La concha de abanico como material multifuncional en la purificación del agua

The scallop shell as a multifunctional material in water purification

O escudo do ventilador como um material multifuncional na purificação de agua

César Humberto Julián Benites¹,

Resumen

A fin de determinar la actividad multifuncional de los residuos calcáreos de la concha de abanico, se realizaron los siguientes ensayos, calcinación de los residuos calcáreos a temperatura y tiempo controlados. El polvo activado de la calcinación fue caracterizado por FRX y DRX, los resultados mostraron un óxido de calcio de alta cristalinidad y pureza. Pero al mismo tiempo, este óxido de calcio activado al hidrolizarse en el agua para conformar Hidróxido de calcio mostró actividad funcional en deodorizar, coagular y remover bacterias en muestras reales de agua dulce superficial.

Palabras Clave: Residuos de concha de abanico, deodorización, coagulación, antibacterial.

Abstract

In order to determine the multifunctional activity of the calcareous residues of the scallop shell, the following tests were carried out, calcination of the calcareous residues at controlled temperature and time. The activated powder by calcination was characterized by FRX and DRX, the results showed a calcium oxide of high crystallinity and purity. But at the same time, this calcium oxide activated by hydrolyzing in water to form calcium hydroxide showed functional activity in deodorizing, coagulating and removing bacteria in real samples of surface fresh water.

Keywords: Residues of scallop shell, deodorization, coagulation, antibacterial.

Resumo

A fim de determinar a atividade multifuncional dos resíduos calcários da fanpower, foram realizados os seguintes testes, calcinação dos resíduos calcários em temperatura e tempo controlados. O pó ativado da calcinação foi caracterizado por FRX e DRX, os resultados mostraram um óxido de cálcio de alta cristalinidade e pureza. Mas, ao mesmo tempo, este óxido de cálcio ativado pela hidrólise em água para formar hidróxido de cálcio mostrou atividade funcional na desodorização, coagulação e remoção de bactérias em amostras reais de água doce superficial.

Palavras chave: Resíduos da casca do ventilador, desodorização, coagulação, antibacteriana.

Introducción

El agua dulce superficial es un elemento valioso para la vida humana de nuestro planeta en su estado natural es escaso puesto que solo representa el 0.3% del agua total a nivel global (Boggiano, 2013), y su ocurrencia es bajo la forma de lluvia o afloración de manantiales. Este mismo autor señala que el Perú ocupa el tercer lugar en la producción de agua en Sudamérica con 1913 Km³/año. Sin embargo, esta producción de agua está mal distribuida, pues la vertiente accidental del Océano Pacífico solo recibe el 1.8% para un sector población que representa el 64.4% (PNUD, 2012).

En cuanto a la purificación del agua para consumo humano en nuestro país se utilizan los métodos convencionales. Estos tratamientos tienen baja cobertura y por ser centralizados y costosos marginan a los sectores rurales y urbanos marginales.

Recibido el 30 de abril del 2018 Aceptado el 16 de junio del 2018

¹ Universidad San Pedro, Facultad de Ingeniería, cjulianb@hotmail.com

Los métodos convencionales de purificación del agua utilizan sales metálicas como sulfato de aluminio y cloruro de hierro, los cuales no son biodegradables y representan un potencial riesgo para la salud humana (Lédo, 2009). Estos compuestos metálicos actúan sobre la base de los grupos hidroxilos que se forman cuando los cationes metálicos se adicionan al agua.

Para poder explicar la coagulación del agua en base al uso de sales metálicos se parte del hecho que las partículas coloidales que constituyen la turbiedad tienen cargas negativas y las fuerzas repulsivas entre ellas lo mantienen en suspensión dentro del agua. En 1924 Stern propone su teoría de la doble capa, en la cual, los cationes liberados en el agua rodean a la partícula negativa de turbiedad. La capa más densa de iones positivos alrededor del coloide negativo de turbiedad es denominada capa de Stern. Rodeando a la capa Stern se conforma una capa menos densa de iones positivos y negativos que recibe el nombre de capa difusa. Esta capa difusa no está rígidamente unida al coloide y por lo tanto las partículas dentro de ella se pueden mover. El potencial bajo el cual se mueven las partículas en la capa difusa se denomina potencial Z (Zeta-meter. Inc, 1993; Arboleda, 2000; Buttice, 2012). La doble capa de Stern neutraliza la carga del coloide y disminuye su fuerza de repulsión y permite su coagulación, floculación y precipitación (Arboleda, 2000). Los compuestos de cloro son utilizados como sustancias antibacteriales en el tratamiento del agua, pero su uso requiere de ajustes muy precisos del pH del agua a tratar a fin de no generar cloro residual. Además, es muy reactivo con los residuos de compuestos orgánicos de carbono pues tiende a formar cloraminas y trihalometanos riesgosos para la salud humana (HIDRITEC, 2011).

El material utilizado en el presente trabajo fueron los residuos calcáreos de las conchas de abanico. Este biomaterial se genera como un subproducto desechable de la pesca artesanal e industrial del molusco concha de abanico. A la fecha en el Perú, este subproducto pesquero no tiene una aplicación útil, por el contrario, tiende a contaminar el aire y suelo de los lugares de su disposición final. La magnitud de estos residuos es muy elevada y se proyecta al año 2020 a un valor del orden de 100,000 T.M./año.

En la revisión de la literatura no fue posible encontrar antecedentes del uso de este material en la deodorización de agua. Sin embargo, se encontró una aplicación en la deodorización del aire realizada por KASAHARA I. Co., 2013. En este antecedente se reporta que la concha de abanico calcinada a 1000° C elimina el dióxido de carbono contenido en carbonato de calcio de la materia prima y se convierte en un óxido de calcio activado, en el cual, al hidroxilizarse genera radiles libres como átomos, moléculas y iones no apareados más hidróxido de calcio, que a su vez tiene actividad deodorizante del aire.

En relación a la actividad coagulante para remover la turbiedad del agua, el trabajo inicial consistió en ensayos preliminares de remoción de turbiedad en un juego de jarras convencionales los cuales permitieron determinar los siguientes valores referenciales: Temperatura de calcinación de 800°C; tiempo de calcinación de 1 hora y 30 minutos, una dosis referencial de 30mg/500mL y un tamaño de partícula menor a 76μm.

Para la actividad antibacterial del polvo térmicamente activado de la concha de abanico, Koyama et al., (2003) reporta que la concha calcinada a 1050°C por 3 horas tiene un pH de 12 y un alto poder bactericida para *E. coli*. Sin embargo, este autor nos reporta los principios de la biomineralización de la concha de abanico ni tampoco los mecanismos de la actividad antibacterial.

Material y Métodos

Las materias primas de los residuos calcáreos de la concha de abanico fueron obtenidas del mercado de peces local, estos residuos fueron lavados en agua potable y escobillados en ambas caras para eliminar residuos orgánicos y algas adheridas a la cara externa. Los residuos limpios se depositaron en un tanque de agua, el agua de este tanque fue cambiado diariamente hasta eliminar el olor característico de las conchas. Después fueron secados en un horno eléctrico a 110°C por 24 horas. El material limpio y seco se calcinó en mufla a 800°C de temperatura durante 1 hora y 30 minutos. Las conchas calcinadas fueron molidas en mortero y tamizada a un tamaño de partícula menor a 76µm. El material así activado se sometió a una caracterización por Espectroscopía de Fluorescencia de rayos X, en el Laboratorio LABICER de la Universidad Nacional de Ingeniería, a fin de conocer los compuestos generados en la calcinación. La composición estructural del material activado fue por difracción de rayos X en el Laboratorio de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los resultados de esta caracterización; así como las dosis referenciales de 30mg/500mL fueron utilizados para remover el olor, la turbiedad y la remoción de *E. coli* del agua se representan en la sección de resultados.

Para determinar el Índice de Intensidad del Olor (I.I.O) del agua se siguió el Método Estándar del olor del agua establecido en el ASTM D1292-10 que se describe a continuación: Se toman 5 recipientes de capacidad de 200ml cada uno. En uno de ellos se deposita 200ml de agua con olor y se le asigna el I.I.O=0. En los cuatro restantes se deposita 200ml de agua sin olor en cada uno de ellos y se le asigna los I.I.O=1, I.I.O=2, I.I.O=3 e I.I.O=4. La primera disolución es de 100ml de agua con olor en 2000ml de agua sin olor y corresponde a I.I.O=1. Esta disolución se pasa a tres testadores para determinar si todavía persiste el olor. Si este es el caso, se disuelve 50ml de agua con olor en 200ml de agua sin olor y corresponde a I.I.O=2. Si los testadores determinan que el olor persiste, se pasa a una tercera disolución de 25ml de agua con olor en 200ml de agua sin olor correspondiente a I.I.O=3 y así sucesivamente, hasta que los testadores determinan la eliminación del olor. El ensayo realizado consistió en tomar una muestra real de agua con olor y hacer las disoluciones antes señaladas y determinar el I.I.O de esta muestra sin tratar. Luego aplicando el mismo procedimiento se determinó el I. I.O para una muestra tratada con polvo activado de concha de abanico y se comparó su correspondiente Índice de Intensidad del olor con la muestra sin tratar. Los resultados de estos ensayos se presentan en la siguiente sección.

Resultados

Caracterización química y estructural

Las conchas de abanico sometidas a una activación térmica por calcinación y a una activación mecánica de molienda permitió obtener un polvo activo de concha de abanico, que al ser sometido a un análisis espectroscópico de Fluorescencia de rayos X, se obtuvo como resultados los componentes químicos a nivel de óxidos que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Espectroscopia de fluorescencia de rayos X del Polvo activado de la concha de abanico a 800° C y 76 μ m. (Lab. UNI, Lima-Perú)

Composición Química	Resultados (%)	
Oxido de calcio (CaO)	97.743	
Dioxido de silicio (SiO2)	0.820	
Oxido de potasio (K ₂ O)	0.740	
Oxido de Stroncio (SrO)	0.359	
Oxido de Fierro (Fe ₂ O ₃)	0.234	
Trioxido de Sulfuro (SO ₃)	0.095	
Materia orgánica	0.010	

Un análisis por espectroscopía de difracción de rayos X, permitió conocer la composición estructural del polvo activado de la concha de abanico. El resultado se presenta en la Figura 1.

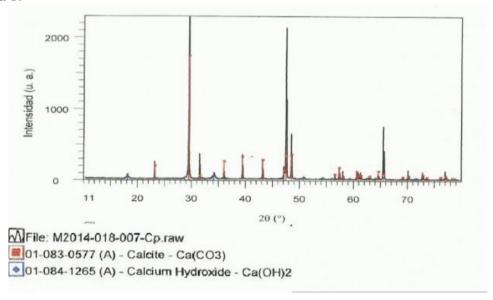


Figura 1. Espectroscopia de difracción de rayos X del polvo activado de la concha de abanico a 800°C y 76µm (Lab. UNMSM, Lima-Peru)

Multifuncionalidad del polvo activado de la concha de abanico

Remoción de olor

Para demostrar la función de remoción de olor, se realizaron los siguientes experimentos. Se recolectaron muestras reales del agua del Río Lacramarca a la altura del puente del mismo nombre. Primero se procedió a determinar el índice de intensidad de olor (i.i.o) de una muestra de agua sin tratar y siguiendo el método del ASTM D1292-10 descrito en la metodología se determinó su I.I.O=6. Luego a la misma agua con olor se añadió una dosis referencial de 0.8g/200ml, se tapó el depósito y manualmente se agito el contenido durante 3 minutos, obteniéndose un I.I.O=1 de agua sin olor. Es decir en un tiempo de contacto de 3 minutos el polvo activado de la concha de abanico redujo el I.I.O de 6 a 1. Estos resultados aparecen en la tabla 2.

Tabla 2. Deodorización de muestras de agua del río Lacramarca, Chimbote-Perú

Diluciones	Volumen (ml.)	O.I.I	Panelistas		
			A	В	C
Muestra original	200	0			
	100	1	X	X	X
	50	2			
	25	3			
	12.5	4			
Dilución A:	50	5			
25ml de muestra original/	25	6			
200ml	12.5	7			
Dilution B:	50	8			
25ml de muestra original/	25	9			
200ml	12.5	10			

Remoción de turbiedad

Como se señaló anteriormente el principio de la remoción de turbiedad está basado en el mecanismo de la coagulación de las partículas coloidales de turbiedad suspendidas en el agua. Para determinar el principio de coagulación del polvo activado de la concha de abanico y su capacidad funcional de la remoción de turbiedad se llevó a cabo el siguiente experimento. Se colectaron muestras reales de agua de alta turbiedad del Río Ancos y se midió la turbiedad de una muestra patrón sin tratar que alcanzó el valor de 1144UNT. Para medir la remoción de turbiedad de las muestras experimentales por el efecto coagulante del polvo activado de las conchas de abanico se utilizó un Juego de Jarras convencional. Para ello se utilizó una dosis referencial de 3g/500mL, con los siguientes tiempos de contacto: una mezcla rápida de 2 minutos a 100rpm para distribuir el biocoagulante natural en el volumen de agua a tratar, luego una mezcla lenta de 15 minutos a 50rpm para permitir la formación de los coágulos seguido de los flóculos, los cuales van incrementando su tamaño durante esta etapa de la mezcla, por último un tiempo de reposo de 15 minutos que permitió la precipitación de los flóculos formados obteniéndose así la separación del agua clarificada de la sedimentación de la turbiedad. Corrido el experimento bajo estos tiempos de contacto el valor final de turbiedad fue 1.75UNT que representa un 99.85% de la turbiedad inicial y que está muy por debajo del

estándar internacional de 5UNT para consumo humano. Este resultado aparece en la Figura 2.



Figura 2. Coagulación-floculación y sedimentación de una muestra de agua del río Ancos-Chimbote, Perú

Remoción de E. coli

La remoción de *E. coli* se realizó utilizando muestras reales de agua colectadas del río Ancos a la altura del puente Quiroz. Los análisis de remoción de *E. coli* se realizaron en el Laboratorio Particular COLECBI de Chimbote. Una muestra patrón sin tratar arrojó un resultado de 35x10NMP/100ml. En tanto que una muestra experimental tratada con una dosis de 3g/500mL y corrida en un Juego de Jarras con los tiempos de contacto indicados en el ensayo anterior de remoción de turbiedad un valor de <1.8NMP/100mL, lo que representa una remoción de un 99.48% del *E.coli* inicial. Estos resultados aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3. Actividad antibacteriana del Polvo de concha de abanico (antes y después del tratamiento)

Contenido bacteriano de muestra experimental	Tratamiento	
	Antes de	Después
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	35 x 10	< 1.8
Escherichia coli (NMP/100 mL)	35 x 10	< 1.8

Discusión

Los resultados de la composición química por Espectroscopía de Fluorescencia de rayos X que aparecen en la Tabla 1 permiten apreciar que la activación térmica permitió convertir el carbonato de calcio (CaCO₃) contenido en materia prima a un 97.74% de óxido de calcio activado. Los bajísimos porcentajes de otros óxidos presentes en la misma tabla, ponen de manifiesta la pureza del óxido de calcio activo obtenido a la temperatura de 800°C de calcinación durante un tiempo de calcinación de 1 hora y 30 minutos.

También se midió el pH del polvo activado que registro un valor de 12, concordante con el reportado por (Koyama et al. 2003).

En el espectro de Difracción de rayos X que aparece en la Figura 1, se aprecia que, a la temperatura de calcinación de 800°C, la estructura de la concha mantiene su carácter cristalino, proveniente de la biomineralización del molusco. También se aprecia que el material es altamente hidroscópico, pues comienza a reaccionar con la humedad del aire para formar hidróxidos de calcio, que constiuyen los elementos activos del material.

El análisis de la remoción de olor, que aparece en la Tabla 2, parte de considerar que el contenido de la materia prima en la concha de abanico es el carbonato de calcio. Al ser calcinada la concha el carbonato de calcio se convierte en óxido de calcio. El polvo activado de óxido de calcio al ser añadido al agua con olor se convierte en Hidróxido de calcio Ca(OH)2, cuyos componentes activos probablemente generen fenómenos de adsorción de las partículas con olor dentro del agua. También existe la posibilidad de que los iones Ca interactúan eléctricamente con las partículas generadoras del mal olor dentro del agua.

El análisis de los resultados que aparecen en la Figura 2, ponen de manifiesto los mecanismos de la coagulación presentes en la remoción de turbiedad. Este análisis parte de considerar que en la muestra patrón existió una alta presencia de partículas de turbiedad. Al agregarse el polvo activado de la concha de abanico al agua el óxido de calcio CaO activo se transformó en hidróxido de calcio Ca(OH)₂ más la producción de radicales activos dentro de agua (KASAHARA Ind.CO., 2013). El hidróxido de calcio dentro del agua va a generar iones de Ca e iones hidroxilos (OH). La gran mayoría de los iones de calcio Ca tienen cargas positivas van a ser atraídas por las partículas coloidales de turbiedad que tienen cargas negativa para conformar las capas de Stern y difusa, pero a medida que las capas difusas se van traslapando por la continua disociación del hidróxido de calcio producido por el polvo de la concha, los iones negativos de la turbiedad disminuye su fuerza de repulsión entre ellos y se juntan para conformar los flóculos, los mismos que al continuar el proceso crecen para conformar un coágulo y que al final va a precipitar por gravedad; produciéndose la separación del líquido y el lodo precipitado.

Respecto a la Tabla 3, si tomamos en cuenta al tamaño de la *E. coli* que es del orden de 2µm, entonces es posible que, debido a este pequeño tamaño, hayan sido atrapados en los procesos de coagulación — floculación del Juego de Jarras y hayan precipitado conjuntamente con los lodos de la turbiedad. De otro lado considerando la alta dosis de polvo activado de la concha de abanico de 3g/500mL y su alto pH de 12 haya debilitado la pared celular de protección de la bacteria que tiene una carga negativa (gram negativo). Por último, en la literatura señala que la *E. coli* no puede sobrevivir a pH mayor a 10.5 (Koyama et al. 2003).

Conclusiones

Las conchas de abanico calcinadas a 800°C durante 1 hora y 30 minutos generaron un compuesto de 97.74% de óxido de calcio activo.

Para la misma activación térmica y un tamaño de partícula menor a 76% el polvo activado de la concha de abanico presenta una estructura altamente cristalina en calcita e hidróxido de calcio.

La potente actividad funcional del polvo activado de la concha de abanico quedó demostrado por los siguientes resultados: Remoción de olor I.I.O=6 a I.I.O=1 de agua sin olor en 3 minutos. Remoción de altísima turbiedad hasta un 99.85%. Remoción de *E. coli* en un 99.48%.

Referencias Bibliográficas

- Arboleda, V. J. (2000). Teoría y práctica de la purificación de agua (3° edición). Bogotá, *McGraw-Hill*.
- ASTM D1292 10. Standard Test Method for Odor in Water. Recuperado de https://astm.nufu.eu/std/ASTM+D1292+-+10
- Boggiano, M. A. (2013). Los 10 países con más reservas de agua del mundo. *Tendencia actual*. Recuperado de http://www.cartafinanciera.com/tendencia-actual/los-10-paises-con-mas-reservas-de-agua-del-mundo
- Buttice, A. L. (2012). Aggregation of Sediment and Bacteria with Mucilage from the Opuntia ficus-indica Cactus. Doctoral dissertation. College of Engineering. University of South Florida, USA.
- HIDRITEC (2011). Tratamiento de agua para consumo humano. Recuperado de http://www.hidritec.com/hidritec/tratamientos-de-agua-para-consumo-humano.
- KASAHARA Industry Co, Ltd. (2014). Okhotsk calcium "Calcinated Scallop Shell Calcium". Recuperado de https://alldocs.net/philosophy-of-money.html?utm_source=okhotsk-calcium-calcinated-scallop-shell-calcium
- Koyama, N., Sasaya, K. & Okuda, S. (2003). Bionic Design of The Scallop Shell Development of New Products that Apply Its Functions. *Hachinohe Institute of Technology*.
- Lédo, G. P., Lima, F. K., Paulo, B. J. & Duarte, A. M. (2009). Estudio comparativo del Sulfato de Aluminio y Semillas de Moringa oleífera para Depuración de Aguas de Baja Turbiedad. Recuperado de http://www.scielo.el/cielo.php?pid=5071807642009000500002&scrip=sciarttext
- PNUD-WWDR4 (2012). Presentación del informe mundial del agua. Programa Mundial de Evaluación de Recursos Hídricos. Recuperado de http://Siciencelinks.jp/j.cast(article/200406/000020040604a0104557.hpt
- Zeta-meter. Inc (1993). Everything you want to know about Coagulation & Flocculation. Recuperado de http://www.zeta-meter.com