

# EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO Y pH SOBRE LA REMOCIÓN DE SÓLIDOS EN AGUA DE COLA DE LA INDUSTRIA SARDINERA

Ramón Pacheco-Aguilar, Pedro Leyva-Soto, Gisela Carvallo-Ruiz, Luis F. García-Carreño y Enrique Márquez-Ríos

## RESUMEN

El agua de cola es un efluente complejo compuesto por una gran variedad de sólidos, los cuales deben ser removidos en su mayor parte para generar un efluente que pueda ser vertido directamente al mar. En el presente estudio el agua de cola se centrifugó y posteriormente se trató con quitosano a distintos valores de pH y concentraciones con la finalidad de remover sólidos presentes. Mediante la centrifugación se logró remover el 33,88% de los sólidos totales; 28,52% de proteína; 97,50% de grasa; 40% de ceniza y 20% de NNP, y disminuyeron la DBO<sub>5</sub> y la DQO en un 42,2 y 63,3% respectivamente. El porcentaje de transmitancia aumentó de 14,6 a 18,4 siendo éste un cambio pequeño en relación al contenido de sólidos removido.

La adición de quitosano al agua de cola centrifugada redujo en 25% el contenido de sólidos totales, 55% el de proteína, 40% el de grasa, 24% el de cenizas y 60% el de NNP. De igual forma, disminuyó la DBO<sub>5</sub> y la DQO en un 48,4 y 31,2% respectivamente. Como resultado de la adición el porcentaje de transmitancia aumentó de 18,4 a 86,0; indicando que tal aumento se debió principalmente a la remoción de pigmentos y no de materia orgánica. Se logró una disminución importante en DBO<sub>5</sub> y DQO; sin embargo, se requieren otras herramientas para reducir estos valores a concentraciones establecidas en la reglamentación sanitaria.

## Introducción

En Sonora, México, los problemas ambientales en ecosistemas marinos son causados principalmente por la actividad pesquera. Las pesquerías de camarón, sardina y atún han tenido la capacidad de crear una infraestructura integrada con astilleros, plantas procesadoras y congeladoras, catalogándose como puntales del desarrollo económico en los puertos. Una de las consecuencias de la instalación de estas plantas industriales, en particular de la planta reductora, ha sido la contaminación de bahías, como las de Guaymas y Yavaros, debido a la descarga de sus desechos (agua de cola, agua de bom-

beo y desechos del corte principalmente) sobre las aguas marinas (García-Sifuentes *et al.*, 2009).

El entorno de la industria se convierte en un ecosistema particular por la adición de residuos orgánicos tales como escamas, sanguaza, agua de cola, combustible y grasas, que generan la formación de sedimentos negruzcos con olores sulfurosos, lo cual produce alteraciones en el sedimento y en el agua de mar, causando desequilibrios en las propiedades físicas, químicas y biológicas (Sathivel *et al.*, 2003; Ahumada *et al.*, 2004). Estas propiedades se ven afectadas por cambios en la salinidad, disminución del O<sub>2</sub> disuelto, incremento de la demanda bio-

química de O<sub>2</sub> (DBO<sub>5</sub>), incremento de los nutrientes, alta carga de sulfuros y amonio en sedimentos, e incremento de la temperatura, generando fenómenos de eutrofización, evitando así la oxigenación rápida del fondo y llevando a la posterior muerte de organismos. En consecuencia, la adición continua de descargas con alto contenido orgánico sin tratar afecta tanto a las formas de vida presentes en estos ecosistemas como a los ciclos bioquímicos de las diferentes especies. Los primeros organismos afectados por estas aguas de desecho son los de lento o nulo movimiento, tales como almejas, ostiones y callo de hacha. Posteriormente son afectados los organismos

bentónicos con desplazamiento limitado, tales como la jaiba, camarones, caracoles y pulpos (López-Ríos y Lechuga-Anaya, 2001). Ante esto, en todo el mundo los gobiernos han establecido normas cuyo fin es disminuir el grado de contaminación causado por las industrias pesqueras y que centran su atención en la disminución de la carga orgánica e inorgánica de los efluentes industriales. En México, para que un efluente pueda ser vertido directamente al mar, este debe cumplir con la Norma NOM-001-ECOL-1996 (NOM, 1997), la cual establece como límites máximos de 400-480mg·l<sup>-1</sup> y 200-400mg·l<sup>-1</sup> para la DBO<sub>5</sub> y la DQO (demanda química de O<sub>2</sub>), respectivamente.

## PALABRAS CLAVE / Agua de Cola / Demanda de Oxígeno / Industria Sardinera / Quitosano /

Recibido: 20/01/2009. Modificado: 27/03/2009. Aceptado: 30/03/2009.

**Ramón Pacheco Aguilar.** Doctor en Ciencias y Tecnología de Alimentos, Oregon State University, EEUU. Investigador, Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, A.C. (CIAD).

**Pedro Leyva Soto.** Licenciado en Biología, Instituto Tecnológico

del Valle del Yaqui, Sonora, México.

**Gisela Carvallo Ruiz.** Maestra en Ciencias, Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, México Campus Guaymas, Sonora. Investigadora, CIAD, México.

**Luis Fernando García Carreño.** Doctor en Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México. Investigador, CIBNOR, México.

**Enrique Márquez Ríos.** Doctor en Ciencias, CIAD, México. Profesor-Investigador, Laboratorio de Productos Marinos,

Universidad de Sonora, México. Dirección: Departamento de Investigación y Posgrado en Alimentos. Universidad de Sonora, Encinas y Rosales s/n. Hermosillo, Sonora, 83000. México. e-mail: emarquez@guayacan.uson.mx

## EFFECT OF CHITOSAN CONCENTRATION AND pH ON THE REMOVAL OF SOLIDS FROM STICKWATER PRODUCED IN THE SARDINE INDUSTRY

Ramón Pacheco-Aguilar, Pedro Leyva-Soto, Gisela Carvallo-Ruiz, Luis F. García-Carreño and Enrique Márquez-Ríos

### SUMMARY

The stickwater is a complex effluent consisting of a variety of solids, most of which should be removed to produce a new effluent that can be directly poured into the sea. In this study, stickwater was centrifuged to remove solids and the resulting liquid was then treated with chitosan at different concentrations and pH to eliminate the solids left in it. Centrifugation extracted 33.88% of total solids, 28.52% protein, 97.50% fat, 40% ash and 20% NPN. It also decreased in 42.2 and 63.3% the BOD<sub>5</sub> and COD, respectively. Transmittance percent increased from 14.6 to 18.4, a small change in relation to the content of sol-

ids removed. The addition of chitosan to centrifuged stickwater decreased 25% of the total solids content, 55% of protein, 40% fat, 24% ash and 60% NPN. Likewise, the addition of chitosan decreased the BOD<sub>5</sub> and COD in 48.4 and 31.2%, respectively. As a consequence, transmittance increased from 18.4 to 86.0%, indicating that such increase was mainly due to the elimination of pigments rather than organic matter. A significant decrease was achieved in BOD<sub>5</sub> and COD; nevertheless, other tools are required to reduce these figures to the levels established by the environmental health regulations.

## EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE QUITOSANA E pH SOBRE LA REMOÇÃO DE SÓLIDOS EM RESÍDUOS LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA DE SARDINHAS

Ramón Pacheco-Aguilar, Pedro Leyva-Soto, Gisela Carvallo-Ruiz, Luis F. García-Carreño e Enrique Márquez-Ríos

### RESUMO

O resíduo líquido (stickwater) é um efluente complexo composto por uma grande variedade de sólidos, os quais devem ser removidos principalmente para gerar um efluente que possa ser vertido diretamente ao mar. No presente estudo o resíduo líquido foi centrifugado e posteriormente tratado com quitosana a distintos valores de pH e concentrações com a finalidade de remover sólidos presentes. Mediante a centrifugación se conseguiu remover 33,88% dos sólidos totais; 28,52% de proteína; 97,50% de gordura; 40% de cinza e 20% de NNP, e diminuíram a DBO<sub>5</sub> e a DQO em 42,2 e 63,3% respectivamente. A porcentagem de transmitância aumentou de 14,6 a 18,4 sendo esta uma mudança pequena em relação ao conteúdo de sólidos

removido. A adição de quitosana no resíduo líquido centrifugado reduziu em 25% o conteúdo de sólidos totais, 55% o de proteína, 40% o de gordura, 24% o de cinzas e 60% o de NNP. De igual forma, diminuiu a DBO e a DQO em 48,4 y 31,2% respectivamente. Como resultado da adição, a porcentagem de transmitância aumentou de 18,4 a 86,0; indicando que tal aumento foi devido principalmente à remoção de pigmentos e não de matéria orgânica. Alcançou-se uma diminuição importante em DBO<sub>5</sub> e DQO; no entanto, são requeridas outras ferramentas para reduzir estes valores a concentrações estabelecidas na regulamentação sanitária.

Las investigaciones han centrado la atención en la búsqueda de alternativas encaminadas a la disminución de la materia orgánica e inorgánica presentes en las aguas de cola (Ahumada *et al.*, 2004). Para ello existe una gran variedad de mecanismos de tipo físicos, químicos y biológicos. Dentro de los procesos químicos más utilizados se encuentra el uso de polimeros como la carboximetilcelulosa o quitosano. Este último polímero proviene de la desacetilación de la quitina y es el segundo polímero más abundante en la naturaleza, después de la celulosa. Se encuentra principalmente en la cáscara de crustáceos tales como camarón, jaiba y langosta (Goycoolea *et al.*, 1997).

La pesquería del camarón y la camaricultura son actividades que generan una gran

cantidad de desechos como producto de su procesamiento primario, que incluye el descabezado y pelado. Actualmente, los subproductos derivados del procesamiento del camarón están siendo utilizados, y uno de los mejores usos es la obtención de quitosano a partir de la quitina presente en su cáscara. Este polímero ya ha sido utilizado en el tratamiento de efluentes de la industria pesquera (Chavasit y Torres, 1990); sin embargo, cada efluente tiene características físicas y químicas diferentes, y de ahí la importancia de este estudio.

La forma más común de la aplicación de quitosano es mezclarlo con el efluente, se deja interactuar al policatión con los constituyentes de éste y posteriormente se centrifuga (No y Meyers, 1989). El pre-

cipitado comprende material sólido que el quitosano ha coagulado. Sin embargo en este procedimiento se sobrestima el efecto coagulante del policatión, ya que la sola centrifugación de efluentes con alta carga orgánica como lo es el agua de cola remueve una gran cantidad de sólidos. En consecuencia, en el precipitado se encuentran sólidos coagulados por efecto del quitosano, así como también sólidos precipitados solo por efecto de la fuerza centrífuga.

En el presente estudio el agua de cola se sometió a un proceso de centrifugación para posteriormente aplicar los tratamientos (concentración de quitosano y pH), descartando de esta forma la remoción de sólidos por efecto de la centrifugación, siendo los sólidos precipitados después de la

aplicación de los tratamientos debidos únicamente a la interacción del polielectrolito con componentes del agua de cola. El efecto fue evaluado midiendo la remoción de sólidos y la consecuente disminución en DBO<sub>5</sub> y DQO.

### Materiales y Métodos

#### Muestreo

El agua de cola fue colectada directamente del proceso de reducción de la sardina en una planta productora de harina de pescado localizada en Guaymas, Sonora, México. La muestra estuvo compuesta por diferentes especies utilizadas comúnmente en la elaboración de harina, tales como sardina monterey (*Sardinops sagax caerulea*), anchoveta californiana (*Engraulis mor-*

dax), anchoveta del Pacífico (*Cetengraulis mysticetus*) y macarela (*Scomber japonicus*). Una vez colectada la muestra, ésta fue colocada en hielo y transportada inmediatamente al laboratorio del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD).

#### Tratamiento experimental

El agua de cola fue centrifugada en una centrífuga Beckman mod. J2-21 a 14300g por 12,5min a 20°C: El sobrenadante fue denominado agua de cola centrifugada (ACC). Al ACC se le adicionó quitosano a distintos pH (4,0; 5,0; 6,0 y 7,0) y concentraciones (200 y 1000mg·ml<sup>-1</sup>). La mezcla de quitosano y ACC fue agitada durante 1h a 25°C y posteriormente se centrifugó a 3000g por 15min a 4°C. En el sobrenadante se determinó análisis proximal, transmitancia, DBO<sub>5</sub> y DQO.

#### Técnicas analíticas

Para la determinación de pH se utilizó un potenciómetro Corning mod. 240. El contenido de nitrógeno no proteico (NNP) fue medido según Woyewoda *et al.* (1986). Sólidos, humedad, proteína, grasa y cenizas fueron determinados por medio de los procedimientos establecidos en AOAC (1993). El porcentaje de transmitancia fue medido usando un espectrofotómetro Cary 50 (Bio Rad) a 575nm, usando agua destilada como blanco, de acuerdo a la metodología desarrollada por Castillo *et al.* (1987). La determinación de la DBO<sub>5</sub>, así como de la DQO, se llevó a cabo de acuerdo a las normas mexicanas aplicadas a la industria de efluentes (DGN, 2001a, b).

#### Resultados

La Tabla I muestra los resultados obtenidos en la caracterización proximal y físico-

TABLA I  
EFECTO DE LA CENTRIFUGACIÓN EN LA COMPOSICIÓN PROXIMAL, DBO<sub>5</sub> Y DQO EN AGUA DE COLA

Componente	Fracción	
	AC	ACC
Humedad (%)	89,54 ±1,31 a	93,08 ±1,83 b
Sólidos Totales (%)	10,46 ±0,92 a	6,92 ±1,10 b
Proteína (%)	9,08 ±0,76 a	6,49 ±0,92 b
Grasa (%)	2,00 ±0,11 a	0,05 ±0,013 b
Ceniza (%)	0,80 ±0,04 a	0,32 ±0,02 b
NNP (%)	1,5 ±0,10 a	1,2 ±0,08 b
DBO <sub>5</sub>	52,622 ±8,830 a	30,431 ±7,456 b
DQO	120,441 ±11,325 a	44,605 ±9,228 b

Los valores son la media y desviación estándar de 3 réplicas. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05). AC: agua de cola, ACC: agua de cola centrifugada.

TABLA II  
EFECTO DE LA CENTRIFUGACIÓN, pH Y CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO EN LA REMOCIÓN DE SÓLIDOS, PROTEÍNA, GRASA Y CENIZAS

Muestra	Concentración de quitosano (ppm)	Sólidos (%)	Proteína (%)	Grasa (%)	Cenizas (%)
AC	—	10,46 ±1,1 a	9,08 ±1,2 a	2,00 ±0,13 a	0,80 ±0,03 a
ACC	—	6,92 ±0,8 b	6,49 ±0,7 b	0,05 ±0,01 b	0,32 ±0,02 b
ACC pH 4,0	200	5,23 ±0,8 c	3,49 ±0,7 c	0,02 ±0,01 c	0,24 ±0,02 c
	1000	5,19 ±0,3 c	2,94 ±0,2 d	0,02 ±0,01 c	0,24 ±0,01 c
ACC pH 5,0	200	5,51 ±0,5 d	3,96 ±0,5 c	0,02 ±0,00 c	0,26 ±0,01 c
	1000	5,39 ±0,6 d	4,04 ±0,8 c	0,02 ±0,00 c	0,25 ±0,02 c
ACC pH 6,0	200	5,38 ±0,8 d	4,09 ±0,9 c	0,02 ±0,01 c	0,25 ±0,01 c
	1000	5,43 ±0,4 d	3,81 ±0,5 c	0,02 ±0,00 c	0,25 ±0,01 c
ACC pH 7,0	200	5,32 ±0,8 d	3,86 ±0,6 c	0,01 ±0,00 c	0,24 ±0,01 c
	1000	5,29 ±0,3 d	3,65 ±0,8 c	0,02 ±0,01 c	0,24 ±0,02 c

Los valores son la media y desviación estándar de 3 réplicas. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas (p<0,05). AC, agua de cola; ACC, agua de cola centrifugada.

química del agua de cola (AC) y agua de cola centrifugada (ACC) generada del procesamiento de sardina durante la producción de harina de pes-

cado. Como era de esperarse la centrifugación impactó de manera positiva la DBO<sub>5</sub> y la DQO al disminuir ambas.

La remoción de sólidos y

proteínas (Tabla II) fue mayor a pH 4,0 y una concentración de quitosano de 1000ppm. La centrifugación removió casi en su totalidad (97,5%) el contenido de grasa del agua de cola (AC), desde 2,00 ±0,13 a 0,05 ±0,01% y la cantidad restante fue removida en un 40% debido a la aplicación de quitosano (de 0,05 ±0,01 a 0,02 ±0,01%). El contenido inicial de cenizas en AC fue de 0,80%, mientras que en agua de cola centrifugada (ACC) fue de 0,32%, habiéndose removido un 40,0%. El

efecto de la aplicación de quitosano sobre el agua de cola centrifugada fue similar en todos los tratamientos, es decir, en la mayoría de los casos logró removerse el 24% de las cenizas presentes en ACC.

Por otra parte, la centrifugación de AC causó una remoción del 20% del contenido de NNP (Tabla III) y la aplicación posterior de los tratamientos al ACC mostró un comportamiento similar al observado en la remoción de sólidos totales y proteínas, es decir, el quitosano tuvo mejores resultados a pH 4,0. El proceso de centrifugación del AC removió una gran cantidad de sólidos presentes, reflejándose en una disminución pronunciada

TABLA III  
EFECTO DE LA CENTRIFUGACIÓN COMPLEMENTARIA, pH Y CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO EN LA REMOCIÓN DE NNP Y LA DISMINUCIÓN DE LA DBO<sub>5</sub> Y DQO

Muestra	Concentración de quitosano (ppm)	NNP (%)	DBO <sub>5</sub>	DQO
AC	—	1,50 ±0,06 a	52,622 ±8,830 a	120,441 ±11,325 a
ACC	—	1,20 ±0,04 b	30,431 ±7,456 b	44,605 ±9,228 b
ACC pH 4,0	200	0,48 ±0,03 c	15,689 ±1,515 c	32,481 ±3,498 c
	1000	0,50 ±0,03 c	15,278 ±1,542 c	34,470 ±3,680 c
ACC pH 5,0	200	0,64 ±0,05 c	22,478 ±2,379 d	33,283 ±3,123 c
	1000	0,50 ±0,04 c	23,386 ±2,596 d	30,694 ±3,270 c
ACC pH 6,0	200	0,65 ±0,04 c	18,954 ±1,762 d	31,530 ±3,480 c
	1000	0,63 ±0,05 c	19,956 ±2,101 d	30,794 ±2,872 c
ACC pH 7,0	200	0,52 ±0,02 c	24,378 ±2,639 d	34,269 ±3,245 c
	1000	0,50 ±0,03 c	19,254 ±2,087 d	35,370 ±3,710 c

Los valores son la media y desviación estándar de 3 réplicas. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p<0,05). AC: agua de cola, ACC: agua de cola centrifugada, DBO<sub>5</sub>: demanda bioquímica de O<sub>2</sub>, DQO: demanda química de O<sub>2</sub>.

en la DBO<sub>5</sub> y DQO (Tabla III). Dicha reducción fue de 42% en la DBO<sub>5</sub> y 63% en la DQO. La centrifugación en conjunto con la aplicación de los tratamientos lograron una disminución total del 70,15% y del 73% sobre la DBO<sub>5</sub> y DQO, respectivamente. Finalmente, el agua de cola mostró una transmitancia del 14,60%, mientras que después de la centrifugación fue de 18,41% (Tabla IV). Seguidamente,

la aplicación de quitosano al ACC y su posterior centrifugación resultó en valores de transmitancia del 86%, lo cual corresponde a un efluente muy claro, casi transparente.

## Discusión

El efluente estudiado mostró una composición heterogénea y compleja, conformada por una gran cantidad de material orgánico (en suspensión y en solución) e inorgánico, potencialmente oxidable. Esto es debido a la naturaleza de la materia prima para la elaboración de harina de pescado, donde la composición proximal puede variar dependiendo de la época y lugar de captura, sexo y talla, así como de la especie de sardina con la cual se trabaje (García-Sifuentes *et al.*, 2009). Los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Valdéz (2006), quien trabajó con agua de cola derivada del procesamiento de sardina monterrey y crinada en Guaymas, Sonora. La centrifugación mostró un impacto positivo en la remoción de materia orgánica para casi todos los parámetros evaluados, al igual que en la reducción de DBO<sub>5</sub>, DQO y en el aumento de la transmitancia. La adición de esta operación unitaria resultó en una recuperación de sólidos sedimentables por efecto de la centrifuga-

TABLA IV  
EFECTO DE LA CENTRIFUGACIÓN, pH Y CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO EN LA REDUCCIÓN DE LA TRANSMITANCIA

Muestra	Concentración de quitosano (ppm)	Transmitancia (%)
AC	—	14,60 ±1,2 a
ACC	—	18,41 ±1,4 b
ACC pH 4,0	200	65,94 ±1,97 c
	1000	67,47 ±1,86 c
ACC pH 5,0	200	71,08 ±1,89 d
	1000	71,45 ±1,96 d
ACC pH 6,0	200	73,34 ±1,99 d
	1000	77,61 ±2,78 d
ACC pH 7,0	200	86,07 ±1,78 e
	1000	84,63 ±1,57 e

Los valores son la media y desviación estándar de 3 réplicas. Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas (p<0,05). AC, agua de cola; ACC, agua de cola centrifugada.

ción, conjuntamente con la de una capa de aceite separada por diferencia de densidades. La centrifugación removió el 33,88% de los sólidos totales en el agua de cola, el 28,52% de la proteína y el 97,50% de la grasa presente, así como una disminución de 42% en la DBO<sub>5</sub> y 63% en la DQO. La disminución de sólidos totales por efecto de la centrifugación se debió en gran medida a la remoción de proteínas y grasa presentes, ya que son estos los componentes mayoritarios del complejo efluente agua de cola. Resultados similares fueron reportados por García (2007) en AC de la industria sardinera de Guaymas.

El efecto de la adición de quitosano a distintas concentraciones y pH sobre la remoción de sólidos fue ligeramente menor que la obtenida por la centrifugación sola, esto debido en gran parte a que el ACC presenta menor contenido de sólidos que el AC y en consecuencia hay menos material sólido con el cual el quitosano puede interactuar. Los mejores resultados se obtuvieron a pH 4,0 y una concentración de quitosano de 1000ppm, obteniéndose una reducción de sólidos del 24,5%. Esto indica que las moléculas de quitosano interaccionaron con los sólidos presentes en el ACC formando floculos que fueron remo-

vidos después por la centrifugación. En consecuencia, después de los tratamientos queda un efluente con menor carga orgánica. Trabajos previos respecto al uso del quitosano con la finalidad de remover sólidos de aguas de desecho como lo es el AC ya han sido reportados. Bough *et al.* (1975) trabajaron con quitosano en la remoción de sólidos del agua de desecho derivada del manejo de productos pesqueros, reportando una remoción del 80% de sólidos suspendidos después de la aplicación de quitosano al 1%. En otro

estudio, Genovese y Froilán (1998) utilizaron quitosano a pH 5,5 para remover sólidos del agua de desechos pesqueros en Argentina, reportando una remoción del 25% de sólidos. Esta variación respecto a la recuperación de sólidos después de la aplicación de quitosano puede deberse a dos factores. En primer lugar a la complejidad de los diferentes constituyentes de los efluentes estudiados. En segundo lugar, a que en ninguno de los trabajos anteriores realizan una centrifugación previa a la aplicación del quitosano. Como consecuencia, el porcentaje de remoción de sólidos en el primero de los estudios pudiera estar sobreestimado, ya que la sola centrifugación remueve una cantidad importante de sólidos del AC.

Respecto a la remoción de proteínas se observó un efecto similar al encontrado en la remoción de sólidos, lo cual explica que la disminución en la concentración de sólidos por efecto de la aplicación de los tratamientos se debió principalmente al efecto del quitosano en su interacción con las proteínas. Como se observó, el quitosano interactúa de una manera más efectiva a pH 4,0 debido a que a este pH se logró remover una concentración mayor de sólidos totales y proteínas. Esto puede explicarse en fun-

ción del efecto del pH sobre la protonación del quitosano. Entre menor sea el valor del pH, mayor será el porcentaje de protonación de los grupos aminos del quitosano (Pastor, 2004). En consecuencia, se genera un polielectrolito con una carga neta positiva mayor. Por otra parte a pH= 4,0 las cadenas laterales conformadas por aminoácidos ácidos como aspártico y glutámico tienen carga negativa, debido a que el pK de éstos es menor a 4,0. Por consiguiente, se presentan condiciones adecuadas para que el polielectrolito quitosano interactúe con las proteínas presentes en solución. La Tabla I muestra una reducción del 28,5% de la proteína como resultado de la centrifugación de AC. Sin embargo, la aplicación de los tratamientos al ACC genera una reducción aun mayor en el contenido proteico del ACC; a pH 4,0 utilizando una concentración de quitosano de 1000ppm se logra una reducción del 55% de proteína. Esta remoción de proteína es más elevada que la reportada por García (2007) al aplicar cambios de pH para remover proteína en AC de la industria sardinera de Guaymas.

La mayor eliminación de grasa se da como resultado de la centrifugación del agua de cola, removiéndose el 97,5% por la aplicación de la fuerza centrífuga en frío. A bajas temperaturas la grasa solidifica y debido a su menor densidad queda en la superficie, la cual puede ser removida fácilmente de forma mecánica. El contenido de grasa restante fue removido en un 40% debido a la aplicación de quitosano. A un pH mayor al pK del grupo carboxilo de los ácidos grasos, éstos mantienen siempre una carga negativa como resultado de la ionización (Pastor, 2004). Bajo estas condiciones los grupos aminos cargados positivamente del polielectrolito quitosano pueden interaccionar fácilmente con las cargas negativas de los carboxilos y formar floculos, los cuales son removidos aplicando fuerza centrífuga.

Esta característica del quitosano ha llevado a su uso en productos farmacéuticos cuya finalidad es atrapar grasa de la ingesta dietaria y así disminuir el contenido calórico de las dietas.

El contenido inicial de cenizas en AC fue de 0,80% y después de la centrifugación fue de 0,32%, logrando removerse un 40,0%. Las sales presentes en ACC se pueden encontrar en estado ionizado, en forma libre dentro del medio acuoso o unidas electrostáticamente a algún otro ión o molécula, principalmente mediante interacciones ión-dipolo o ión-dipolo inducido (No y Meyers, 1989). Por consiguiente, las sales pudieron haberse encontrado unidas electrostáticamente a aminoácidos ionizables de las cadenas laterales de las proteínas, así como a los grupos ionizables de las grasas. Dado que un polielectrolito como el quitosano posee carga positiva, éste solo se une electrostáticamente a sales aniónicas, mientras que las proteínas pueden unir tanto sales aniónicas como catiónicas. Sin embargo, tal aseveración sería más contundente si se hubiera realizado un análisis de espectrometría de flama con la finalidad de cualificar y cuantificar las sales presentes y removidas por efecto de la aplicación de quitosano. Por lo tanto, la remoción de sales por la adición de quitosano se puede deber a la interacción directa de este polielectrolito con las sales aniónicas libres en el medio acuoso o a una remoción indirecta de las sales unidas a biomoléculas como proteínas y grasas. El efecto de la aplicación de quitosano sobre ACC fue similar en cada uno de los tratamientos, es decir, en la mayoría de los casos logró removerse el 24% de las cenizas presentes en el ACC.

Los productos pesqueros contienen una cantidad importante de nitrógeno no proteico (NNP). En carne, dicho NNP engloba a todas aquellas biomoléculas con nitrógeno en su estructura, como lo pueden ser péptidos, bases nitrogena-

das, aminoácidos libres, etc. (Woyewoda *et al.*, 1986) La centrifugación de AC mostró una remoción del NNP en un 20%, mientras que la aplicación de los tratamientos al ACC causó un comportamiento similar al observado en la remoción de sólidos totales y proteínas; es decir, el quitosano mostró mejores resultados a pH 4,0. Lo anterior supone que a este pH existe un porcentaje mayor de grupos amino cargados positivamente en la molécula de quitosano, los cuales pueden interaccionar con moléculas que contienen cargas negativas como aminoácidos libres y péptidos, entre otras biomoléculas.

La centrifugación removió sólidos presentes en AC, reflejándose en una disminución pronunciada en la DBO<sub>5</sub> y DQO (Tabla III). Dicha reducción fue de 42% en la DBO<sub>5</sub> y 63% en la DQO. Resultados similares fueron reportados por Valdez (2006) y por García (2007), quienes trabajaron con AC de la industria sardinera de Guaymas. Esto se debe a que entre menor sea la carga orgánica e inorgánica presente, los valores de DBO<sub>5</sub> y DQO disminuyen porque existe menos cantidad de materia potencialmente oxidable (García, 2007). La disminución en ambos parámetros puede ser atribuible a la remoción de proteína, grasa y sales. En términos generales, la centrifugación y la posterior aplicación de los tratamientos lograron una disminución total del 70,15% y del 73% sobre la DBO<sub>5</sub> y DQO, respectivamente.

En un estudio realizado por García (2007) se recuperaron proteínas en agua de cola de la industria sardinera de Guaymas mediante la aplicación de cambios en pH, reportándose una reducción de DBO<sub>5</sub> y DQO del 61,2% y 74,6%, respectivamente. Resultados similares han sido reportados por Mameri *et al.* (1996), quienes utilizando un sistema de flotación por aire lograron reducir la DBO<sub>5</sub> a un 70-80% en agua de cola producida en una planta productora de

harina de pescado ubicada en el noroeste de México. De igual forma, Miller *et al.* (2001) removieron por medio de ultrafiltración un 78% de la DBO<sub>5</sub> en agua de lavado de la industria pesquera en Algeria. No obstante, los valores obtenidos para DBO<sub>5</sub> y DQO en el presente experimento estuvieron aún por encima de los permitidos por la reglamentación mexicana para efluentes industriales (NOM, 1997), la cual señala 400-480mg·l<sup>-1</sup> para DQO y 200-400mg·l<sup>-1</sup> para DBO<sub>5</sub>.

Durante el tratamiento de aguas residuales como el agua de cola, una prueba sencilla pero a su vez importante es la determinación del porcentaje de transmitancia (T). En este estudio se monitoreó el cambio de transmitancia por efecto de la centrifugación y por los tratamientos aplicados al ACC. El AC mostró un porcentaje de transmitancia del 14%, aumentó después de la centrifugación a 18,41% (Tabla IV), el cual es cambio ligero si se considera que la centrifugación removió una gran cantidad de la materia orgánica en solución. Esto lleva a suponer que la baja transmitancia en AC y ACC es algo fuertemente influenciado por posibles pigmentos en solución, los cuales no fueron removidos por efecto de la centrifugación. La aplicación de quitosano al ACC y su posterior centrifugación mostró valores de %T muchos más elevados (hasta 86%), lo cual indica un efluente casi transparente. La molécula de quitosano ha sido reportada como un buen polielectrolito en la remoción de pigmentos en aguas de desecho industrial (Chavasit y Torres, 1990), lo cual explica los resultados favorables respecto al aumento en el %T en ACC después de aplicar los tratamientos. En el estudio de García (2007) se monitoreó el aumento del %T después de la remoción de proteínas mediante cambios de pH, reportando valores de transmitancia del 72% después de alcalinizar el ACC a pH 9,5 y acidificarlo a 1,5 remo-

viendo de esta forma un total del 64% de proteína.

## Conclusiones

El agua de cola es un efluente complejo constituido por una gran cantidad de materia orgánica, la cual debe ser removida casi en su totalidad para poder ser vertida directamente al mar. La utilización de agentes coagulantes es una buena opción en el tratamiento de efluentes. Se debe trabajar con sumo cuidado al estudiar efluentes con alta carga orgánica, ya que la eficiencia del agente coagulante empleado podría ser sobrestimada, debido a que en el proceso de centrifugación se precipita materia orgánica que ha sido coagulada con el polielectrolito, pero también materia orgánica que fácilmente sedimenta mediante la aplicación de la fuerza centrífuga. La utilización de quitosano en concentraciones y condiciones de pH apropiadas podría ser una buena opción en la remoción de carga orgánica, inorgánica y pigmentos disueltos en el AC. En el presente estudio se logró remover una gran cantidad de sólidos, principalmente proteínas, debido a que son el constituyente principal de la materia sólida presente en el agua de cola. Lo anterior condujo a una disminución importante en la DBO<sub>5</sub> y DQO. Sin embargo, se deberán proponer otras herramientas para reducir estos valores a concentraciones establecidas en la reglamentación sanitaria.

## REFERENCIAS

- Ahumada R, Rudolph A, Contreras S (2004) Evaluation of coastal waters receiving fish processing waste: Lota Bay as a case study. *Env. Monit. Assess.* 90: 89-99.
- AOAC (1993) *Official Methods of Analysis*. 15<sup>a</sup> ed. Vol II. Association of Official Analytical Chemists. Arlington, VI, EEUU. pp. 120, 135, 247 y 1141.
- Bough WA, Landes DR, Miller J, Young CT, McWhorter TR (1975) Utilization of chitosan for recovery of coagulated by-products from food processing

- wastes and treatment systems. *Proc. 6<sup>th</sup> Nat. Symp. on Food Processing Wastes*. Madison, WI; EEUU. pp. 1-19.
- Castillo P, Rao R, Liuzzo J (1987) Potential of acid activated clay in the clarification of menhaden stickwater. *J. Env. Sci. Health B22*: 471-489.
- Chavasit V, Torres JA (1990) Chitosan-Poly(acrylic acid): Mechanism of Complex Formation and Potential Industrial Applications. *Chem. Eng. J.* 6: 2-6.
- DGN (2001a) *Análisis de Agua. Determinación de la demanda Química de oxígeno (DQO) en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas*. NMX-AA-030-2001. Dirección General de Normas. México D.F. pp. 62-68.
- DGN (2001b) *Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en Aguas Naturales, Residuales (DBO<sub>5</sub>) y Residuales Tratadas*. NMX-AA-028-2001. Dirección General de Normas. México, D.F. pp. 1-28.
- García SCO (2007) *Generación de Efluentes con Baja Carga Contaminante y Caracterización de Sólidos Derivados del Agua de Cola Tratada por Centrifugación y Ajuste de pH*. Tesis. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Hermosillo, México. 133 pp.
- García-Sifuentes CO, Pacheco-Aguilar R, Valdez-Hurtado S, Márquez-Ríos E, Lugo-Sánchez ME (2009) Review: Impact of stickwater produced by fishery industry: treatment and uses. *Cien. Technol. Alim.* (En prensa).
- Genovese CV, Froilán GJ (1998) Solids removal by coagulation from fisheries waste waters. *Water SA.* 24: 371-372.
- Goycoolea F, Nieblas J, Noriega L, Higuera-Ciapara I (1997). Temperature and concentration effects on the flow behaviour of stickwater. *Bioresource Technology.* 59: 217-225.
- López-Ríos O, Lechuga-Anaya M (2001) Contaminantes en los Cuerpos de agua del sur de Sonora. *Salud Públ. Méx.* 43: 289-305.
- Mameri N, Abdessemed D, Belhocine D, Lounici H, Gavach C, Sandeaux J, Sandeaux R (1996) Treatment of fishery washing water by ultrafiltration. *J. Chem. Technol. Bio-technol.* 67: 169-175.
- Miller JD, Huptka J, Niewiadomski M, Flores BB, Morse M (2001) *Advanced Wastewater Treatment for the Fish Processing Industries near Ensenada, Baja California*. Project N° W-00-3. University of Utha. EEUU. pp. 1-28.
- No HK, Meyers SP (1989) Crawfish chitosan as a coagulant in recovery of organic compounds from seafood processing streams. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 37: 580-583.
- NOM (1997) *Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996*. Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. México DF. pp. 30-38.
- Pastor de Abram Ana (2004) *Quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Pontificia Universidad Católica del Perú. 300 pp.
- Valdez HS (2006) Caracterización parcial y tratamiento enzimático del agua de cola generada por una industria productora de harina de pescado en Sonora. Tesis. Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo. Hermosillo, México. 99 pp.
- Sathivel S, Bechtel PJ, Babbitt J, Smiley S, Crapo C, Reppond KD, Prinyawiwatkul W (2003) Biochemical and functional properties of herring (*Clupea harengus*) byproduct hydrolysates. *J. Food Sci.* 68: 2196-2200.
- Woyewoda AD, Shaw SJ, Ke PJ, Burns BG (1986) *Recommended Laboratory Methods for Assessment of Fish Quality*. Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences. N° 1448. Nova Scotia, Canadá. 143 pp.