialmente en países en desarrollo; su vertido final atenta contra la calidad de los recursos hídricos, disminuyendo su disponibilidad ante una creciente demanda poblacional (Doumic *et al.*, 2015).

La composición de los efluentes está ligada a un contenido elevado de material orgánico, demanda química de oxígeno–DQO que puede

superar 10 000 mg/l (Mageshkumar & Karthikeyan, 2015; Doble & Kumar, 2005) y demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub> de 700 a 2 400 mg/l). También se han registrado altos niveles de salinidad, sólidos disueltos, valores extremos de pH (de 3.8 a 8.18, según Chowdhury, Mostafa, Biswas, Mandal, & Saha, 2015) y alto contenido de sólidos en suspensión (1 168 mg/l; Siraj *et al.*, 2012); su mezcla se traduce en una elevada turbidez final. Aunque se practican diversas técnicas fisicoquímicas para el tratamiento de estos residuos siempre se buscan metodologías más rentables (Nwabanne, Oguegbu, & Agu, 2018). Los tratamientos abarcan desde procesos de oxidación avanzada, ósmosis inversa, electroquímica, adsorción y coagulación, entre otros; la particularidad de los procesos limita la eliminación total no solo de agentes inorgánicos sino también orgánicos. En las aguas residuales se encuentran sustancias coloidales o particuladas que no logran sedimentar, ya que las fuerzas gravitatorias resultan menores por el tamaño de las partículas debido a la existencia de las fuerzas de repulsión entre ellas (Mageshkumar & Karthikeyan, 2015).

Entre los métodos de gran éxito por su simplicidad, menor costo y eficiencia, se cuenta a la coagulación y floculación, pues no se requieren aparatos sofisticados para la eliminación de partículas solubles, coloides y material suspendido, de tal forma que la agregación de partículas define su sedimentación. El uso de los coagulantes químicos convencionales, como el sulfato de aluminio o cloruro férrico, ha permitido eliminar los agentes tóxicos, incluyendo el color de las aguas residuales, de manera

exitosa (Oladoja, 2015). Esta metodología ha sido empleada también en la etapa de pretratamiento de aguas residuales (Gilpavas, Arbeláez-Castaño, Medina-Arroyave, & Gómez-Atehortua, 2018).

Hoy en día se usan coagulantes poliméricos sintéticos y de tipo natural para reducir la carga contaminante observada como turbidez. De acuerdo con Nwabanne *et al.* (2018), la aplicación de coagulantes naturales elaborados a partir de vegetales, de algas o exoesqueletos, caparazones de moluscos o crustáceos, representan un tratamiento “verde” de gran potencial para desestabilizar los coloides (Alba & Kontogiorgos, 2018; Matter *et al.*, 2019). Por ejemplo, los esqueletos de crustáceos y valvas contienen biopolímeros de carbohidratos que brindan coagulantes como el quitosano, derivado de la quitina (Menkiti, Nnaji, & Onukwuli, 2009); las algas contienen precursores de alginatos, y diversas plantas poseen componentes derivados que se suelen aplicar como coadyuvantes naturales de coagulación (Lozano-Rivas, 2012).

Uno de los coagulantes más aplicados es el quitosano, Roussy, Vooren, Dempsey y Guibal (2005) estudiaron la influencia de quitosano de distintos pesos moleculares y de distintos grados de desacetilación (DD) para coagular y flocular suspensiones de bentonita (5 g/l) en agua desmineralizada (DW) y en agua de grifo (TW) sometidos a valores de pH entre 5 y 7. Los resultados señalaron que dosis de quitosano menores a 0.10 mg/l removieron más del 95 % de la turbidez de TW o DW, mientras que la disminución de la turbidez obedeció a la cinética de primer orden. Por otro lado, Takahashi, Imai y Suzuki (2005) eliminaron p-quinona de

una fase acuosa usando quitosano de diferentes pesos moleculares y de distinto grado de desacetilación (DD). Los resultados indicaron que en soluciones con pHs básicos, el quitosano resultó más efectivo, pues se eliminó entre el 83.1 y 88.6 % del contaminante. Asimismo, Ariffin, Tan y Zainon (2009) trataron aguas residuales de la industria textil, aplicando el proceso de coagulación y floculación, y encontraron condiciones óptimas de remoción, usando 30 mg/l de quitosano, a un pH de 4 y con un tiempo de mezcla de 20 minutos (250 rpm por 1 minuto y 30 rpm a 20 minutos). Así, ellos lograron una reducción del 72.5 % de la demanda química de oxígeno (DQO) y una remoción del 94.9 % de la turbidez.

En la última década, Li, Jiao, Zhong, Pan y Ma (2013) evaluaron la eficacia de quitosano preparado bajo distintos pesos moleculares y grados de desacetilación (DD), para coagular-flocular suspensiones de caolinita con agua desmineralizada (DW) y con agua de grifo (TW). Los resultados no indicaron efectos significativos del pH (3-9), pero sí el uso de una mayor dosis de quitosano para valores elevados de la turbidez inicial, logrando remociones del 54.6 al 95.2 %. También Al-Manhel, Al-Hilphy y Niamah (2016) estudiaron el efecto de distintas dosis de quitosano (de 0 a 1/100 ml) elaborados de la caparazón de camarón sobre parámetros fisicoquímicos, como la turbidez, conductividad eléctrica (CE), TDS y pH de una muestra de agua residual, logrando remociones del 50.5 % (turbidez), 27.2 % (CE) y 48.23 % (TDS) para cada parámetro, y estableciendo una relación lineal entre la concentración del quitosano con cada parámetro.



Respecto al uso de alginato, Vijayaraghavan y Shanthakumar (2018) eliminaron el 96.8 % del tinte negro ácido desde aguas residuales textiles, usando 40 mg/l de alginato y 6 g/l de calcio ( $\text{pH} = 4.2$ ), con una sedimentación de 30 minutos. También estudiaron la cinética de la coagulación-floculación cuyo resultado correspondió a un modelo de segundo orden. Asimismo, Banerjee, Tiwade, Sambhav, Banerjee y Bhaumik (2019) estudiaron la cinética de absorción y adsorción de nutrientes, de las aguas residuales aplicando distintas dosis de perlas de alginato (AIMS), preparadas con perlas de Ca-alginato, reposadas en una suspensión de algas, y solidificadas en una solución de  $\text{CaCl}_2$ ; elaboraron a su vez un blanco de alginato BABS sin usar la suspensión de algas. Llegaron a la conclusión de que una dosis de alginato AIMS y BABS al 3 % resultaba óptima para eliminar el contaminante.

Otros estudios cinéticos fueron reportados por Menkiti *et al.* (2009), quienes estudiaron el rendimiento de coagulación-floculación de un sistema líquido usando el derivado de la quitina preparado a partir de la cáscara del crustáceo bígaro (PSC). Se aplicó a las aguas residuales de lavado de carbón y se determinó el orden cinético ( $\alpha$ ), la constante de velocidad ( $K$ ), y tiempo de coagulación para la desaparición de la mitad del contaminante ( $\tau_{1/2}$ ), entre otros parámetros, logrando reducir los sólidos suspendidos totales dentro de los cinco primeros minutos.

Los estudios cinéticos se han venido realizando con distintos materiales naturales, por ejemplo, Okolo, Nnaji, Menkiti, Ugonabo y Onukwuli (2014) establecieron modelos cinéticos de coagulación-

floculación usando *Xanthosoma spp.* para tratar las aguas residuales de cervecería, y dos años más tarde, Okolo, Nnaji y Onukwuli (2016) estudiaron la cinética de coagulación-floculación de las partículas suspendidas (N) usando el polvo de semillas de *Detarium microcarpum*. En esta oportunidad, los investigadores determinaron la constante de velocidad ( $K_{11}$ ), graficando  $1/(\sqrt{N})$  frente al tiempo; hallaron el tiempo de coagulación  $\tau_{1/2}$  y la constante de coagulación rápida ( $K_R$ ) para adecuar las variables del proceso y predecir de manera óptima la clarificación del efluente.

En 2015, Nnaji *et al.* estudiaron la cinética de coagulación-floculación de un coagulante elaborado del caparazón de caracol pulverizado (PSSC) sometido a distintos pH y dosis para remover la turbidez de las aguas residuales de una cantera; determinaron la constante de velocidad ( $K_{11}$ ) y tiempo medio de coagulación ( $\tau_{1/2}$ ), entre otros parámetros. Reportaron además un pH óptimo de 6, con una dosis de 800 mg/l de PSSC para lograr una remoción óptima de 98.5 % de la turbidez con tiempos  $\tau_{1/2}$  entre 13.8 y 972 minutos. Asimismo, Menkiti, Sekeran, Ugonabo, Menkiti y Onukwuli (2015) optimizaron la cinética de la coagulación-floculación de las aguas residuales de una cervecería usando el coagulante derivado de quitina (CDC) para eliminar las partículas en suspensión y disueltas (SDP) del efluente; condiciones óptimas se alcanzaron a pH 5.5, dosis de 100 mg/l y 26.4 minutos. En condiciones óptimas, los SDP tienen una reducción del 98.18 %, con una constante de velocidad de segundo orden.

## La turbidez y su relación con los coloides y material suspendido en medio líquido

Los coloides o suspensiones coloidales en las aguas residuales son un conjunto de partículas combinadas que se suspenden en una fase continua; poseen dimensiones tan pequeñas del orden de 1 nm a 1 mm, y generan una opalescencia o turbidez en el medio líquido (Bajpai, 2018). Existe una gama muy amplia sobre la naturaleza de los coloides y material suspendido, conformado por grupos inorgánicos (partículas minerales) y orgánicos (polímeros catiónicos o aniónicos); las cargas positivas o negativas resultan críticas. Además, la influencia del potencial de iones hidrónico (pH) y la temperatura juegan un rol crucial en el comportamiento del material particulado porque determinan su estabilidad en la solución causando la turbidez (Katzourakis & Chrysikopoulos, 2019). Asimismo, estos grupos suelen formar micelas que aglomeran alrededor de 20 a 100 moléculas hidrófobas (no polares) o hidrofílicas (polares) (Bajpai, 2018).

Así, esta reducción de la transparencia de un líquido conocida como turbidez origina la dispersión de la luz que incide sobre el material coloidal suspendido en el líquido; este fenómeno se explica a través de la ley de

Lambert-Beer, Ecuación (1) (Acebo-González & Hernández-García, 2013; Mäntele & Deniz, 2017):

$$I = I_0 e^{-\varepsilon cd} \quad (1)$$

Donde  $I$  representa la intensidad final;  $I_0$  es la intensidad inicial que absorbe el medio o el líquido de prueba,  $\varepsilon$  es la absortividad molar;  $c$  representa la concentración del material dispersante de la luz, y  $d$  es la longitud del paso óptico de la muestra; entonces se puede inferir que la turbidez se relaciona con la concentración del material particulado suspendido que difracta la luz; en este contexto se pueden relacionar ambos parámetros mediante la ley de la conservación de la turbidez descrita por Walski, Minnich, Sherman, Strause y Whitman (2017) mediante una relación lineal entre ambos parámetros (Ecuación (2)):

$$C = f(T) \quad (2)$$

Donde  $C$  representa la concentración del material particulado expresado en unidades de mg/l y  $T$  es la turbidez expresada en unidades nefelométricas de turbidez (UNT). Diversos autores han correlacionado el contenido de material suspendido contra la turbidez (Al-Sameraiy, 2012), de tal manera que las unidades de UNT pueden reemplazar a las unidades

de concentración (mg/l) y su medición podría usarse como un parámetro de control de la calidad de los efluentes, disminuyendo no solo el tiempo de análisis sino también los costos operativos (Mucha & Kułakowski, 2016).

## Coagulación-floculación y floculación directa

Una forma de eliminar los sólidos suspendidos en las aguas residuales es aplicando el método de coagulación-floculación. La coagulación es un proceso fisicoquímico que produce la desestabilización de coloides mediante la aplicación de sales metálicas  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeCl_3$ , entre otros agentes que tienen la propiedad de atraer partículas de cargas negativas para formar aglomerados muy pequeños, pero densos. La floculación, en cambio, está dada por polímeros que presentan puentes enlazantes o que actúan como donadores de electrones, disminuyen la compresión de la doble capa o neutralizan las cargas, produciendo flóculos más grandes que se separan de la solución y completan el proceso de sedimentación (Wang, Huang, Yang, Liu, & Liu, 2019; Mageshkumar & Karthikeyan, 2015; Jadhav & Mahajan, 2013). De este modo, la aplicación de coagulantes-floculantes logra distintas eficiencias dependiendo de la

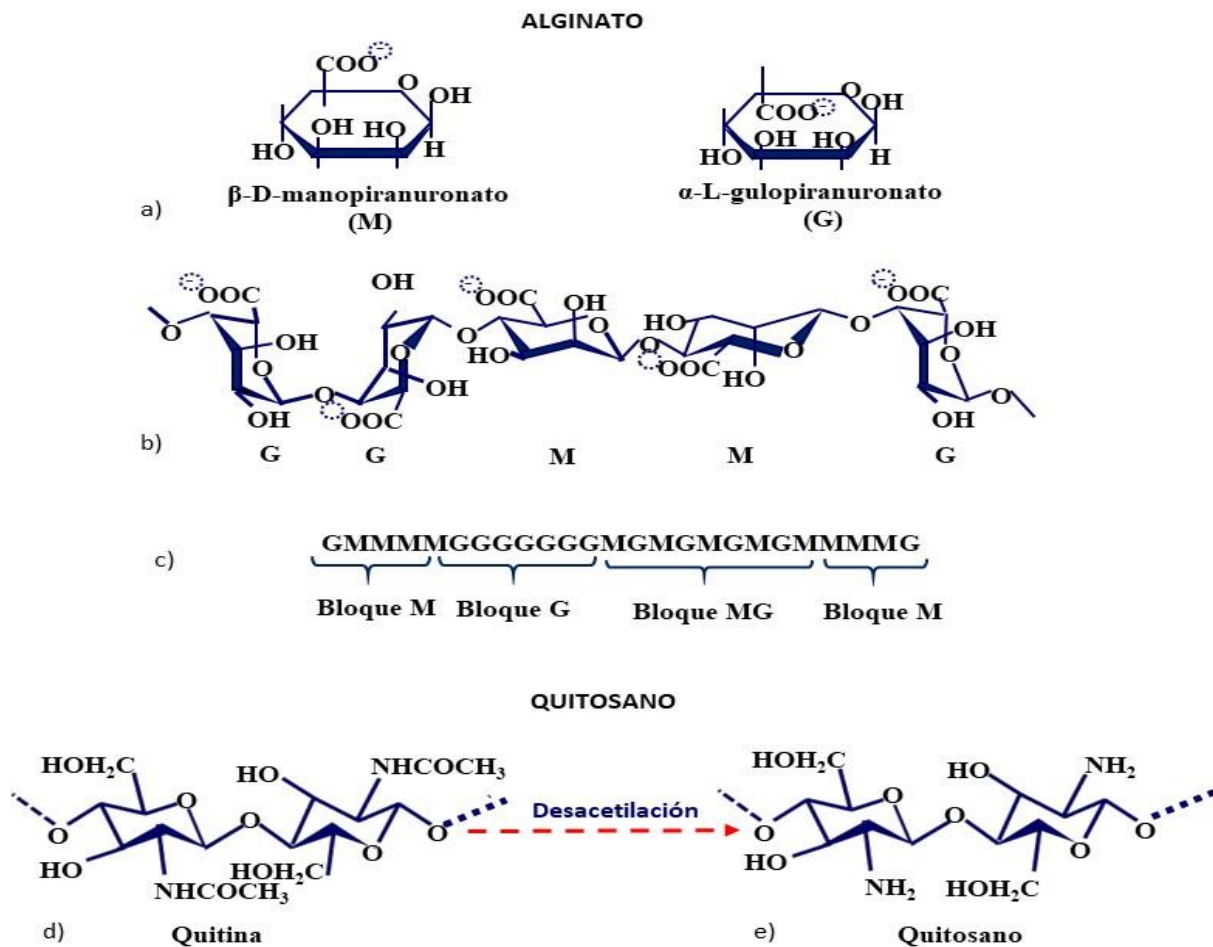
naturaleza del agua residual, su pH, conductividad eléctrica y tipo de contaminantes, entre otros factores.

La floculación directa consiste en aplicar el floculante de manera directa sin necesidad del uso previo de un coagulante, así la separación de sólidos en suspensión se realiza en menor tiempo, usando polímeros catiónicos de alto peso molecular para neutralizar las cargas negativas de las partículas coloidales, o unir tales partículas desestabilizadas y aglomeradas. Se forman flóculos mediante puentes muy densos y comprimidos que producen una menor cantidad de lodos, los cuales tienen la ventaja de ser fácilmente tratados por métodos biológicos (Lee, Robinson, & Chong, 2014).

## Biofloculantes directos

Son polímeros producidos a partir de recursos naturales renovables, como las plantas, algas, caparzones de crustáceos; estos materiales actúan como contra-iones, neutralizando las cargas opuestas de los coloides o cualquier partícula con carga y gran estructura molecular, incluyendo diversos grupos funcionales; también disminuyen el potencial zeta y la doble capa electrónica de las partículas, especialmente en efluentes

orgánicos como la industria textil y la alimentaria (Chong, 2012). Entre los materiales más usados se cuenta con el alginato y el quitosano, cuya estructura molecular se representa en la Figura 1.



**Figura 1.** Estructura molecular del alginato: a) unidades básicas de ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (G),  $\beta$ -D-manurónico (M); b) bloques de los ácidos

básicos; c) secuencias alternas de los bloques MG; d) estructura molecular del quitosano quitina, y e) quitosano.

## Alginato de sodio

Los alginatos son polisacáridos lineales y se producen en tres etapas: la primera, a partir del extracto de algas en forma de sales alcalinas; en la segunda, el sobrenadante es sometido a una reacción con una sal de calcio produciendo alginato de calcio insoluble; en la tercera etapa se disuelve en ácido formando ácido algínico, que luego es tratado con alcohol etílico para formar el alginato de sodio en forma de pasta (Hernández-Carmona *et al.*, 2012).

Este biopolímero ha revelado una alta propiedad de floculación, mayor al 90 % de eliminación de color y 80 % de reducción en la demanda química de oxígeno-DQO (Lee *et al.*, 2014). Posee una estructura compleja, pues la molécula está conformada por dos estructuras ácidas, como  $\beta$ -D-manurónico y  $\alpha$ -L-gulurónico, conforme muestran las Figuras 1a, 1b y 1c. Ambas moléculas se encuentran enlazadas por estructuras glucosídicas (1-4), a través de segmentos: D-manurónico (M), L-



gulurónico (G); y de sus conjugaciones: MM, GG y MG (Hernández-Carmona *et al.*, 2012). De acuerdo con Kivılcımdan, Ertesvåg y Sanin (2016), la mayor o menor proporción de estos ácidos define la eficiencia de la floculación; una mayor presencia del grupo gulurónico resultaría ser más eficiente en el proceso de eliminación de la turbidez.

## Quitosano

El quitosano es un biopolímero que posee grupos funcionales aminos libres en su superficie; es muy aplicado por su bajo costo para tratar aguas residuales debido a la formación de geles con los agentes contaminantes (Siraj *et al.*, 2012). Se produce por desacetilación de la quitina extraída desde las valvas o caparazones ricos en estos componentes. La Figura 1d muestra los grupos amino activos ( $-NH_2$ ) del quitosano, que pueden protonarse ( $H^+$ ) en agua ante la presencia de un polielectrolito catiónico; la molécula genera una atracción estática y una adsorción logrando formar flóculos más grandes que finalmente sedimentan (Lee *et al.*, 2014).

Los grupos aminos presentes con carga positiva forman quelatos que sirven de ligandos a iones o sustancias con carga, incluyendo iones

metálicos; igual capacidad desarrollan los pares electrónicos antienlazantes de los átomos de nitrógeno y de oxígeno, que actúan como donadores hacia las cargas positivas (cationes), a través de enlaces coordinados (Bassi, Prasher, & Simpson, 2000). Abebe, Chen y Sobsey (2016) aplicaron quitosano en una dosis de 5 a 30 mg/l, en un proceso de filtración de aguas residuales para remover la carga microbiana y material particulado, logrando una turbidez inferior a 1 UNT, confirmando su eficiencia de remoción.

## Mecanismo de coagulación-floculación para biofloculantes naturales

El quitosano, debido a su estructura molecular de grupos amino e hidroxilos, puede actuar con su carga, pero también es capaz de generar cargas protónicas que neutralizan las cargas negativas de los contaminantes, logrando la floculación debido a la formación de puentes de hidrógeno (Li *et al.*, 2013). Esto ocurre durante la eliminación de residuos de colorantes aniónicos, mostrando propiedades hidrofóbicas (Szygła, Guibal, Palacín, Ruiz, & Sastre, 2009).

Respecto al alginato, como polímero de tipo aniónico, no flocula contaminantes con la misma carga, pero considerando que las aguas residuales, como la de pelambre, contienen una diversidad de grupos funcionales en los coloides suspendidos, su aplicación representa una oportunidad de remoción eficiente y de disminución de costos (Suopajarvi, Liimatainen, Hormi, & Niinimäki, 2013).

## **Cinética de colisión de partículas en la coagulación-floculación**

La floculación es un proceso secuenciado de colisión entre partículas, se inicia con una floculación pericinética (browniana) debida al movimiento de las moléculas inducidas por la energía térmica del fluido, seguida de una floculación ortocinética referida a la colisión de las partículas debido al movimiento de las moléculas de aguas, generando un gradiente de velocidad. Finalmente, debido a la colisión entre partículas de diferentes tamaños ocurre la sedimentación diferencial, aquí las más grandes descienden lentamente al chocar con las más pequeñas, generando aglomeración.

Okolo *et al.* (2014) aplicaron la ecuación de Smoluchowski (1917), quien desarrolló la primera teoría de la floculación y limitó la colisión de las partículas bajo un régimen laminar, con movimiento browniano para explicar la floculación pericinetica (Ecuación (3)):

$$\frac{dN_m}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} K_{ij} N_i N_j - N_m \sum_{i=1} K_{im} N_i \quad (3)$$

Donde  $K$  representa la constante de velocidad de coagulación para un orden  $= m$ , en un tiempo  $t$ , y  $N$  es la concentración total de partículas floculadas (mg/l). Sin embargo, esta expresión por sí misma no explica el proceso real en un tratamiento de aguas donde se aplican tasas de velocidad en flujo turbulento, con disminución de la tasa hasta alcanzar el flujo laminar o condiciones de reposo. Menkiti *et al.* (2009) y Okolo *et al.* (2014) expresaron la agregación de  $N$  de las partículas mono-dispersas para una etapa inicial de la siguiente manera (Ecuación (4)):

$$-\frac{dN_t}{dt} = KN_t^m \quad (4)$$

Durante el tratamiento de las aguas residuales, el orden cinético  $m$  de la velocidad de coagulación y floculación oscila entre 1 y 2; la linealización de esta fórmula se desarrolla de la siguiente manera (Ecuación (5)) (Okolo *et al.*, 2014):

$$\ln[dN_t/dt] = m \ln N_t + \ln K \quad (5)$$

El algoritmo integral de la Ecuación (4) para  $m = 1$  durante las condiciones iniciales de tiempo  $t = 0$  y concentración inicial  $N_0$  se expresa como (Ecuación (6)):

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N^m} = -K \int_0^t dt \quad (6)$$

Esta ecuación una vez resuelta es muy exacta para explicar el proceso en la etapa inicial durante los primeros 30 minutos; su resolución genérica corresponde a la forma (Ecuación (7)) (Okolo *et al.*, 2014):

$$\frac{N_{m(t)}}{N_0} = \frac{\left[ t 2 \left[ \frac{1}{KN_0} \right] \right]^{m-1}}{\left[ 1 + \frac{t}{2 \left[ \frac{1}{KN_0} \right]} \right]^{m+1}} \quad (7)$$

Resolviendo esta ecuación para  $m = 1$  se tiene (ecuaciones (8) a (12)):

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{(1+[2(1/KN_0)]^2)} \quad (8)$$

$$\frac{N}{N_0} = \left[ 1 + \frac{t}{2\left(\frac{1}{KN_0}\right)} \right]^2 \quad (9)$$

$$\sqrt{\frac{N_0}{N}} = \left[ 1 + \frac{t}{2\left(\frac{1}{KN_0}\right)} \right] \quad (10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \left[ 1 + \frac{t}{2\left(\frac{1}{KN_0}\right)} \right] \quad (11)$$

$$\frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} + \frac{N_0 K t}{2\sqrt{N_0}} \quad (12)$$

A partir de la Ecuación (12) se puede probar experimentalmente el comportamiento cinético en la colisión de partículas durante la floculación directa; el trazado de  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  contra el tiempo  $t$  producirá una pendiente  $\frac{K\sqrt{N_0}}{2}$  con una intersección igual a  $\frac{1}{\sqrt{N_0}}$ .

Por otro lado, cuando se trata de una ecuación de segundo orden  $m = 2$ , la Ecuación (4) toma la forma (Ecuación (13)):

$$-\frac{dN_t}{dt} = KN_t^2 \quad (13)$$

Cuya fórmula integral es (Ecuación (14)):

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N^2} = -K \int_0^t dt \quad (14)$$

La integración de las ecuaciones (13) y (14) da lugar a la Ecuación (15):

$$\frac{1}{N} = Kt + \frac{1}{N_0} \quad (15)$$

En condiciones experimentales, el trazado de  $\frac{1}{N}$  contra el tiempo  $t$  producirá una pendiente  $K$  (1/min) y una intersección en el eje de la coordenada ( $y$ ) igual a  $1/N_0$ .

De acuerdo con Okolo *et al.* (2014), en las expresiones anteriores aparece el término  $\frac{1}{N_0 K}$ , el cual es representado por el símbolo  $\tau$  indicando que el tiempo de floculación es inversamente proporcional a la constante de la velocidad de coagulación (Ecuación (16)):

$$\tau = \frac{1}{N_0 K} \quad (16)$$

A partir del cual se puede determinar  $\tau_{1/2}$  que representa el tiempo de reducción de la mitad del contaminante durante la floculación directa (Ecuación (17)):

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{0.5 N_0 K} \quad (17)$$

Finalmente,  $\tau$  representa el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio (Ecuación 18):

$$\tau' = 2\tau \quad (18)$$

Asimismo, las concentraciones  $N$  (mg/l) y la turbidez (UNT) se pueden reemplazar mutuamente con base en la relación del algoritmo de la ley de Fick y en la Ecuación (6) (Menkiti *et al.*, 2009; Okolo *et al.*, 2014), mientras que la eficiencia de la coagulación-floculación se expresa conforme a Okolo *et al.* (2014) (Ecuación (19)):

$$\text{Eficiencia} = \left[ \frac{N_0 - N_t}{N_0} \right] \times 100 \% \quad (19)$$



## Materiales y métodos

En este experimento se emplearon los siguientes equipos y materiales: balanza analítica marca Sartorius; estufa marca Daihan Scientific; turbidímetro marca Hanna, modelo: LP 2000-11, pH-metro marca Hanna, modelo HL 8424; equipo floculador programable marca VELP; modelo F105 AO 109; plancha de calentamiento eléctrico marca Diab, modelo MS7-H550; tamices de Tyler.

## Colecta de agua residual

Se colectaron muestras de agua residual de curtiembre, en el proceso de encalado en tres tiempos del procesamiento industrial en la localidad de



San Juan de Lurigancho en Lima, Perú; luego fueron mezcladas para obtener una muestra compuesta, la cual se transportó al laboratorio para su tratamiento con los biofloculantes.

## Síntesis del alginato de sodio

El alga marina de la especie *Chondracanthus chamissoi* pertenece a la familia gigartináceas (Calderón, Ramírez, & Bustamante, 2010); prolifera en las aguas frías de la costa peruana; se le conoce popularmente como “yuyo” y se usa a menudo en las comidas costeras.

Para desarrollar el experimento, se recolectaron 5 kg de algas en la playa “Los yuyos” en la “Costa Verde” de Lima. Una vez colectadas se lavaron con agua destilada y se secaron en la estufa a 50 °C, eliminando así el 91 % de humedad; ya secas, se molieron y tamizaron, separando partículas menores a 2.5 mm.

Se pesaron 50 g del material seco y se lixivió durante dos horas, con una solución de HCl (0.1 N); luego el material particulado se lavó con agua destilada y se separó mediante filtración.

Este material sólido se depositó en un recipiente de vidrio y se sometió a una extracción alcalina con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 N) a una temperatura de 80 °C durante dos horas, hasta que se formó una suspensión de alginato de sodio. Este material se lavó con agua tibia (50 °C) y luego se añadió HCl para obtener ácido algínico fibroso, el cual se lavó y separó por filtración.

A partir de esta etapa se hizo una purificación del material fibroso en una solución de 2-propanol durante 30 minutos; el nuevo precipitado formado fue secado a 40 °C durante dos días y finalmente tratado con la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , convirtiendo todo el ácido algínico en alginato de sodio que fue secado y pulverizado hasta obtener partículas de 125  $\mu\text{m}$ .

## Síntesis del quitosano

La *Emerita analoga* es un crustáceo conocido en las costas limeñas como “muy muy”, las muestras se colectaron en la playa “Venecia” en Lima; mucho material correspondió a mudas recopiladas a lo largo de la línea de costa. Este material se lavó y secó en estufa a 70 °C; se trituró y

tamizó hasta lograr partículas menores de 2.5 mm, lográndose el 6.2 % de recuperación de material seco.

El material seco obtenido de la *Emerita analoga* se trató con una solución de HCl (1M), en una proporción de 10 ml de HCl por cada gramo de material seco (1:10 p/v), a temperatura ambiental de 30 °C durante tres horas; luego se desproteinizó con una solución de NaOH (1M) durante 32 horas a 65 °C mediante agitación constante.

La desacetilización del material sólido se consiguió tratándolo con una solución de NaOH al 50 % en una proporción de 1 g de material seco con 40 ml de NaOH (1:4 p/v) durante dos horas a 60 °C; luego se secó en una estufa a 150 °C durante tres horas, y finalmente se tamizó hasta obtener partículas menores a 125 µm.

## **Efectos del pH, dosis y tiempo de interacción de los biofloculantes**

Se evaluó el efecto de pH, las dosis de floculantes y el tiempo de floculación del material particulado suspendido sobre la turbidez de las muestras de agua residual de curtiembre. El pH se modificó por adición

de HCl (1 N) a valores de 4, 6, 9, 10, 11 y 12, mientras que las dosis de los bipolímeros correspondieron a 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2 g/l de floculante; finalmente se probaron tiempos de 20, 30, 45 y 60 minutos para determinar el tiempo de equilibrio del proceso, así como los tiempos de reducción del 50 % de la turbidez inicial.

## Estudio cinético de la colisión de las partículas

Se empleó una dosis de alginato y quitosano en concentraciones de 0.8 y 1.2 g/l a un pH = 4 para cada prueba, con velocidades de agitación para una mezcla rápida de 150 rpm durante 1 minuto, seguido de 40 rpm de agitación lenta por 45 minutos y un reposo de 30 minutos para la posterior medición de turbidez.

## Análisis estadísticos



Se utilizó el programa estadístico R. Core Team (2019), Jamovi (2019) y el SPSS v.25, para el análisis de las diferencias significativas entre los tratamientos.

## Resultados

La muestra inicialmente tuvo un pH de 12.35 y una turbidez de 1455 UNT.

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en las pruebas iniciales del efecto producido por las variaciones de pH y las dosis de floculantes en los experimentos, de acuerdo con esto se observa que en los primeros 20 minutos la floculación ya había superado el 98 % de reducción de la turbidez; las dosis aplicadas presentaron remociones similares y, en el caso del pH, aunque se observaron ciertas variaciones tampoco hubo diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre las remociones logradas por ambos coagulantes.

**Tabla 1.** Resultados: efectos del pH, dosis y tiempo de floculación en la reducción de la turbidez del agua residual.

Parámetro	Valor	Turbidez final (UNT)	% remoción de la turbidez (usando alginato)	Turbidez final (UNT)	% remoción de la turbidez (usando quitosano)
Tiempo (min)	60	1.52	99.89	5.73	99.6
	45	1.65	99.89	5.47	99.62
	30	18.15	98.75	15.38	98.95
	20	23.01	98.43	22.18	98.49
pH	4	23.29	98.41	25.04	98.29
	6	725	50.24	670	53.92
	9	429	70.52	438	69.89
	10	586	59.73	595	59.07
	11	592	59.35	605	58.4
	12	331	77.26	402	72.35
Dosis (g/l)	0.2	9.05	99.38	6.35	99.56
	0.4	7.92	99.46	5.77	99.6
	0.8	0.44	99.97	1.27	99.91
	1.2	1.52	99.89	5.73	99.61
	1.6	4.28	99.7	5.85	99.6
	2	4.32	99.71	5.91	99.6

De acuerdo con la Tabla 1, ambos floculantes tuvieron menor turbidez final; en medio ácido ( $\text{pH} = 4$ ), la turbidez disminuyó a 0.42 UNT y 1.31 UNT al aplicar dosis de 0.8 g/l de alginato y quitosano, respectivamente.

A este  $\text{pH}$  (4), el alginato se cargó negativamente en su totalidad, con iones  $\text{COO}^-$ , atrayendo a diversos cationes, incluyendo los iones  $\text{NH}_4^+$ , entre otros, logrando una elevada floculación y remoción de la turbidez. Pero para valores de  $\text{pH}$  superiores a 4, la turbidez residual fue mayor, fluctuando entre 300 y 700 UNT ( $\text{pH} = 6$ ), lo cual sugiere un incremento de iones carboxilato que generó fuertes interacciones con las cargas presentes en el medio (Banerjee *et al.*, 2019); sin embargo, mayores dosis de coagulante disminuyeron ligeramente la remoción de la turbidez debido al restablecimiento de la suspensión (Devrimci, Yuksel, & Sanin, 2012).

## Resultados de la prueba cinética de coagulación-floculación





En la Tabla 2 se presentan los resultados de la turbidez final obtenidos en la prueba peri cinética para ambos coagulantes, usando dosis de 0.8 y 1.2 g/l a pH = 4.

**Tabla 2.** Resultados de la prueba cinética aplicando alginato y quitosano en las aguas residuales de pelambre.

Tiempo (minutos)	Alginato		Quitosano	
	Dosis (0.8 g/l)	Dosis (1.2 g/l)	Dosis (0.8 g/l)	Dosis (1.2 g/l)
	Turbidez final (UTN)	Turbidez final (UTN)	Turbidez final (UTN)	Turbidez final (UTN)
8	16.42	12.32	18.2	23.04
15	14.62	11.56	17.12	16.78
22	12.11	10.85	15.77	10.17
29	10.37	4.79	10.84	5.76
36	5.88	2.76	5.17	2.61
45	2.34	1.13	3.87	1.41

Los resultados de la prueba cinética para ambos coagulantes dentro de los 45 minutos mostraron una disminución en el contenido final de la

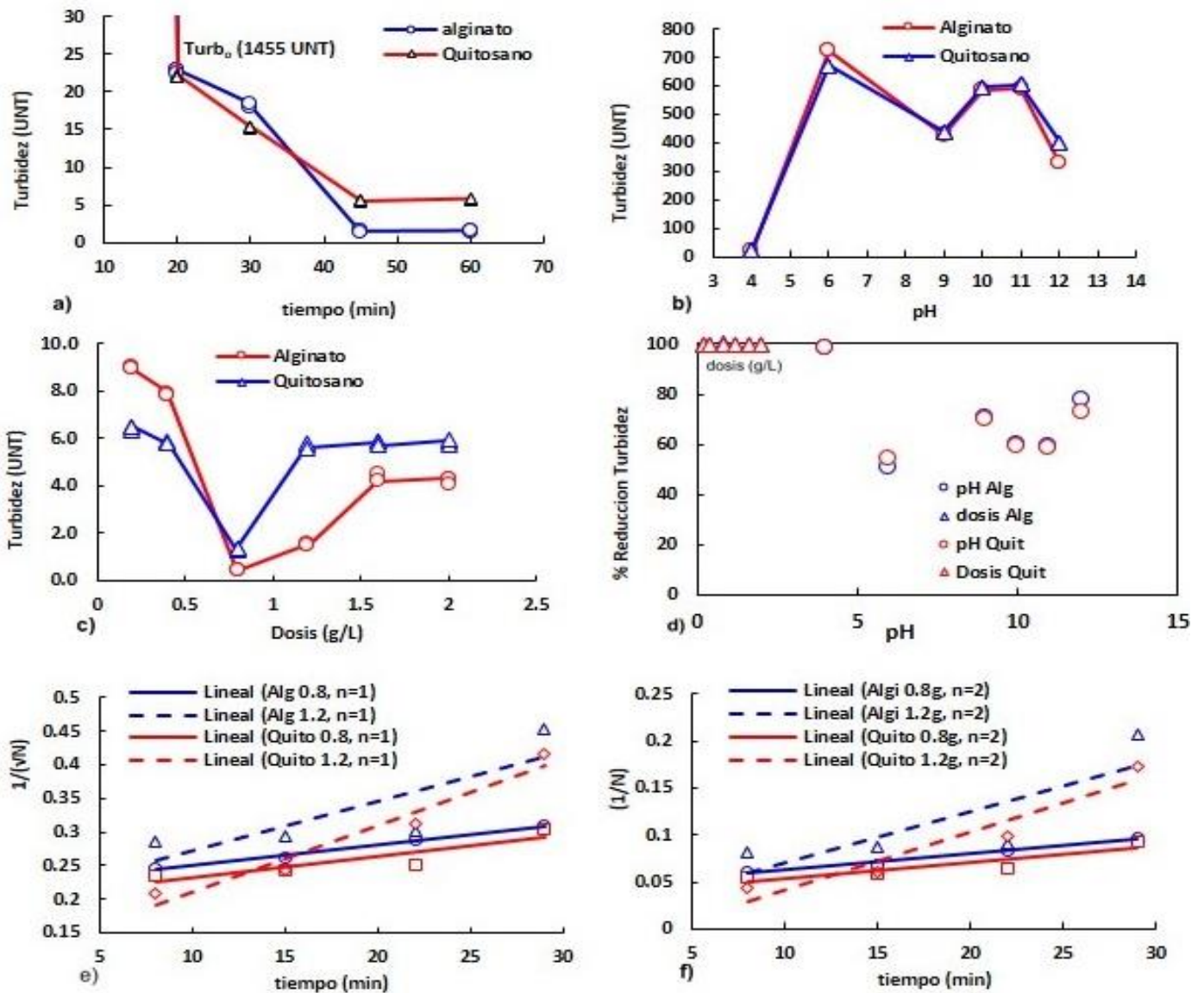
turbidez y una mayor remoción al aumentar la dosis de coagulante de 0.8 a 1.2 g/l.

## Discusión

### Efecto del tiempo de contacto

Las corridas experimentales se desarrollaron en cuatro tiempos (Figura 2). Su efecto fue observado entre 0 y 60 min, conforme se muestra en la Figura 2<sup>a</sup>; el tiempo de equilibrio (turbidez constante) se produjo a los 45 minutos para ambos floculantes, con una dosis de 0.8 g/l, con valores similares de reducción de la turbidez inferiores a los 10 UNT. En general se ha informado respecto a la eficiencia de remoción de la turbidez o remoción de los sólidos en suspensión por encima del 98 % en pruebas con alginato (Banerjee *et al.*, 2019); en el caso del quitosano, Al-Manhel *et al.* (2016) reportaron valores del 15.5 %. La aplicación de un corto tiempo de mezcla a 150 rpm durante un minuto facilitó la colisión de las

partículas con los polímeros, pero una posterior agitación lenta (40 rpm), dada por un proceso más lento, permite la formación de enlaces o neutraliza las cargas necesarias; en cualquier caso se facilita la formación de los flóculos, manteniendo el proceso de agregación.



**Figura 2.** Efectos de: a) tiempo; b) pH; c) dosis de biofloculantes en el desarrollo cinético de la colisión de partículas; d) reducción de la turbidez en función del pH, cinética de colisión de partículas durante la floculación; e) primer orden, y f) segundo orden.

## Efecto del pH

La Figura 2b muestra que ambos compuestos actuaron eficientemente sobre el material coloidal a pH ácidos = 4, sometidos a una dosis de 0.8 g/l, con valores de turbidez inferiores a 2 UNT; sin embargo, a mayores valores de pH se observó también una mayor turbidez. Según Melton, Xu, Williams y McGillivray (2019), las fuerzas electrostáticas de las sustancias presentes influyen cambios rápidos de pH; por esta razón, valores superiores a cuatro generaron una interacción entre las distintas cargas de los coloides presentes en la muestra, disminuyendo la eficiencia en la reducción de la turbidez (300-700 UNT).

Respecto al alginato, la mínima diferencia de los valores de  $pK_a$  que hay entre sus dos componentes principales, el ácido glucurónico ( $pK_a = 3.38$ ) y el ácido manurónico ( $pK_a = 3.65$ ), genera un cambio brusco en la turbidez con los cambios de pH, provocando la protonación de los grupos carboxilos ( $COO^-$ ) debido a la presencia de sus bloques conjugados MG (Banerjee *et al.*, 2019). La aplicación de un pH igual a 4 superó esta condición, lográndose una eficiencia de remoción del 99.9 %. Por otro lado, la disminución de la solubilidad del quitosano al aumentar el pH ha

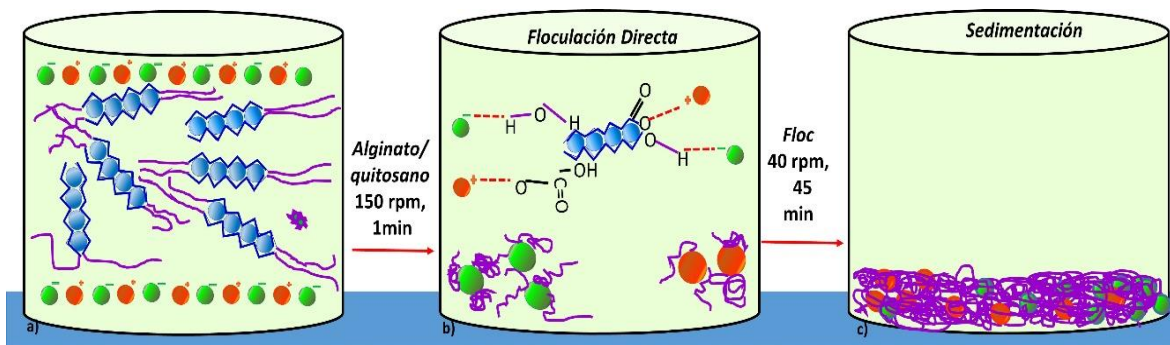
sido reportada anteriormente (Al-Manhel *et al.*, 2016; Roussy *et al.*, 2005), ya que resulta insoluble a pH superiores a 6, lo cual explica el aumento de la turbidez registrada en esta investigación para aplicaciones de pH cada vez más alcalinas. El grupo amino, implicado en este proceso, actuaría parcialmente disminuyendo la coagulación de las suspensiones de tipo orgánicas (Takahashi *et al.*, 2005).

## Efecto de la dosis de biofloculante

La dosis es una variable fundamental debido a que un exceso o defecto podría influir de manera adversa en la eficiencia de eliminación de contaminante esperada. La concentración óptima de los floculantes se evaluaron en función de la eficiencia de eliminación de la turbidez. Se probaron dosis en un rango de 0.2 a 2 g/l de muestra a un pH igual a 4, con agitación rápida de 150 rpm durante un minuto, seguido de una agitación lenta a 40 rpm durante 30 minutos y un tiempo de reposo para su estabilización de 30 minutos.

De acuerdo con la Figura 2c, una concentración de floculante de 0.8 g/l resultó eficiente para la floculación de material coloidal negativo y catiónico presente, sin embargo los sitios disponibles para la fijación de

las sustancias se agotaron con mayores dosis del floculante. Mahmoodi, Taghizadeh, Taghizadeh y Azimi (2019) demostraron que a mayores dosis de alginato, los sitios activos se instauraban generando una mayor agregación y reduciendo, por tanto, el área superficial específica disponible para la adsorción. Asimismo, un aumento de dosis también generaría mayor presencia de grupos carboxilo ( $\text{COO}^-$ ), provocando una repulsión entre los coloides e iones de carga negativa (Nguyen *et al.*, 2019); esto explicaría una ligera reducción en la eliminación de la turbidez para dosis entre 1.2 y 2 g/l al observarse un ligero incremento en los valores finales de la turbidez (4 y 6 UNT). Sin embargo, estas oscilaciones de reducción en la turbidez no mostrarían diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) entre sí, ya que todas superaron el 99 %, demostrando un elevado potencial de aplicación. La Figura 3 muestra el mecanismo de floculación propuesto para el alginato.



**Figura 3.** Proceso de reducción de la turbidez propuesto aplicando alginato: a) agua residual de pelambre cargado de material orgánico e

inorgánico particulado y disuelto, las esferas rojas representan cargas positivas y las verdes negativas; b) etapa rápida y corta de coagulación para desestabilizar los coloides y superficies cargadas; c) proceso lento de floculación con formación de agregados que alcanzan la sedimentación.

Respecto al quitosano, la Figura 2c muestra una tendencia similar a la del alginato ( $p > 0.05$ ), con una oscilación más pronunciada entre dos grupos de dosis: aquellas menores a 0.8 g/l y las mayores a este valor. En el primer caso se produciría un incremento en la floculación conforme se incrementaba la dosis hasta dicho valor 0.8 g/l, logrando una turbidez de 1.3 UNT, valor que se incrementó con excesos de quitosano. Sucede que el quitosano, por un lado, posee una multiplicidad de su carga positiva, con grupos amina libre, capaces de interactuar químicamente con moléculas de cargas negativas del agua residual, formando ligandos o quelatos y, por otro lado, la presencia de átomos donadores de electrones en su estructura, como el nitrógeno y oxígeno, actúan sobre cargas positivas presentes en la solución (Al-Manhel *et al.*, 2016). La remoción lograda fue superior a la registrada por Ariffin *et al.* (2009) en aguas residuales textiles, quienes probaron que una dosis de 0.03 g/l generaba una reducción de 72.5 % de la turbidez; esto explicaría el enorme potencial del quitosano para aplicaciones diversas en efluentes de tipo orgánicos. Es sabido que dosis mayores impiden la formación de puentes entre las partículas, permitiendo el restablecimiento coloidal o



resuspensiones debido a la repulsión de las cargas positivas electrostáticas, como ocurriría para dosis mayores a 0.8 g/l.

## Cinética de la coagulación-floculación

Las unidades de concentración de los sólidos en suspensión (mg/l) pueden ser remplazadas por las de turbidez (UNT), así como la constante  $k_2$  ( $L.mg.min = 1/UNT \text{ min}$ ) de segundo orden (Ni'am, Othman, Sohaili, & Fauzia, 2007); bajo este principio, la turbidez fue aplicada en el modelo linealizado de  $1/\sqrt{N}$  en función del tiempo (Villota, Camarero, Lomas, & Perez-Arce, 2015).

La solución de la Ecuación (4) para un orden  $m = 1$  generó la Ecuación (15) a partir de la cual se graficaron los puntos correspondientes ( $1/\sqrt{N}$ ), contra el tiempo y se hallaron las constantes de la velocidad de coagulación-floculación, tal como establecieron Nnaji *et al.* (2015). Ellos correlacionaron  $1/\sqrt{N}$  frente al tiempo de equilibrio y desarrollaron un modelo cinético de primer orden en la coagulación-floculación usando un coagulante pulverizado de concha de caracol (PSSC); todos sus hallazgos fueron sustentados mediante factores  $R^2$  muy elevados ( $> 0.9$ ).

Bajo el mismo principio se emplearon dos parámetros estadísticos  $R^2$  y el  $p$ -valor con un 95 % de confianza para evaluar la predominancia del modelo principal de coagulación-floculación basado en la precisión del ajuste de gráficas obtenidas con base en la data experimental; se probaron dosis de 0.8 y 1.2 mg/l, a pH igual a 4, para evaluar las condiciones pericinéticas. Los resultados paramétricos (Tabla 3) señalaron condiciones de primer orden predominantes en las pruebas debido a que se logró una mayor diferencia significativa para el alginato a 0.8 g/l ( $p$ -valor = 0.01) y para el quitosano a 1.2 g/l ( $p$ -valor = 0.02), con valores de  $R^2$  de 0.99 y de 0.96, respectivamente. En cambio, los resultados para  $m = 2$  no mostraron diferencias significativas, a excepción de la menor dosis de alginato aplicado (0.8 g/l), que produjo un factor  $R^2$  (0.98) algo menor que la de primer orden.

**Tabla 3.** Modelo pericinético de orden  $m = 1$  para la floculación con alginato y quitosano.

Floculante	Orden $n$	Dosis (g/l)	K (1/UNT.min)	$\tau_{1/2}$ (min)	$\tau'$ (min)	$R^2$	$p$
Alginato	1	0.8	0.00016 $\pm$ 0.0	8.46 $\pm$ 0.0	16.91 $\pm$ 0.0	0.99	0.01*
Alginato	1	1.2	0.00039 $\pm$ 5.7x10 <sup>-06</sup>	3.50 $\pm$ 0.047	6.99 $\pm$ 0.093	0.69	0.17
Quitosano	1	0.8	0.00016 $\pm$ 5.7x10 <sup>-06</sup>	8.37 $\pm$ 0.152	16.74 $\pm$ 0.305	0.81	0.10
Quitosano	1	1.2	0.00052 $\pm$ 0.0	2.64 $\pm$ 0.015	5.28 $\pm$ 0.031	0.96	0.02*
Alginato	2	0.8	0.0017 $\pm$ 0.0	15.42 $\pm$ 0.0	30.84 $\pm$ 0.0	0.98	0.01*

Alginato	2	1.2	$0.0055 \pm 1.5 \times 10^{-04}$	$4.74 \pm 0.129$	$9.48 \pm 0.259$	0.67	0.18
Quitosano	2	0.8	$0.0016 \pm 5.77 \times 10^{-05}$	$15.74 \pm 0.556$	$31.49 \pm 1.112$	0.79	0.11
Quitosano	2	1.2	$0.0061 \pm 5.77 \times 10^{-05}$	$4.27 \pm 0.04$	$8.55 \pm 0.08$	0.91	0.05

El asterisco \* representa una diferencia significativa predominante.

Respecto a las constantes de velocidad de coagulación-floculación, los ajustes para  $m = 1$  mostraron  $K_1$  del orden de  $10^{-4}$ ; mientras que para  $m = 2$ , las constantes  $k_2$  fueron del orden de  $10^{-3}$ ; los tiempos de reducción de la mitad de la turbidez disminuyeron cuando la constante  $K$  aumentó. Las constantes halladas en esta investigación difieren de las calculadas por Nnaji *et al.* (2015) ( $K_{11} = 5.310 \times 10^{-7}$ ), para una dosis de 1 000 mg/l de PSSC; sin embargo, de manera similar a otros autores (Menkiti *et al.*, 2015; Okolo *et al.*, 2016) también se informó acerca de la relación inversa desarrollada entre la constante de velocidad y el tiempo de coagulación ( $\tau_{1/2}$ ), lo cual significa que la constante ( $K_{11}$ ) se incrementa cuando  $\tau_{1/2}$  es menor.

Por otro lado, la constante de velocidad que se desprende de la Ecuación (15) linealizada en el modelo de  $m = 1$  sugiere que una dosis de 0.8 g/l de quitosano y alginato a  $\text{pH} = 4$  genera una constante de velocidad ( $K = 1.6 \times 10^{-4} \text{ 1/UNT.min}$ ), que refleja una remoción óptima de la turbidez. Según Menkiti *et al.* (2015), menores dosis de coagulantes estarían asociadas con cantidades insuficientes que no logran una buena desestabilización de los coloides, lo cual se refleja en su porcentaje de

remoción. En cambio, para una dosis superior de 1.2 g/l se genera una mayor constante de velocidad  $K$  en la coagulación-floculación para ambos coagulantes ( $3.9 \times 10^{-4}$  L/UNT.min para el alginato y  $5.2 \times 10^{-4}$  L/UNT.min, para el quitosano).

A diferencia de Menkiti *et al.* (2015), en esta investigación no se ha probado la cinética de dosis de coagulantes mayores o intermedias para evaluar la reversibilidad del proceso, como por ejemplo la peptización del alginato o protonación de los grupos funcionales, como señalan Chuang *et al.* (2017) y Banerjee *et al.* (2019) para bajos pH (inferiores a 4).

## Conclusiones

Los resultados de remoción entre la aplicación del alginato y del quitosano en muestras de agua de pelambre fueron similares, produjeron una reducción efectiva de material coloidal superiores al 99 %. La eficiencia fue elevada, lo cual demostró la naturaleza pericinética con un tiempo de ocho minutos de transcurrido las colisiones de partículas, que se ajustaron significativamente a una cinética de primer orden.

Se demostró que esta aplicación ofrece ventajas significativas al requerir tiempos cortos de sedimentación en el tratamiento de las aguas residuales de curtiembre.

## Nomenclatura

UNT = unidades nefelométricas de turbidez.

DQO = demanda química de oxígeno.

DBO5 = demanda bioquímica de oxígeno.

AIMS = sistemas de microalgas inmovilizadas con alginato.

BABS = blanco de alginato.

PSSC = coagulante pulverizado de concha de caracol.

CE = conductividad eléctrica.

TDS = sólidos totales disueltos.

DD = desacetilación.

DW = agua desmineralizada.

TW = agua de grifo.



PSC = cáscara del bigaro un crustáceo.

N = partículas suspendidas.

## Referencias

- Abebe, L., Chen, X., & Sobsey, M. (2016). Chitosan coagulation to improve microbial and turbidity removal by ceramic water filtration for household drinking water treatment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(3), 269. DOI: 10.3390/ijerph13030269
- Acebo-González, D., & Hernández-García, A. (2013) Los métodos turbidimétricos y sus aplicaciones en las ciencias de la vida. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 44(1). Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181226886003>
- Alba, K., & Kontogiorgos, V. (2018). Seaweed polysaccharides (agar, alginate carrageenan). *Reference Module in Food Science, Encyclopedia of Food Chemistry*, 240-250. DOI: 10.1016/b978-0-08-100596-5.21587-4
- Al-Manhel, A., Al-Hilphy, A., & Niamah, A. (2016). Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 17(2), 186-190. DOI: 10.1016/j.jssas.2016.04.001

- Al-Sameraiy, M. (2012). A novel water pretreatment approach for turbidity removal using date seeds and pollen sheath. *Journal of Water Resource and Protection*, (4), 79-92. DOI: 10.4236/jwarp.2012.42010
- Ariffin, M., Tan, P., & Zainon, N. (2009). Coagulation and flocculation treatment of wastewater in textile industry using chitosan. *Journal of Chemical and Natural Resources Engineering*, 4(1), 43-53. Recuperado de <http://eprints.utm.my/id/eprint/6569/>
- Bajpai, P. (2018). Colloid and surface chemistry. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper*, 381-400. DOI: 10.1016/b978-0-12-814238-7.00019-2
- Banerjee, S., Tiwade, P., Sambhav, K., Banerjee, C., & Bhaumik, S. (2019). Effect of alginate concentration in wastewater nutrient removal using alginate-immobilized microalgae beads: Uptake kinetics and adsorption studies. *Biochemical Engineering Journal*, (149), 107241. DOI: 10.1016/j.bej.2019.107241
- Bassi, R., Prasher, S., & Simpson, B. (2000). Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes. *Separation Science and Technology*, (35), 547-560. DOI: 10.1081/SS-100100175
- Calderón, M., Ramírez, M., & Bustamante, D. (2010). Notas sobre tres especies de *Gigartinaceae* (*Rhodophyta*) del litoral peruano. *Revista*

*Peruana de Biología*, 17(1), 115-121. DOI:  
<https://doi.org/10.15381/rpb.v17i1.59>.

- Chong, M. (2012). Direct flocculation process for wastewater treatment, In: Sharma, S. K., & Sanghi, R. (eds.). *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*. Springer Netherlands (pp. 201-230). DOI: 10.1007/978-94-007-4204-8\_8
- Chowdhury, M., Mostafa, M., Biswas, T., Mandal, A., & Saha, A. (2015). Characterization of the effluents from leather processing industries. *Environmental Processes*, 2(1), 173-187. DOI: 10.1007/s40710-015-0065-7
- Chuang, J.-J., Huang, Y.-Y., Lo, S.-H., Hsu, T.-F., Huang, W.-Y., Huang, S.-L., & Lin, Y.-S. (2017). Effects of pH on the shape of alginate particles and its release behavior. *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1-9. DOI: 10.1155/2017/3902704
- Devrimci, H., Yuksel, M., & Sanin, F. (2012). Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment. *Desalination*, (299), 16-21. DOI: 10.1016/j.desal.2012.05.004
- Doble, M., & Kumar, A. (2005). Tannery effluent. *Biotreatment of Industrial Effluents*, 133-143. DOI: 10.1016/b978-075067838-4/50013-0
- Doumic, L., Soares, P., Ayude, M., Cassanello, M., Boaventura, R., & Vilar, V. (2015). Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-



- textile dyeing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, (277), 86-96. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.074
- Gilpavas, E., Arbeláez-Castaño, P., Medina-Arroyave, J., & Gómez-Atehortua, C. (2018). Tratamiento de aguas residuales de la industria textil mediante coagulación química acoplada a procesos Fentón intensificados con ultrasonido de baja frecuencia. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 157-167. DOI: 10.20937/RICA.2018.34.01.14
- Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y., Arvizu-Higuera, D., Reyes-Tisnado R., Murillo-Álvarez, J., & Muñoz-Ochoa, M. (2012). Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*, (13), 2. Recuperado de <http://www.revistas.unam.mx/index.php/ingenieria/article/view/30833>
- Jadhav, M., & Mahajan, Y. (2013). A comparative study of natural coagulants in flocculation of local clay suspensions of varied turbidities. *Journal of Civil Engineering and Technology (JCIET)*, (1)1, 26-39. Recuperado de [https://www.iaeme.com/jciyet/JCIET\\_Paper.asp?sno=2046](https://www.iaeme.com/jciyet/JCIET_Paper.asp?sno=2046)
- Jamovi. (2019). *The jamovi Project (versión 1.0) (computer software)*. Recuperado de <https://www.jamovi.org>
- Katzourakis, V., & Chrysikopoulos, C. (2019). Two-site colloid transport with reversible and irreversible attachment: Analytical solutions.

*Advances in Water Resources*, 130, 29-36. DOI:  
10.1016/j.advwatres.2019.05.026

Kivılcımdan, M., Ertesvåg, H., & Sanin, F. (2016). Guluronic acid content as a factor affecting turbidity removal potential of alginate. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22), 22568-22576. DOI: 10.1007 / s11356-016-7475-6

Lee, C., Robinson, J., & Chong, M. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489-508. DOI: 10.1016/j.psep.2014.04.010

Li, J., Jiao, S., Zhong, L., Pan, J., & Ma, Q. (2013). Optimizing coagulation and flocculation process for kaolinite suspension with chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 428, 100-110. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.03.034

Lozano-Rivas, W. (2012). Uso del extracto de fique (*Furcraea* sp.) como coadyuvante de coagulación en tratamiento de lixiviados. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(3) 219-227. Recuperado de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992012000300004&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992012000300004&lng=es&tlng=es)

Mageshkumar, M., & Karthikeyan, R. (2015). Modelling the kinetics of coagulation process for tannery industry effluent treatment using

- Moringa oleifera seeds protein. *Desalination and Water Treatment*, 57(32), 14954-14964. DOI:10.1080/19443994.2015.1070294
- Mahmoodi, N., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., & Azimi, M. (2019). Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103243. DOI: 103243. 10.1016/j.jece.2019.103243
- Mäntele, W., & Deniz, E. (2017). UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 965-968. DOI: 10.1016/j.saa.2016.09.037
- Matter, I., Bui, V., Jung, M., Seo, J., Young-Eun, K., Young-Chul, L., & You-Kwan, O. (2019). Flocculation harvesting techniques for microalgae: A review. *Applied Science*, 9(15), 3069. DOI: 10.3390/app9153069
- Melton, L., Xu, A., Williams, M., & McGillivray, D. (2019). Interactions of macromolecules: b-Lactoglobulin interaction with pectins. Reference module in food science. *Encyclopedia of Food Chemistry*, (2), 424-430. DOI: 10.1016/b978-0-08-100596-5.21523-0
- Menkiti, M., Nnaji, P., & Onukwuli, O. (2009). Coag-flocculation kinetics and functional parameters response of Periwinkle shell coagulant (PSC) to pH variation in organic rich coal effluent medium. *Nature and Science*, 7(6), 1-18. DOI: 10.7537/marsnsj070609.01

- Menkiti, M. C., Sekeran, G., Ugonabo, V. I., Menkiti, N. U., & Onukwuli, O. D. (2015). Factorial optimization and kinetic studies of coagulation–flocculation of brewery effluent by crab shell coagulant. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 4(1), 36-61. DOI: 10.1080/22243682.2015.1048287
- Mucha, Z., & Kułakowski, P. (2016). Turbidity measurements as a tool of monitoring and control of the SBR effluent at the small wastewater treatment plant – preliminary study. *Archives of Environmental Protection*, (42) 3, 33-36. DOI 10.1515/aep-2016-0030
- Nguyen, L., Labeeuw, L., Commault, A., Emmerton, B., Ralph, P., Johir, M., Guo, W., Ngo, H., & Nghiem, L. (2019). Validation of a cationic polyacrylamide flocculant for the harvesting fresh and seawater microalgal biomass. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100466. DOI: 10.1016/j.eti.2019.100466
- Ni'am, M., Othman, F., Sohaili, J., & Fauzia, Z. (2007). Removal of cod and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. *Water Science & Technology*, 56(7), 47-53. DOI: 10.2166/wst.2007.678
- Nnaji, P. Okolo, B. I., Menkiti, M. C., Chukwudi, M. M., Sunday, U. C., & Chizoba, C. A. (2015). Kinetics and particle removal profile of pulverized snail shell –Alum Induced coag-flocculation of quarry effluent. *British Journal of Applied Science & Technology*, 5(6):621-632, Article no.BJAST.2015.060.

- Nwabanne, J., Oguegbu, O., & Agu, C. (2018). Kinetics and performance of coagulation process using *Mucuna* seed shell for the treatment of paint wastewater. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 1-17. DOI: 10.1080/22243682.2018.1548304
- Okolo, B., Nnaji, P., & Onukwuli, O. (2016). Nephelometric approach to study coagulation–flocculation of brewery effluent medium using *Detarium microcarpum* seed powder by response surface methodology. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 992-1001. DOI: 10.1016/j.jece.2015.12.037
- Okolo, B. I., Nnaji, P. C., Menkiti, M. C., Ugonabo, V. I., & Onukwuli, O. D. (2014). Parametric response evaluation for *Xanthosoma* spp. induced coag-flocculation of brewery effluent. *Green and Sustainable Chemistry*, 4(2014), 7-14. DOI: 10.4236/gsc.2014.41002
- Oladoja, N. (2015). Headway on natural polymeric coagulants in water and wastewater treatment operations. *Journal of Water Process Engineering*, 6, 174-192. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.04.004
- R. Core Team. (2019). *The Jamovi Project. R: A language and environment for statistical computing*. (Computer software). Recuperado de <https://cran.r-project.org/>
- Roussy, J., Vooren, M., Dempsey, B., & Guibal, E. (2005). Influence of chitosan characteristics on the coagulation and the flocculation of

- bentonite suspensions. *Water Research*, 39(14), 3247-3258. DOI: 10.1016/j.watres.2005.05.039
- Siraj, S., Islam, M., Das, P., Masum, S., Jahan, I., Ahsan, M., & Shajahan, M. (2012). Removal of chromium from tannery effluent using chitosan-charcoal composite. *Journal of the Bangladesh Chemical Society*, 25(1). DOI: 10.3329/jbcs.v25i1.11774
- Smoluchowski, M. (1917). Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 19, 129-135.
- Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on an ionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*, (231), 59-67. DOI: 10.1016/j.cej.2013.07.010
- Szygula, A., Guibal, E., Palacín, M., Ruiz, M., & Sastre, A. (2009). Removal of an anionic (dye (Acid Blue 92)) by coagulation–flocculation using chitosan. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 2979-2986. DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.04.002
- Takahashi, T., Imai, M., & Suzuki, I. (2005). High-potential molecular properties of chitosan and reaction conditions for removing p-quinone from the aqueous phase. *Biochemical Engineering Journal*, 25(1), 7-13. DOI: 10.1016/j.bej.2005.02.017
- Vijayaraghavan, G., & Shanthakumar, S. (2018). Effective removal of acid black 1 dye in textile effluent using alginate from brown algae as a

coagulant. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, (37)4. DOI: 10.30492/IJCCE.2018.35074

Villota, N., Camarero, L., Lomas, J., & Perez-Arce, J. (2015). The role of iron species on the turbidity of oxidized phenol solutions in a photo-Fenton system. *Environmental Technology*, 36(13-16), 1855-1863. DOI: 10.1080/21622515.2015.1013573

Walski, T., Minnich, K., Sherman, C., Strause, L., & Whitman, B. (2017). Can there be a law of conservation of turbidity, XVIII International Conference on Water Distribution Systems. *Procedia Engineering*, (186) 372-379. DOI: 10.1016/j.proeng.2017.03.233

Wang, Z., Huang, W., Yang, G., Liu, Y., & Liu, S. (2019). Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its *application in the treatment of wastewater*. *Carbohydrate Polymers*, 215, 179-188. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.03.097