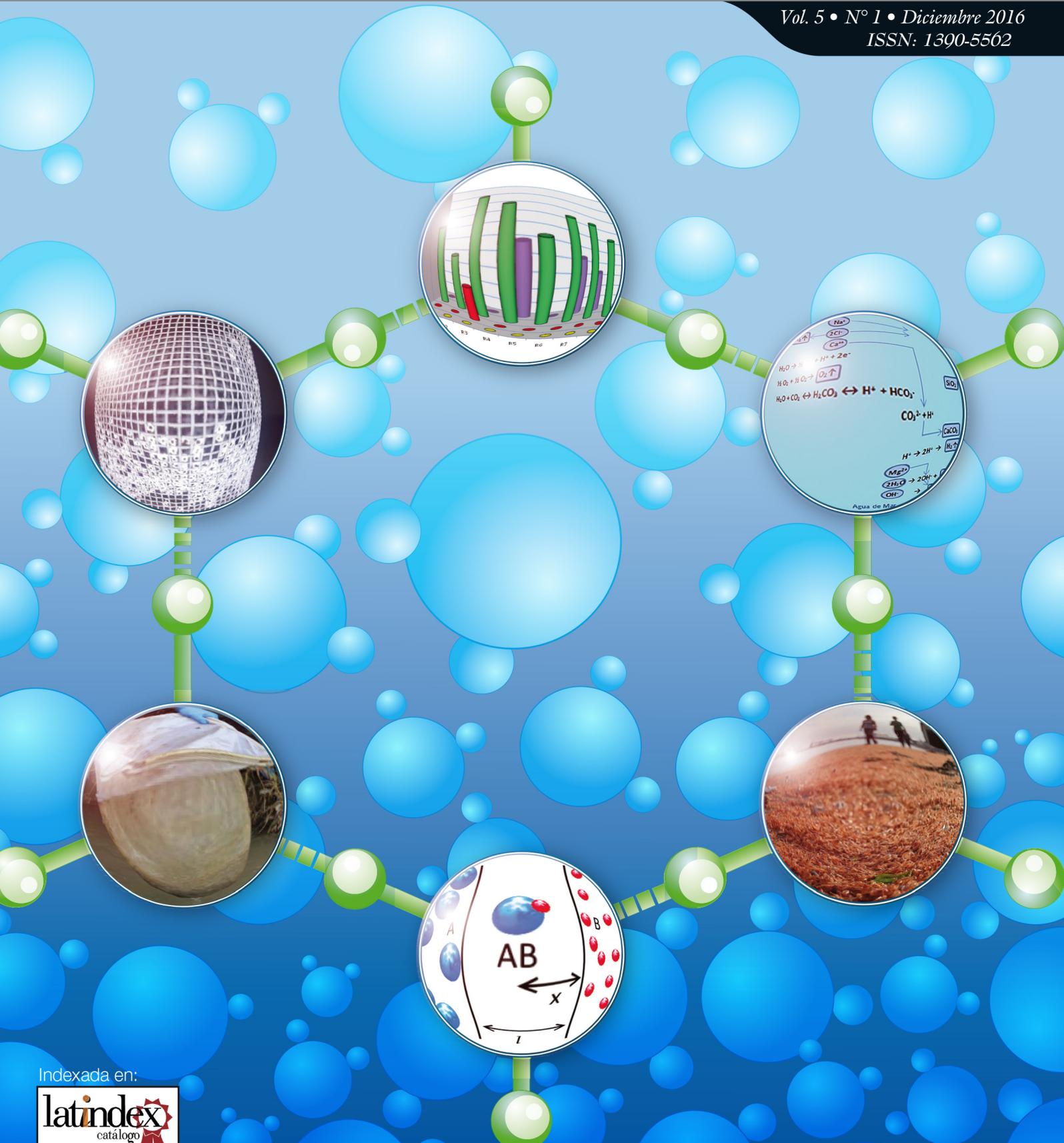


# Química Central



Revista de la Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador

Vol. 5 • N° 1 • Diciembre 2016  
ISSN: 1390-5562



Indexada en:



# CONTENIDOS

<b>Presentación</b> .....	<b>3</b>
<b>Valoración socio-ambiental y propuesta de gestión de una alternativa técnica y ambientalmente viable para la mitigación de contaminantes en el río Tinajillas del cantón Rumiñahui, Pichincha-Ecuador</b> .....	<b>5</b>
<i>Christian Paredes-illanes, Marco Antonio Zaldumbide Verdezoto</i>	
<b>Diseño de un fluido de perforación que disminuya el impacto ambiental de los suelos en el proceso de disposición final</b> .....	<b>13</b>
<i>Andrea Marisela Chamorro García, Edixon José Colmenares Gutiérrez, Odguil Antonio Harnisth Pinos</i>	
<b>Uso de quitina y quitosana procedentes de residuos de camarón en la purificación de jugos de caña (<i>saccharum officinarum</i>)</b> .....	<b>27</b>
<i>Durán-Olvera, Jessy Marlen, Magaña-Pérez, Guadalupe, Ayala-Tirado Rosa Carmina, García-Gómez, Rolando S., Amábilis-Sosa, Leonel Ernesto, Durán-de-Bazúa, María del Carmen y Solís-Fuentes, Julio Alberto</i>	
<b>Isoconversión, un método efectivo en la estimación del tiempo de vida útil de formas farmacéuticas sólidas - Revisión</b> .....	<b>41</b>
<i>Robert Alcocer, Javier Santamaria</i>	
<b>Captación electroquímica de dióxido de carbono como opción para mitigar el cambio climático, presentado en el 6to Seminario internacional de expertos en tratamiento de efluentes industriales y residuos</b> .....	<b>59</b>
<i>Sandra Paola Gutiérrez Montalvan, Ronny Flores</i>	
<b>Uso de plantas de pepinillo (<i>Cucumis sativus</i>) para fitorremediar suelos contaminados con cromo</b> .....	<b>69</b>
<i>Paola Cifuentes Morales A, Fernando Novillo Logroño</i>	
<b>Instrucciones para los autores</b> .....	<b>77</b>

## QUÍMICA CENTRAL

QUÍMICA CENTRAL (ISSN 1390-5562 física, ISSN 2477-9121 electrónica), Volumen 5, Número 1, diciembre 2016. Revista científica bianual de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador, Quito-Ecuador. El contenido de los artículos es responsabilidad exclusiva de los autores y no refleja el punto de vista de la Facultad de Ciencias Químicas. Química Central está indizada en el catálogo Latindex, Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal. Tiraje: 500 ejemplares. Química Central también se publica electrónicamente bajo licencia Creative Commons. Dirección: Instituto de Investigación y Postgrado, Calle Jerónimo Leyton (detrás del Hospital del Día), Ciudadela Universitaria, Quito. Teléfonos: (593 2) 3216 975 / 2523 710 / 2500 409. Apartado postal: 17-03-1369, Quito-Ecuador.

Revisión de Abstract en inglés por el Instituto Académico de Idiomas de la UCE.

Sitio Web:

<http://revistadigital.uce.edu.ec/index.php/index/search/category/26>

Correo electrónico:

[revista.fcq@uce.edu.ec](mailto:revista.fcq@uce.edu.ec)

ISSN: 1390-5562

### DIRECTOR

Quím. Ronny Flores, MSc, PhD  
Investigador Docente Laboratorio de Química Sostenible y Ambiental  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

### Consejo Editorial

Dra. Isabel Fierro, MSc  
Decana Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

Dra. Lorena Goetschel, MSc  
Directora Instituto de Investigación y Posgrado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

Dr. Jorge Heredia-Moya, PhD  
Centro de Investigación Biomédica  
Universidad Tecnológica Equinoccial, Ecuador

Dra. María José García Celia, PhD  
Facultad de Farmacia, Unidad de Tecnología Farmacéutica  
Universidad de Barcelona, España

Dr. René Miranda Ruvalcaba, PhD  
Laboratorio de estudios sobre Química Verde  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán  
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Dr. Ullrich Stahl, PhD  
Facultad de Ingeniería Química  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

### Consejo Técnico

Ing. Atahualpa Villarroel  
Reservoir Engineer, Schlumberger, Ecuador

Dra. Martha Suárez Heredia, MSc  
Laboratorio de Productos Naturales  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

Dra. Verónica Taco, MSc  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Central del Ecuador, Ecuador

MSc. Verónica Egas Ortuño  
Departamento de Productos Naturales  
Instituto de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México, México

MSc. Cecilia Nieto Aravena  
Departamento de Bioquímica y Enzimología  
Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú

Dra. Keiko Shirai Matsumoto, PhD  
Departamento de Biotecnología  
Universidad Autónoma Metropolitana, México

Dr. Joaquín Barroso, PhD  
Centro de Investigación en Química Sostenible  
UAEM-UNAM, México

**Diseño e Impresión:** Editorial Universitaria



**UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR**

RECTOR

**Dr. Fernando Sempértegui Ontaneda, PhD**

VICERECTOR ADMINISTRATIVO Y FINANCIERO

**Econ. Marco Posso Zumárraga**

VICERECTOR ACÁDEMICO Y DE POSGRADO

**Dr. Nelson Rodríguez Aguirre**

DIRECTOR INVESTIGACIÓN

**Prof. Ángel Guevara, MSc. PhD**

DECANA FACULTAD CIENCIAS QUÍMICAS

**Dra. Isabel Fierro Aguas, MSc**

SUBDECANA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Dra. Beatriz Vargas Paredes, MSc**

DIRECTORA INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Dra. Lorena Goetschel, MSc**

**2016**

## EDITORIAL

Al finalizar el año 2016 y continuando con la política institucional de brindar apoyo a las iniciativas de investigación, ponemos a consideración de la comunidad científica y público en general el Quinto Volumen de la Revista "QUÍMICA CENTRAL", órgano de difusión oficial del quehacer investigativo de Docentes y Estudiantes de la Facultad de Ciencias Químicas y de otras Instituciones de Educación Superior nacionales e internacionales.

Nos complace comunicar que a partir de esta edición y luego de verificar el cumplimiento de los requisitos correspondientes, la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación -SENESCYT- otorgó a la revista el registro electrónico ISSN 2477-9121, el mismo que garantiza una mayor difusión a través de la Web.

En esta edición se incluyen artículos de investigaciones realizadas en los niveles de grado y posgrado en diferentes áreas. En el área de Petroquímica, Chamorro A. & col. presentan un trabajo sobre fluidos de perforación en el que se concluye que el uso de sales inorgánicas como inhibidores químicos no afecta las propiedades reológicas de los fluidos y su disposición final disminuye la contaminación del suelo.

La investigación de Durán-Olvera J. & col. de la Universidad Nacional Autónoma de México, relacionada con el reaprovechamiento de materiales, estudia la clarificación de jugo de caña empleando quitina y quitosana obtenidas de exoesqueletos y cefalotórax de camarón como agentes precipitantes donde se demuestra que ambos materiales mostraron potencialidad como opciones de purificación del jugo de caña de azúcar.

En el ámbito de la Tecnología Farmacéutica, Alcocer R. & Santamaría J. hacen una extensa revisión bibliográfica de la Isoconversión como un método efectivo en la estimación del tiempo de vida útil de formas farmacéuticas sólidas.

En relación a la contaminación ambiental, Paredes C. & Zaldumbide M. determinaron que el agua del río Tinajillas del cantón Rumiñahui está contaminado por descargas de origen doméstico y valoraron dos propuestas de gestión para su tratamiento: planta de tratamiento de aguas residuales aerobio y fitorremediación con humedales. La investigación de Gutiérrez S. & Flores R. reporta el diseño de una celda para la captura electroquímica de dióxido de carbono disuelto en agua de mar que puede ayudar en la mitigación del efecto invernadero. Cifuentes P. & Novillo F. proponen un proceso de fitorremediación de suelos contaminados con cromo mediante sistemas de fitoestabilización y fitoinmovilización empleando plantas de pepinillo (*Cucumis sativus*), los resultados demuestran que después de 80 días de cultivo en condiciones de invernadero las plantas de pepinillo pudieron reducir los niveles de cromo en suelo hasta en un 38%.

Sin lugar a duda, todas estas investigaciones son valiosos aportes al conocimiento de las diferentes disciplinas de la Química y en buscar soluciones que conlleven al bienestar del ser humano.

Cuando se realizó el lanzamiento de la revista, la meta propuesta fue que se la edite bianualmente, por ello, extendemos una invitación permanente a la comunidad científica de las Ciencias Químicas a presentar al Consejo Editorial los resultados de sus trabajos y proyectos de investigación con la finalidad de ser evaluados y que formen parte de las próximas ediciones de la revista.

*Consejo Editorial*

## **Valoración socio-ambiental y propuesta de gestión de una alternativa técnica y ambientalmente viable para la mitigación de contaminantes en el río Tinajillas del cantón Rumiñahui, Pichincha-Ecuador**

CHRISTIAN PAREDES-ILLANES<sup>o\*</sup>, MARCO ANTONIO ZALDUMBIDE VERDEZOTO<sup>o</sup>

<sup>o</sup> Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ingeniería en Geología, Minas Petróleos y Ambiental. Ciudadela Universitaria, Calle Jerónimo Leyton y Av. La Gasca Quito / Ecuador.

\*Correspondencia: chrisxavquimicoecuador@gmail.com

Recibido: 21 marzo 2016, Aceptado: 17 agosto de 2016

### **Resumen**

*Las aguas del río Tinajillas, en el cantón Rumiñahui (Pichincha-Ecuador) están siendo contaminadas con descargas líquidas y sólidas de origen doméstico, mecánicas automotrices y faenamiento clandestino de animales sin ningún tratamiento, convirtiéndose esto en un problema socio-ambiental. Ante ello, y con el fin de realizar una propuesta de gestión de una alternativa técnica y ambientalmente viable para controlar y mitigar la contaminación del agua de este río se determinó la calidad de sus aguas mediante métodos físico-químicos, microbiológicos y bióticos (macroinvertebrados) en 6 y 3 puntos, respectivamente. Los resultados indican que el agua de este río está contaminada por descargas de origen doméstico por lo que se valoraron dos propuestas de gestión para su tratamiento: sistema de tratamiento de aguas residuales aerobio y por fitorremediación con humedales. La segunda propuesta fue la más idónea por su bajo costo de mantenimiento y la creación de nuevos biotipos, su construcción se llevaría a cabo en el río aplicando técnicas de ingeniería naturalística.*

**Palabras clave:** Tinajillas, aguas residuales domésticas, macroinvertebrados, fitorremediación, humedales.

### **Socio-environmental assessment and management proposal of a technical alternative and environmentally viable for mitigating of pollutants in the river Tinajillas of Rumiñahui canton, Pichincha-Ecuador**

### **Abstract**

*The River Tinajillas in the Rumiñahui canton (Pichincha-Ecuador) is constantly being polluted with liquid and solid domestic discharges from private households, car repair shops and clandestine slaughter houses. Most of these discharges enter the river directly without any previous treatment causing considerable damage to the river's fauna and flora, affecting both natural scenery and quality of life of the residents who live next to the river and beyond. In an attempt to measure the environmental impact of the pollution, six water samples were analyzed in laboratory using physic-chemical and microbiological methods, besides 3 water samples containing biological components were examined in order to evaluate the quality of Tinajillas's waters. The laboratory results of analysis show a highly polluted water which does not meet the standards set in the Ecuadorian Environmental Legislation for Water. To recover the water quality of this river, two management proposals are presented. First, an aerobic treatment plant and second, a phytoremediation wetlands treatment. The second one turned out to be the best option because of its low cost and easy maintenance, besides it enhances the creation of new biotopes and does not generate any odor, and could be built using bioengineering techniques.*

**Keywords:** Tinajillas, domestic wastewaters, macroinvertebrate, phytoremediation, wetlands

## 1. Introducción

El río Tinajillas, ubicado en la provincia de Pichincha, en Ecuador, tiene una longitud de 5 km. Nace en el barrio Albornoz al sur de Sangolquí y desemboca en el río San Nicolás, la unión de estos dos toma el nombre de río Cachaco que finalmente se une al río San Pedro. El río Tinajillas está siendo contaminado por la generación de descargas líquidas y sólidas de origen doméstico de la población sin ningún tratamiento previo, convirtiéndose en un foco de problemas de salud pública por la presencia de vectores (roedores, moscos) y mal olor.

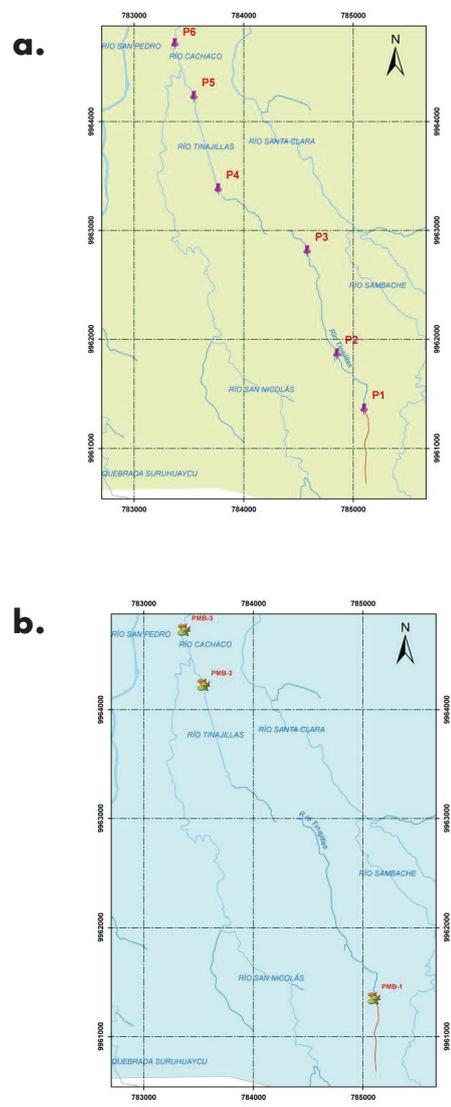
Este río carece de estudios ambientales relativos al comportamiento hidrológico, calidad de sus aguas, estado de sus riberas, caudal promedio anual, existencia de flora y fauna y el aspecto socio-ambiental. Con esta investigación se pudo conocer la situación actual de la calidad de sus aguas mediante análisis físico-químicos, microbiológicos y bióticos (macroinvertebrados) tanto en campo como en el laboratorio, los resultados ayudaron en el planteamiento de la propuesta de gestión con alternativas técnicas y ambientalmente viables tales como sistema de tratamiento [1] por lagunas de oxidación y fitorremediación con humedales de flujo superficial [2] para controlar y mitigar el grado de contaminación de sus aguas y mejorar el paisajismo mediante una metodología de tratamiento adecuada y con esto dar solución a un problema socio-ambiental existente.

El sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas por lagunas de oxidación más conocido en el Ecuador es la planta de tratamiento UCUBAMBA en la ciudad de Cuenca, trata el 95% de aguas residuales de dicha ciudad [3], es un sistema bueno pero costoso por lo que es necesario considerar métodos que sean ambientalmente amigables y de bajo costo como la fitorremediación con humedales que resulta ser eficaz en la remoción de materia orgánica, elementos patógenos y nutrientes [4] cuya construcción hace uso de técnicas basadas en la ingeniería naturalística [5], este sistema de tratamiento es aplicado en varios países de Europa y está siendo construido en la comunidad de Chazojuan, provincia de Bolívar.

## 2. Materiales y métodos

### Toma de muestras

Para la toma de muestras tanto de agua como del componente biótico se estableció el criterio de mayor influencia de descargas a lo largo del río Tinajillas identificando de esta manera 6 puntos de muestreo de agua y 3 puntos de muestreo de macroinvertebrados y peces (Figura 1), dichos puntos fueron identificados satelitalmente con el sistema de posicionamiento global (GPS, por sus siglas en inglés) en coordenadas geográficas UTM WGS84 (Tabla 1).



**Figura 1. a.** Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua y **b.** Ubicación geográfica del componente biótico del río Tinajillas

Teniendo en cuenta las medidas de bioseguridad, se tomaron en primer lugar las muestras para el análisis microbiológico en las fundas estériles específicas para este fin, luego se tomaron las muestras para el análisis físico-químico introduciendo los recipientes de plástico y vidrio ámbar nuevos en el centro del río hasta llenarlos y luego de etiquetarlos se transportaron en un contenedor a 4°C para conservar las condiciones originales de las muestras. Los datos tomados en campo fueron la temperatura, pH y conductividad con un potenciómetro y el caudal (Tabla 1) se determinó aplicando el método de velocidad de corriente y el área de sección transversal. Las 3 muestras de macroinvertebrados fueron tomadas con una red Surber colocando la misma en el fondo del río en sentido contrario a la corriente y removiendo dinámicamente el sustrato por delante con los pies en diferentes partes del punto de muestreo para luego colocar el sustrato en frascos etiquetados y con alcohol al 75% (Figura 2). No se tomaron muestras de peces debido al alto grado de contaminación del río.



**Figura 2.** De izquierda a derecha: Toma de muestras de agua y de muestras de macroinvertebrados en el río Tinajillas.

## Análisis de muestras

Los análisis se realizaron en un laboratorio público acreditado. Para los análisis de las muestras de agua se siguieron los métodos establecidos en el laboratorio tales como Absorción Atómica, Espectroscopia

Infrarroja, Espectroscopia UV-Visible, Titulométrico y Extracción con solventes orgánicos, donde se hizo uso de material volumétrico de vidrio, reactivos como cloroformo, tiosulfato de sodio, ácido nítrico concentrado, ácido clorhídrico diluido, disolvente S316, hexano y equipos específicos como espectrofotómetro de absorción atómica, equipo de filtración al vacío, espectrofotómetro IR, digestor para DQO, fotómetro UV visible y autoclave. En el laboratorio se analizaron 19 parámetros físico-químicos y 2 microbiológicos en las 6 muestras de agua recolectadas tales como: Demanda Química y Bioquímica de Oxígeno, arsénico, cadmio, mercurio, níquel, cromo total, cromo VI, plomo, hidrocarburos totales de petróleo, tensoactivos, nitritos, nitratos, nitrógeno total, oxígeno disuelto, sólidos suspendidos, sólidos totales, sólidos disueltos y coliformes totales y fecales.

Dentro de esta investigación también se realizó el reconocimiento de la flora y fauna existente a lo largo de este río para lo cual se fotografió tanto plantas como aves y mamíferos encontrados y posteriormente se comparó con bibliografía [6] de flora y fauna para su identificación taxonómica.

La investigación puso énfasis en el aspecto ambiental y social por lo que también se realizó una encuesta socio ambiental a 132 moradores del sector quienes están afectados directamente, y, finalmente, se realizó una evaluación del impacto ambiental [7] de la zona de estudio basado en la técnica de Leopold para conocer los efectos potenciales del proyecto de tratamiento de aguas residuales domésticas que se llevaría a cabo. La flora, fauna, calidad del agua y aspecto social son componentes que ayudaron en la determinación de la línea base (descripción de la situación actual sin nuevas intervenciones antrópicas); información que ayudó en la propuesta de gestión de una alternativa técnica y ambientalmente viable para la recuperación y mitigación de la contaminación del agua del río Tinajillas del cantón Rumiñahui.

**Tabla 1.** Datos geográficos y caudales de los puntos de muestreo.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6
Altitud, msnm	2561	2539	2525	2510	2492	2481
Coordenadas (WGS 84)	785098	784848	784580	783768	783545	783372
	9961352	9961862	9962809	9963380	9964229	9964714
Caudal, m <sup>3</sup> /s	0,012	0,034	0,091	0,39	0,402	2,16

Los resultados físico-químicos y microbiológicos (Figuras 3, 4 y 5) se compararon con los límites máximos permisibles establecidos en la Norma ambiental ecuatoriana, libro VI Anexo I del Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente (TULSMA): Criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces y Criterios de calidad admisibles para aguas de uso agrícola.

### 3. Resultados y discusión

#### Aspecto químico

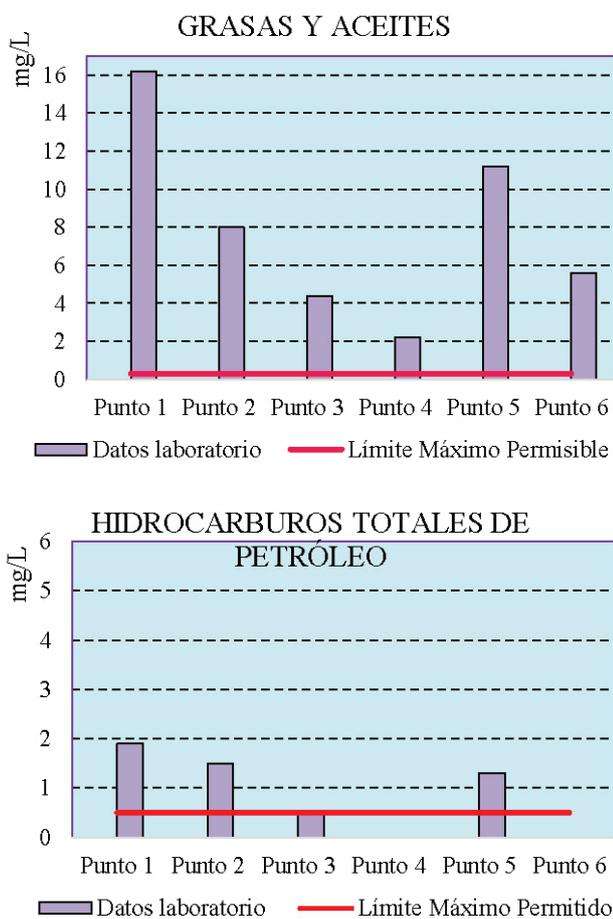
En la Tabla 2 se resumen los resultados del análisis físico-químico de los seis puntos de muestreo del río

Tinajillas. Estos indican la presencia de contaminantes tanto de origen orgánico como inorgánico que afectan a la calidad del agua del río, principalmente a la fauna acuática por la presencia de materia orgánica, aceites y grasas, tensoactivos e hidrocarburos totales de petróleo. El oxígeno disuelto es casi nulo lo cual impide el desarrollo de peces, hay invasión de otros organismos como los macroinvertebrados que se adaptan a condiciones alteradas del agua.

**Tabla 2.** Resultados del análisis físico-químico de los seis puntos de muestreo de agua del río Tinajillas.

PARÁMETROS	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	LÍMITE PERMISIBLE
Arsénico(mg/L)	0,000775	0,00189	0,001434	0,001588	0,001712	0,00949	0,05
Cadmio (mg/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,001
Color	154	131	103	84	123	79	....
Conductividad (uS/cm)	508	593	589	525	526	471	....
Cromo Total (mg/L)	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,05
Cromo VI (mg/L)	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025	....
DQO (mg/L)	321	230	174	135	190	128	100
DBO <sub>5</sub> (mg/L)	128	138,08	91,8	67,34	82,81	54,49	250
Aceites y Grasas (mg/L)	16,2	8	4,4	2,2	11,2	5,6	0,3
TPH (mg/L)	1,9	1,5	0,5	<0,5	1,3	<0,5	0,5
Mercurio (mg/L)	0,0012	0,0004	0,0032	0,0006	0,0004	0,0008	0,0002
Nitritos (mg/L)	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,02	....
Nitratos (mg/L)	13,6	5,9	7,2	7	9	4,6	10
Nitrógeno Total (mg/L)	14,1	19,2	25,0	18,4	17,2	11,7	15
Níquel (mg/L)	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	<0,16	0,025
Oxígeno Disuelto (mg/L)	0,350	1,09	1,1	1,24	1,83	0,46	>6mg/L
pH	8,2	8,3	9,6	9,6	9,7	8,28	6,5-9
Plomo (mg/L)	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09	0,2
Sólidos Suspendidos (mg/L)	155	82,5	75	51,66	155	67	100
Sólidos Disueltos (mg/L)	293	329	302	262	283	36	3000
Sólidos Totales (mg/L)	345	442	406	348	422	475	1600
Tensoactivos (mg/L)	3,285	4,488	2,3755	2,0055	2,1495	1,587	0,5
Temperatura (C)	18,6	18,6	18,6	18,2	18,0	18,1	20

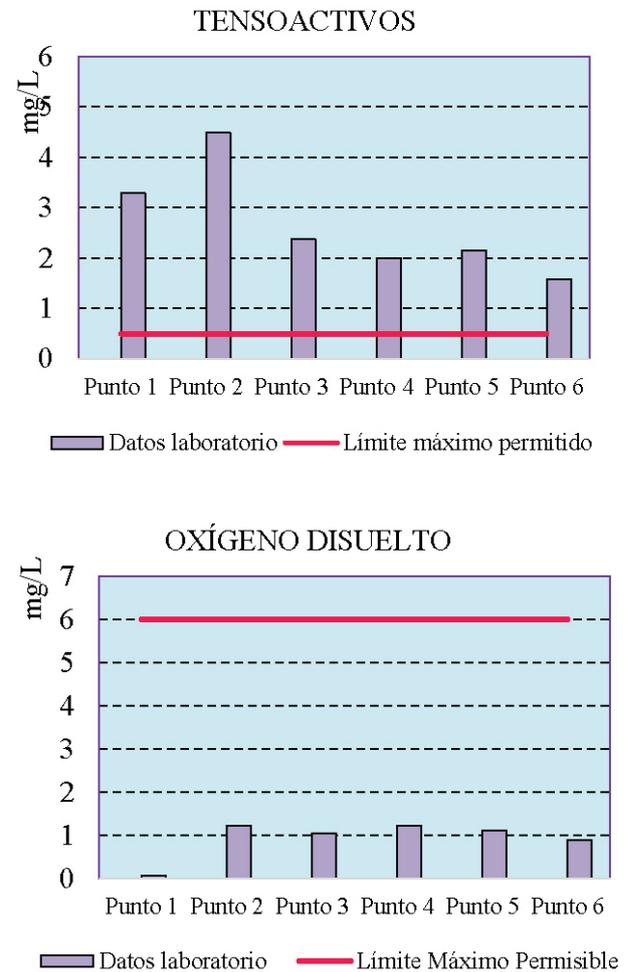
La Demanda Bioquímica de Oxígeno ( $DBO_5$ ) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) son parámetros que determinan el grado de contaminación del agua de descarga ya sea de origen doméstico o industrial y su relación es un método que permite identificar el nivel de contaminación de las aguas según su origen, siendo  $<0,2$  vertidos de origen industrial y  $>0,5$  vertidos de origen urbano [8], en este estudio los resultados para los puntos 1, 5 y 6 dieron un valor de 0,4 y para los puntos 2, 3 y 4 dieron un valor de 0,6 y 0,5, respectivamente, lo cual indica que los vertidos son mayoritariamente de origen urbano.



**Figura 3.** Resultados de aceites-grasas e hidrocarburos totales de petróleo de los seis puntos de muestreo de agua del río Tinajillas.

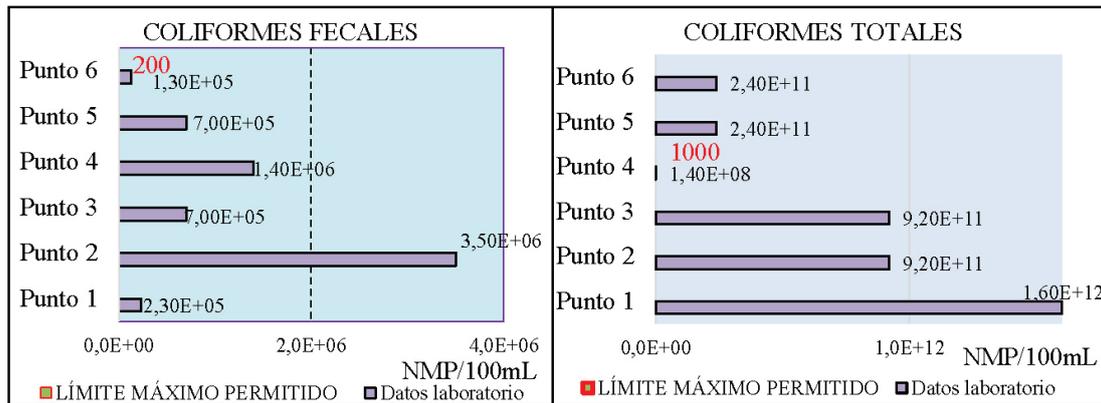
Los aceites y grasas e hidrocarburos totales de petróleo (TPH) (Figura 3) están presentes como residuos en las muestras de agua tomadas debido a las descargas domésticas y de mecánicas automotrices existentes en la zona de estudio, sus valores sobrepasan los límites

máximos permisibles afectando directamente a la calidad del agua de este río debido a que estos contaminantes interfieren en la actividad biológica.



**Figura 4.** Resultados de tensoactivos y oxígeno disuelto de los seis puntos de muestreo de agua del río Tinajillas.

La presencia de residuos de detergentes y jabones (tensoactivos) sobrepasan los límites permisibles debido a las descargas de origen doméstico y de lavadoras de autos existentes en la zona de estudio ya que no tienen un sistema de tratamiento previo a la descarga al río. La concentración de oxígeno disuelto es casi nula, es decir, sus valores no llegan al límite mínimo requerido ( $6 \text{ mgO}_2/\text{L}$ ) para el desarrollo de la vida acuática, situación debida principalmente a la presencia de materia orgánica producto de las descargas de origen doméstico, mecánicas automotrices y mataderos clandestinos (Figura 4).



**Figura 5.** Resultados de análisis microbiológicos de laboratorio de los seis puntos de muestreo de agua del río Tinajillas.

Los resultados del análisis microbiológico (Figura 5) indican la presencia de microorganismos patógenos principalmente de origen fecal producto de las descargas de aguas negras y grises de las viviendas cercanas al río, convirtiendo la calidad del agua en no apta para ningún uso debido a que estos microorganismos patógenos son causantes de enfermedades.

La mayoría de moradores cercanos a la zona de estudio tienen un sistema de alcantarillado combinado, es decir, las descargas líquidas domésticas y aguas lluvia van directamente al río aumentando la carga contaminante e impidiendo su auto depuración provocando que la cantidad de oxígeno disuelto disminuya y sea la causa para que exista mal olor debido a la descomposición de la materia orgánica. A las pruebas anteriores para determinar la calidad del agua se suma el componente biótico con los macroinvertebrados, bio-indicadores de mucha importancia en los cuerpos hídricos. En este estudio se encontraron 151 individuos agrupados en 2 órdenes, 3 familias y 4 morfoespecies, tales como Tanypodinae, Orthocladinae, Tipula y Tubifex típicos de hábitats fuertemente contaminados o alterados. Situación que se evitaría al contar con un sistema de alcantarillado separado y un

sistema de tratamiento de aguas domésticas ambientalmente viable como la fitorremediación.

### Aspecto biótico

Se encontraron 5 especies de mamíferos: ratones, perros, gatos, caballos y vacas. Por otro lado, se evidenció la presencia de 10 especies de aves [9, 10] siendo las más notorias el Colibrí coruscans, *Pyrocephalus rubinus* (pájaro brujo), *Sayornis nigricans* (Febe guardarríos), *Zenaida auriculata* (tórtola), *Zonotrichia capensis* (gorrión), y *Turdus fuscater* (mirlo) (Figura 6). La presencia de aves y mamíferos está relacionada con la cantidad de área verde existente en la naturaleza, situación que en este caso es reducida ya que a lo largo del río los espacios verdes están ocupados por estructuras de cemento, principalmente viviendas. A pesar de esta situación, en las áreas verdes existentes a lo largo del río se encontraron 36 especies de plantas [11, 12] agrupadas en 18 familias, siendo las más comunes la *Sida rhombifolia* L. (escoba), *Baccharis latifolia* (chilca), *Tanacetum parthenium* (Santa María), *Tilia glabra* (tilo), *Silybum marianum* (cardo), *Leonotis leonurus* (cola de león) entre otras.



**Figura 6.** Biota encontrada en el sector, de izquierda a derecha: *Silybum marianum* (cardo), *Equus ferus caballus* (caballo) y *Pyrocephalus rubinus* (pájaro brujo).

## Aspecto socio ambiental

Las encuestas realizadas a los moradores de afectación directa se enfocaron en el aspecto socio ambiental, tomando una población de 200 y según el cálculo estadístico y con un nivel de significancia del 95% (1.96) y un error del 5%, se tomó una muestra de 132 personas en la cual el 64% de los encuestados está de acuerdo en que los ríos, esteros y quebradas están siendo deteriorados por el impacto del hombre, así también el 64% de los encuestados está de acuerdo que se embaule el río debido principalmente a la presencia de malos olores, basura y roedores, lo que significa que habría que eliminar los espacios verdes, sin embargo el 58% de los encuestados está dispuesto a pagar para cambiar su sistema de alcantarillado combinado a uno separado con el fin de implementar una planta de tratamiento de aguas residuales domésticas y recuperar las aguas del río Tinajillas y, finalmente, el 83% de los encuestados pide que se conserven los

espacios verdes y no se talen los árboles, lo cual significa que la mayoría de los moradores aprecian el medio ambiente.

## Alternativas de tratamiento de aguas residuales domésticas

En la presente investigación se planteó dos alternativas de tratamiento de aguas residuales domésticas (Tabla 3), la alternativa 1 es el sistema de tratamiento aerobio con lagunas de oxidación, buen sistema pero con alto costo y con impactos negativos para el ambiente durante su construcción, y la alternativa 2 es el sistema de fitorremediación con humedales cuyo principio fundamental de purificación es el tratamiento biológico, en el cual las plantas son utilizadas como filtros naturales para la depuración de las aguas contaminadas, a la vez se recrea artificialmente el ambiente natural de los estanques de aguas.

**Tabla 3.** Cuadro comparativo de las características de las dos alternativas planteadas para la implantación del sistema de tratamiento de aguas residuales domésticas del río Tinajillas

Factor	Características	Alternativa No. 1	Alternativa No. 2
Técnico	Área de terreno requerido, m <sup>2</sup>	20000	6000
	Cantidad de piscinas	3	1 Humedal
	Complejidad en la construcción	Alta	Mínima
	Material de construcción requerido	Alto	Mínimo
	Entrenamiento de personal	Medio	Mínima
	Mano de obra calificada	Medio	Mínimo
	Accesibilidad	Fácil	Fácil
Económico	Compra de terreno para la construcción de la PTAR, USD	1928156.49	Nulo, su construcción sería en el río
	Estudios de ingeniería civil e hidráulica, USD	Alto	Medio
	Costos de material y mano de obra para la construcción, USD	Alto	Medio
	Mantenimiento de la planta de tratamiento en operación, USD	Alto	Mínimo
	Pago de sueldos al personal de planta y de apoyo, USD	Alto	Medio
	Financiamiento del proyecto	Alto	Medio
	Consumo de energía eléctrica	Alto	Mínimo
Ambiental	Impactos ambientales en su construcción	Altos	Mínimos
	Eliminación de malos olores	Alto	Bajo
	Pasivos ambientales	Medio	Mínimo
Socio económico	Generación de mano de obra	Medio	Medio
Social	Tratamiento de aguas contaminadas	Alto	Alto
	Uso de suelos	Alto	Mínimo
Paisajismo	Impacto visual	Alto	Mínimo
Riesgos laborales	Accidentes durante la construcción y operación	Medio	Bajo

Las desventajas de implantar un sistema de tratamiento de aguas residuales por lagunas de oxidación para este río serían el elevado costo tanto por la adquisición del terreno como por la infraestructura, y la generación de olores indeseables para los pobladores cercanos ya que este sistema es a cielo abierto, mientras que el sistema por fitorremediación no genera malos olores debido a que el agua a ser tratada pasa por debajo de las plantas donde las raíces de las mismas actúan degradando la materia orgánica y su costo de mantenimiento es bajo.

#### 4. Conclusiones

- Los resultados físico-químicos, microbiológicos y componente biótico indican que el agua del río Tinajillas está contaminada principalmente con materia orgánica, tensoactivos, hidrocarburos totales de petróleo, aceites y grasas y microorganismos patógenos de origen fecal y está alterada biológicamente lo cual define la ausencia de peces y que dicha agua no es apta para ningún uso. Al ser los vertidos mayoritariamente de origen urbano es posible aplicar tratamientos biológicos, por ejemplo con plantas fitodepuradoras.
- A lo largo del río no hay espacios verdes suficientes para el desarrollo de la fauna y flora por lo que su presencia es mínima: 5 especies de mamíferos, 10 especies de aves y 36 especies de plantas. Debido a esto los moradores encuestados están de acuerdo a que se implemente un sistema de tratamiento de aguas residuales sin quitar los espacios verdes existentes.
- La alternativa 2, remediación de aguas residuales por fitorremediación con humedales, es la más idónea para la implantación debido a que optimiza el espacio y recursos económicos, es de fácil mantenimiento, es amigable con el ambiente por lo que esto ayudaría a mejorar el paisajismo, crear nuevos biotipos y mantener el ecosistema del sector en equilibrio.

#### Bibliografía

- [1]. Rojas Romero, J. A. (2010). Tratamiento de aguas residuales Teoría y principios de diseño. Colombia: Escuela Colombiana de Ingeniería.
- [2]. ARTEC. (Febrero de 2016). Il flusso superficiale orizzontale. Obtenido de Gestione Sostenibile de la Risorsa Acqua: [www.artecambiente.it/il-flusso-superficiale-orizzontale](http://www.artecambiente.it/il-flusso-superficiale-orizzontale)
- [3]. ETAPA. (Diciembre de 2015). Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. Obtenido de Empresa Pública Municipal de Telecomunicaciones, Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento: <http://www.etapa.net.ec/>
- [4]. Davide Tocchetto, P. (2010). Developing Wastewater Reuse Practices. Wastewater Management.
- [5]. Paesaggio e architettura rurale. (Febrero de 2016). Ingeniería Naturalística. Obtenido de Progetti Realizzati: [www.paesaggio.net](http://www.paesaggio.net).
- [6]. Rumiñahui, G. A. (2011). Atlas de Biodiversidad Cantón Rumiñahui. 146.
- [7]. Larry W. Canter, P. (2010). Manual de Evaluación de Impacto Ambiental. Oklahoma: McGraw Hill.
- [8]. Kenbo (Febrero de 2016). Niveles de contaminación de las aguas residuales por relación de DBO<sub>5</sub> y DQO. Obtenido de Ineman S.A: [http://kenbi.eu/kenbipedia\\_3.php?seccion=kenbipedia&capitulo=3#](http://kenbi.eu/kenbipedia_3.php?seccion=kenbipedia&capitulo=3#)
- [9]. Argentavis. (Febrero de 2016). Colibri coruscans. Obtenido de Argentavis – Aves de Argentina : <http://argentavis.org/2012/sitio/masinfo.php?id=14>
- [10]. Argentavis. (Enero de 2016). Pyrocephalus rubinus (pájaro brujo). Obtenido de Argentavis Aves de Argentina: [http://argentavis.org/2012/sitio/especie\\_dg.php?id=385](http://argentavis.org/2012/sitio/especie_dg.php?id=385)
- [11]. Plantas Medicinales. (Febrero 2016). Tilia glabra (Tilo). Obtenido de: <http://www.tusplantasmedicinales.com/tilo/>
- [12]. The Holistic Works. (Febrero 2016). silybum-marianum (Cardo). Obtenido de: <http://theholisticworks.com/2011/12/12/435/silybum-marianum/>

## Diseño de un fluido de perforación que disminuya el impacto ambiental de los suelos en el proceso de disposición final

ANDREA MARISELA CHAMORRO GARCÍA<sup>1\*</sup>, EDIXON JOSÉ COLMENARES GUTIÉRREZ<sup>2</sup>,  
ODGUIL ANTONIO HARNISTH PINOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ciencias Químicas, Gatto Sobral y Leiton, Quito.

<sup>2</sup> Weatherford, Avenida Amazonas 1014 y Naciones Unidas, Edif. La Previsora, Quito.

\*correspondencia: andreinaquimica@hotmail.com

Recibido: 25 de febrero de 2015, Aceptado: 10 de agosto de 2016

### Resumen

Los procesos de disposición final de fluidos de perforación en la industria petrolera, se ven influenciados por la forma en que los contaminantes se desechan y luego se disuelven en el suelo. El objetivo de esta investigación consiste en formular un fluido de perforación base agua con inhibidores químicos, que presenten las propiedades reológicas apropiadas, que su disposición final sea menos nociva para el suelo y que actúen como fertilizantes, en dicho fluido de perforación se utilizaron inhibidores químicos como: sulfato de potasio, nitrato de potasio y formiato de sodio a diferentes concentraciones. Una vez cumplido los 180 días de disposición del fluido en el suelo se evaluó el pH y la conductividad eléctrica, en base a la ley hidrocarbúrfica, Decreto 1215. Los resultados demostraron que la formulación del fluido de perforación que contiene almidón 8.69 g/L, carboximetil-celulosa 2,89g/L, goma xantana 1,44g/L, hexadamina 83,3mL/L, carbonato de calcio 246,16g/L, bentonita 57g/L y sulfato de potasio 34,75g/L, fue la más adecuada, evidenciándose con el desarrollo de una planta de fréjol que creció, aproximadamente, catorce centímetros en siete días. Es importante recalcar que el uso de sales inorgánicas como inhibidores químicos en los fluidos de perforación no afecta las propiedades reológicas y su disposición final disminuye la contaminación del suelo.

**Palabras clave:** contaminación de suelo, fertilizante, fluido de perforación, inhibidor de arcilla, reología.

### Design of a drilling fluid to decrease the environmental impact Of soils in the process of disposal.

### Abstract

The processes of final disposal of drilling fluids in the oil industry are influenced by the way the pollutants are disposed and then dissolved in soil. The aim of this research consisted of formulating a water based drilling fluid with chemical inhibitors that present the proper rheological properties, so that their final disposal becomes less harmful to the soil and can act as fertilizer. Such chemicals as potassium sulfate, potassium nitrate, and sodium formate, were used in different concentrations. Upon completion of the 180 days of the fluids' disposal in soil, pH and electrical conductivity were evaluated according to the Hydrocarbon Law, Decree 1215. The results showed that the drilling fluid, which contains starch 8.69 g/L, carboxymethylcellulose 2.89 g/L, xanthan gum 1.44 g/L, hexadamine 83.3 mL/L, calcium carbonate 246.16 g/L, bentonite 57 g/L, and potassium sulfate 34.75 g/L, was the most suitable. This fact was evidenced by the development of a bean plant that grew approximately fourteen centimeters in seven days. It is important to emphasize that the use of inorganic salts as chemical inhibitors in drilling fluids does not affect the rheological properties and their final disposal decreases pollution of soils.

**Keywords:** soil pollution, fertilizer, drilling fluid, clay inhibitor, rheology.

## 1. Introducción

Tomando en cuenta que el petróleo es la mayor fuente de energía que mueve al mundo, se hace cada vez más imprescindible el optimizar su extracción y uso pues el desarrollo económico en el planeta ha hecho que uno de los productos de mayor demanda sea el petróleo. Iniciada la década de los setenta se produce una ampliación y diversificación en la industria petrolera, caracterizada por altos precios del petróleo en el mercado mundial, permitiendo el crecimiento económico del Ecuador.

El Ecuador en sus 40 años, aproximadamente, de explotación petrolera, mantiene un historial bastante nefasto para la economía nacional en cuanto a la degradación de los ecosistemas naturales. Un elemento que genera inconformidad y conflictos entre comunidades y compañías petroleras, es el incumplimiento de la Ley Hidrocarburífera, dentro de las fases de exploración, explotación, industrialización, comercialización y abandono de una actividad petrolera. La empresa debe tomar en cuenta algunas normas de comportamiento ambiental necesarias para desarrollar una gestión sustentable de los recursos.

En la perforación de un pozo de petróleo es vital el uso de un fluido de perforación, ya que éste cumple funciones importantes dentro del proceso. En Ecuador, se perfora con fluidos base aceite y agua, los fluidos en base agua son mejores debido a su menor costo e impacto ambiental en relación a otros tipos de fluidos de perforación.

De los fluidos de perforación depende el éxito o fracaso de la producción de hidrocarburos. Durante su disposición final se genera contaminación del suelo, pues con el tiempo el fluido de perforación se convierte en un desecho provocando un impacto ambiental y debe ser eliminado de conformidad con los reglamentos ambientales locales como la Ley Hidrocarburífera (Decreto 1215).

La explotación petrolera en el norte de la Amazonía ecuatoriana es responsable de la deforestación de dos millones de hectáreas debido principalmente al derrame del crudo y disposición final de los fluidos de perforación con formulaciones base aceite y ciertas sustancias tóxicas como los cloruros (Ministerio del Ambiente, 2012).

El impacto ambiental más grande de la historia de la explotación petrolera, fue en la provincia de Orellana, causado por la empresa transnacional Texaco, el 60% es suelo contaminado por la incorrecta disposición de líquidos y desechos industriales, fluidos de perforación, y residuos sólidos, provocando daños a la flora, la fauna y en sí al hombre, ya que dichas actividades afectaron a varias etnias indígenas, como los Cofanes, Sionas y Secoyas, hasta estar en peligro de desaparición (SENPLADES, 2009).

El término "fluido de perforación", incluye: gas, aire, petróleo, agua, y suspensiones coloidales a base de agua y arcilla, que circula a través de la sarta de perforación hasta la barrena y regresa a la superficie, de igual forma poseen propiedades físicas y químicas que le permiten adaptarse a una gran variedad de condiciones. El fluido de perforación es una parte clave del proceso de perforación y producción de petróleo y/o gas, y el éxito depende de su diseño.

### Inhibidores químicos

La utilización de inhibidores como el  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$  y  $NaCOOH$  se debe, principalmente, a la interacción química de la arcilla que presenta con dichos compuestos, función de fertilización en suelos, control de impacto ambiental, y su economía. En la actualidad se utilizan las sales de cloruro pero estas son altamente reguladas, por razones ambientales comprobadas químicamente en el campo petrolero.

La interacción química de la arcilla depende del catión, ya que puede servir de enlace para mantener unidas a las partículas del mineral arcilloso, el ion potasio sirve como catión de intercambio ya que tiene un diámetro muy pequeño y como consecuencia calza perfectamente en los huecos hexagonales de la capa de silicio. De esta manera, las capas sucesivas están unidas fuertemente y hace que la perforación sea adecuada utilizando dicho fluido con características modificadas químicamente.

El tamaño y la forma del catión afectan su capacidad de encajar entre las superficies entre capas de la arcilla y afectan tanto a la viscosidad del fluido como a la hidratación de la arcilla. Los espacios dentro de las

capas de la arcilla que se forman son de 2,8 Å, los pequeños iones como el potasio, que encajan entre ellas son intercambiados con mayor facilidad y de manera permanente, estimulando la hidratación de la arcilla permitiendo que el fluido de perforación esté en mejores condiciones para el trabajo de pozos (Tabla 1).

**Tabla 1.** Tamaño de los cationes

Catión	Diámetro (Å)
Na- Sodio	1.90
<b>K- Potasio</b>	<b>2.66</b>
Cs- Cesio	3.34
Mg- Magnesio	1.30
Ca- Calcio	1.90

Adaptado de (Instituto Americano del Petróleo, 2001)

## Sulfato de potasio

El sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) es la sal de potasio del ácido sulfúrico. También denominado arcanita, y se utiliza como una alternativa directa del cloruro de potasio.

Entre las aplicaciones del sulfato de potasio está su utilización para formular fluidos de perforación a base de agua donde se requiere una fuente de iones de potasio para inhibir la hidratación de lutitas y se prohíben las sales de cloruro por la contaminación que ocasiona. El sulfato de potasio se utiliza exclusivamente en operaciones de descarga en tierra.

Cuando el sulfato de potasio se introduce en el fluido, el magnesio y calcio solubles se precipitan, al igual que sus sulfatos. Por consiguiente, se recomienda controlar el pH del fluido antes de agregar el sulfato de potasio.

## Ventajas

- Proporciona una alternativa comprobada para el cloruro de potasio.
- Permite el uso de potasio en áreas donde el uso y la descarga del cloruro están regulados.

## Nitrato de potasio

El nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) es un componente del salitre, aproximadamente el 75% del nitrato de potasio se manufactura con una pureza del 90% para su uso como fertilizante.

El anión nitrato ( $NO_3^-$ ), adicionado como nitrato de potasio, es la fuente más usada como fertilizante por su fácil pérdida de degradación en la disposición final de fluidos de perforación.

En su utilización hay que tener precaución ya que por su composición y características, cuando se aporta este inhibidor en suelos con alto porcentaje de saturación de agua baja sensiblemente su pH y su aportación de nitrógeno en forma nítrica, puede ocasionar riesgos ambientales.

## Ventaja

- Permite fácil degradación en el suelo.

## Formiato de sodio

Los formiatos son una clase de sal que proviene del ácido fórmico, las salmueras de formiato no contienen sólidos, no hay agentes densificantes que aumenten los volúmenes de desechos contaminados.

El uso de salmueras de formiato puede disminuir la carga tóxica total en el ambiente que la recibe, tienen un alto potencial para recuperación y re-uso, reduciendo de este modo el volumen total de descargas químicas, presenta a los operadores oportunidades de minimizar el impacto de su disposición final, reduciendo el volumen de desperdicio total y toxicidad al eliminar los agentes densificantes y minimizar los aditivos químicos y materiales densificantes sólidos en el desperdicio.

## Ventajas

- Las salmueras de formiato son densificados naturalmente.
- Estabiliza los polímeros con facilidad.

## Descarga o disposición final de desechos al ambiente

Es depositar o confinar permanentemente residuos en sitios e instalaciones cuyas características permitan prevenir su liberación al ambiente y las consecuentes afectaciones a la salud de la población y a los ecosistemas y sus elementos (Petroproducción, 1992).

El nivel de impacto que una descarga puede tener sobre el medio ambiente depende de los tipos de materiales contenidos en los desechos y del ambiente donde son descargados.

El diseño de este fluido de perforación tiene la finalidad de contener compuestos químicos que no afecten sus propiedades reológicas para el proceso de perforación y que en su disposición final el suelo pueda ser reutilizado sin necesidad de biorremediación.

## 2. Parte experimental

### Materiales y equipos

- Potenciómetro
- Balanza analítica Mettler Toledo, modelo AL204, apreciación  $\pm 0.1$  mg, rango de pesaje; máximo 210.0 g, mínimo 0.01 g
- Viscosímetro rotativo / fann Model 207198 (35A)
- Conductímetro

### Reactivos de grado técnico

- Agua de pozo (ajustar pH para la formulación)
- Hidróxido de sodio
- Almidón

- Carboximetil celulosa
- Goma xantana
- Carbonato de calcio
- Hexadamina
- Sulfato de potasio
- Nitrato de potasio
- Formiato de sodio
- Bentonita

### Procedimiento

- Se elaboró el fluido de perforación en el laboratorio utilizando los criterios expuestos en el manual de fluidos de perforación del Instituto Americano de Petróleos (API), registrando densidad, viscosidad plástica, viscosidad aparente y punto cedente, parámetros de control que se evalúan constantemente en los fluidos antes de ser sometidos al proceso de perforación.
- Se coloca un litro de agua, y se ajusta el pH entre 9-9.5 con NaOH, se calienta a una temperatura de 100°C y se añade almidón y goma xantana, con agitación constante evitando que se formen grumos, se espera que la mezcla esté completamente homogénea, se adiciona cuidadosamente la carboximetilcelulosa, dejando que se enfríe la mezcla sin suspender la agitación y se coloca la mezcla en un agitador "Hamilton Beach" y se adiciona la hexadamina, bentonita y carbonato de calcio, se añade los inhibidores sulfato de potasio, nitrato de potasio o formiato de sodio en las concentraciones respectivas.
- Se evalúan los parámetros de control del fluido de perforación de acuerdo a la Ley hidrocarbúfera actual (Decreto 1215).
- Acceso y descarga a los sitios donde se realizará la disposición final del fluido de perforación.

(Existen lugares específicos en donde se realiza la descarga de estos fluidos de perforación, como referencia a estos se ocupó una parcela de tierra en el Oriente ecuatoriano que cumple con las mismas características de las parcelas de tierra reales que actualmente se utilizan).

- Se toma las muestras de suelo seleccionadas en las parcelas del campo Palo Azul. (A los 170 días se sembró fréjol AFROANDINO en las parcelas, como sistema de control)
- Se recolecta las muestras de suelo en fundas de plástico (Fernandez, Rojas, Roldán, & Ramirez, 2006).
- Se lleva las muestras hacia las instalaciones del laboratorio ambiental de la empresa.
- Se analiza los parámetros físicos-químicos, pH y conductividad eléctrica.
- Se realiza un tratamiento estadístico de los datos obtenidos para establecer los resultados.

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Resultados

El objetivo de este proyecto fue diseñar un fluido de perforación, amigable al ambiente en su disposición final utilizando sales orgánicas e inorgánicas en una formulación base agua expuesta por una entidad experta en fluidos de perforación (Tabla 2).

**Tabla 2.** Formulación del fluido de perforación original.  $I_0 - C_0$

Producto	Concentración (g/L)
Almidón	8.69
Carboximetil-Celulosa	2.89
Goma Xantana	1.44
Hexadamina	83.33ml/L
Carbonato de Calcio	246.16
Bentonita	57

Las siguientes tablas (Tabla 3 a 5) indican la proporción de sales orgánicas e inorgánicas que se agregaron como inhibidores químicos al fluido de perforación, según la fórmula base con la que se trabajó.

**Tabla 3.** Fluido de perforación con inhibidor sulfato de potasio

	Base 1 $I_1 - C_1$	Base 2 $I_1 - C_2$	Base 3 $I_1 - C_3$	Base 4 $I_1 - C_4$
Producto	Concentración, mg/L			
Almidón	8.69	8.69	8.69	8.69
Carboximetil-Celulosa	2.89	2.89	2.89	2.89
Goma Xantana	1.44	1.44	1.44	1.44
Hexadamina	83.33mL/L	83.33mL/L	83.33mL/L	83.33mL/L
Carbonato de Calcio	246.16	246.16	246.16	246.16
Bentonita	57	57	57	57
Sulfato de Potasio	11.58	23.16	34.75	46.33

**Tabla 4.** Fluido de perforación con inhibidor nitrato de potasio

	Base 5 I <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	Base 6 I <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	Base 7 I <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	Base 8 I <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>
<b>Producto</b>	<b>Concentración, mg/L</b>			
Almidón	8.69	8.69	8.69	8.69
Carboximetil-Celulosa	2.89	2.89	2.89	2.89
Goma Xantana	1.44	1.44	1.44	1.44
Hexadamina	83.33ml/L	83.33ml/L	83.33ml/L	83.33ml/L
Carbonato de Calcio	246.16	246.16	246.16	246.16
Bentonita	57	57	57	57
Nitrato de Potasio	11.58	23.16	34.75	46.33

**Tabla 5.** Fluido de perforación con inhibidor formiato de sodio

	Base 9 I <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	Base 10 I <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	Base 11 I <sub>3</sub> -C <sub>3</sub>	Base 12 I <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>
<b>Producto</b>	<b>Concentración, mg/L</b>			
Almidón	8.69	8.69	8.69	8.69
Carboximetil-Celulosa	2.89	2.89	2.89	2.89
Goma Xantana	1.44	1.44	1.44	1.44
Hexadamina	83.33ml/L	83.33ml/L	83.33ml/L	83.33ml/L
Carbonato de Calcio	246.16	246.16	246.16	246.16
Bentonita	57	57	57	57
Formiato de Sodio	11.58	23.16	34.75	46.33

En la Tabla 6 se presentan los parámetros de control de los diferentes fluidos de perforación.

**Tabla 6.** Mediciones de parámetros de control en el fluido de perforación

Formulación base	Densidad(g/mL)	Viscosidad plástica(cps)	Viscosidad aparente(cps)	Punto cedente (cps)
Original	8.42	26	34	24
1	8.57	22	35	26
2	8.62	24	36	24
3	8.55	24	35	22
4	8.63	22	34	24
5	8.59	26	36	20
6	8.62	24	36	24
7	8.67	22	35	26
8	8.53	22	35	26
9	8.61	24	36	24
10	8.55	24	35	22
11	8.56	22	35	26
12	8.60	24	35	22

Debido a que la adición de inhibidores químicos, como sales orgánicas e inorgánicas, influye directamente en el pH y la conductividad eléctrica, se realizaron medidas de estos parámetros (Tablas 7 a 9 y 10 a 12, respectivamente).

**Tabla 7.** Datos de los análisis químicos del pH de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación  $I_1$  con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
<b>pH</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46.33g/L)</b>
1	3,50	5,70	7,45	9,50
2	3,00	6,20	7,00	9,20
3	4,25	6,00	7,50	8,50
4	4,50	6,50	7,00	9,00
5	4,00	6,50	7,50	9,50
6	4,50	5,20	7,40	9,20
7	4,50	5,00	7,25	8,50
8	4,00	6,20	7,50	9,00
9	4,00	5,00	7,00	9,50
10	4,50	6,50	7,00	9,20
Media	4,08	5,88	7,26	9,11

**Tabla 8.** Datos de los análisis químicos del pH de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación  $I_2$  con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>KNO<sub>3</sub></b>				
<b>pH</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46.33g/L)</b>
1	5,3	5,5	5,7	5,5
2	5,5	5,5	6,0	5,3
3	5,0	5,2	5,3	5,3
4	5,0	5,3	5,5	5,5
5	5,0	5,2	5,3	5,5
6	5,5	5,3	5,5	5,5
7	5,2	5,5	5,0	5,2
8	5,3	5,5	5,5	5,0
9	5,3	5,5	5,7	5,2
10	5,2	5,3	5,5	5,5
Media	5,2	5,4	5,5	5,4

**Tabla 9.** Datos de los análisis químicos del pH de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación I<sub>3</sub> con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>NaCOOH</b>				
<b>pH</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46,33g/L)</b>
1	8,5	8,7	9,0	9,2
2	9,0	9,5	9,2	8,3
3	8,5	9,2	9,5	9,0
4	9,0	8,5	9,5	9,2
5	8,7	9,2	8,5	8,5
6	9,5	8,3	8,5	9,2
7	8,2	8,5	9,2	8,5
8	8,5	9,2	9,0	8,7
9	8,3	9,5	8,0	9,2
10	9,2	9,5	8,5	9,0
Media	8,7	9,0	8,9	8,9

**Tabla 10.** Datos de los análisis químicos de conductividad eléctrica de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación I<sub>1</sub> con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
<b>C.E. (mS/cm)</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46,33g/L)</b>
1	8,0	8,1	4,7	20,0
2	6,0	8,1	4,5	19,0
3	8,0	8,2	4,0	20,0
4	7,0	8,0	4,5	19,0
5	8,0	8,0	4,5	19,0
6	7,0	8,0	4,3	19,0
7	8,0	8,5	4,7	19,0
8	7,0	8,0	4,5	20,0
9	8,0	8,5	4,5	20,0
10	7,0	8,2	4,7	20,0
Media	7,4	8,2	4,5	19,5

**Tabla 11.** Datos de los análisis químicos de conductividad eléctrica de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación I<sub>2</sub> con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>KNO<sub>3</sub></b>				
<b>C.E. (mS/cm)</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46,33g/L)</b>
1	3,5	3,5	3,7	3,5
2	3,7	4,3	3,5	3,7
3	4,0	4,0	3,7	4,0
4	3,5	4,5	3,5	3,5
5	4,2	3,5	3,5	2,5
6	3,5	4,3	4,0	3,7
7	3,7	3,7	4,4	3,5
8	4,2	3,5	3,5	3,7
9	4,4	3,5	3,7	3,5
10	3,7	4,0	3,7	3,5
Media	3,8	3,9	3,7	3,5

**Tabla 12.** Datos de los análisis químicos de conductividad eléctrica de las muestras de suelo tratadas con la fórmula base del fluido de perforación I<sub>3</sub> con sus concentraciones respectivas, 10 repeticiones.

<b>NaCOOH</b>				
<b>C.E. (mS/cm)</b>				
<b>Repeticiones</b>	<b>C<sub>1</sub>(11.58g/L)</b>	<b>C<sub>2</sub>(23.16g/L)</b>	<b>C<sub>3</sub>(34.75g/L)</b>	<b>C<sub>4</sub>(46,33g/L)</b>
1	66,7	65,5	67,2	64,5
2	65,3	66,7	66,7	65,7
3	68,5	64,5	65,5	66,0
4	65,4	68,0	64,3	65,3
5	66,8	65,2	66,5	64,8
6	60,5	66,5	64,3	62,7
7	65,4	64,8	65,5	65,5
8	63,5	66,7	66,7	66,5
9	66,5	65,4	66,2	65,7
10	66,7	63,2	64,7	66,4
Media	66,7	65,7	65,8	65,3

### 3.2. Interpretación de resultados

En las formulaciones base del fluido de perforación (Tablas 3 hasta 5), se determinó la densidad y viscosidad plástica, datos planteados en la Tabla 6, y se calculó la viscosidad aparente y el punto cedente de cada una de ellas. Mediante los cuales podemos decir que las formulaciones de los fluidos cumplen con las propiedades reológicas adecuadas para el proceso de perforación, donde los valores entran en el rango establecido en el manual de fluidos de perforación del Instituto Americano de Petróleo (API), viscosidad plástica (20-30 cps), viscosidad aparente (>30 cps) y punto cedente (>15 cps).

El valor de la viscosidad plástica en la formulación base 5 (Tabla 4), es 26 cps, significa que el fluido de perforación es más viscoso y por ende necesita más energía durante el bombeo en el proceso de perforación.

Los resultados obtenidos de pH en las muestras de suelo (Tablas 7 hasta 9), y conductividad eléctrica (Tablas 10 hasta 12), fueron evaluados mediante el análisis de varianza de dos factores con una sola muestra, la probabilidad indica a qué nivel los resultados son estadísticamente significativos o no significativos (Tabla 13).

**Tabla 13.** Análisis de varianza del pH en las muestras de suelo con  $I_1$ .

pH $K_2SO_4$	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	1,76	9,00	0,20	1,04	2,46
Concentraciones	52,53	2,00	26,27	139,03	3,55
Total	57,70	29,00			

En la Tabla 13, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $1,04 < 2,46$ ), en cambio al analizar las concentraciones indica que sí hay diferencia significativa ( $139 > 3,55$ ), entre las medidas del pH con las concentraciones aplicadas. El suelo tratado obtuvo un

pH de 7.26, valor medio que está dentro del límite requerido por la ley hidrocarburífera, ver Tabla 7 y fue con la concentración de 34.75 g/L, del inhibidor  $K_2SO_4$ .

La Tabla 14 presenta el análisis de varianza para la conductividad eléctrica.

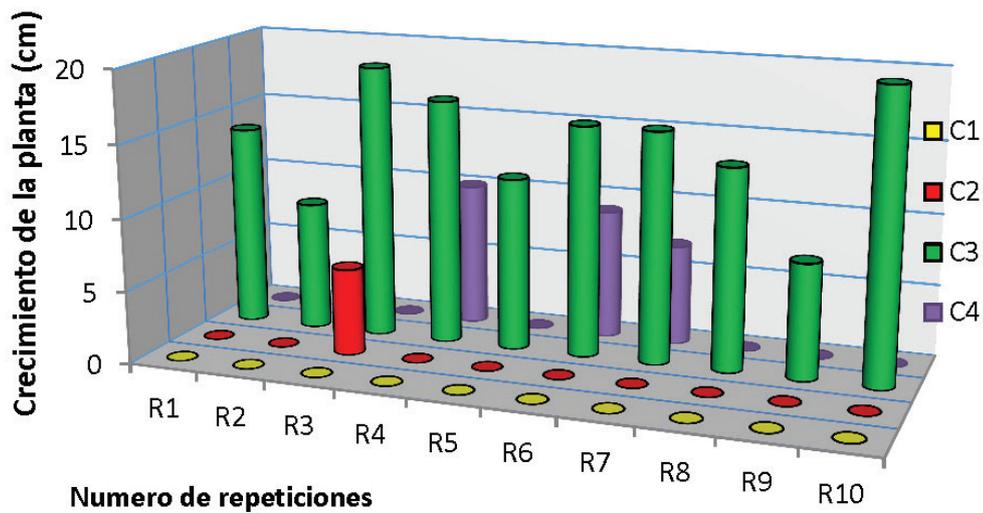
**Tabla 14** Análisis de varianza de la conductividad eléctrica en las muestras de suelo con  $I_1$ .

C.E. $K_2SO_4$	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	2,78	9,00	0,31	1,71	2,25
Concentraciones	1307,05	3,00	435,68	2412,15	2,96
Total	1314,70	39,00			

En la tabla 14, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $1,71 < 2,25$ ), en cambio al analizar las concentraciones indica que sí hay diferencia significativa entre las medidas de la conductividad eléctrica ( $2412 > 2,96$ ), con las concentraciones aplicadas. El suelo tratado obtuvo un valor de 4.49mS/cm, valor medio que está dentro del límite requerido por la ley

hidrocarburífera, ver Tabla 10 y fue con la concentración de 34.75 g/L, del inhibidor  $K_2SO_4$ .

El crecimiento de la planta de fréjol se puede evidenciar en la parcela que contiene  $K_2SO_4$ , a una concentración de 34,75 g/L. A una concentración baja el inhibidor deshidrata a la planta, afectando algunas etapas de su crecimiento y a concentraciones altas la semilla se satura y no permite su germinación (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema del crecimiento de la planta de fréjol con  $K_2SO_4$ , con sus concentraciones respectivas y 10 repeticiones.

Para el inhibidor nitrato de potasio se realizó el análisis de varianza para el pH (Tabla 15) y conductividad (Tabla 16).

**Tabla 15.** Análisis de varianza del pH en las muestras de suelo con  $I_2$ .

pH $KNO_3$	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	0,55	9,00	0,06	1,87	2,25
Concentraciones	0,37	3,00	0,12	2,79	2,96
Total	1,79	39,00			

En la Tabla 15, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $1,87 < 2,25$ ) ni en sus concentraciones

de igual forma ( $2,79 < 2,96$ ). El suelo tratado obtuvo un pH de entre (5-6), valores que no cumplen el límite permisible de acuerdo a la ley hidrocarburífera, ver Tabla 8.

**Tabla 16.** Análisis de varianza de la conductividad eléctrica en las muestras de suelo con  $I_2$ .

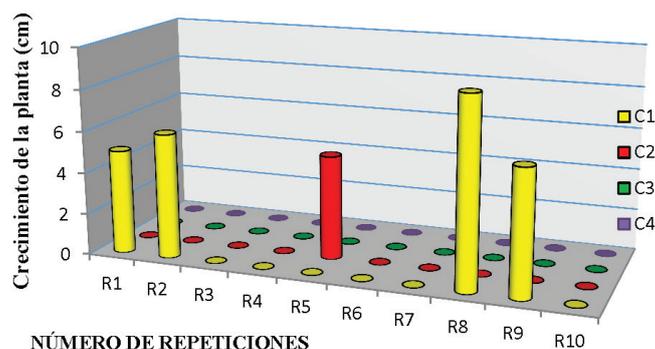
C.E. $KNO_3$	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	0,80	9,00	0,09	0,65	2,25
Concentraciones	0,83	3,00	0,28	2,02	2,96
Total	5,31	39,00			

En la Tabla 16, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $0,6 < 2,25$ ) ni en sus concentraciones

de igual forma ( $2,02 < 2,96$ ). El suelo tratado obtuvo un valor de conductividad eléctrica entre (3-4 mS/cm), valores que no cumplen el límite permisible de acuerdo a la ley hidrocarburífera, ver Tabla 11.

En las parcelas donde se puso el fluido de perforación con el inhibidor de nitrato de potasio  $KNO_3$  crecieron 4 plantas de las 10 semillas repartidas y a la concentración de 11.58 g/L, todo esto es debido a la saturación de agua que hay en el suelo por parte del fluido de perforación y la aportación de nitrógeno en forma

nítrica que afecta algunas etapas de su crecimiento, evidentemente a mas concentración de nitratos la inhibición o toma física de agua hace que se vuelva más tóxico el suelo, perturbando su desarrollo a manera que la concentración del inhibidor vaya aumentando (Figura 2).



**Figura 2.** Esquema del crecimiento de la planta de frejol con  $KNO_3$ , con sus concentraciones respectivas y 10 repeticiones.

Para el inhibidor formiato de sodio se realizó el análisis de varianza para el pH (Tabla 17) y conductividad (Tabla 18).

**Tabla 17.** Análisis de varianza del pH en las muestras de suelo con  $I_3$ .

pH NaCOOH	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	0,88	9,00	0,10	0,43	2,25
Concentraciones	0,35	3,00	0,12	0,52	2,96
Total	7,32	39,00			

En la Tabla 17, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $0,43 < 2,25$ ) ni en sus concentraciones

de igual forma ( $0,52 < 2,96$ ). El suelo tratado obtuvo un pH entre (8-9,5), valores que no cumplen el limite permisible de acuerdo a la ley hidrocarburifera, ver Tabla 9.

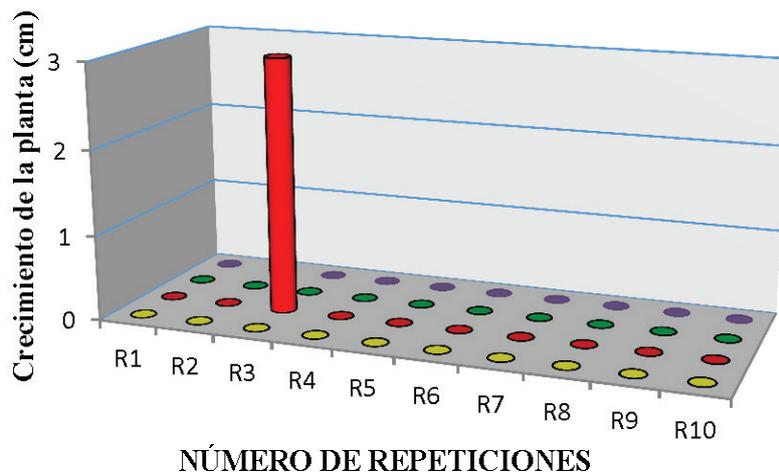
**Tabla 18.** Análisis de varianza de la conductividad eléctrica en las muestras de suelo con  $I_3$ .

C.E. NaCOOH	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico para F
Repeticiones	22,15	9,00	2,16	1,12	2,25
Concentraciones	1,11	3,00	0,37	0,17	2,96
Total	82,76	39,00			

En la Tabla 18, por medio del análisis de varianza, con un nivel de confianza del 95% se puede evidenciar claramente que no hay diferencia significativa en sus repeticiones ( $1,12 < 2,25$ ) ni en sus concentraciones de igual forma ( $0,17 < 2,96$ ). El suelo tratado obtuvo un valor de conductividad eléctrica (60-70 mS/cm), valores que no cumplen el límite permisible de acuerdo a la ley hidrocarburífera, ver Tabla 12.

Las parcelas en donde se puso el fluido de perforación con el inhibidor de formiato de sodio, NaCOOH, se

observa un deterioro completo de la semilla, su pH está entre (8-10) y su conductividad entre (50-70  $\mu$ S/cm), parámetros que tampoco entran en el rango permisible de la ley hidrocarburífera, todo esto es debido a que el suelo se volvió totalmente salino provocando un crecimiento desfavorable de la semilla, pues se dice que en la semilla se forma una película hidrofóbica a su alrededor impidiendo la entrada de agua provocando estrés hídrico afectando su germinación (Figura 3).



**Figura 3.** Esquema del crecimiento de la planta de fréjol con NaCOOH con sus concentraciones respectivas y 10 repeticiones.

#### 4. Conclusiones

- Al diseñar un fluido de perforación en base a los métodos del Instituto Americano del Petróleo (API), utilizando productos químicos como: almidón carboximetil celulosa, goma xantana, carbonato de calcio, bentonita como fórmula base y adicionando como inhibidores:  $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$  y NaCOOH, a diferentes concentraciones: 11,58 g/L – 23,16 g/L – 34,75 g/L – 46,33 g/L, se aprecia que las propiedades reológicas medidas como parámetros de control estuvieron dentro de los rangos establecidos en la metodología, 20-30 cps de viscosidad plástica, >30 cps de viscosidad aparente, >15 cps de punto cedente y 8-9 g/mL de densidad; por lo tanto, se concluye que los inhibidores utilizados en la presente investigación no influyeron en las propiedades reológicas.
- El mejor fluido de perforación que en su disposición final no afecta el suelo fue el que contiene sulfato de potasio a una concentración de 34,75 g/L, ya que se obtuvieron valores promedio de pH 7,26 y conductividad eléctrica 4,49 mS/cm, que están dentro del límite requerido por la Ley Hidrocarburífera.
- Los mejores resultados en el crecimiento de la planta de fréjol se dieron en la parcela #3, al mezclar el fluido de perforación que contiene: almidón 8,69 g/L, carboximetil celulosa 2,89 g/L, goma xantana 1,44 g/L, hexadiamina 83,33 mL/L, carbonato de calcio 246,16 g/L, bentonita 57g/L, y sulfato de potasio 34,75 g/L con el suelo, según se evidenció cuando las diez plantas de fréjol crecieron 14 cm, en promedio, en esta parcela.

## 5. Recomendaciones

- Para la elaboración del fluido de perforación es necesario seguir el procedimiento basado en el manual de métodos API de cada empresa prestadora de servicios petroleros, ya que los productos químicos utilizados durante el proceso pueden sufrir alguna descomposición y por la cantidad que se utiliza no puede arriesgarse a desperdiciar producto.
- El período de 180 días que establece la Ley Hidrocarburífera (Decreto 1215) para el análisis de suelo después de la disposición final de los fluidos de perforación es importante, ya que después de este tiempo los resultados de los análisis químicos indican si el suelo necesita biorremediación o si su contaminación disminuye a un porcentaje adecuado para reutilización del mismo.
- Es importante recomendar el uso de plantas de las que se conozca previamente la cantidad de brote, condiciones de desarrollo y tiempo de vida, como en el caso de la planta de fréjol, utilizada en la presente investigación.

## Referencias

---

- Fernández, L., Rojas, G., Roldán, T., & Ramirez, E. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. México: INE, IMP .
- Instituto Americano del Petróleo. (2001). Procedimiento Estándar para las Pruebas de Fluidos de Perforación. Dallas: API.
- Ministerio del Ambiente, (2012): Línea Base de Deforestación del Ecuador Continental, MAE: Quito-Ecuador
- Petroproducción. (1992). UNIDAD DE MANEJO AMBIENTAL: Manejo de desechos: sólidos, líquidos y gaseosos. Quito: Petroproducción.
- SENPLADES (2009). República del Ecuador, Plan Nacional de Desarrollo. Plan Nacional del Buen Vivir 2009 - 2013: Construyendo un Estado Plurinacional e Intercultural. Quito: Secretaría Nacional de Planificación y Desarrollo

## Uso de quitina y quitosana procedentes de residuos de camarón en la purificación de jugos de caña (*saccharum officinarum*)

DURÁN-OLVERA, JESSY MARLEN<sup>1</sup>, MAGAÑA-PÉREZ, GUADALUPE<sup>1</sup>, AYALA-TIRADO ROSA CARMINA<sup>2</sup>, GARCÍA-GÓMEZ, ROLANDO S.<sup>3</sup>, AMÁBILIS-SOSA, LEONEL ERNESTO<sup>4</sup>, DURÁN-DE-BAZÚA, MARÍA DEL CARMEN<sup>3</sup> y SOLÍS-FUENTES, JULIO ALBERTO<sup>2\*</sup>

(1) Facultad de Ciencias Químicas, Zona Xalapa, U. V.

(2) Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Veracruzana.

Av. Dos Vistas s/n carretera Xalapa-Las Trancas, 91000 Xalapa, Ver., México

Fax (+52) -2841-8931.

(3) Facultad de Química, UNAM

Conjunto "E", Labs 301-303, Ciudad Universitaria, 04510 México, D.F., México

Fax (+52) 55-5622-5303. Correo-e (e-mail): mcduran@unam.mx

(4) Universidad Politécnica de la Energía, Tula, Hidalgo, México. Correo-e: leoamabilis@yahoo.com.mx

\*Correspondencia: jsolis@uv.mx, jsolisjulio@gmail.com

Recibido: 28 de enero de 2015, Aceptado: 9 de agosto de 2016

### Resumen

En este trabajo se estudió la clarificación de jugo de caña (guarapo<sup>1</sup> y jugo claro) empleando quitina y quitosana obtenidas de exoesqueletos y cefalotórax de camarón como agentes precipitantes. La obtención de la quitina se realizó mediante desproteinización y desmineralización química de los exoesqueletos y la quitosana por desacetilación de la quitina. Ambos biopolímeros se analizaron mediante espectroscopía infrarroja IR y se caracterizaron fisicoquímicamente. Los resultados mostraron que el guarapo y el jugo clarificado tuvieron originalmente un color de 35333 y 19938 UI, respectivamente. Los tratamientos con quitina y con quitosana lograron remover hasta el 49.9 y 69.61%, respectivamente del color original del jugo de primera extracción y hasta el 56.37 y 74.22%, respectivamente, del color original del jugo claro de caña en tratamientos realizados a un pH de 3.0 y temperatura ambiente. Ambos materiales mostraron potencialidad como opciones de purificación del jugo de caña de azúcar.

**Palabras clave:** clarificación, quitina, quitosana, residuos de camarón

### Use of chitin and chitosan from shrimp wastes in the purification of sugar cane (*saccharum officinarum*) juices

#### Abstract

In this research the clarification of sugarcane juice (guarapo and clarified juice) with both chitin and chitosan obtained from shrimp exoskeletons and cephalothorax was studied. Chitin was produced by chemical demineralisation and deproteinization of the shrimp residues and chitosan through chitin deacetylation. Both biopolymers were analyzed by IR spectroscopy and physicochemically characterized. The results show that guarapo and clarified cane juice had 35333 and 19 938 IU of color, respectively, and that chitin and chitosan were able to remove till 49.9% and 69.61%, respectively of the color of the first extraction cane juice; and 56.37% and 74.22%, respectively of the original color of the clarified cane juice through treatments realized at pH 3.0 and ambience temperature. Both materials showed potentiality as options for cane juice purification.

**Keywords:** clarification, chitin, chitosan, shrimp waste

<sup>1</sup> Guarapo: Voz quechua. 1. m. Am. Jugo de la caña dulce exprimida que por vaporización produce el azúcar (RAE, 2015)

## 1. Introducción

La agroindustria de la caña de azúcar es una de las de mayor importancia en varios países de América Latina, Asia y África. En México, esta agroindustria ha hecho propicio, desde las primeras instalaciones trapicheras ubicadas en lo que hoy es el estado de Veracruz, un desarrollo y especialidad regional que hoy en día es sostén económico y social de millones de personas que directa o indirectamente se relacionan con las actividades productivas y comerciales del sector azucarero mexicano (Enríquez-Poy, 2015).

Es en función de esa destacada importancia social y económica el que la compleja problemática económica, comercial, financiera y tecnológica que enfrenta esta agroindustria en el contexto de la globalidad actual sea prioritaria y atendida por los diversos actores gubernamentales, empresariales y académicos para hallar las soluciones apropiadas y requeridas. En ese conjunto de aspectos, la innovación tecnológica en sus plantas de procesamiento y la diversificación de su producción juegan un papel de gran relevancia (Aguilar-Rivera y col., 2009; Domínguez, 2005).

La producción de azúcar de caña por lo general involucra varias y distintas operaciones que incluyen un buen número de tratamientos físicos y químicos. El proceso generalizado de fabricación de azúcar de caña utilizado en la industria comprende numerosos pasos de purificación de las soluciones que contienen la sacarosa que en su origen es el jugo de caña. En tales pasos, las impurezas presentes en el material de inicio se eliminan con el fin de obtener finalmente la sacarosa lo más pura posible (Clarke y Godshall, 2013).

Gran parte de las innovaciones sugeridas e investigadas más ampliamente se refieren a métodos alternativos para la purificación y decoloración del jugo (Clarke y Roberts, 1996; Hinkova y col., 2002; Honig, 2013; Paananen y Wen, 1999; Qudsieh y col.,

2002; Šereš y col., 2006). Esto es porque estas operaciones determinan en un alto porcentaje la pureza y rendimientos de la sacarosa.

En esta investigación se estudió la clarificación de jugo de caña con quitina y con quitosana obtenidas de residuos de camarón, abundantes en México. Considerando que el valor de la producción de camarón en el 2013 fue de 7,521 millones de pesos (con un equivalente aproximado de 17 pesos mexicanos por dólar estadounidense), con una producción de 127.5 miles de toneladas, esta industria es muy importante para México (Flores-Ortega y col., 2004; Ortega-Granados y Durán-Domínguez-de-Bazúa, 2014; Téllez-Castañeda, 2014). Desde el inicio de su industrialización en granjas, además de su captura en el mar, se han ido acumulando una gran cantidad de residuos procedentes de esas actividades alcanzando en México una producción estimada de aproximadamente 60 mil toneladas anuales. Como muchas otras industrias, las procesadoras de los productos de la pesca y, particularmente del camarón, desechan con frecuencia sus residuos a los cuerpos de agua existentes en su entorno, provocando impactos ambientales importantes por su lenta degradación (Beléndez-Moreno y col., 2014). La Figura 1 muestra una fotografía publicada en una tesis de posgrado de México (Ortega-Granados, 2014) sobre esta problemática.

Los exoesqueletos y cefalotórax de crustáceos y, particularmente, los de camarón son la principal fuente de quitina. Este compuesto está ampliamente distribuido en la naturaleza y es después de la celulosa el polímero natural más abundante. Presenta una tasa de reposición tan alta en la biosfera que se estima duplica a la de la celulosa y es a partir de él que se obtiene la quitosana a través de diferentes procesos físico-químicos y/o enzimáticos (Flores-Ortega, 2004, 2008, Flores Ortega y col., 2004).



**Figura 1.** Fotografía que muestra los residuos de una empresa empacadora de camarón contaminando el entorno, en este caso en la orilla del mar (Ortega-Granados, 2014)

La quitina es un polisacárido (poli N-acetil- glucosamina) que mediante reacciones de parcial desacetilación se convierte en quitosana poli (N-acetil-glucosamina y  $\beta$ -(1-4) D- glucosamina) o mediante total desacetilación, en quitano (Lárez-Velásquez, 2006). Es interesante mencionar que este autor denomina quitosana al polímero que tiene un 50% de desacetilación y quitana al que está 100% desacetilado, usando los términos en género masculino (quitosano y quitano, respectivamente) aunque las gomas, según la química tradicional, tienen una terminación femenina (dextrana, pululana, etc.).

La quitina y la quitosana son materiales de amplio uso en diversos campos de aplicación como: la agricultura, medicina, tratamiento de aguas, cosméticos, alimentos, entre otros (Lárez-Velásquez, 2006; Mármol y col., 2011).

En el interés de la presente investigación destacan sus usos como agentes floculantes, coagulantes y removedores de colorantes en procesos de tratamiento de aguas y bebidas de frutas, mostrando con ello ser materiales con características comestibles y ambientalmente amigables a la par de ser importantes en las vías de reciclamiento para los abundantes residuos de los productos marinos de donde provienen.

La quitina ha sido evaluada como adsorbente de compuestos cromóforos y fenólicos en vinos (Mármol y col., 2009) y la quitosana es ampliamente considerada como un buen agente coagulante y clarificante en el tratamiento de jugos de frutas y de aguas residuales teniendo su uso referencias clásicas como las de Bough y colaboradores (Bough, 1975; Bough y Landes, 1978; Oszmiański y Wojdyło, 2007) y más recientes como las de Castro-Domingues y colaboradores (2011) y de Tastan y Baysal (2015).

En este trabajo se evaluó la clarificación del jugo de caña con quitina y quitosana obtenidos de residuos de camarón. Esto en el marco de un proyecto general que investiga la obtención de adsorbentes a partir de residuos biológicos y agroindustriales para su aplicación en procesos de purificación en la industria azucarera. Se planteó la evaluación de estos dos importantes materiales, provenientes de un residuo biológico abundante en México, las cabezas (cefalotórax) y las cáscaras (exoesqueletos) de los camarones, en la remoción de materiales que están presentes en los jugos de caña que se procesan en la industria azucarera para la fabricación de sacarosa y le confieren las propiedades indeseables de color y turbidez, especialmente para los diversos propósitos de procesamiento del jugo, sea la obtención de sacarosa cristalina, la producción de azúcares líquidos o la posibilidad de obtener diversos jarabes hidrolizados o no.

## 2. Materiales y métodos

### Diseño experimental y análisis estadísticos

La presente investigación se basa en evaluar el porcentaje de remoción de color del guarapo y jugo claro (ambos del jugo de caña), a través de quitina y quitosana y su combinación a tres valores de pH. Dado que cualquier combinación es posible y contrastada contra las demás, se conforma un experimento de bloques aleatorios para comparaciones completamente al azar (Montgomery, 2011). A pesar de que las condiciones del diseño experimental sugieren un análisis de varianza (ANDEVA), este sólo aplica cuando el experimento es de tipo paramétrico, lo cual se suscita por la combinación de tener un alto número de datos, un número de réplicas que produzcan mayores grados de libertad y una distribución que obedezca a la función de normalidad (gaussiana). En este orden de ideas, se tiene la restricción de no contar con réplicas, dada la dificultad de obtener la materia prima y productos del laboratorio; además de la necesidad de utilizar la misma proporción de muestras con sus réplicas para cada valor de pH que fue evaluado (se requirieron cuatro muestras de quitosana y cuatro de quitina para poder variar el pH). Esta restricción logística, sugiere que la distribución de los datos no es paramétrica, por lo cual no se puede utilizar el análisis ANDEVA. Afortunadamente, el diseño de bloques al azar, también permite que los datos puedan ser anali-

zados por pruebas no paramétricas y con ello obtener resultados con fundamentos estadísticos (Montgomery, 2011). En el caso particular de este experimento, el efecto del pH y el tipo de sustrato clarificante (quitina y quitosana) puede ser evaluado por medio de la remoción de color, utilizando el análisis Kruskal-Wallis. Con base en todo lo anterior, las diferencias significativas para cada comparación fueron analizadas con dicho análisis estadístico, a través de la paquetería Statgraphics Centurion XV:II, garantizando la fiabilidad de las comparaciones. En ellas, para cada tipo de jugo (dos factores: guarapo y jugo claro) se aplicó la combinación de dos factores: factor uno compuesto clarificante con dos niveles, quitina y quitosana y factor dos pH con cuatro niveles, 3, 4.3, 7 y 11. La combinación arroja 16 tratamientos diferentes como se muestra en la Tabla 1.

La realización de este trabajo incluyó la obtención y caracterización fisicoquímica de muestras de jugos de caña (de primera extracción o *guarapo* y de jugo claro) de un ingenio azucarero. La obtención de desechos del camarón como fuente para la elaboración de quitina y quitosana, la caracterización de estos compuestos obtenidos en laboratorio, la remoción de color en los jugos de caña y la valoración de la quitina y la quitosana como adsorbente y agente coagulo-floculante en la remoción de compuestos cromóforos del jugo. La Figura 2 muestra en un diagrama la ruta metodológica general seguida en este trabajo.

**Tabla 1.** Diseño experimental y análisis estadístico

Jugo	Compuesto clarificante	pH
Guarapo	Quitina	3.0
Guarapo	Quitina	4.3
Guarapo	Quitina	7.0
Guarapo	Quitina	11
Guarapo	Quitosana	3.0
Guarapo	Quitosana	4.3
Guarapo	Quitosana	7.0
Guarapo	Quitosana	11.0
Jugo claro	Quitina	3.0
Jugo claro	Quitina	4.3
Jugo claro	Quitina	7.0
Jugo claro	Quitina	11.0
Jugo claro	Quitosana	3.0
Jugo claro	Quitosana	4.3
Jugo claro	Quitosana	7.0
Jugo claro	Quitosana	11.0

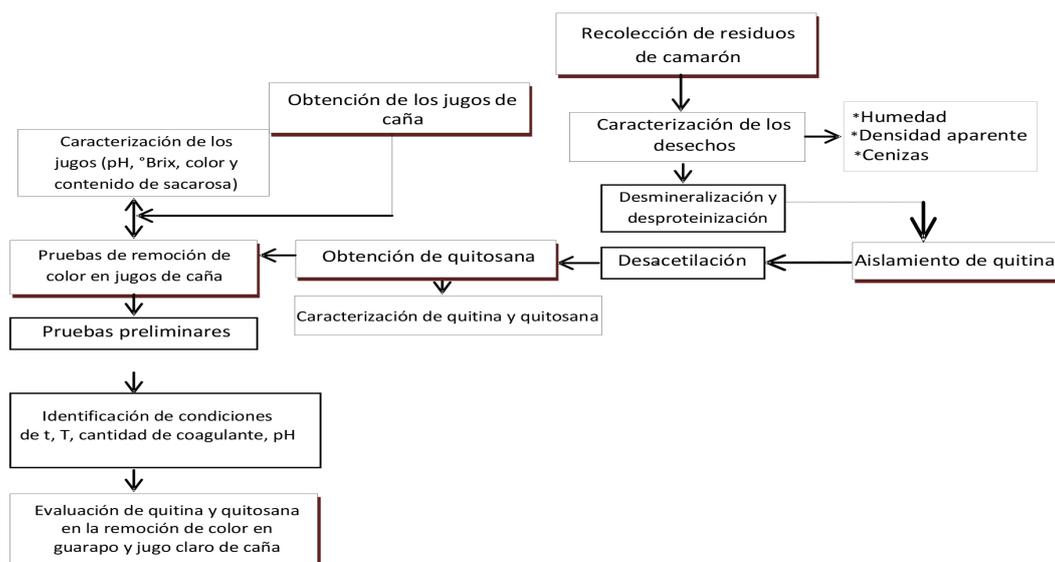


Figura 2. Diagrama de la metodología utilizada

## Obtención y caracterización de las muestras de jugos de caña

Las muestras de los jugos, de primera extracción o *guarapo* y jugo claro, fueron obtenidas del ingenio El Modelo S. A. de C. V., ubicado en el Municipio de José Cardel en el Estado de Veracruz, México. Las muestras fueron transportadas al laboratorio, equilibradas térmicamente y refrigeradas a temperaturas de  $-10^{\circ}\text{C}$  hasta su utilización.

## Acondicionamiento y caracterización fisicoquímica de los jugos de caña

Para efectuar las determinaciones el jugo claro fue filtrado y el guarapo (jugo de primera extracción) centrifugado a 4000 rpm durante 20 min y posteriormente filtrado. Las muestras de jugo fueron analizadas en términos de sus principales características fisicoquímicas: °Brix, pH, contenido de sacarosa y color, utilizando las técnicas oficiales (ICUMSA, 2006).

## Determinación de sólidos totales

Para esta valoración se tomaron muestras de 5g de jugo de caña y se colocaron en charolas previamente secas y a masa constante, éstas fueron colocadas en una estufa a temperatura de  $100-110^{\circ}\text{C}$ , con registros de masa cada hora y periodos de enfriamiento en el desecador de 5 min, hasta alcanzar masa constante.

## Densidad, sólidos solubles y valor de pH

La densidad se determinó mediante la medida de la masa, en gramos, de 25 mL de una muestra de jugo de caña y la utilización de la expresión  $d = m/v$ . Los sólidos solubles se determinaron usando un refractómetro digital marca Sper Scientific modelo 300035 y el valor de pH con un potenciómetro marca Oakton modelo WD-3561872 pH 310. Para esto último 25mL de cada muestra en agitación moderada fueron puestos en contacto con el electrodo del potenciómetro hasta la estabilización de la lectura resultante.

## Color ICUMSA en los jugos de caña

En esta determinación se empleó un espectrofotómetro marca Thermoscientific Genesys 10 S UV-Vis. en base a la absorbancia y °Brix se realizó una dilución de las muestras de modo que las lecturas de transmitancia estuvieran entre 20 y 80% a 420 nm. Se ajustó el pH a  $7.0 \pm 0.02$  unidades utilizando soluciones de NaOH y HCl de 1 y 0.1 mol/L respectivamente y se procedió con la medición de la absorbancia de la solución, utilizando agua destilada como referencia. El color, en unidades de color ICUMSA (ICUMSA, 2006), se determinó, usando la expresión:

$$Color(Ul) = \frac{A_s}{bc} (1000)$$

donde:  $A_s$  = absorbancia;  $b$  = longitud de la celda (en cm);  $c$  = concentración de sólidos totales (en g/ml) determinada por refractómetro y calculada a partir de la densidad y 1000 = factor convencional.

## Pol<sup>1</sup> y contenido de sacarosa en los jugos de caña

Se utilizó un polarímetro marca Polax-2L, para medir el contenido de sacarosa presente en los jugos. Se tomó una muestra de 50 ml de jugo o guarapo, a la cual se añadió 2 g de acetato de plomo con agitación constante a 300 rpm durante 45 min, con el fin de obtener una solución clarificada, previo a la lectura en el polarímetro. Se utilizó agua desionizada para la calibración. El pol registrado se utilizó para estimar el contenido de sacarosa de la muestra (Chen, 1991).

## Obtención y acondicionamiento de las muestras de residuos de camarón

Se obtuvieron muestras de exoesqueletos de camarón mediante la recolección de desechos de camarón en diferentes establecimientos de comida y restaurantes de la ciudad de Xalapa, Ver. Los caparazones (exoesqueletos) fueron separados de los demás constituyentes de los residuos del crustáceo (como patas, cabezas y colas), para luego ser lavados cuidadosamente con agua. Los exoesqueletos limpios fueron secados en una estufa a temperatura entre 60 y 70°C hasta masa constante, para después ser molidos y tamizados, buscando obtener tamaños de partícula menores a 250  $\mu$ m. El material pulverizado así obtenido se almacenó en frascos de plástico y sellados, hasta su utilización.

## Caracterización de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón

El material pulverizado recuperado de los exoesqueletos de camarón fue sometido a determinaciones fisicoquímicas de porcentaje de cenizas, humedad y densidad aparente de acuerdo con las técnicas oficiales de análisis AOAC (Horwitz, 1995).

## Aislamiento químico de quitina de exoesqueletos y cefalotórax de camarón

La obtención de quitina se llevó a cabo mediante métodos químicos de desmineralización y desproteína-

ción en base a la metodología descrita por Tolaimate y colaboradores (2000). Brevemente y de acuerdo con esta referencia, se pesó una cantidad de exoesqueletos de camarón pulverizado y previamente tamizado, con tamaño de partícula menor a 250  $\mu$ m. El material fue colocado en un vaso de precipitado conteniendo una solución de HCl 0.6 N en una relación 1:11 (sólido-líquido) a temperatura de 30°C durante 3 horas. Al cabo de ese tiempo la muestra se lavó con agua destilada hasta la eliminación total del ácido. La desproteínización de la muestra utilizó una solución de NaOH al 1% a una temperatura de 28°C durante 24 horas de agitación constante para asegurar completa desproteínización midiendo nitrógeno Kjeldahl y determinando que quedara solamente nitrógeno no proteico (Cañipa-Morales, 1994). Al término de dicho tratamiento, la muestra se lavó nuevamente con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad. El material sólido resultante es la quitina aislada.

## Obtención química de la quitosana

La quitina obtenida, se sometió a un proceso de desacetilación, mediante el cual fue convertida en quitosana. Para ello, se pesó una cantidad de la quitina previamente aislada y se vertió en una solución de NaOH al 50% en una relación 1:4 (sólido-líquido), manteniéndose las siguientes condiciones: 2 horas a 60°C y luego 2 horas a 100°C. Posteriormente la muestra se lavó con agua destilada hasta pH neutro (Tolaimate y col., 2000). El producto así obtenido es la quitosana.

## Caracterización fisicoquímica de la quitina y la quitosana obtenidas

Ambos materiales fueron sometidos a una serie de pruebas fisicoquímicas con la finalidad de determinar primero, si efectivamente se llegó a su obtención; y segundo, para determinar algunas de sus características fisicoquímicas. Para ello se usó la espectroscopía infrarroja y técnicas oficiales de análisis para: porcentaje de materia insoluble, pérdida por desecación o sólidos totales, cenizas o residuos de ignición, y densidad aparente, y grado de desacetilación (GD) sólo a la quitosana.

## Identificación mediante espectroscopía infrarroja (IR)

Los espectros IR de la quitina y la quitosana fueron obtenidos en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Beckman Acculab 4 en la región de 800-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Se elaboraron pastillas con 100 mg de bromuro de pota-

<sup>1</sup> Pol es un término muy usado en la industria azucarera para definir la concentración de sacarosa aparente empleando el método de polarización de un producto azucarado y aforado con agua a 100 mL a 293K preclarificado con subacetato de plomo seco de Horne en un tubo polarimétrico de 200 mm de longitud usando un sacarímetro con escala internacional en grados S (DOF, 1991, Norma Mexicana NMX-F-271-1991, COLPOS, 1991)

sio por cada mg de muestra (Mc Kay y col., 1987). Se utilizó quitina comercial también en este análisis, de la marca Sigma, para efectos de comparación de los espectros resultantes.

### **Grado de desacetilación (GD) de la quitosana mediante valoración potenciométrica**

Para la determinación de grupos aminos de la muestra de quitosana se procedió a la disolución de 0.5g de este material en 20 mL de HCl 0.3M. Después, se tituló con una solución de NaOH 0.1M. La valoración se llevó a cabo mediante la medición del cambio de pH cada 2 mL de base añadida, la adición se realizó en forma lenta y con agitación continua. Se obtuvo la curva de titulación con dos puntos de inflexión. El cálculo se realizó utilizando la expresión:

$$\%NH_2 = \frac{16.1(x - y)}{w} \times f$$

donde: y = punto de inflexión mayor; x = punto de inflexión menor expresado en volumen; f = molaridad de la solución de NaOH; w = masa en gramos de la muestra y 16.1 es un factor asociado con la masa equivalente de quitosana (Hidalgo y col., 2009).

### **Porcentaje de materia insoluble de la quitosana**

Se determinó disolviendo la quitosana al 0.5% (p/v) en una solución de ácido acético 0.1M con agitación constante a 250 rpm durante 24 h; después, la muestra se filtró en papel filtro y se secó en una estufa a temperatura de 105-110°C hasta masa constante. Los cálculos se realizaron con base en la diferencia de masa (Goycoolea y col., 2000).

### **Contenido de cenizas**

1g del material de ensayo fue incinerada en una parrilla eléctrica hasta total carbonización y desaparición de humos blancos. Posteriormente se incineró en mufla a 750-800°C, durante 6 horas. Se enfrió el crisol en un desecador hasta temperatura ambiente y se pesó, la muestra fue regresada a la mufla hasta masa constante. La prueba fue realizada por duplicado, y los resultados fueron obtenidos en base a las diferencias de masa.

### **Efecto de la cantidad de agente coagulante**

En esta valoración, 60 mL de jugo fueron puestos en contacto con el adsorbente a diferentes cantidades bajo las siguientes condiciones: agitación de 200 rpm (para evitar la ruptura de los flóculos) y temperatura ambiente. El proceso se realizó comenzando con 0.25 g de quitosana e incrementándose cada vez con 0.25 g hasta alcanzar 1.25 g, posteriormente a cada tratamiento, las muestras fueron centrifugadas y filtradas. A cada una de la muestras así tratadas se les determinó el color ICUMSA para obtener el porcentaje de color removido respecto a la muestra inicial del jugo. Se realizó una curva de cantidad de quitosana añadido contra porcentaje de color removido.

### **Pruebas preliminares de remoción de color en los jugos de caña con quitina y quitosana de exoesqueletos y cefalotórax de camarón**

Se realizaron estudios previos para analizar los efectos del tiempo de contacto, la cantidad de agente coagulante, la temperatura y el valor de pH, con la finalidad de encontrar las condiciones más favorables para la mayor remoción de color de los jugos de caña.

### **Efecto del tiempo de contacto**

Fueron tomadas, por separado, muestras de 60 mL de cada uno de los jugos las cuales se pusieron en contacto con un gramo de quitosana bajo las siguientes condiciones: agitación de 200 rpm y temperatura ambiente por diferentes periodos de contacto comenzando en 20 min e incrementándose cada vez en 20 min hasta llegar a 80 min. Al término del periodo las muestras fueron centrifugadas y filtradas. A cada una de la muestras así tratadas se les determinó el color ICUMSA para obtener el porcentaje de color removido respecto a la muestra inicial del jugo.

### **Efecto de la temperatura**

Se llevó a cabo en base a una muestra de 60 mL de jugo (claro o guarapo), la cual fue puesta en contacto con 1g de quitosana bajo las siguientes condiciones; agitación 200 rpm, a diferentes temperaturas comenzando con 25-28°C a incrementos de 5°C hasta llegar a 40°C. Al finalizar el proceso a cada uno de los productos resultantes se les determinó el nivel de color remanente en unidades ICUMSA.

## Remoción de color en los jugos de caña utilizando quitina y quitosana

Una vez establecidas las condiciones de operación para la remoción de color en los jugos de caña, utilizando quitosana como agente coagulante-floculante, se realizaron las pruebas de remoción de color para cada uno de los jugos. Los ensayos se efectuaron bajo las siguientes condiciones; 60 mL de muestra de jugo, 200 rpm a temperatura ambiente por un periodo de 60 min. Los productos resultantes fueron sometidos a determinaciones fisicoquímicas de °Brix, pH y color.

## 3. Resultados y discusión

### Caracterización fisicoquímica de los jugos de caña

Debido a que el jugo de primera extracción es de baja pureza en su composición y aun se encuentra mezclado con los residuos de la molienda era de esperar que la densidad, los sólidos disueltos y color, tuvieran valores mayores que los correspondientes del jugo claro. La Tabla 2 presenta los resultados del análisis de estas características realizadas a ambas muestras de jugo de caña.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de los jugos de caña\*

Jugo	Densidad (g/mL)	°Brix	pH	Color (UI)	Sacarosa (g/L)
Guarapo	1.05	17.1	4.30	35333	108.9
Claro	1.04	13.5	6.27	19938	121.8

\*Valores promedio de dos determinaciones

### Caracterización fisicoquímica de los cefalotórax y exoesqueletos de camarón pulverizado

El exoesqueleto limpio, deshidratado y pulverizado del camarón tuvo 10% de humedad, 20.9% de cenizas y densidad de 0.44 g/mL.

### Aislamiento, identificación y características de la quitina de las cabezas y cáscara de camarón

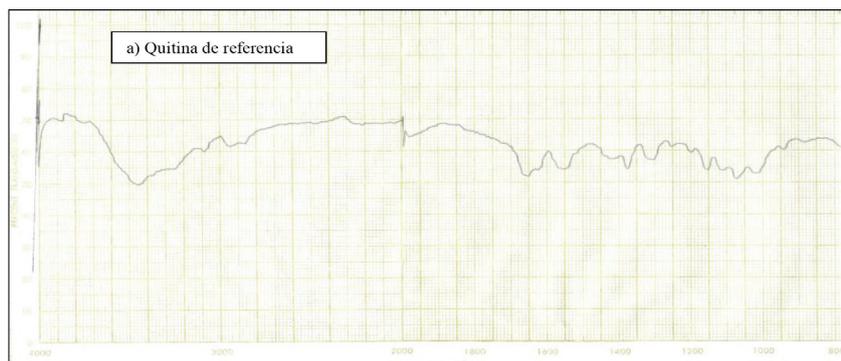
El procedimiento de aislamiento de la quitina ensayado produjo un material con una coloración beige y pH neutro. La apariencia física de esta quitina fue muy cercana a la de la quitina comercial. El rendimiento global logrado fue de 50% (b.s.) de quitina con respecto a la masa de los exoesqueletos empleados.

La Figura 2 presenta los espectros IR que muestran su estrecha semejanza y coincidencia en cuanto a la ubicación e intensidad de las bandas características de los grupos funcionales que permiten confirmar que el material obtenido es quitina.

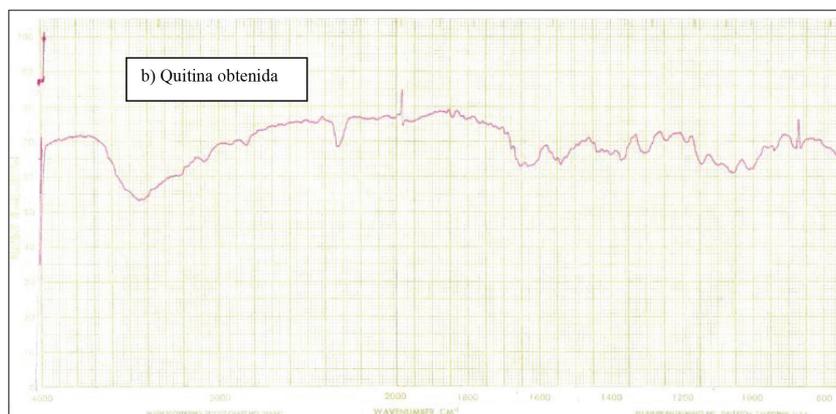
La quitina obtenida y la comercial fueron caracterizadas de un modo paralelo en términos de humedad: 7.0 y 4.0%; materia insoluble, 62.0 y 80%; cenizas, 13.9 y 10.0%; densidad aparente, 0.3323 y 0.3033 g/mL, respectivamente. De esta manera se aprecia el grado relativo de pureza del producto obtenido. Es posible observar que los porcentajes de residuos de ignición son un poco más elevados en la quitina aislada en el laboratorio y esto se explica por los posibles restos de impurezas remanentes en ella.

### Obtención, identificación y características fisicoquímicas de la quitosana obtenida de exoesqueletos y cefalotórax de camarón

La quitina recuperada fue sometida a un proceso de desacetilación para ser transformada en quitosana. El material obtenido fue de color blanquecino y de aspecto más brillante que la quitina, con un valor de pH neutro. El rendimiento logrado para este compuesto fue de 30% (b.s.) respecto a la masa de los residuos empleados. Este valor es cercano al obtenido por otros estudios como, por ejemplo, Duarte y col. (2009).



**Figura 2a.** Espectro infrarrojo de quitina patrón Sigma Chemical Co.

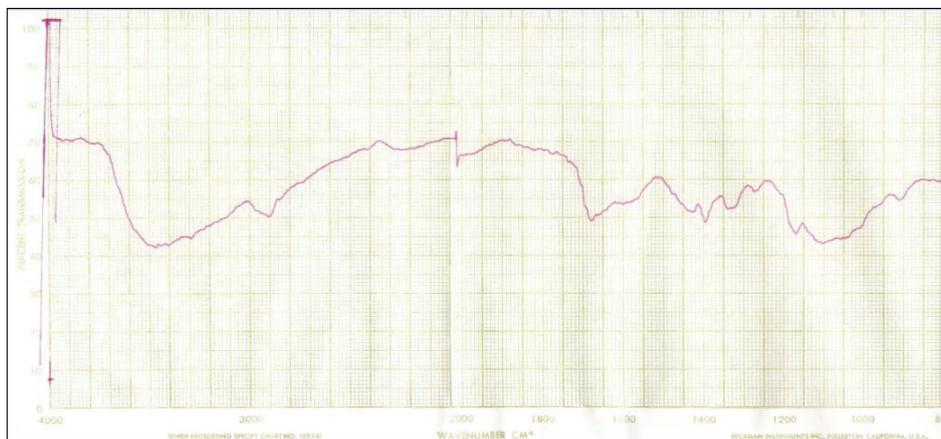


**Figura 2b.** Espectro infrarrojo de quitina aislada de los exoesqueletos del camarón

El espectro infrarrojo de la quitosana obtenido se muestra en la Figura 3 y fue comparado con un espectro de quitosana patrón Sigma Chemical Co., publicado por Mármol y col. (2004), encontrándose una cercana semejanza en relación con las bandas que lo caracterizan.

La caracterización de la quitosana elaborada en términos de humedad, cenizas, densidad aparente, porcen-

taje de materia insoluble, y grado de desacetilación se presenta en la Tabla 3. La comparación de estas características con algunas reportadas en la literatura muestra cercanía a las de la quitosana obtenida. Hernández-Cocoletzi y col. (2009), por ejemplo, prepararon quitosana con GD de 64% que tuvo una humedad de 10.48%, materia insoluble de 1.8% y cenizas de 1.4%.



**Figura 3.** Espectro IR de la quitosana elaborado a partir de exoesqueletos de camarón

**Tabla 3.** Caracterización fisicoquímica de la quitosana obtenida\*

Humedad, %	9.9
Materia insoluble, %	1.22
Cenizas, %	1.7
Densidad aparente, g/mL	0.3106
Grado de desacetilación, %	64.4

\*Valores promedio de dos determinaciones

## Ensayos preliminares de remoción de color

Las pruebas previas de remoción de color se realizaron con la finalidad de observar las condiciones que permitieran los mayores niveles de remoción de color de la quitosana en los jugos de caña. El jugo de caña utilizado fue jugo claro con un nivel de coloración promedio en unidades ICUMSA de 13767. Debido al efecto del pH en la solubilidad de la quitosana y la quitina se realizaron pruebas que, para el caso de la quitosana, mostraron la necesidad de utilizar un pH ligeramente ácido y evaluar su rendimiento como agente clarificante del jugo. Los resultados mostraron que, a un valor de pH de 6.4 y tamaño de partícula de 100 mesh se logró una remoción de color de 67.5 %, respecto al color inicial del jugo.

En el caso de la quitina las pruebas fueron realizadas en condiciones de igualdad a las efectuadas con la quitina comercial, dando como resultado en estos ensayos preliminares una capacidad de remoción de color de la quitina obtenida en el laboratorio de 53.0%, mientras que con la quitina comercial este valor fue de 48.6%.

## Remoción de color en jugos de caña de primera extracción y claro

### Efecto del tiempo de contacto

El periodo en el que se lleva a cabo la operación resulta de suma importancia, ya que periodos largos pueden ocasionar la fragmentación de los flóculos que se forman en el proceso de coagulación, sin embargo, periodos muy cortos provocan que la remoción esperada sea pobre (Nieto-Orellana y Orellana-Ulloa,

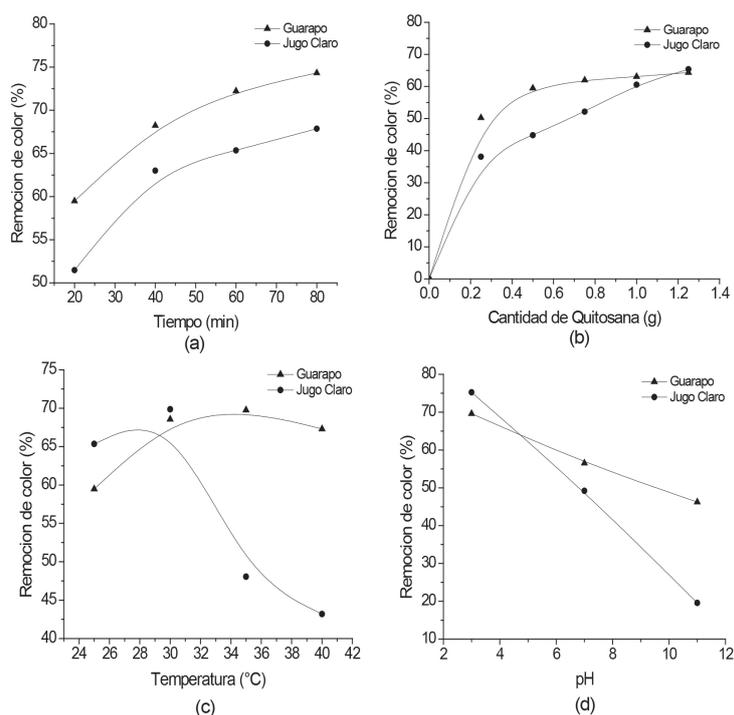
2011). Las pruebas realizadas fueron a tiempos de contacto entre las fases de 20, 40, 60 y 80 min. La Figura 4a muestra el efecto del tiempo de contacto en el porcentaje de color removido en el jugo de caña tratado con quitosana. Con base en estos resultados se consideró que el tiempo de contacto adecuado para la evaluación global sería de 60 min por la cercanía al equilibrio mostrada por la tendencia de las curvas.

### Efecto de la cantidad de agente coagulante

Por lo general cuanto mayor es la cantidad de agente clarificante mayor es la cantidad de color removido; sin embargo, como se muestra en la Figura 4b, dicha relación no es necesariamente lineal. La Figura 4b presenta la tendencia de esta relación para el tratamiento del guarapo y el jugo claro con quitosana. La diferencia entre la remoción alcanzada con 1 y 1.25 g es de aproximadamente 2% en el guarapo y de 5% en el jugo claro y la diferencia entre 1 y 0.75 g es un tanto mayor para el jugo claro de aproximadamente 8% como se muestra en la Figura 4b, es por ello que la cantidad de clarificante utilizada en los ensayos posteriores se estableció en 1 g de quitosana o quitina por cada 60 mL de jugo.

### Efecto de la temperatura

Se realizaron pruebas con variación de temperatura iniciando a temperatura ambiente, aproximadamente de 25 a 28°C, por periodos prolongados de una hora, para ambos tipos de jugo. Transcurrido este tiempo se cuantificó el porcentaje de color removido. Los resultados de la Figura 4c muestran que las remociones de color alrededor de 30°C fueron mayores que las que se lograron a temperatura ambiente, para ambos jugos; este efecto fue más notorio para el guarapo; sin embargo, a temperaturas mayores a 40°C ésta comenzó a declinar. El jugo claro mostró menores remociones de color después de los 30°C y experimentó un proceso de oscurecimiento por efecto de la temperatura como resultado de diversas reacciones bioquímicas de oscurecimiento no enzimático entre algunos de los componentes de los jugos, precursores de color tales como compuestos fenólicos, aminoácidos y glúcidos o azúcares reductores (Paton, 1992), lo que recomendó la realización de los tratamientos de remoción a temperatura ambiente.



**Figura 4.** Efecto del: a) Tiempo de contacto, b) Cantidad de quitosana, c) Temperatura del tratamiento y d) pH del jugo en la remoción de color del jugo de primera extracción (guarapo) y del jugo claro de caña de azúcar tratados con quitosana

### Remoción del color de los jugos de caña con quitina y quitosana a diferentes valores de pH

La Figura 4d muestra los porcentajes de remoción de color en función del valor de pH en ambos tipos de jugo de caña, estudiados. Se hace evidente la tendencia decreciente de esos porcentajes con el aumento del pH del jugo. La Tabla 4 presenta los resultados de la evaluación de la quitina y quitosana elaboradas a partir de los exoesqueletos de camarón, como agentes removedores de compuestos cromóforos en el jugo de

primera extracción o guarapo. La quitina logró clarificar el guarapo desde un valor inicial de 35333 UI hasta otro, al término del tratamiento, de 17699 UI esto a un valor de pH de 3.0. El comportamiento de esta capacidad de remoción (49.9%) fue disminuyendo a medida que el tratamiento con quitina se realizó a valores de pH mayores como cuando se efectuó al valor original del jugo de primera extracción (pH = 4.30) lográndose remover el 44.41% del color original del jugo. Esta última remoción de color es equivalente a la que representó el proceso de defecación logrado en el ingenio azucarero donde se obtiene jugo claro, o clarificado, de 19938 UI de color.

**Tabla 4.** Efectos de la quitina y quitosana en la remoción de color en el jugo de primera extracción de caña de azúcar

Valor de pH del jugo	Tratamiento con quitina			Tratamiento con quitosana		
	°Brix <sup>a</sup>	Color <sup>b</sup>	Remoción <sup>c</sup>	°Brix <sup>a</sup>	Color <sup>b</sup>	Remoción <sup>c</sup>
3.00	17.0	17 699	49.90	16.6	10 735	69.61
4.30	17.0	19 640	44.41	16.8	11 602	67.16
7.00	16.8	20 448	42.12	16.6	15 357	56.53
11.00	16.2	20 508	41.95	16.4	18 990	46.25

<sup>a</sup> Al final del tratamiento (valor inicial: 17.1°Brix); <sup>b</sup> Al final del tratamiento en UI (valor inicial: 35 333 UI); <sup>c</sup> En %

El tratamiento con quitosana, por su parte, representó un 69.61% de remoción de color del guarapo logrado a un valor de pH de 3.0 y al igual que en el caso de la quitina los resultados mostraron que la capacidad de remoción de la quitosana disminuyó conforme el pH del jugo se eleva siendo de solamente 46.25% a pH de 11.0. Es de observarse que el tratamiento con este coagulante-floculante provocó en el jugo tratado una ligera disminución del porcentaje de sólidos solubles presumiblemente por efecto del proceso complejo de coagulación, floculación y adsorción sucedido durante el tratamiento.

En el caso de la quitosana como agente clarificante del jugo de primera extracción superó, en términos del color final del jugo tratado, al logrado mediante defecación (tratamiento químico-térmico) en el ingenio azucarero.

La Tabla 5 presenta los resultados del tratamiento de muestras de jugo claro con quitina y quitosana en términos de la remoción del color de cada uno de ellos. Para este caso el proceso de clarificación fue favorecido también a valores ácidos de pH; a 3.0 el tratamiento con quitina produjo un jugo con un nivel de coloración de 8698 UI lo que representó un 43.6% del color de las muestras de jugo claro colectadas en el ingenio.

El procesamiento con la quitosana logró remover más compuestos responsables del color del jugo; a pH de 3.0 el jugo tratado con este agente de clarificación tuvo un color de 5 140 UI (25.7% de color original de la muestra procesada).

Como puede observarse en la Tabla 5, el tratamiento con quitosana provocó también una leve disminución de los grados Brix respecto al valor inicial estimado en el jugo claro.

**Tabla 5.** Efectos de la quitina y quitosana en la remoción de color en el jugo claro de caña de azúcar

Valor de pH del jugo	Tratamiento con quitina			Tratamiento con quitosana		
	°Brix <sup>a</sup>	Color <sup>b</sup>	Remoción <sup>c</sup>	°Brix <sup>a</sup>	Color <sup>b</sup>	Remoción <sup>c</sup>
3.00	13.5	8 698	56.37	12.8	5 140	74.22
6.27	13.5	9 395	52.88	13.1	6 908	65.35
7.00	13.1	10 688	46.39	13.4	10 128	49.20
11.00	12.6	17 024	14.61	13.4	16 036	19.57

<sup>a</sup> Al final del tratamiento (valor inicial: 13.5°Brix); <sup>b</sup> Al final del tratamiento en UI (valor inicial: 19 938 UI); <sup>c</sup> En %

Finalmente, en cuanto a la remoción del color del guarapo con quitina, se encontró mayor remoción [estadísticamente significativa  $P < 0.05$ ] con un pH de 3 que con todos los demás.

caña en tratamientos realizados a un pH de 3.0 y temperatura ambiente. Ambos materiales mostraron potencialidad como alternativa de purificación del jugo de caña de azúcar.

#### 4. Conclusiones

Los resultados mostraron que el guarapo y el jugo clarificado provenientes de un ingenio azucarero tuvieron originalmente niveles de color de 35333 y 19938 UI, respectivamente y que la quitina y la quitosana obtenidos de residuos de camarón lograron remover hasta un 49.9 y 69.61%, respectivamente, del color del jugo de primera extracción; y 56.37 y 75.22%, respectivamente, del color original del jugo claro de

#### Reconocimientos

Los autores agradecen al personal del ingenio cooperante y especialmente al Ing. Manuel Enríquez-Poy de la Cámara Nacional de las Industrias Azucarera y Alcohólica de México por su valioso apoyo para este proyecto. Asimismo, agradecen los valiosos comentarios del Dr. Ronny Flores al manuscrito.

## Referencias

- Aguilar-Rivera, N. A., Galindo, M. G., Fortanelli, M. J. y Contreras, S. C. 2009. ¿Por qué diversificar la agroindustria azucarera en México?. GCG: Revista de Globalización, Competitividad y Gobernabilidad, 3(1):62-75.
- Beléndez-Moreno, L. F. J., Espino-Barr, E., Galindo-Cortes, G., Gaspar-Dillanes, M. T., Huidobro-Campos, L. y Morales-Bojórquez, E. Editores. 2014. Sustentabilidad y Pesca Responsable en México. Evaluación y Manejo. Dirección electrónica: <http://www.inapesca.gob.mx/portal/documentos/publicaciones/LIBROS/Sustentabilidad-y-Pesca-Responsable-en-Mexico.-2014-web.pdf>
- Bough, W. A. 1975. Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *Journal of Food Science*. 40(2):297-301.
- Bough, W. A. y Landes, D. 1978. Recovery and nutritional evaluation of proteinaceous solids separated from whey by coagulation with chitosan. *Journal of Dairy Science*. 59(11):1874-1880.
- Cañipa-Morales, A. J. 1994. Obtención de quitina a partir de cefalotórax de camarón. Tesis de Maestría en Ciencias de los Alimentos (Química). Facultad de Química, UNAM. Noviembre 29. México D.F., México.
- Castro-Domingues, R. C., Braz-Faria Jr., S., Bernardes-Silva, R., Luiz-Cardoso, V., Miranda-Reis, M. H. 2012. Clarification of passion fruit juice with chitosan: Effects of coagulation process variables and comparison with centrifugation and enzymatic treatments. *Process Biochemistry*. 47(3):467-471.
- Chen J. C. P. 1991. Manual del azúcar de caña para fabricantes de azúcar de caña y químicos especializados. Limusa, México, D.F., México
- Clarke, M. A., Roberts, E. J. 1996. Removal of color polysaccharides, phenolics, and turbidity from sugar-containing solutions and derived fibrous residues therefore. Pat 5504196. Washington, D.C. EE.UU.
- Clarke, M. A. y Godshall, M. A. Editores. 2013. Chemistry and processing of sugarbeet and sugarcane. Proceedings of the Symposium on the Chemistry and Processing of Sugarbeet, Denver, Colorado, April 6, 1987, and the Symposium on the Chemistry and Processing of Sugarcane, New Orleans, Louisiana, September 3-4, 1987. Sugar Series. Vol. 9. Elsevier Science, Adobe PDF eBook (33 Mb). Dirección electrónica: <https://www.overdrive.com/media/2016025/chemistry-and-processing-of-sugarbeet-and-sugarcane>
- COLPOS. 1991. Industria azucarera. Determinación de pol (sacarosa aparente) en muestras de jugos de especies vegetales productoras de azúcar. Dirección electrónica: <http://www.colpos.mx/bancodennormas/nmexicanas/NMX-F-271-1991.PDF>
- DOF. 1991. Norma Mexicana NMX-F-271-1991. INDUSTRIA AZUCARERA. Determinación de pol (sacarosa aparente) en muestras de jugos de especies vegetales productoras de azúcar. método del peso normal. Sugar industry. Determination of pol (apparent saccharose) in juice samples of vegetal species which produce sugar – standard weight method. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas. Diario Oficial de la Federación. Estados Unidos Mexicanos.
- Domínguez, L. 2005. Desarrollo regional y competitividad: La agroindustria azucarera en México. *Nóesis*. 15(27):227-250.
- Duarte, E., Verbel, J. O., Jaramillo, B. E. (2009). Remoción de cromo de aguas residuales de curtiembres usando quitosán obtenido de desechos de camarón. *Scientia et Technica*, 2(42):290-295.
- Enríquez-Poy, M. 2015. Conferencia inaugural. En Taller Internacional de Expertos sobre Manejo de Malezas, Maduradores, Bio-Estimulantes y Productos Bioactivos Foliare en el Cultivo de la Caña de Azúcar. Enero 28-30. Peñuela, Veracruz, México. *ATAM*. 28(1):5-8.
- Flores-Ortega, R. A. 2004. Bioplástico de quitina: Formación de películas de quitina a partir de desechos de camarón por métodos ecológicos. Tesis de Maestría en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, Facultad de Química. México, D. F. México.
- Flores-Ortega, R.A. 2008. Obtención y caracterización de esponja de quitina a partir de cefalotórax de camarón. Tesis de Doctorado en Ciencias. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, Facultad de Química. México, D. F. México.
- Flores-Ortega, R., Barrera-Rodríguez, S., Durán-Domínguez-de-Bazúa, C. 2004. Extracción ecológica de quitina y subproductos. Solicitud de Registro de Patente: Octubre 1, 2004. Facultad de Química, UNAM. IMPI. PA/a/2004/009517. Patente Núm. 264482. Otorgada el 12 de febrero de 2009. México D.F., México.
- Goycoolea, F., Argüelles, W., Peniche, C., Higuera, I. 2000. En Novel macromolecules in food systems. Series Developments in Food Science. Vol. 41. G. Doxastakis y V. Kiosseoglou. Pp. 265-307. Elsevier Applied Science. Amsterdam, Países Bajos.
- Hernández-Cocoletzi, H., Águila-Almanza, E., Flores-Agustín, E. L., Viveros-Nava E. y Ramos-Cassellis, E. 2009. Obtención y caracterización de quitosana a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y Vacío*. 22 (3): 57-60.
- Hildalgo, C., Fernández, M., Nieto, O., Paneque, A., Fernández, G. y Llópiz, C. 2009. Estudios de quitosanas cubanos derivados de la quitina de la langosta. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 10 (1): 11-27
- Hinkova, A., Bubnik, Z., Kadlec, P. y Pridal, J. 2002. Potentials of separation membranes in the sugar industry. *Separation and Purification Technology*. 26:101-110.

- Honig, P. Ed. 2013. Principles of Sugar Technology. Elsevier Press Inc. Nueva York, NY. EE.UU.
- Horwitz, W. 1995. Official methods of analysis of the Association of Official analytical Chemists. AOAC Washington DC. EEUU
- ICUMSA. 2006. ICUMSA Libro de Métodos (2005). Verlag Dr. Albert Bartens KG, Berlín, Alemania.
- Lárez-Velásquez, C. 2006. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química*. 1(2):15-21.
- Mármol, Z., Cardoso, J., Carrasquero, S., Páez, G., Chandler, C., Araujo, K., Rincón, M. 2009. Evaluación de polifenoles totales en vino blanco tratado con quitina. *Revista de la Facultad de Agronomía Universidad del Zulia (LUZ)*. 26:423-442.
- Mármol, Z., Gutiérrez, E., Páez, G., Ferrer, J. y Rincón, M. 2004. Desacetilación termoalcalina de quitina de conchas de camarón. *Multicencias*. 4:1-10.
- Mármol, Z., Páez, G., Rincón, M., Araujo, K., Aiello, C., Chandler C. y Gutiérrez E. 2011. Quitina y quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones. *Revista Tecnocientífica URU*. 1:53-58.
- McKay, G., Blair, H. S. y Grant, S. 1987. Desorption of copper from a copper-chitosan complex. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 40, 63-74
- Montgomery, D. C. 2011. Bioestadística aplicada y probabilidad para ingenieros / Applied Statistics and Probability for Engineers. 3ª Ed. Dirección electrónica: <http://www.upch.edu.pe/facien/fc/dbmbqf/zimic/ubioinfo/bks/Bioestadistica/applied%20statistics%20and%20probability%20for%20engineers%20-%20montgomery.pdf>
- Nieto-Orellana, C. R. y Orellana-Ulloa, V. P. 2011. Aplicación del quitosano como promotor de floculación para disminuir la carga contaminante. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica Salesiana. Cuenca, Ecuador. 132 pag.
- Oszmiański, J. y Wojdyło, A. 2007. Effects of various clarification treatments on phenolic compounds and color of apple juice. *European Food Research and Technology*. 224(6):755-762.
- Ortega-Granados, J. A. 2014. Caracterización mecánica de productos espumados obtenidos de residuos sólidos de las pesquerías para su posible aplicación en la ingeniería ambiental. Tesis de Maestro en Ingeniería, UNAM. México D.F. México.
- Ortega-Granados, J. A. y Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. 2014. Proceso de química verde para la obtención de materiales espumados a partir de residuos sólidos de animales artrópodos, y productos obtenidos con el mismo. Solicitud de Registro: Diciembre 10, 2014. Facultad de Química, UNAM. Coordinación de Gestión de Propiedad Intelectual, Coordinación de Propiedad Intelectual, Dirección General de Vinculación, Coordinación de Innovación y Desarrollo de la UNAM. Solicitud de registro con el IMPI expediente MX/a/2014/015119 folio MX/E/2014/088656. Dirección General de Invenciones y Marcas. Departamento de Patentes. Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. México D.F., México.
- Paananen, H. A. y Wen, T. 1999. Process for decolorization of solutions. Pat 5932016. Washington, D.C. EEUU.
- Paton, N. H. 1992. The origin of colour in raw sugar. En: Proc. Australian Society of Sugar Cane Technol. Conference, 14. pp. 8-17.
- Qudsieh, H. Y. M., Yusof, S., Osman, A., Rahman, R. A. 2002. Effect of maturity on chlorophyll, tannin, color, and polyphenol oxidase (PPO) activity of sugarcane juice (*Saccharum officinarum* Var. Yellow Cane). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 50(6):1615-1618.
- RAE. 2015. Diccionario de la lengua española (DRAE), obra de referencia de la Academia. Última edición, 23.ª, publicada en octubre de 2014. Dirección electrónica: <http://lema.rae.es/drae/?val=guarapo>
- Šereš, Z., Gyura, J., Eszterle, M. y Djurić, M. 2006. Separation of non-sucrose compounds from syrup as a part of the sugar-beet production process by ultrafiltration with ceramic membranes. *European Food Research and Technology*. 223(6):829-835.
- Statgraphics Centurion XV:II. Dirección electrónica: <http://www.statgraphics.net/descargas/>
- Tastan, O. y Baysal, T. 2015. Clarification of pomegranate juice with chitosan: changes on quality characteristics during storage. *Food Chemistry*. Aug 1;180:211-8. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.053. Epub 2015 Feb 16.
- Téllez-Castañeda, M. 2014. Una industria con gran futuro... cultivo de camarón (II). Dirección electrónica: <http://eleconomista.com.mx/columnas/agro-negocios/2014/10/23/industria-gran-futuro-cultivo-camaron-ii>
- Tolaimate, A., Desbrieres, J., Rhazi, M., Alagui, A., Vincendon, M., Vottero, P. 2000. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer*. 41(7):2463-2469.

## Isoconversión, un método efectivo en la estimación del tiempo de vida útil de formas farmacéuticas sólidas - Revisión

ROBERT ALCOCER<sup>1,2</sup>, JAVIER SANTAMARÍA<sup>1</sup>\*

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Central del Ecuador

<sup>2</sup>YACHAY EP, actualmente

\*Correspondencia: jrsantamaria@uce.edu.ec

Recibido: 15 de abril de 2016, Aceptado: 13 de septiembre de 2016

### Resumen

La manera tradicional de estimar el tiempo de vida útil de las formas farmacéuticas consiste en someter muestras de productos a condiciones controladas de temperatura y humedad durante períodos que van desde varios meses hasta algunos años; implicando considerables recursos humanos y financieros, y, generando tardanzas en el lanzamiento de productos al mercado y en la toma de decisiones referentes a la calidad, eficacia y seguridad de los medicamentos. En los últimos años han surgido nuevas propuestas basadas en el método de la isoconversión, que toma conceptos ya aplicados en otras ramas de la ingeniería. Este enfoque implica entender las diferencias entre la cinética de reacción de los sistemas heterogéneos, como la existente en una forma farmacéutica sólida, y la de los sistemas homogéneos, encontradas en algunas de formas farmacéuticas líquidas. En una forma farmacéutica sólida pueden coexistir varios componentes, en diversos estados cristalinos y amorfos, en partículas de diverso tamaño y formas, con diferentes áreas de superficie. Esta heterogeneidad dificulta que las reacciones de degradación puedan ser representadas por un único modelo de cinética reacción, de orden cero, primero, segundo o tercero. En este contexto, surgen métodos basados en la medición de la transformación de las sustancias por isoconversión, del cual diversos autores han propuesto modelos matemáticos y posibles protocolos para su aplicación; en el campo de las Ciencias Farmacéuticas destaca el uso de la ecuación de Arrhenius modificada para incluir el efecto de la humedad. El presente artículo tiene como propósito servir de soporte a posteriores trabajos experimentales por lo que, a más de la revisión bibliográfica, se presenta un ejemplo de protocolo de aplicación y una propuesta de cálculo para estimar la vida útil de una forma farmacéutica sólida. La estimación del tiempo de vida útil de formas farmacéuticas sólidas, mediante el método de la isoconversión, puede ser un medio válido, aplicable en el desarrollo, la producción y el control post registro de medicamentos, pues promete lograr resultados precisos y en tiempos más cortos que la metodología tradicional.

**Palabras clave:** estabilidad acelerada, ecuación de Arrhenius, isoconversión, cinética, tiempo de vida útil, medicamento.

### Isoconversion, an effective method to estimate shelf life of solid dosage forms - Review

#### Abstract

The traditional way to estimate the shelf life of dosage forms involves subjecting samples of products at controlled conditions of temperature and humidity for periods ranging from several months to several years. It involves considerable human and financial resources, and, generates delays in launching products to market and in making decisions concerning quality, efficacy and safety of medicines. In recent years there have been new proposals based on the method of isoconversion, which takes concepts already applied in other branches of engineering. This approach involves the understanding of the differences between the reaction kinetics of the heterogeneous systems, such as existing in a solid dosage form, and the homogeneous systems like some liquid dosage forms. Several components can coexist in a solid pharmaceutical form in various crystalline and amorphous states,

different size particles and forms, with different surface areas. This heterogeneity makes it difficult that degradation reactions can be represented by a single model of kinetics reaction: zero, first, second or third order. In this context, methods based on the quantification of the transformation of substances using isoconversion have appeared. Many authors have proposed mathematical models and possible protocols for application. In the Pharmaceutical Sciences field the modified Arrhenius equation is important in order to include the moisture effect. This article is intended to be used as support for future experimental research, so, besides a bibliographical review, it presents an example of application protocol and a calculation way to estimate shelf life of solid dosage forms. The shelf life estimation of solid dosage forms, through isoconversion, would be a valid method, applicable on development, manufacturing and post-registering control of medicines, because it promises to get accurate results in shorter periods than traditional methodology.

**Keywords:** Accelerated stability; Arrhenius fitting; isoconversion; kinetics; shelf life; drug.

## 1. Introducción

La estabilidad de los medicamentos ha sido considerada, desde hace mucho tiempo, como críticamente importante en el desarrollo del proceso de producción y distribución, con repercusiones directas en su seguridad y eficacia (Alzante, 2013). Los principios activos experimentan degradaciones que disminuyen su efectividad terapéutica, y a la vez, generan productos potencialmente tóxicos para el paciente, porque desarrollan un perfil de reacción diferente y adverso en el organismo (Debesa, 2004). Las condiciones de almacenamiento, determinan la intensidad de la reacción dentro de un determinado periodo de tiempo (Vipul, 2012). Debido a esto, las pruebas de estabilidad en medicamentos, son un requisito para la obtención del permiso de comercialización (Blessy, 2013).

La estabilidad de un medicamento es la capacidad de mantener a la identidad, potencia, calidad y la pureza dentro de las especificaciones, en un determinado periodo, bajo condiciones razonablemente previsibles de almacenamiento y uso (Nagu, 2016). Puede verse afectada por la incompatibilidad de los principios activos, la temperatura, humedad y sustancias químicas como el oxígeno y otros gases, acción microbiológica, radiaciones ionizantes; provocando la degradación del ingrediente farmacéuticamente activo (API: *Active Pharmaceutical Ingredient*), pérdida de la eficacia terapéutica y productos de degradación tóxicos (Golonka, 2015). El estudio de la estabilidad de los medicamentos ayuda en el adecuado desarrollo de la formulación y la selección del empaque, como también la determinación de las condiciones adecuadas de almacenamiento (Blessy, 2013).

El cuidado de la estabilidad en la producción de medicamentos tiene un enfoque integral que comprende al ingrediente farmacéuticamente activo, los excipientes, el desarrollo de la formulación, la selección del empaque y el producto terminado. El control de la estabilidad de sustancias farmacéuticamente activas comprende varios aspectos, el fármaco que ingresa como materia prima, el establecimiento de una frecuencia de control, el medicamento y la adecuada identificación (OMS, 2006). Los ensayos de estabilidad de productos farmacéuticos, son un conjunto complejo de procedimientos de costos considerables, consumo de tiempo y experiencia científica con el fin de producir medicamentos con calidad, seguridad y eficacia (Charde, 2014).

La estabilidad de productos farmacéuticos terminados depende tanto del efecto de factores ambientales, como de otros relacionados con la naturaleza del producto, tales como las propiedades físicas y químicas de las sustancias activas, excipientes, forma farmacéutica, composición, proceso de fabricación, la naturaleza del sistema de cierre del envase y de las propiedades del envase. La estabilidad de las formas farmacéuticas dependerá en gran medida de la formulación y del sistema de cierre del envase seleccionado por el fabricante (OMS, 2006).

Las condiciones y duración de los estudios de estabilidad deben ser suficientes para cubrir el almacenamiento y el envío a los lugares de distribución, así como el uso del medicamento. Los estudios a largo plazo deben efectuarse durante por lo menos 12 meses y deben ser realizados hasta cubrir el tiempo de vida útil previsto. Las sustancias estables conocidas,

deben cubrir un mínimo de seis meses de estabilidad. También se especifica que los estudios de estabilidad acelerada, sean realizados en periodos de 6 meses (OMS, 2006).

En los últimos años se han probado métodos alternativos que permiten realizar los estudios de estabilidad de formas farmacéuticas sólidas en menor tiempo, generando predicciones confiables, que permitirían tomar decisiones y correcciones oportunas en el proceso de desarrollo y durante la producción industrial. En este contexto, la recopilación y análisis de publicaciones relativas al establecimiento de un procedimiento para evaluar la estabilidad a largo plazo basado en ensayos de estrés térmico y la aplicación del método matemático de la isoconversión, confiere resultados interesantes que merecen estudiarse con detenimiento (Porter, 2013).

## **2. Estudios de estabilidad acelerada y cinética del estado sólido**

### **2.1. Ensayos de estabilidad**

Los ensayos de estabilidad se realizan para determinar el tiempo de conservación del medicamento y recomendar las condiciones de almacenamiento. La fecha de caducidad que registra en los envases de los medicamentos precisa el momento hasta que es de esperar que el producto se ajuste a sus especificaciones, siempre que se haya almacenado correctamente (OMS, 1996). Las normas ICH Q1A, indican que el propósito de los ensayos de estabilidad es el de proveer evidencia de cómo la calidad de un fármaco o producto varía en el tiempo bajo la influencia de factores ambientales tales como la temperatura, humedad y luz y establecer el tiempo de vida útil y recomendar condiciones de almacenamiento (ICHQ1A(R2), 2003).

Los ensayos de estabilidad se aplican en las diferentes etapas del desarrollo de los medicamentos. Durante las etapas iniciales, los ensayos en condiciones rigurosas de temperaturas y humedades, son utilizados para identificar los productos de degradación que se pueden encontrar en el almacenamiento a largo plazo (Charde, 2014). En condiciones menos rigurosas, los estudios de estabilidad acelerada y en tiempo real, sirven para predecir y confirmar el tiempo de vida útil de los medicamentos (Bajaj, 2012).

Los ensayos de estabilidad en tiempo real se realizan durante largos periodos (desde meses hasta años), en los cuales se establecen puntos para la medición de la evolución del proceso de degradación. La confiabilidad de la interpretación de los datos puede incrementarse mediante la inclusión de un lote de material de referencia, cuyas características hayan sido ya establecidas (Kaur, 2013).

En los ensayos de estabilidad acelerada, las muestras se someten a relativamente elevadas temperaturas con el fin de provocar un aumento en la tasa de degradación. Estos métodos son usados para predecir el tiempo de vida útil de los medicamentos o también para la comparación con formulaciones alternativas (Rauk, 2014).

Los datos obtenidos de los estudios en tiempo real, se pueden usar para evaluar los efectos químicos a largo plazo en condiciones no aceleradas. Los organismos de reglamentación farmacéutica exigirán la presentación de información sobre la estabilidad de los productos obtenida mediante pruebas realizadas en la forma farmacéutica y envases definitivos. Los datos a presentarse se obtienen de estudios acelerados y en tiempo real (OMS, 2006).

Como variables de estos métodos se incluyen diversos niveles de humedad, pH, agitación (Kommanaboyina, 1999). Este tipo de ensayos tienen la ventaja de que reducen significativamente el tiempo del estudio en comparación con los ensayos a tiempo real. Se recomienda que este tipo de ensayos sea realizado a cuatro diferentes condiciones de temperatura (Sanjay, 2012).

Entre los métodos más utilizados está el de Arrhenius, que determina la variación de la constante cinética en función de la temperatura, su aplicación requiere conocer el orden cinético de reacción (Muller, 2013).

### **2.2. Cinética química en el estado sólido**

El estudio de la rapidez con la que las sustancias experimentan transformaciones físicas y químicas es de gran importancia por sus implicaciones en diversas aplicaciones de tipo industrial, científico, farmacéutico, etc., pues permite diseñar las condiciones de procesamiento en la fabricación y las condiciones de almacenamiento de los productos (Atkins, 2006).

Las transformaciones de las sustancias comprenden cambios de estado físico, cristalización, fusión, solubilidad, reacciones químicas, etc., las que pueden estimularse térmicamente, mediante procesos de calentamiento o enfriamiento de los sistemas. Su magnitud se ve afectada por la intensidad y tiempo del estímulo térmico y la presencia o ausencia de determinados factores controlables o no. La rapidez y manera con la que se desarrollan las transformaciones están determinadas por una cinética característica del sistema (Vyazovkin, 2015).

El método clásico de evaluación de la estabilidad de formas farmacéuticas sólidas, presenta tres problemas importantes que deben considerarse, el primero de ellos es que se requiere crear un modelo matemático que trate de ajustarse a la cinética que se desarrolla en las sustancias sólidas, el segundo elemento a considerar tiene que ver con el efecto de la humedad relativa sobre la cinética de reacción, y el tercero radica esencialmente en el tiempo necesario para realizar la determinación de la estabilidad (Porter, 2013).

En la perspectiva clásica, las reacciones químicas pueden describirse mediante un modelo matemático con un determinado orden cinético. Este enfoque puede ser adecuado cuando se trata de sistemas homogéneos, como las reacciones químicas que se dan en solución líquida. En estos sistemas, la intensidad con la que se desarrolla la reacción está en función del total de moléculas presentes en el volumen que ocupa el sistema, en otras palabras, las ecuaciones cinéticas se expresan en función de la concentración de los reactivos (Huynh, 2009).

En el caso del estado sólido, una sustancia que reacciona con un agente externo, no se mezcla a nivel molecular, y las sustancias reaccionantes deben representarse como fases individuales, las cuales interactúan en la interfase (Huynh, 2009).

En las formas de dosificación sólidas, el ingrediente farmacéuticamente activo puede existir en varios estados cristalinos, que pueden modificarse a medida que se producen cambios de temperatura en el sistema. Paralelamente a la transformación de estado cristalino, pueden desarrollarse procesos de degradación química, que también modifican la estructura del sólido. En estas circunstancias, una expresión matemática que describa la tasa de degradación, probablemente re-

flejará solo de manera muy aproximada la cinética de reacción que se desarrolla en la muestra. Para sortear esta complejidad fue desarrollado el paradigma de la isoconversión, que permite calcular las constantes de la ecuación de Arrhenius, sin necesidad de determinar el orden de las reacciones (Huynh, 2009).

Una característica de la evaluación de la cinética de las reacciones en sistemas heterogéneos, es el que la única concentración de importancia durante el momento en que se efectúa la reacción, es la que se encuentra en la interfase de reacción; que no puede ser cuantificada de manera práctica; por esta razón, la forma de dar seguimiento al desarrollo de la reacción es mediante la medición del grado de conversión, del reactivo o del producto ( $\alpha$ ) (Vyazovkin, 2015).

Considerando, lo anteriormente expuesto, la cinética de transformación puede representarse mediante la relación entre T y  $\alpha$  de la siguiente manera:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Donde t es el tiempo, T es la temperatura,  $\alpha$  es la magnitud de la conversión,  $f(\alpha)$  es el modelo de reacción y  $k(T)$  es la constante de proporcionalidad, cuyo valor depende de la temperatura y está definida por la ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

Donde A es el factor de colisión; E, la energía de activación; R la constante proporcionalidad del gas ideal y T, la temperatura del sistema (Vyazovkin, 2015).

El grado de transformación, puede definirse de diferentes maneras, ya sea como una disminución de la cantidad de la sustancia de interés o de la generación de un compuesto de descomposición.

$$\alpha = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (3)$$

Para los propósitos del presente estudio, se considera que  $\alpha$  es:

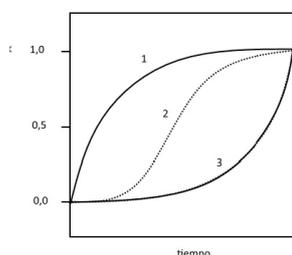
$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (4)$$

Donde,  $\alpha$  corresponde a la cantidad de sustancia degradada,  $C_0$  es la concentración inicial de sustancia y C es la cantidad de sustancia medida en el tiempo t.

### 2.3. Modelos matemáticos de cinética del estado sólido

En los sistemas homogéneos, la cinética química de las reacciones puede clasificarse como de primero, segundo y tercer orden. Por otra parte, en el estado sólido se han desarrollado modelos que intentan describir los fenómenos de transformación cinética.

Los modelos de reacción pueden clasificarse desde dos puntos de vista, el primero, corresponde a un medio de identificación gráfica de las formas de las curvas isotérmicas  $\alpha$  vs.  $t$ , mediante el cual se tiene a procesos de aceleración, desaceleración y lineales sigmoidales (Figura 1).



**Figura 1.** Procesos isotérmicos: 1) desaceleración, 2) lineales sigmoidales 3) aceleración

En los modelos aceleratorios, el grado de conversión  $\alpha$ , se incrementa en función del tiempo, por contrario, los modelos desaceleratorios se identifican porque la tasa de conversión disminuye con el tiempo. Los modelos con gradiente de temperatura, no se identifican mediante este sistema de clasificación. El segundo sistema de clasificación, para representar matemáticamente las reacciones químicas en estado sólido, se basa en los mecanismos de reacción y los divide en modelos de nucleación, contracción geométrica, difusión y ordenes de reacción (Khawan, 2006).

### Modelos matemáticos

Para representar matemáticamente las reacciones químicas en estado sólido, se han desarrollado modelos matemáticos que se pueden clasificar en:

- a) Nucleación.- Donde el paso limitante de la reacción es la formación de núcleos, los cuales, después de su formación crecen.
- b) Contracción geométrica.- Donde el paso limitante es el progreso de la formación de la capa de producto desde la superficie del cristal.
- c) Difusión.- El paso limitante es la difusión de los reactivos al sitio de reacción y
- d) Orden de reacción.- Modelos similares a las expresiones de los sistemas homogéneos (Tabla 1) (Khawan, 2006).

**Tabla 1.-** Modelos de cinética de reacción en estado sólido

	Modelo de Reacción	Código	Forma diferencial	Forma integral
<b>Modelos de Nucleación</b>				
1	Relación exponencial	P4	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
2	Relación exponencial	P3	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
3	Relación exponencial	P2	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
4	Relación exponencial	P2/3	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
5	Avrami-Erofeev	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
6	Avrami-Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
7	Avrami-Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
<b>Modelos de Contracción Geométrica</b>				
8	Contracción de esfera	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
9	Contracción de cilindro	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
<b>Modelos de Difusión</b>				
10	difusión 3-D	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3} [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
11	difusión 1-D	D1	$1/2 \alpha^{-1}$	$\alpha^2$
12	difusión 2-D	D2	$[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] + \alpha$

Ref: (Porter, 2013), (Khawan, 2006)

Los modelos se clasifican en función de las curvas de reacción isotérmica y los supuestos mecanismos de reacción.

## Modelo de nucleación

El fenómeno de la nucleación se entiende como el apareamiento de una nueva fase en ciertos sitios de otra fase metaestable. Su apareamiento y crecimiento se describiría mediante modelos de nucleación: a) homogénea, que ocurriría espontáneamente y aleatoria, sin un sitio preferencial de nucleación y b) heterogénea, que ocurre en sitios preferenciales tales como límites del grano, dislocaciones e impurezas (Barua, 2008).

Cuando los procesos de conversión implican cambios en la estructura cristalina, los modelos de nucleación pueden clasificarse como de nucleación homogénea y de nucleación heterogénea. La nucleación homogénea es aquella en la que los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del sólido, y tiene la misma composición química. La nucleación heterogénea, ocurre cuando el nuevo estado cristalino ocurre a partir de partículas de composición diferente a la del sólido tales como impurezas, burbujas, o sobre interfases (Mingarro, 1992).

Los modelos de nucleación, proponen que la energía local de los cristales fluctúa debido a dislocaciones, fracturas y puntos de defecto. En estos puntos, la energía de activación es minimizada. A estos sitios se los denomina sitios de nucleación (Boldyrev, 1986).

El proceso de nucleación ocurre en etapas, para cuya interpretación se plantean los modelos de: a) nucleación, b) crecimiento, c) modelos cinéticos power law, d) modelo de Avrai-Erofeyev y e) modelos autocatalíticos. Estos modelos se describen brevemente a continuación:

### a) Nucleación (apareamiento)

La nucleación se describe mediante dos modelos: la nucleación de simple paso y de pasos múltiples:

Modelo de simple paso: En este modelo se asume que la nucleación y el crecimiento ocurren en un solo paso.

$$dN/dt = K_N (N_0 - N) \quad (5)$$

Donde N es el número de núcleos en crecimiento en el tiempo t,  $K_N$  es la constante de nucleación.

Modelo de múltiples pasos: La nucleación de pasos múltiples asume que varios pasos o eventos  $\beta$ , son necesarios para generar el crecimiento de los núcleos:

$$N = \frac{N_0 (k_t t)^\beta}{\beta!} \quad (6)$$

Donde k es una constante de proporcionalidad y t el tiempo.

### b) Modelos de crecimiento de los núcleos

El crecimiento del núcleo puede representarse matemáticamente mediante el radio de la partícula (Galwey, 1999). El radio de núcleos estables en crecimiento en el tiempo t es:

$$r(t, t_0) = \int G(x) dx \quad (7)$$

Donde G(x) es la razón de crecimiento de los núcleos, y t es el tiempo crecimiento de los núcleos. El volumen ocupado por todos los núcleos V(t), se define en función de la nucleación dN/dt y la tasa de crecimiento v(t) (Khawan, 2006) :

$$V(t) = \int v(t) \frac{dN}{dt} dt_0 \quad (8)$$

### c) Modelos exponenciales de nucleación (Power Law)

El caso más simple de los modelos de nucleación considera una razón de crecimiento constante, que se define mediante la siguiente ecuación:

$$G(x) = K_G, \quad (9)$$

Donde G(x) se define como la razón de crecimiento del núcleo, y  $K_G$  es la constante de crecimiento. Basado en este supuesto, el modelo matemático se plantea de la siguiente manera:

$$V(t) = \int \sigma (K_G (t - t_0)^\lambda (D\beta t_0^{\beta-1})) dt_0 \quad (10)$$

Donde V es el volumen, t es el tiempo y C es una constante igual a  $1/V_0$ .

Si se considera que:

$$V(t) = \sigma K_G^\lambda D' t^n, \quad (11)$$

Donde  $\sigma$  es el factor de forma (ej.  $4/3 \pi$ ),  $\lambda$  es el número de dimensiones en crecimiento (1, 2, 3), y  $D = N_0(k_1)^\beta / \beta!$ , y que  $D' = D\beta(1-\lambda\beta/(\beta+1) + \lambda(\lambda-1)/2!\beta/(\beta+2) \dots)$  y que el grado de conversión es proporcional a V(t),  $V(t) = \sigma k_G^\lambda D' t^n$ .

Debido a que se considera que V(t) es directamente proporcional al progreso de la conversión  $\alpha$ , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\alpha = V(t) \cdot C \quad (12)$$

La sustitución de la ecuación (11) en (12), genera la siguiente expresión:

$$\alpha = \sigma K_G^\lambda C.D. t^n \quad (13)$$

Donde  $n = \beta + \lambda$ ,  $K_G^\lambda C.D. = k^n$ , que es una constante. Así, el grado de conversión puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha^{1/n} = kt \quad (14)$$

#### Modelo de Avrami-Erofeyev

Los autores de este modelo plantean ciertas restricciones al crecimiento de los núcleos, que son 1) la ingestión, que es la eliminación de una potencial nucleación y 2) la coalescencia, que se presentaría cuando las zonas de reacción de dos núcleos se mezclan.

El modelo matemático se expresa como:

$$N(t) = N_0 - N_1(t) - N_2(t) \quad (15)$$

Donde  $N_0$  es el número total de sitios posibles de formación de núcleos,  $N_1(t)$  es el número de núcleos en el tiempo t, y  $N_2(t)$  es el número de núcleos ingestados.

Así, la razón de nucleación  $dN/dt$ , sustituida en la ecuación (8), con la introducción del término de "conversión extendida"  $\alpha' = -\ln(1-\alpha)$ , y aplicándola en la ecuación (14), se tiene:

$$-\ln(1 - \alpha)^{1/n} = kt \quad (16)$$

#### d) Modelos autocatalíticos

En la cinética de estados homogéneos, la autocatálisis ocurre cuando los productos catalizan la reacción, esto sucede cuando los reactivos son generados durante una reacción que se denomina ramaje. Los reactivos son eventualmente consumidos y la reacción entra en la fase de terminación donde cesa. Una situación similar ocurre en la cinética del estado sólido, mediante el crecimiento de núcleos, debido a dislocaciones, imperfecciones y fracturas en la zona de interfase (Jacobs, 1997).

Las reacciones autocatalíticas pueden representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 + (k_B + k_T)N \quad (17)$$

Donde,  $K_B$  es la constante de reacción lateral y  $K_T$  es la constante de reacción de terminación,  $N_0$  y N son el número de núcleos presentes inicialmente y en el tiempo t.

El modelo matemático que relaciona el grado de transformación con el tiempo en este modelo es el siguiente:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = k_B t \quad (18)$$

### Modelos de contracción geométrica

La contracción geométrica, o modelos (R), asumen que la nucleación ocurre rápidamente en la superficie del cristal. La razón de degradación es controlada por la reacción que ocurre en la interfase hacia el centro del cristal. Los modelos matemáticos derivados dependen de la forma del cristal, para cualquier partícula, la siguiente relación es aplicable:

$$r = r_0 - kt \quad (19)$$

Donde,  $r$  es el radio en el tiempo  $t$  y  $r_0$  es el radio en el tiempo  $t_0$  y  $k$  es la constante de reacción (Carstensen, 1974), (Vlaev, 2008), (Chunxiu, 2004).

El modelo matemático identificado como contracción cilíndrica de una partícula sólida, cuyo volumen es  $h\pi r^2$ , donde  $h$  es la altura del cilindro,  $r$  es el radio del cilindro. Para  $n$  partículas el volumen es  $n h\pi r^2$ ; el peso es igual al volumen por la densidad ( $\rho$ ), por lo que el peso de  $n$  partículas es  $n\pi h\rho r^2$ . La ecuación que relaciona la degradación con el avance de la reacción es:

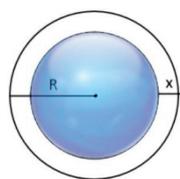
$$\alpha = \left\{ 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right\} \quad (20)$$

Que sustituyéndola en la ecuación 19, permite llegar a la ecuación 21.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \quad (21)$$

Los modelos matemáticos para partículas esféricas se derivan de manera similar, obteniéndose la siguiente ecuación (Figura 2):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (22)$$



**Figura.2.** Representación esquemática de la contracción por reacción de una esfera

## Modelos de difusión

Una de las mayores diferencias entre la cinética homogénea y heterogénea es la movilidad de constituyentes en el sistema. Mientras que las moléculas están rápidamente disponibles en los sistemas homogéneos, las re-

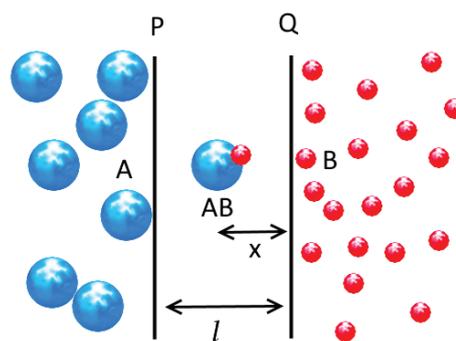
acciones en estado sólido ocurren generalmente entre redes cristalinas o moléculas que penetran dentro de las redes. Un producto puede después incrementarse mientras la tasa de reacción se ve controlada por la transferencia de masa, reacciones reversibles, o calor intercambiado con el sistema. La difusión es muy importante cuando las sustancias reactantes se encuentran en diferentes fases o redes cristalinas. En las reacciones controladas por la difusión, la velocidad de formación del producto decrece proporcionalmente con el espesor del medio (Wyandt, 1992).

Los mecanismos difusionales de las transformaciones pueden clasificarse en migraciones a través de la interfase, en la que los átomos activados térmicamente saltan aleatoriamente a través de la interfase y crecimiento por escalones en interfases coherentes. Estos mecanismos se presentan de forma irregular y se pueden presentar varios simultáneamente (Morales, 1995).

Para explicar el proceso se utiliza como ejemplo la reacción



Esquemáticamente, la reacción química puede representarse en la Figura 3:



**Figura 3.** Representación de Difusión unidimensional

Donde, A y B son las sustancias reactivas y AB es el producto de reacción. Al inicio de la reacción Q y P son las interfaces; una vez producida la reacción, AB forma una nueva fase de espesor  $l$  y  $x$  es la distancia recorrida desde Q a través de la fase AB.

En consideración de lo anterior, podemos definir la siguiente ecuación:

$$\frac{dl}{dt} = D \frac{M_{AB}}{M_B \rho} \cdot \frac{dC_B}{dx} \quad (24)$$

Donde  $M_{AB}$  y  $M_B$  son los pesos moleculares de AB y B respectivamente.  $D$  es el coeficiente de difusión,  $\rho$  es la densidad del producto AB,  $l$  es el espesor de la capa del producto AB,  $C_B$  es la concentración de B en AB y  $x$  es la distancia desde la interface Q dentro de AB.

Asumiendo una gradiente lineal de la concentración de B en AB, y que  $dC/dx = -(C_2 - C_1)/l$ .

$$\frac{dl}{dt} = D \frac{M_{AB}}{M_B \rho} \cdot \frac{(C_2 - C_1)}{l} \quad (25)$$

Separando variables e integrando, y, considerando que  $2D(M_{AB}(C_2 - C_1))/M_B \rho$  es igual a  $k$ , se tiene que:

$$l^2 = kt, \quad (26)$$

que es conocida como la ley parabólica (Beke, 2014). En este modelo bidimensional se asume que el grado de conversión  $\alpha$  es directamente proporcional al espesor "l", por lo que la ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$\alpha^2 = k't, \quad (27)$$

Donde  $k'$  es una constante de proporcionalidad.

Para un proceso de difusión tridimensional, el modelo de reacción Jander, a partir de la ley parabólica establece la siguiente ecuación:

$$R^2(1-(1-\alpha)^{1/2})^2 = kt \quad (28)$$

Donde  $R$  es el radio de la partícula esférica,  $\alpha$  es el grado de conversión,  $k$  es una constante y donde se asume que  $k' = k/R^2$ .

## 2.4. Métodos de evaluación del tiempo de vida útil

Con el fin de evaluar la cinética de reacción, existen métodos isotérmicos, en los cuales las muestras se estudian a varias temperaturas constantes y los resultados que se obtienen son una relación de la degradación en función del tiempo; y, los no isotérmicos, que utilizan una progresión del calentamiento que requieren el cálculo de una temperatura integral, dada por la ecuación:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{E}{RT}} dT \quad (29)$$

Donde  $\beta$  es la razón lineal de calentamiento,  $T$  la temperatura,  $A$  es el factor de frecuencia,  $E$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases.

Dentro de estos dos tipos de categorías se aplican ya sea un ajuste a modelos por regresión lineal, a órdenes de reacción o la aplicación de modelos libres, que calculan la energía libre sin supuestos modelísticos (Khawan, 2006).

Dentro de los modelos libres se encuentran los métodos por isoconversión, los cuales sirven para calcular la energía de activación sin el establecimiento de un modelo matemático que describa la cinética de reacción. Dentro de estos métodos se encuentran el método de isoconversión cinética, que consiste en tomar el logaritmo de la ecuación de Arrhenius, el método isoconversional de Friedman (método diferencial), el método de Ozawa, Flynn y Wall, que comprende la aplicación del método de Doyle para el cálculo de la temperatura, entre otros (Khawan, 2006).

## 2.5. Método de isoconversión cinética

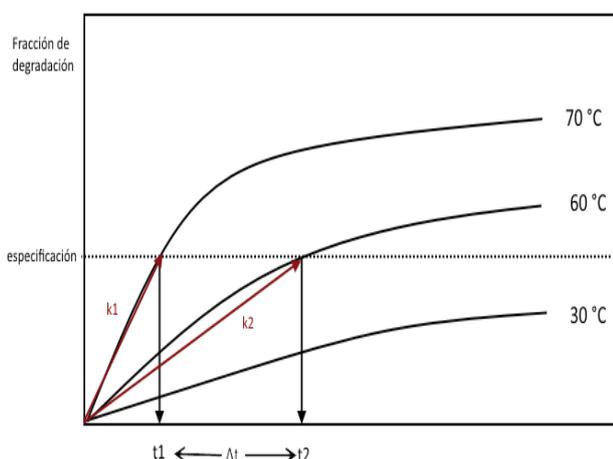
La isoconversión es una metodología de evaluación creada por Kujirai y Akahira en 1925, quienes estudiaron la descomposición de materiales de aislamiento bajo condiciones isotérmicas, que permite la determinación de la energía de activación en función de la pérdida de masa; en 1948 Dakin propuso algunos modelos cinéticos en la descomposición de materiales complejos; en la década de los años 50, se generó instrumentación que permitió el estudio de materiales bajo condiciones no isotérmicas.

Los primeros métodos no-isotermales aparecieron en la década de 1960, Friedman con su método diferencial y Ozawa con su método integral, todos relacionados con la ecuación de Arrhenius.

Los métodos modernos mantienen el principio de isoconversión, mediante procedimientos flexibles de integración para la determinación de la energía de activación.

También, se ha observado que la energía de activación obtenida a partir de los modelos libres es independiente de la razón de calentamiento, sin embargo, ciertos estudios indican que existiría una dependencia del rango de calentamiento (Criado, 2008).

Los modelos de isoconversión cinética se basan en la eliminación del modelo de reacción de los cálculos de cinética. El principio establece que la velocidad de transformación, bajo determinadas condiciones ambientales, a una tasa de conversión constante depende únicamente de la temperatura. Para la determinación experimental, es necesario establecer un límite de degradación al que deben llegar las muestras, en un determinado tiempo que depende de las condiciones de almacenamiento (Figura 4) (Vyazovkin, 2015).



**Figura 4.** Relación entre el grado de conversión y el tiempo a diferentes temperaturas. Modificado de (Vyazovkin, 2015).

En la relación degradación vs. tiempo, la forma de la curva sería la misma a diferentes temperaturas (Gutzow, 2010), siendo más pronunciada a elevadas temperaturas y con tendencia a parecer una recta a

medida que disminuye la temperatura (Waterman K. C., 2012).

De la Figura 4, se puede decir que las rectas  $k_1$  y  $k_2$  parten de cero como origen y que pueden ser descritas por:

$$k_i = \alpha_i / t_i \quad (30)$$

Si el valor de degradación  $\alpha$ , es el mismo para las rectas  $k_1$  y  $k_2$ , se tiene que:

$$k_1 \cdot t_1 = k_2 \cdot t_2 \quad (31)$$

Basado en este paradigma, es posible calcular el valor de las constantes cinéticas en base a un límite de degradación fijo, independientemente de la forma de la curva. Así, el ensayo en condiciones intensas de temperatura y humedad, trataría de encontrar el tiempo necesario para que la línea de la cinética de reacción intercepte la especificación.

El ensayo de estabilidad por isoconversión utiliza algunas muestras sometidas a diferentes condiciones de temperatura y humedad, con el fin de determinar los valores de las constantes cinéticas a diferentes temperaturas (Porter, 2013).

A diferencia de la cinética de reacción en estado gaseoso o en solución, donde las moléculas reaccionan de manera determinada por un orden de reacción, en estado sólido, las moléculas se disponen en múltiples estados no equilibrados, caracterizados por su baja movilidad, donde cada uno puede reaccionar para formar productos bajo su propia cinética (Vyazovkin, 2015). La cinética del conjunto de estados o fases es compleja. En esta situación, el método de la isoconversión es ventajoso para la determinación de la cinética de degradación pues solo considera el tiempo para alcanzar la especificación (Waterman, 2011). También existen variantes del método donde se realizan estudios no isotérmicos de procesos de cristalización de polímeros (Dubaj, 2014).

Antes de proceder a explicar los métodos de isoconversión aplicados a la evaluación de la estabilidad de las formas farmacéuticas sólidas, se da una breve

explicación de algunos de los tipos de métodos de isoconversión:

- a) Método Estándar de Isoconversión, que utiliza el logaritmo de la relación exponencial entre la degradación y el tiempo de la ecuación de Arrhenius, para datos de un proceso isotérmico, de la función  $g(\alpha)$ , que expresa el grado de conversión.

$$\ln g(\alpha) = \ln A - \frac{E}{RT} + \ln t \quad (32)$$

- b) Método de Friedman, que es un método diferencial, que utiliza el logaritmo de la siguiente ecuación (Khawan, 2006):

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln A f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (33)$$

- c) Métodos no Isotérmicos, que utilizan una el cálculo de una temperatura integral, donde se indica el uso de aproximaciones propuestas por Doyle y Senum-Yang (Khawan, 2006).
- d) Ozawa Flynn y Wall, que se aplica a datos de un proceso no isotérmico. Y que utiliza la siguiente ecuación:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE}{R\beta} + \ln p(x) \quad (34)$$

- e) Donde  $p(x)$  es conocida como la función integral de Arrhenius;  $x$  es igual a  $E/RT$  y  $\beta = dT/dt$  (Criado, 2008).

## 2.6. Efecto de la humedad

La humedad tiene un efecto significativo sobre la estabilidad del ingrediente farmacéuticamente activo (API) incluso si las reacciones no involucran moléculas de agua. A medida que se incrementa la temperatura, el contenido de agua en la atmósfera, para un determinado valor de humedad relativa, aumenta, sin embargo, la actividad del agua depende únicamente del valor de humedad relativa (%HR) (Huynh, 2009). Uno de los principales efectos del valor de humedad relativa, es la pérdida o adición de moléculas de agua de hidratación en las formas cristalinas del principio activo;

en ciertos casos esta pérdida de agua de hidratación puede resultar en la completa transformación del API al estado amorfo, que puede presentar una inestabilidad más alta que las formas cristalinas.

Para una determinada temperatura, el efecto de la humedad sobre la constante cinética puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$\ln k = B(\%HR) + C \quad (35)$$

Esta expresión se denomina, ecuación de sensibilidad a la humedad. Donde B y C son constantes. El valor de B, normalmente oscila entre 0,00 a 0,09; así por ejemplo, en condiciones de 10% RH, B tendrá un valor de 0.00 y en condiciones del 75% RH, B tendría un valor de 0,09 (Huynh, 2009).

En la determinación del tiempo de vida útil por isoconversión, es necesario especificar que las muestras se someten a las condiciones experimentales libres de su empaque, permitiendo que se logre un rápido equilibrio con el nivel de las variables experimentales.

## 2.7. Combinación del efecto de la temperatura y la humedad relativa

La combinación de las ecuaciones de Arrhenius y la de sensibilidad a la humedad (Porter, 2013) origina una ecuación que considera los efectos de la temperatura y la humedad sobre la estabilidad del API.

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} + B(\%HR) \quad (36)$$

Esta ecuación establece que la razón de degradación, o constante cinética, depende de la temperatura y de la humedad relativa.

Debido a que la ecuación tiene 3 constantes A, E y B; y tiene dos variables independientes, el mínimo número de experimentos que se requieren para resolver la ecuación es tres, siendo necesario incrementar el número de puntos para mejorar la precisión de las mediciones (Waterman et. al., 2007). En la mayoría de los estudios de dos a tres semanas pueden ser adecuados para determinar la vida útil de un producto en condiciones ambientales. Para iniciar un proceso de estudio, se puede usar un protocolo base, tal como se expone en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Protocolo para ensayo de estabilidad acelerada de formas farmacéuticas sólidas

T °C	%RH	Días (muestras 1)	$\alpha 1_{exp.}$	Días (muestras 2)	$\alpha 2_{exp.}$
50	75	4	a1	14	a1'
60	5	14	a2	21	a2'
60	40	4	a3	21	a3'
70	5	4	a4	21	a4'
70	75	1/3	a5	2	a5'
80	40	1/3	a6	4	a6'

Donde  $\alpha 1_{exp}$  y  $\alpha 2_{exp}$ , son los valores experimentales de degradación, que se esperan obtener en las condiciones de temperatura y humedad dentro de un determinado tiempo.

Otros autores sugieren variantes del protocolo indicado anteriormente, incluyendo condiciones de 5°C y 5% de RH para un tiempo de ensayo de 14 días (Freed, 2014).

Estas mediciones pueden ser usadas para estimar el tiempo de isoconversión en cada condición. (1) En primer lugar, se puede trazar una línea a través de los datos para encontrar la intercepción con la especificación límite. (2) Los dos puntos más cercanos al límite de la especificación, pueden ser usados para interpolar o extrapolar el tiempo para llegar a la especificación, (3) Un único punto más cercano a la especificación, puede ser usado para determinar  $k = \alpha/t$  (Waterman K. , 2014).

Para determinar la relación entre las variables con la degradación, se pueden usar dos metodologías, 1) transformar la ecuación de Arrhenius a la forma lineal y determinar las constantes mediante regresión por mínimos cuadrados 2) realizar un ajuste por mínimos cuadrados en la forma exponencial.

## 2.8 Precisión de los estudios de estabilidad acelerada por isoconversión

La determinación del valor de las constantes en la ecuación de Arrhenius corregida para la humedad está asociada a un valor de imprecisión proveniente de las mediciones. Además, tomando en consideración que

se necesita realizar una extrapolación en los ejes de temperatura y humedad, se incorpora otro factor de imprecisión. Realizar un procedimiento de propagación de errores en la ecuación de Arrhenius corregida es matemáticamente complicado, por lo que en su lugar, se utiliza una aproximación mediante simulación. La aproximación utilizada es el método Monte Carlo, que proporciona variaciones a cada temperatura y humedad relativa, dentro de cierto rango, y realiza un ajuste de mínimos cuadrados con todas las combinaciones posibles (Huynh, 2009). En la aplicación de la simulación con el método Monte Carlo, se asume una distribución Normal y su desviación estándar. La simulación en computadora comprende 5000 simulaciones experimentales, con el fin de construir límites de confianza para la degradación (Waterman et. al., 2007).

En el desarrollo del ensayo de estabilidad por isoconversión, es necesario considerar lo siguiente: a.- La precisión del análisis afectará la precisión del tiempo de vida útil, puede mejorarse el resultado aumentando el número de repeticiones, pero en muchos casos no será necesario. b.- Mayor extrapolación en la magnitud de % RH o temperatura, genera un mayor error de las predicciones. c.- Para ciertos APIs, extrapolaciones amplias proveen una aceptable determinación. d.- Condiciones de bajos niveles de humedad y altas temperaturas pueden causar problemas si se generan cambios físicos, tales como la deshidratación y cambios de formas cristalinas. e.- Existen observaciones sobre la aplicabilidad de protocolos de 14 días, debido a que puede existir cierto grado de imprecisión, sugiriendo que solo sea aplicable en las etapas iniciales de desarrollo (Waterman et. al., 2007).

## 2.9. Efecto del empaque

Como se ha expuesto hasta aquí, cuando una forma farmacéutica sólida, se somete a diferentes condiciones de humedad relativa, experimentará una transformación a un nuevo estado de equilibrio. Este fenómeno depende de varios factores tales como la temperatura, la diferencia de humedad y la permeabilidad de los materiales. Los productos que disponen de empaque externo ofrecen protección a la humedad, y en la evaluación de la estabilidad por isoconversión debe considerar el efecto de la humedad relativa sobre el medicamento dentro del empaque (Waterman K. et. al, 2010).

La determinación del efecto del empaque sobre la humedad relativa, involucra dos elementos claves: 1) la transferencia de la humedad dentro o fuera del empaque y equilibrio con el empaque. 2) el alcance del equilibrio dentro del envase es mucho más rápido que el de dentro hacia afuera. La transferencia de la humedad puede ser descrita como una razón de transmisión de humedad MVTR (*moisture vapor transmission rate*), que representa la cantidad de masa de agua que atraviesa las paredes hacia el interior de contenedor a una determinada temperatura. La permeabilidad P corresponde a la razón entre MVTR y la diferencia de humedad (Waterman K. *et. al*, 2010).

$$P = MVTR / \Delta RH \quad (37)$$

El nivel de humedad en el tiempo t, puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{\Delta H_0}{\Delta H_t} = Pt \quad (38)$$

Donde  $\Delta H_0$  y  $\Delta H_t$  son los valores de humedad al inicio y en el tiempo t y P es la permeabilidad del material.

MVTR, es una constante que depende de la temperatura y puede calcularse mediante la ecuación de Arrhenius.

$$\ln MVTR = \ln A - E_a/RT \quad (39)$$

Como ejemplo de la transferencia de humedad, se tiene que una botella de 60 mL, de polietileno de alta densidad (HDPE), cuya humedad inicial dentro del empaque fue de 20% cambió a 75% de HR, en alrededor de 10 días cuando se almacenó a 40°C y 75 %HR (Waterman K. *et. al*, 2010).

Por lo expuesto en esta sección, en la determinación del tiempo de vida útil por isoconversión, debería establecerse un método que considere la permeabilidad del empaque a diferentes temperaturas.

### 3. Ejemplo de cálculo de tiempo de vida útil por el método de isoconversión.

El siguiente ejemplo de pronóstico de la estabilidad de un medicamento mediante el método de la isoconversión se basa en ejemplos propuestos en textos y artículos de los autores Waterman, Porter y Huynh (Tablas 3 a 7 Figuras 5 a 7).

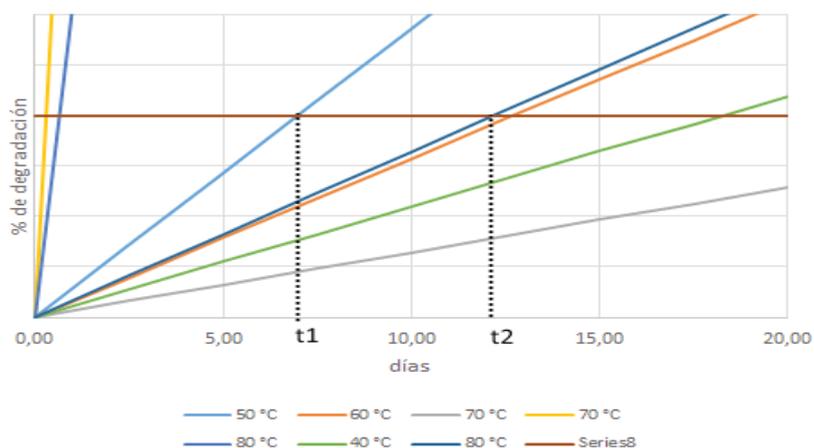
Límite de especificación: 0,20%

**Tabla 3.** Determinaciones experimentales

		Ensayo 1		Ensayo 2		Ensayo 3 (interpolación)	
T °C	% HR	t (d)	% deg.	t (d)	% deg.	t (d)	% deg.
50	75	14	0,45	7	0,20	7	0,20
60	40	14	0,24	14	0,22	12,73	0,20
70	5	14	0,09	-	-	31,11	0,20
70	75	1	0,68	-	-	0,29	0,20
80	40	2	0,59	1	0,31	0,65	0,20
40	75	-	-	21	0,23	18,26	0,20
80	5	-	-	11	0,18	12,22	0,20

**Tabla 4.** Cálculo de K

T (°K)	% HR	t (d)	% deg.	K	ln K
323,15	75	7,0	0,2	0,02857	-3,5553481
333,15	40	12,7	0,2	0,01571	-4,1531851
343,15	5	31,1	0,2	0,00643	-5,0470029
343,15	75	0,3	0,2	0,68000	-0,3856625
353,15	40	0,6	0,2	0,31000	-1,171183
313,15	75	18,3	0,2	0,01095	-4,5141984
353,15	5	12,2	0,2	0,01636	-4,1126937



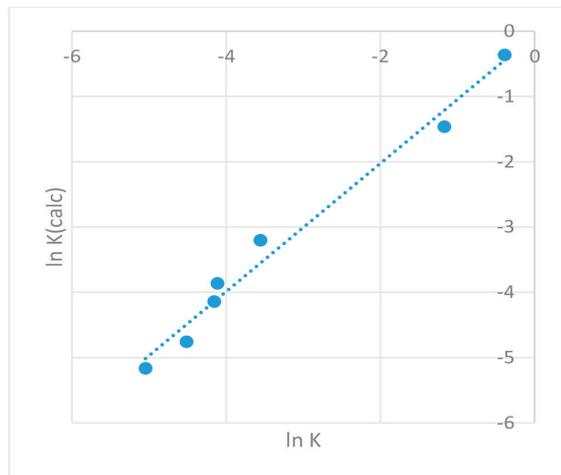
**Figura 5.** Intersección de rectas con límite de especificación.

Regresión Lineal  $\ln K = \ln A - E/RT + B$ . RH

**Tabla 5.-** Regresión lineal, método de mínimos cuadrados

T (°K)	% HR	ln K	ln K(calc)	(kexp-kcalc)^2
323,15	75	-3,5553481	-3,2002656	0,1260835
333,15	40	-4,1531851	-4,1376771	0,0002405
343,15	5	-5,0470029	-5,1603333	0,0128438
343,15	75	-0,3856625	-0,3603341	0,0006415
353,15	40	-1,171183	-1,4609937	0,0839902
313,15	75	-4,5141984	-4,7562651	0,0585963
353,15	5	-4,1126937	-3,8609933	0,0633531

A= 40,3830  
 E/R= 15745,8475  
 B= 0,0686



**Figura 6.** Relación  $\ln(K)$  exp vs  $\ln(K)$  calculada)

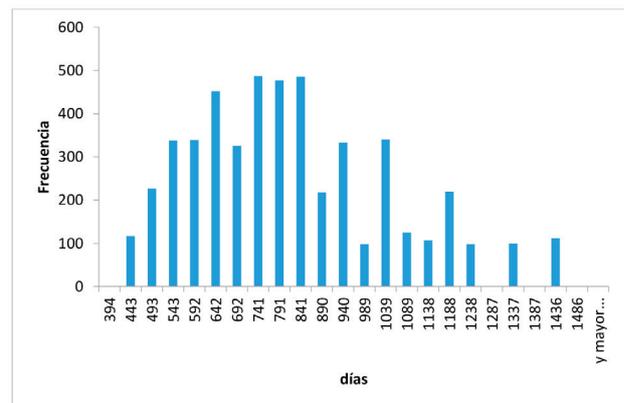
**Tabla 6.** Pronóstico del tiempo de degradación límite a 25°C y 60% humedad

Número simulaciones experimentales: 5000, variables aleatorias T y HR.

T° C	25
T° K	298,15
%RH	60
lnK calculado	-8,3145425
k	0,0002449
t(días)	816,56345
t(años)	2,24

**Tabla 7.** Simulación

Media	801,2
Error típico	3,3
Mediana	761,5
Moda	1149,1
Desviación estándar	236,4



**Figura 7.** Histograma obtenido de la simulación de ecuación de regresión.

### Interpretación

En el histograma se puede observar que los tiempos pronosticados para la estabilidad, oscilan entre 443 y 1436 días. En la distribución, la media, la moda y la mediana no coinciden, por lo que presenta asimetría. Sería necesario evaluar si el efecto de la asimetría se debe a la distribución de las variables aleatorias usadas en la simulación o si se debe a efectos de la ecuación de Arrhenius modificada obtenida de la regresión lineal.

De la simulación matemática se tiene que el valor de la media es de 801 días, lo que corresponde a 2,2 años y la desviación estándar es de 236,4 días, que equivalen a 0,64 años.

### 4. Conclusiones

La estimación del tiempo de vida útil de formas farmacéuticas sólidas, mediante el método de la isoconversión, puede ser un medio válido, aplicable en el desarrollo, la producción y el control post registro de medicamentos, pues promete lograr resultados precisos y en tiempos más cortos que el sistema tradicional.

## Bibliografía

- Alzante, K. (2013). Reviewing Advances in Chemistry of Drug Degradation. Recent Trends in Product Development and Regulatory Issues on Impurities in Active Pharmaceutical Ingredient (pp. 201-207). Pharmaceutical Science Technology.
- Atkins, P. (2006). Physical Chemistry for the Life Sciences. New York: L.E.G.O. S.p.A.
- Bajaj, S. (2012). Stability Testing of Pharmaceutical Products. Journal of Applied Pharmaceutical Science, 129-138.
- Barua, R. (2008). Kinetics of Phase Transformation. Royal Journal of Physics, 1 a 16.
- Beke. (2014). Anomalous kinetics and regimes of growth . Diffusion Foundations Vol. 2, 107-139.
- Blessy. (2013). Development of forced degradation and stability. Journal of Pharmaceutical Analysis, 159-165.
- Boldyrev, V. (1986). Topochemistry of thermal decompositions of solids. Thermochim Acta, 315-338.
- Carstensen, J. (1974). Stability of Solids and Solid Dosage Forms. Journal of Pharmaceutical Sciences, Volumen 63, 1-14.
- Charde. (2014). Development of analytical and stability Testing method for Vitamin-A palmitate formulation. International Journal of Pharmaceutical Chemistry, 39-51.
- Chunxiu, G. (2004, abril). Comparative method to evaluate reliable kinetic triplets of thermal decomposition reactions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 76, 203-216.
- Criado, J. (2008). Critical Study of the Isoconversional Methods of Kinetic Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 199-203.
- Debesa, F. (2004). La Caducidad de los Medicamentos: justificación de una duda. Revista Cubana de Medicamentos, 1-10.
- Dhar, P. (2014). Thermal Degradation Kinetics of Poly (3-hydroxybutyrate)/Cellulose Nanocrystals crystals. Thermodynamics & Catalysis, vol 5, 2-7.
- Dubaj, T. (2014). An Incremental Isoconversional Method for Kinetic Analysis Based on the Orthogonal Distance Regression. Journal of Computational Chemistry, 1-7.
- Escobar, L. (2006). A Review of Accelerated Test Models. Statistical Science, 552-577.
- Freed, A. (2014). Regulatory responses to the use of various, lean stability strategies in early drug development. Regulatory Rapporteur-vol 11 N° 7/8, 5-8.
- Galwey. (1999). Thermal Decomposition of Ionic Solids, 1st Edition. Amsterdam: Elsevier.
- Genton. (1976). Effect of Temperature and Relative Humidity on Nitrazepam Stability in Solid State. Journal of Pharmaceutical Sciences, 676-679.
- Golonka, I. (2015, Agosto). Stability Studies of a Mixture of Paracetamol and Ascorbic Acid, Prepared Extempore, at Elevated Temperature and Humidity Conditions. Tropical Journal of Pharmaceutical Research, 14(8), 1315-1320.
- Gutzow. (2010). Kinetics of chemical reactions and phase transitions at changing temperature: General reconsiderations and a new approach. Bulgarian Chemical Communications, Volume 42, Number 2, 79-102.
- Huynh, K. (2009). Handbook of Stability Testing in Pharmaceutical Development (primera ed.). New York: Springer.
- ICH. (2003). Q1A (R2) Stability Testing of New Drug Substances and Products. Orckville Pike: ICH.
- ICHQ1A(R2). (2003). Stability Testing of New Drug Substances and Products. International Conference on Harmonization of technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use.
- Jacobs, P. (1997). Formation and Growth of Nuclei and the Growth of Interfaces in the Chemical Decomposition of Solids. The Journal of Physical Chemistry, 10086-10093.
- Kaur, M. (2013). Overview on Stability Studies. International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences, 1231-1241.
- Kenneth, C. (2011). The Application of the Accelerated Stability Assessment Program (ASAP) to Quality by Design (QbD) for Drug Product Stability. American Association of Pharmaceutical Scientists, 932-937.
- Khawan, A. (2006). Basics and Applications of Solid-State Kinetics. Journal of Pharmaceutical Sciences, VOL. 95, NO. 3, MARCH 2006, 472-500.
- Kommanaboyina, B. (1999). Regulation of Stability of Marketed Pharmaceuticals. Rhode Island: University of Rhode Island, Open Access Master's Theses. Paper 259.
- Mingarro, I. d. (1992). Estudio de los Mecanismos de Reacción y Cristalización en Vidrios Obtenidos a Partir de Rocas Basálticas de Canarias. Canarias: Universidad de Canarias.
- Morales, J. (1995). Mecanismos de Nucleación y Crecimiento de Ferrita. Monterrey: Universidad Autónoma de Nuevo Leon.
- Muller, C. (2013). Mechanistic Approach to Stability Studies as a Tool for the Optimization and Development of New Products Based on L. rhamnosus Lcr35H in Compliance with Current Regulations. Plos One, 8(11), 1-6.
- Nagu, P. (2016). Effect of Light, Heat and Air Exposure on Shelf Life and Stability of Ceftriaxone. International Journal of Recent Scientific Research, 8101-8107.

- OMS. (1996). Anexo 5, Informe 34. Ginebra: OMS.
- OMS. (2006). Forty Thrid Report (1 ed.). Ginebra: WHO.
- OMS. (2006). Stability Testing of Active Substances and Pharmaceutical Products. Ginebra: Organización Mundial de la Salud.
- Porter, W. (2012). Thermally Accelerated Degradation and Storage Temperature Design Space for Liquid Products. *Journal of Validation Technology*, 73-92.
- Porter, W. (2013). Degradation of Pharmaceutical Solids Accelerated by Changes in Both Relative Humidity and Storage Temperature and Combined Storage Temperature and Storage Relative Humidity Design Space for Solid Products. *Institute of Validation Technology*, 73-92.
- Rauk, A. (2014). Arrhenius Time-Scaled Least Squares: A Simple, Robust Approach to Accelerated Stability Data Analysis for Bioproducts. *Pharmaceutical Biotechnology*, 2278-2286.
- Sanjay, B. (2012). Stability Testing of Pharmaceutical Products. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 129-138.
- Schie, I., Krafft, C., & Poppab, J. (2015). Applications of coherent Raman scattering microscopies to clinical and biological studies. *Analyst*.
- Shi, C. (2006). *Alkali Activated Cements and Concretes*. London: Taylor & Francis.
- Vipul, A. (2012). Stability Testing of a Active Pharmaceutical Ingredient. *Journal of Pharmaceutical and Scientific Innovation*, 18-23.
- Vlaev, L. (2008). A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate nonohydrate. *Jurnal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 254-262.
- Vyazovkin, S. (2015). *Isoconversional Kinetics of Thermally Stimulated Processes*. Alabama: University of Alabama.
- Waterman, et. al. (2007). Improved Protocol and Data Analysis for Accelerated Shelf-Life Estimation of Solid Dosage Forms. *Pharmaceutical Research*, 24(4), 780-790.
- Waterman, K. (2012). Accelerated Stability Assessment Program (ASAP): Using Science to Set Shelf Life. *The Journal of Pharmaceutical & Biopharmaceutical Contract Services*.
- Waterman, K. (2014). A Scientific and Statistical Analysis of Part 1: Accuracy of Fitting Methods. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 3000-3006.
- Waterman, K. C. (2012). Accelerated Stability Assessment Program (ASAP): Using Science to Set Shelf Life. *Pharmaceutical Outsourcing*.
- Waterman, K. et. al. (2010). Package Selection for Moisture Protection for Solid, Oral Drug Products. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol 99, 4437-4451.
- Wyandt, C. (1992). Solid-state non-isothermal kinetics of sulfonamide-ammonia adduct desolvation. *Thermochimica Acta*, 379-389.

## Captación electroquímica de dióxido de carbono como opción para mitigar el cambio climático, presentado en el 6to Seminario internacional de expertos en tratamiento de efluentes industriales y residuos

SANDRA PAOLA GUTIÉRREZ MONTALVÁN<sup>1</sup>, RONNY FLORES<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Química Ambiental y Sostenible,  
Facultad de Ciencia Químicas de la Universidad Central del Ecuador.  
Francisco Viteri y Gilberto Sobral s/n, Ciudad Universitaria, Quito.  
Apartado 17-03-1369, Ecuador. Tel.: (593-02) 2502-262, 2502-456.

\*Correspondencia: raflores@uce.edu.ec

Recibido: 25 de octubre de 2015, Aceptado: 8 de septiembre de 2016

### Resumen

Este artículo es parte del 6to Seminario internacional de expertos en tratamiento de efluentes industriales y residuos. Se diseñó una celda para la captura electroquímica de dióxido de carbono disuelto en agua de mar artificial mediante el fenómeno de electrodeposición mineral (precipitación del CO<sub>2</sub> como carbonato de calcio y magnesio) para mitigar el efecto invernadero. La celda electroquímica está constituida por una malla cilíndrica de acero inoxidable como cátodo y una barra de grafito como ánodo. La celda presentó una adecuada precipitación de los carbonatos, un desgaste mínimo de los electrodos y un gasto energético pequeño. En el agua de mar artificial se realizaron mediciones de concentración de dióxido de carbono disuelto, con un electrodo selectivo, y de concentración de calcio y magnesio, por absorción atómica, para determinar la cantidad de carbonatos precipitados mientras se variaba la intensidad de corriente y tiempo de aplicación. Se encontró que el mayor porcentaje de captura de CO<sub>2</sub> (99.17%) se obtuvo cuando se utilizaron dos amperios durante 60 minutos. El mejor sistema electrolítico se aplicó a una muestra de agua de mar natural de la Antártida para verificar su eficacia, lográndose un alto porcentaje de captura de dióxido de carbono (99.19%). Concluyéndose que el método desarrollado es eficiente, factible de implementar y, sobre todo, que puede ayudar en la mitigación del efecto invernadero.

**Palabras clave:** Electrodeposición mineral, captura electroquímica, dióxido de carbono, efecto invernadero.

### Electrochemical capturing of carbon dioxide as choice to mitigate climate change" at 6th International seminar of experts on the treatment of industrial effluents and residues

### Abstract

This article is part of the 6th International seminar of experts on the treatment of industrial effluents and residues. An electrochemical cell to capture the carbon dioxide dissolved in artificial seawater was designed by mineral electrodeposition phenomenon (precipitation of CO<sub>2</sub> like calcium carbonate and magnesium) to mitigate the greenhouse effect. A cylindrical stainless steel mesh as cathode and a graphite rod as anode formed the electrochemical cell. The cell showed an appropriate precipitation of carbonates, a minimal wear of the electrodes and small energy consumption. Measurements of dissolved carbon dioxide were performed in the artificial seawater with a selective electrode and concentration of calcium and magnesium by atomic absorption to determinate the amount of precipitated carbonates while it was changing the amperage and time of application. The highest percentage of capture of CO<sub>2</sub> (99.17%) was obtained when two amperes per 60 minutes were used. The best electrolytic system was applied in a sample of natural seawater from Antarctica, and it got a high percentage of capture of carbon dioxide (99.19%). It can be concluded that the developed method is efficient, feasible to implement and the most important thing, it can help mitigating the greenhouse effect.

**Key words:** Mineral electrodeposition, electrochemical capturing, carbon dioxide, greenhouse effect.

## 1. Introducción

El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas de efecto invernadero que se encuentra naturalmente en la atmósfera, pero las actividades humanas han aumentado significativamente su concentración en la atmósfera contribuyendo así al calentamiento global del planeta. La principal fuente de emisión de dióxido de carbono a la atmósfera es la quema de combustibles fósiles (gas natural, petróleo) y biomasa (leña) en procesos industriales, transporte y actividades domiciliarias (cocina y calefacción). Los incendios forestales y de pastizales constituyen también una fuente importante de  $\text{CO}_2$  atmosférico. Los esfuerzos para reducir su concentración en la atmósfera se resumen en cuatro grandes políticas: Disminución en el uso de combustibles fósiles; Incremento en el uso de energías renovables; Incremento en la eficiencia energética y Captura y almacenamiento de dióxido de carbono (Aguinaco, 2008; Herzog *et al.*, 2000). El presente trabajo de investigación se enfoca en la cuarta política, captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ , para mitigar el calentamiento global.

### Captura y almacenamiento de dióxido de carbono

La captura y almacenamiento consiste en el secuestro del  $\text{CO}_2$  antropogénico y confinarlo en un reservorio donde no pueda causar daño. La aplicación de tecnologías de captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera hasta en un 90 por ciento en el sector industrial y energético. Desde hace mucho se vienen utilizando técnicas para separar y capturar rutinariamente el  $\text{CO}_2$  como subproducto de procesos industriales. Por ejemplo, en la producción sintética de amoníaco, la producción de hidrógeno, la calcinación de la piedra caliza, la captura en el agua para dar efervescencia a las bebidas carbonatadas, o su empleo como agente extractante en la obtención de la cafeína. Sin embargo, son procesos muy diferentes a los de captura y almacenamiento en los sectores puntuales de generación eléctrica, transporte e industria para intentar atenuar los efectos del cambio climático (Herzog *et al.*, 2000).

Existen opciones para capturar el dióxido de carbono producido en las centrales eléctricas o plantas industriales, que luego se almacena, por largos períodos, ya sea en formaciones geológicas del subsuelo, en el océano o bajo otras condiciones. Son tecnologías con muchas cuestiones por resolver desde el punto de vista

ambiental y económico. En la actualidad no existe un método de captura del dióxido de carbono eficiente y de bajo costo que sirva para mitigar el efecto invernadero.

La tecnología mejor estudiada es el almacenamiento geológico de  $\text{CO}_2$ . Primero se realiza la captura, de tal forma que pueda disponerse de  $\text{CO}_2$  con la mayor pureza posible, para su posterior inyección. Las fuentes existentes no son rentables debido a la gran cantidad de aire que se añade a la combustión, las emisiones de  $\text{CO}_2$  aparecen muy diluidas en nitrógeno. Por ejemplo, en el caso de las emisiones de las centrales eléctricas de carbón, el  $\text{CO}_2$  supone únicamente un 10-12% en volumen y para conseguir un secuestro eficaz, en estos gases de escape, el  $\text{CO}_2$  deber ser separado y concentrado (Aguinaco, 2008). La selección del lugar de almacenamiento requiere un estudio detallado de numerosos parámetros que definen la idoneidad o no del sitio. Los sitios de almacenamiento pueden clasificarse en: Formaciones geológicas (yacimientos de petróleo agotados, yacimientos de gas exhaustos, capas de carbón no explotables con posibilidades de recuperación de metano, formaciones profundas con agua salada, formaciones de pizarras bituminosas con altos contenidos en materia orgánica, áreas geotérmicas de baja entalpía, yacimientos salinos susceptibles de disolución), en las masas de aguas profundas o en forma de minerales carbonatados. En el caso del almacenamiento oceánico profundo, existe el riesgo de aumentar enormemente el problema de la acidificación de los océanos, un problema que se origina también del exceso de dióxido de carbono presente ya en la atmósfera. La adición de  $\text{CO}_2$  al océano o la formación de depósitos de  $\text{CO}_2$  líquido en el fondo oceánico a escala industrial alteraría el medio químico local. Los experimentos han demostrado que las altas concentraciones sostenidas de  $\text{CO}_2$  causarían mortalidad entre los organismos oceánicos. Los efectos del  $\text{CO}_2$  en los organismos marinos tendrían repercusiones en el ecosistema. Los efectos crónicos de la inyección directa de  $\text{CO}_2$  en el océano sobre ecosistemas de amplias zonas oceánicas y a largo plazo aún no han sido estudiados (Metz *et al.*, 2005). Las formaciones geológicas son consideradas actualmente los sitios más plausibles de secuestro de carbono (Aguinaco, 2008).

En la carbonatación mineral para la fijación de carbono, el  $\text{CO}_2$  se convierte en carbonatos inorgánicos sólidos mediante reacciones químicas con óxidos alcalinos y alcalinotérreos, como el óxido de magnesio

(MgO) y el óxido de calcio (CaO), que están presentes en las rocas de silicatos de formación natural como la serpentina y el olivino. Las reacciones químicas entre estos materiales y el  $\text{CO}_2$  producen compuestos como el carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ) y el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ , comúnmente conocido como piedra caliza). La cantidad de óxidos metálicos presentes en las rocas de silicatos que pueden encontrarse en la corteza terrestre excede de las cantidades necesarias para fijar todo el  $\text{CO}_2$  que produciría la combustión de todas las reservas de combustibles fósiles existentes. El proceso de carbonatación mineral se produce de forma natural y se conoce como “meteorización”. En la naturaleza, el proceso es muy lento, por lo que debe ser acelerado de forma considerable a fin de convertirlo en un método de almacenamiento viable para el  $\text{CO}_2$  captado procedente de fuentes antropogénicas. El proceso de carbonatación mineral requeriría la explotación de entre 1.6 y 3.7 toneladas de silicatos por cada tonelada de  $\text{CO}_2$ , y produciría de 2.6 a 4.7 toneladas de materiales desechables por cada tonelada de  $\text{CO}_2$  almacenado como carbonatos. Por tanto, se trataría de una operación de grandes dimensiones, con un impacto ambiental similar al de las actuales actividades de explotación minera a cielo abierto y a gran escala. La serpentina también suele contener crisotilo, que es una forma natural de asbesto, por lo que su presencia exige medidas de vigilancia y mitigación de la misma índole que las existentes en el sector de la minería. La medida en que puede utilizarse la carbonatación mineral no puede determinarse en este momento, se halla en la fase de investigación, ya que depende de la cantidad desconocida de reservas de silicato que pueden ser técnicamente explotadas y de cuestiones ambientales como las que se han señalado supra (Metz *et al*, 2005).

## Disolución marina de $\text{CO}_2$

Casi todo el carbono disuelto en el mar está en forma de iones: un 85% en forma de bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ ; y un 15 % en forma de carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Tan sólo el 0.5 % de todo el carbono inorgánico disuelto en el mar está en forma de  $\text{CO}_2$  gaseoso, y la concentración de ácido carbónico  $\text{H}_2\text{CO}_3$  es aún menor. El mar contiene en disolución, aproximadamente, 50 veces más carbono que el  $\text{CO}_2$  del aire: 40,000 PgC (petagramos de carbono) y 750 PgC, respectivamente. Entre su superficie y el aire existe, en ambos sentidos, un continuo transvase de  $\text{CO}_2$ . En algunas épocas el mar actúa como fuente de  $\text{CO}_2$  atmosférico, y en otras como sumidero (Hansell & Carlson, 2001). El intercambio de  $\text{CO}_2$  en-

tre el mar y la atmósfera depende directamente de la pequeña fracción del  $\text{CO}_2$  presente en la superficie del mar. Su presión en la superficie del agua ( $p\text{CO}_2$ ) se mantiene en equilibrio con su presión parcial en la atmósfera, existiendo un continuo flujo molecular aire-mar/mar-aire, que regula y hace variar las concentraciones de carbono en ambos reservorios. Si por algún motivo, disminuye la presión  $p\text{CO}_2$  del agua, se produce un pase neto de moléculas de  $\text{CO}_2$  del aire al mar. Esto es, el océano absorbe  $\text{CO}_2$  del aire, y aumenta la  $p\text{CO}_2$  del agua de nuevo, y viceversa. La  $p\text{CO}_2$  del agua depende directamente de su concentración  $[\text{CO}_2]$  (moles de  $\text{CO}_2$  por kg de solución) e inversamente de su solubilidad. Por ejemplo, cuando el agua se enfría, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  aumenta (pues los gases son más solubles en agua fría que caliente), con lo que disminuye la presión  $p\text{CO}_2$  del agua. Se produce un desequilibrio entre las presiones  $p\text{CO}_2$  de la superficie del agua y del aire en contacto con ella, y entonces el agua absorbe más  $\text{CO}_2$  aumentando su concentración  $[\text{CO}_2]$ . Como consecuencia, disminuye la concentración  $[\text{CO}_2]$  del aire. El proceso inverso ocurre cuando el agua se calienta. Por lo tanto, en principio, en las épocas de enfriamiento de las aguas, el océano absorbe  $\text{CO}_2$  del aire y hace disminuir su concentración en la atmósfera, y, por el contrario, en las épocas en que las aguas se calientan, el océano suelta  $\text{CO}_2$  y aumenta su concentración atmosférica (También se esperaría que en las aguas frías de la Antártida la disolución del  $\text{CO}_2$  sea mayor.) (Hansell & Carlson, 2001). Este comportamiento puede describirse mediante la ley de Henry que enuncia que, a una temperatura constante, la cantidad de gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial que ejerce ese gas sobre el líquido. En la atmósfera, el dióxido de carbono, se encuentra en una concentración de unos 400 ppm. Como consecuencia del bajo nivel de  $\text{CO}_2$  atmosférico, el agua en equilibrio con la atmósfera, totalmente libre de alcalinidad (capacidad de neutralizar  $\text{H}^+$ ), contiene solo un nivel muy bajo de dióxido de carbono, del orden de  $10^{-5}$  moles/litro. Sin embargo, la formación de  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  incrementa grandemente la solubilidad del dióxido de carbono (Manahan, 2007).

## Electrodeposición de minerales en agua de mar

Existe una relación directa entre la concentración del dióxido de carbono que se encuentra en la atmósfera y la que se encuentra en los océanos. Este hecho permite plantear una captura del  $\text{CO}_2$  en el agua para

disminuir la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, que sería un método alternativo de captura de  $\text{CO}_2$ . El método consiste en capturar el  $\text{CO}_2$ , producido por la industria, mediante un proceso llamado electrodeposición mineral. El  $\text{CO}_2$  se transforma en una forma sólida a partir de una serie de reacciones químicas con elementos que se encuentran de forma natural en el agua de mar, principalmente el calcio y magnesio. Este proceso es muy lento pero puede acelerarse aplicando una intensidad de corriente mediante una celda electrolítica.

El agua de mar contiene nueve elementos principales: sodio, magnesio, calcio, potasio, estroncio, cloro, azufre, bromo, y carbono. Estos elementos comprenden más de 99.9% del total de las sales disueltas en el océano. Al aplicar una corriente eléctrica directa entre electrodos y un electrolito como el agua de mar, en el cátodo se da la precipitación de carbonatos de calcio y magnesio e hidróxido de magnesio y el desprendimiento de hidrógeno, mientras que en el ánodo se produce oxígeno y cloro. Un modelo cualitativo de los procesos electroquímicos del acrecentamiento de minerales se propone en la Figura 1, donde se observa la formación de carbonato y todas las posibles reacciones electroquímicas en el agua de mar (Hilbertz, 1979).

También, se ha propuesto la reducción electroquímica

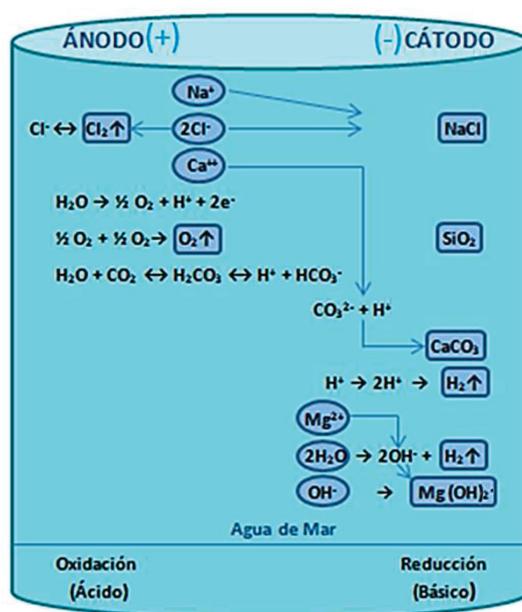
del  $\text{CO}_2$  para la obtención de hidrocarburos y CO en sistemas acuosos y no acuosos. El mecanismo de la reducción electroquímica de  $\text{CO}_2$  no ha sido, todavía, elucidado satisfactoriamente (Jitaru, 2007, Levitan 2013).

## 2. Parte experimental

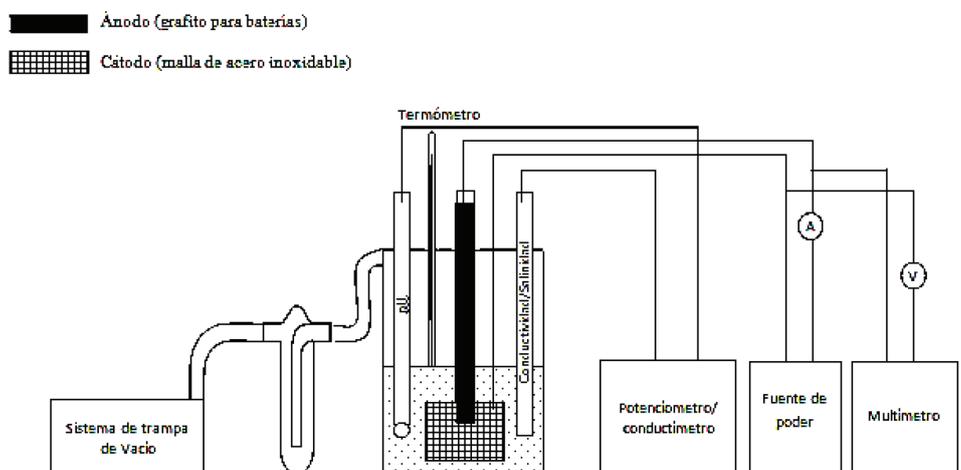
### Reactor electrolítico

En un estudio previo se determinó que el mejor sistema de electrodos para la electrodeposición es el conformado por malla de acero como cátodo y grafito como ánodo. Los electrodos son inertes y no forman precipitados que podrían interferir con los ensayos. Como ánodo se utilizaron los núcleos de grafito de las pilas secas tipo D. Como cátodo malla de acero inoxidable ASTM mesh 20 grado AISI 304, resistente a la corrosión.

Se construyó un reactor electrolítico de vidrio Pyrex con tubuladura de desprendimiento para liberación de gases, tapa de esmeril plano para cierre hermético con puertos para la introducción de los electrodos, medidor de pH, conductividad y temperatura tal como se muestra en la Figura 2. A la malla de acero de  $4 \times 10$  cm se le dio forma cilíndrica y la varilla de grafito se ubicó en el centro.



**Figura 1.** Reacciones electroquímicas en agua de mar. Modificado de Hilbertz (1979)



**Figura 2.** Diagrama de reactor electrolítico

Se prepararon cuatro litros de agua de mar artificial mezclando las sales descritas en la Tabla 1 con reactivos grado p.a. y agua tipo I.

**Tabla 1.** Principales sales del agua de mar

COMPONENTE	CANTIDAD, (g/L)
Cloruro de sodio	24
Cloruro de magnesio	5
Sulfato neutro de sodio	4
Cloruro de calcio	1.1
Cloruro de potasio	0.7
Bicarbonato de sodio	0.2
Bromuro de sodio	0.096
Ácido bórico	0.026
Cloruro de estroncio	0.024
Fluoruro de sodio	0.003

Tomado de Pontes (2011).

## Captura electroquímica de CO<sub>2</sub>

Se colocó exactamente 100 mL de agua de mar artificial en la celda del reactor y se ubicaron adecuadamente el par de electrodos, previamente pesados, dentro de la celda, así como todos los medidores de parámetros. Se moduló la fuente de poder con amperaje regulable, marca VED TECHNISCH, a los valores de intensidad de corriente determinados (0.5, 1 y 2 A) y se midió la diferencia de potencial de la celda mediante un multímetro marca PROSKIT. Se aplicó la intensidad de corriente por un tiempo especificado (15, 30 y 60 min). Durante todo el proceso se mantuvo agitación magnética a velocidad constante. Se verificó la temperatura con un termómetro digital marca FISHER ( $A \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Finalizado el tiempo de reacción se dejó reposar por 5 minutos y se procedió a retirar los electrodos que se secaron, pesaron y guardaron adecuadamente. La solución electrolítica se filtró en un papel cuantitativo previamente pesado. Se almacenaron adecuadamente los filtrados y precipitados para posteriores análisis. Se facilitó la salida de los gases que se desprendieron durante la reacción con una trompa de agua que genera vacío y se recolectaron en una trampa conteniendo una solución 1M de NaOH. Las determinaciones se realizaron por triplicado.

## Medición de parámetros

Se cuantificó la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto en el agua de mar artificial con un electrodo selectivo de gas

CO<sub>2</sub>, según manual de operación del equipo. Se utilizó un potenciómetro con electrodo de Ag/AgCl para la determinación del pH y un conductímetro para la medición de la conductividad y salinidad, de acuerdo al manual de los equipos, todos marca METTLER TOLEDO. Estos parámetros fueron evaluados en las soluciones iniciales y finales después de haber realizado el proceso de captura electrolítica.

Para deducir la composición del sólido formado se pesó el precipitado producido y en el filtrado de la solución electrolítica se analizó calcio y magnesio. Se utilizó el método estándar APHA 311.D con un equipo de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco para calcio y magnesio marca PERKIN ELMER. Las mediciones se realizaron en las soluciones iniciales y finales después de haber efectuado el proceso de captura electrolítica.

Con los datos obtenidos se realizó un análisis de varianza para un diseño factorial AxB de tres niveles con tres repeticiones, para su elaboración se utilizó

una hoja de cálculo de Excel 2010. La variable de respuesta fue la concentración de dióxido de carbono capturado en términos de porcentaje.

### Efectividad del método

Para establecer la efectividad de método se realizó una captura electroquímica de CO<sub>2</sub> en 100 mL de agua de mar natural, siguiendo el mismo procedimiento que para el agua artificial. Se utilizó el mejor sistema electroquímico encontrado para el agua artificial.

### 3. Resultados y discusión

En la Tabla 2 se muestran los parámetros medidos en el agua de mar sintética y en el agua de mar natural procedente de la Antártida (tomada frente a la Estación antártica ecuatoriana Pedro Vicente Maldonado, verano Austral 2013, que fue transportada y conservada en refrigeración a 4°C hasta el momento de los análisis).

**Tabla 2.** Parámetros iniciales de las muestras a 22°C y 0.78 atm

PARÁMETRO	AGUA DE MAR SINTÉTICA	AGUA DE MAR NATURAL DE LA ANTÁRTIDA
pH	8.04	7.05
Conductividad (mS/cm)	52.10	47.80
Salinidad (psu) <sup>1</sup>	34.84	31.40
Concentración Ca (mg/L)	147.50	190.00
Concentración Mg (mg/L)	1125.00	775.00
Concentración inicial CO <sub>2</sub> (mg/L)	282.08	292.78
Concentración de carbonatos (mg/L) <sup>2</sup>	384.66	399.24

<sup>1</sup>PSU (Practical Salinity Units), unidad de medida de la salinidad correspondiente a la relación entre la conductividad de una muestra de agua de mar y la de una solución estándar de KCl formado por 32,4356 gramos de sal disuelta en 1 kg de solución a 15°C.

<sup>2</sup>Concentración de carbonatos según la reacción: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + 2H<sup>+</sup>

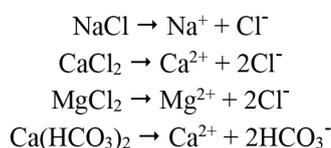
El agua de mar artificial presentó valores diferentes a la muestra de agua de mar natural ya que no tiene algunas de las sales traza que están presentes en una muestra natural, sin embargo, las composiciones

son comparables. Hay que tomar en cuenta, además, que las concentraciones de las especies presentes en el agua de mar dependen mucho del sitio donde se obtuvieron.

## Selección del sistema electroquímico para la captura del CO<sub>2</sub> disuelto en agua de mar

El agua de mar es una matriz compleja con muchas sales en solución, por lo que para el estudio de este sistema se consideraron únicamente las sales de interés como son: NaCl, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y CaCl<sub>2</sub>. Las principales reacciones que se producen en el seno de la solución y que permiten la electrodeposición mineral son (Hilbertz, 1979):

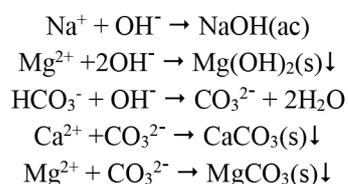
Ionización de sales:



Reacciones de óxido – reducción:



Productos:

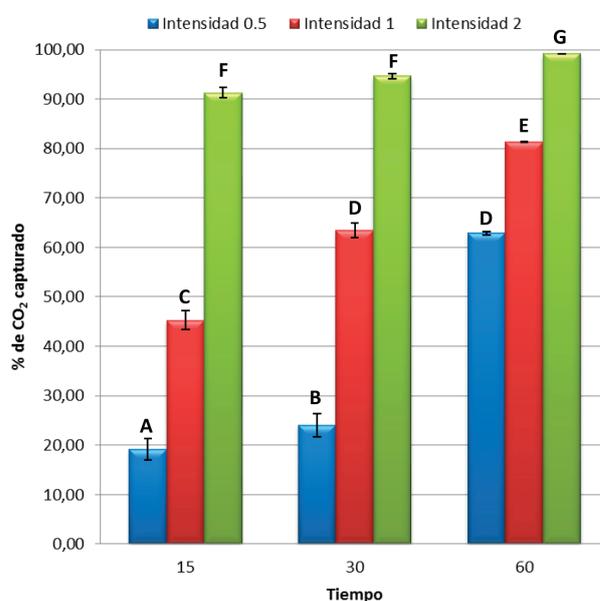


Por tanto, los productos finales son: Cl<sub>2</sub> (g), H<sub>2</sub> (g), que se desprenden como gases, NaOH (ac) en solución, que da el pH básico, y los precipitados Mg(OH)<sub>2</sub> (s), CaCO<sub>3</sub> (s) y MgCO<sub>3</sub> (s).

Se midió la concentración de CO<sub>2</sub> antes y después del tratamiento y se calculó el porcentaje de captura (Figura 3). Además, se determinó la masa de precipitado

adherida en la malla de acero, el desgaste del grafito, la masa de precipitado en el papel filtro. Se calculó la masa de calcio y magnesio precipitados como carbonatos y de magnesio como hidróxido lo que permitió deducir la composición del precipitado.

El análisis de varianza indicó que tanto el tiempo como la intensidad de corriente tienen una gran influencia en la captura del CO<sub>2</sub> ya que existe diferencia significativa entre tratamientos con un 95% de confianza.

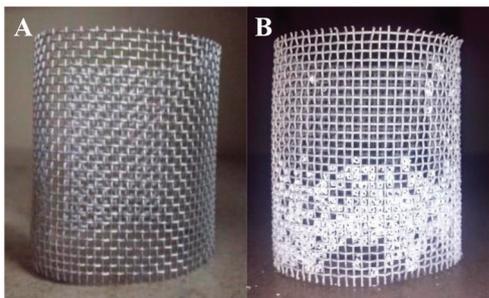


**Figura 3.** Porcentaje de CO<sub>2</sub> capturado en función del tiempo (min.) y la intensidad de corriente (A). Letras iguales significa tratamientos estadísticamente iguales. Las barras de error corresponden a una desviación estándar de tres determinaciones

Se realizó una prueba de Tukey para comparar entre tratamientos. La prueba demostró que existen siete grupos de tratamientos que son estadísticamente diferentes con un nivel de significancia de 0.05. Los grupos D y F están formados por dos tratamientos cada uno que son estadísticamente iguales, pues no existe entre ellos una diferencia significativa en el porcentaje de CO<sub>2</sub> capturado. La mejor captura de CO<sub>2</sub> se obtuvo con el tratamiento G, en el que se aplicó 2 A durante 60 min, con una remoción del 99%. Este tratamiento fue el que se utilizó en la muestra de agua natural para determinar la efectividad del método.

## Efectividad del método

Para determinar la efectividad del método se procedió a realizar un ensayo en el que se aplicó el mejor sistema electrolítico encontrado (ensayo G) a una muestra de agua de mar natural de la Antártida (Figura 4).



**Figura 4.** Electrodo de malla de acero (A) antes y (B) después de la carbonatación en la muestra de agua de mar natural, donde puede observarse la acumulación de carbonatos en el electrodo

Se observó una importante capa de precipitado depositado sobre la malla (Figura 4), un desgaste mínimo de los electrodos y una salida eficiente de cloro. La masa total de precipitado fue de 234.4 mg en los 100 mL de agua de mar natural, el 92.3% quedó adherido en la malla del electrodo, 6.0% corresponde a carbonato de calcio, 18.7% a carbonato de magnesio, 25.3% a hidróxido de magnesio y 50.0% a otros precipitados. Hubo un desgaste del 3.9% del electrodo de grafito. La concentración inicial de  $\text{CO}_2$  fue 292.78 mg/L y después de la carbonatación bajó a 2.38 mg/L, que representa un 99.2% de remoción. En solución permanecieron 70.4% del ion calcio y 38.7% del ion magnesio lo que indica que puede continuarse con la carbonatación pues no se agotaron los iones que precipitan el carbonato.

## 4. Conclusiones

Para obtener capturas de  $\text{CO}_2$  mayores al 90% deben aplicarse intensidades de corriente de 2 A, el tiempo mejora la deposición de carbonatos.

Debe considerarse que la captura electrolítica en mar abierto no sólo atraparía el  $\text{CO}_2$  proveniente de la disolución atmosférica; sino también el  $\text{CO}_2$  de los procesos biológicos y los carbonatos y bicarbonatos provenientes de la disolución de las formaciones rocosas dentro del océano, por lo que este proceso debería

realizarse en un sistema aislado donde la única fuente de carbono antropogénico provenga del  $\text{CO}_2$  que se disuelve de la atmósfera o que se inyecta de la industria. Los modelos energéticos y económicos actuales indican que la principal contribución de un sistema de captación y almacenamiento de  $\text{CO}_2$  a la mitigación del cambio climático provendría de su uso en el sector de la generación de electricidad.

El presente trabajo de investigación plantea una alternativa a la captura geológica de  $\text{CO}_2$ , que están tratando de implementar, actualmente, diferentes industrias para disminuir sus emisiones de este gas al ambiente. En la electrodeposición mineral en lugar de transportar e inyectar el  $\text{CO}_2$  de las industrias en formaciones geológicas o en aguas profundas, se lo capturaría mediante un burbujeo controlado, en agua de mar dentro de una celda similar a la descrita en esta investigación, pero con dimensiones industriales (para que sea viable se necesitará en el futuro cercano electricidad relativamente barata). El  $\text{CO}_2$  precipitaría en forma de sales de carbonatos de calcio y magnesio. El agua de mar tiene una alta concentración de calcio y magnesio que están disponibles para capturar el  $\text{CO}_2$  que se burbujea en el seno de la celda electroquímica. Adicionalmente, con este proceso se obtendrían sales muy apetecidas en el sector industrial como son los carbonatos, además de hidrógeno y cloro. Lo que demuestra esta investigación es que existen alternativas para disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera que deben ser analizadas con mayor profundidad.

Hay que considerar que ninguna opción tecnológica proporcionará por sí sola todas las reducciones de emisiones necesarias para lograr la estabilización del  $\text{CO}_2$ , sino que se necesitará una serie de medidas de mitigación. La mayor parte de los escenarios prevén que el suministro de energía primaria seguirá estando dominado por los combustibles fósiles hasta, al menos, mediados de siglo. Las opciones tecnológicas conocidas podrían alcanzar un amplio margen de niveles de estabilización atmosférica, pero la puesta en marcha requeriría cambios socioeconómicos e institucionales (Metz *et al*, 2005).

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Central del Ecuador y al Instituto Antártico Ecuatoriano por el apoyo brindado para la realización de esta investigación.

## Referencias bibliograficas

---

- Aguinaco V. 2008. Captura y almacenamiento del dióxido de carbono, Academia de Ingeniería, A.C. México.
- Hansell D., Carlson C. 2001. Marine dissolved organic matter and the carbon cycle; *Oceanography*. 14(4): 41-49.
- Herzog H., Eliasson B., Kaarstad O. 2000. Capturing greenhouse gases; *Scientific American*. 282(2): 72-79.
- Hilbertz W. H. 1979. Electrodeposition of minerals in sea water: Experiments and applications; *IEEE Journal on Oceanic Engineering*. OE-4(3): 1-19.
- Jitaru M. 2007. Electrochemical carbon dioxide reduction - fundamental and applied topics. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 42 (4): 333-344.
- Levitan D. 2013. Turning CO<sub>2</sub>, pumped underground, into stone. *Scientific American*. 309(6): 33-34
- Manahan S. 2007. *Introducción a la Química Ambiental*, Reverté. México.
- Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M, Meyer L. (ed) 2005. La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. Resumen para responsables de políticas. Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, OMM, PNUMA.
- Pontes M. 2011. Composición del agua de mar (en línea). [Fecha de consulta: 12 de julio de 2012]. Dirección electrónica de M@re Nostrum: <http://marenostrum.org/curiosidades/composicion/index.htm>

## Uso de plantas de pepinillo (*Cucumis sativus*) para fitorremediar suelos contaminados con cromo

PAOLA CIFUENTES MORALES <sup>a</sup> \* FERNANDO NOVILLO LOGROÑO <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Químicas,  
Universidad Central del Ecuador, Quito-Ecuador

\*Correspondencia: paopao\_wi@hotmail.com

Recibido: 03 de octubre de 2016, Aceptado: 10 de noviembre de 2016

### Resumen

En esta investigación se reporta un proceso de fitorremediación de suelos contaminados con cromo (VI), utilizando un cultivo de la especie *Cucumis sativus* (pepinillo), mediante sistemas de fitoestabilización y fitoinmovilización. Para determinar la capacidad de absorción y el crecimiento de la planta, se germinaron las semillas directamente en suelos contaminados con el metal que poseen las siguientes características: T1 (63 mg Cr/kg de suelo), T2 (125 mg Cr/kg de suelo) y T3 (250 mg Cr/kg de suelo) en función de peso húmedo. Las plantas se recolectaron a los 30, 60 y 80 días posteriores a los 8 días de la germinación. Los datos fueron estudiados mediante un análisis de varianza y prueba de Dunnett. Los resultados demuestran que las plantas de pepinillo presentan diferencias estadísticamente significativas frente al tratamiento testigo ( $p < 0.05$ ), pues se encontró que después de 80 días de cultivo en condiciones de invernadero, la plántula redujo los niveles de cromo en un 38% T1; 34% T2 y 31% T3.

**Palabras clave:** contaminación, cromo, fitorremediación, *Cucumis sativus*, pepinillo.

## Using cucumber plants (*Cucumis sativus*) for soils contaminated with chromium phyto remediate

### Abstract

In this research, a process of phyto remediation of contaminated with chromium (VI) using a crop *Cucumis sativus* species (Gherkin) by phytostabilization systems and soils phytoimmobilisation is reported. To determine the absorptive capacity and growth of the plant, the seeds are germinated directly contaminated with metal soils having the following characteristics: T1 (63 mg Cr / kg soil), T2 (125 mg Cr / kg soil) and T3 (250 mg Cr / kg soil) based on wet weight. Plants were harvested at 30, 60 and 80 days after 8 days of germination. The data were studied by analysis of variance and Dunnett's test. The results show that plants Gherkin statistically significant differences compared to control treatment ( $p < 0.05$ ) because it was found that after 80 days of culture in the greenhouse, seedling chromium levels reduced by 38% T1; 34% T2 and 31% T3.

**Keywords:** pollution, chromium, phyto remediation, *Cucumis sativus*, gherkin.

## 1. Introducción

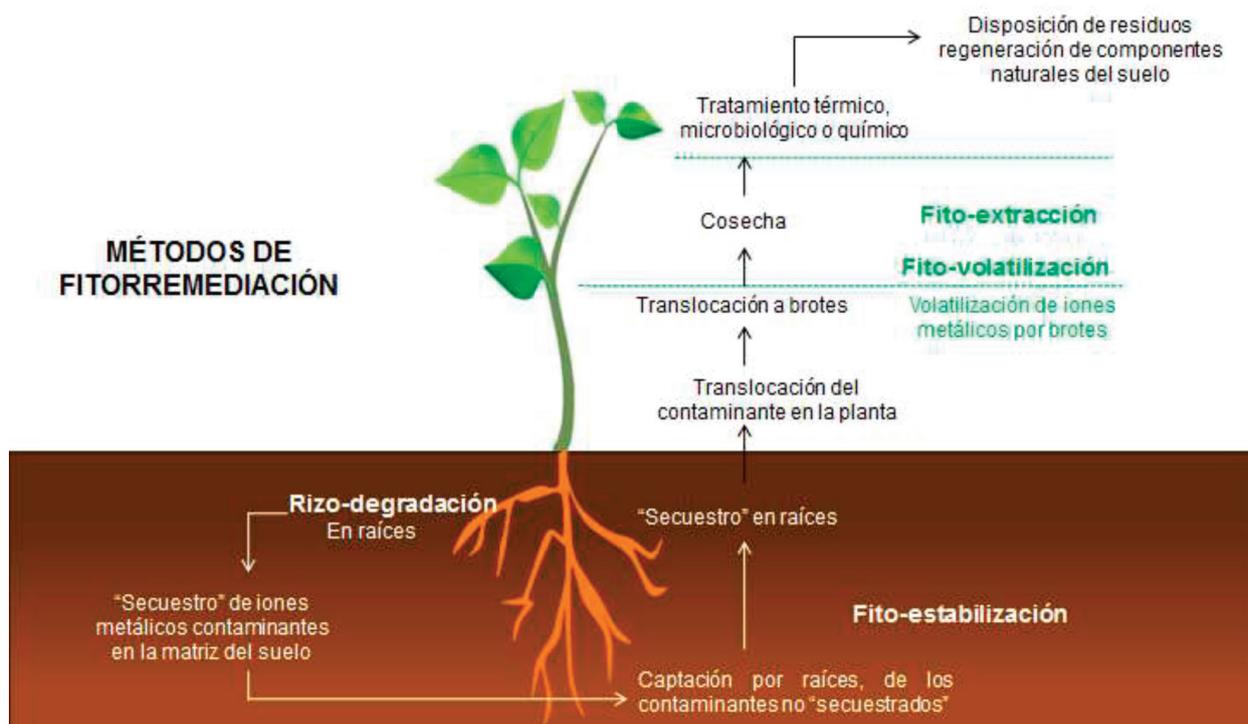
La contaminación por metales pesados constituye en la actualidad una de las problemáticas ambientales más preocupantes en todo el mundo (Shanker, 2005). El cromo es uno de los metales más importantes debido a su amplio uso industrial. La contaminación del suelo y agua es resultado de un vertido incontrolado de contaminantes con cromo, como consecuencia de una sociedad cada vez más industrializada, lo que incrementa los niveles de cromo en el ambiente, representando un peligro para la salud. El cromo puede ser generado mediante los efluentes de las industrias del curtido de cuero, acero inoxidable, aleaciones, pinturas, cementos, pigmento para impresoras y cromado, entre otros.

En el Ecuador, la mayor parte de curtiembres se encuentran ubicadas en la provincia de Tungurahua, seguido del Guayas, Cuenca y Pichincha. La contaminación química se produce porque en las curtiembres solamente el 80% del cromo reacciona en el cuero y el 20% restante sale con el agua que se descarga sin previo tratamiento. El principal problema es que el contaminante es introducido a través de los efluentes

y contamina las corrientes de agua que podrían ser utilizadas como fuentes de riego para la agricultura (Dheri, 2007). Es por ello que estrategias de remediación son necesarias para eliminar los contaminantes *in situ* antes de que puedan introducirse en la cadena alimentaria.

Los métodos convencionales suelen ser costosos, por lo que, la fitorremediación representa una alternativa sustentable y de bajo costo para la restauración de ambientes afectados por contaminación (Singh, 2003). Actualmente, de 6 a 8 mil millones de dólares son invertidos en limpieza del ambiente en los Estados Unidos y de 25 a 50 mil millones por año en todo el mundo (Tsao, 2003).

La fitorremediación utiliza plantas de rápido crecimiento vegetativo, las cuales tienen la capacidad de absorber y tolerar a los metales pesados, para eliminar, retener o disminuir la toxicidad de contaminantes en el suelo (Chaney, 1997). Las fitotecnologías son un conjunto de técnicas que tienen lugar en las plantas y microorganismos asociadas a ellas, tales como se muestran en la Figura 1.



**Figura 1.** Mecanismos relacionados con la remoción de contaminantes mediante una representación esquemática de técnicas de fitorremediación (Singh, 2003).

La absorción de cromo desde la solución nutritiva del suelo es un mecanismo no muy bien conocido hasta el momento. A pesar de que las plantas acumulan cromo de las soluciones nutritivas retienen la mayor parte en las raíces, su translocación a la parte aérea es baja, creyéndose que la mayor parte de cromo es absorbida por intercambio iónico en las paredes de los vasos xilemáticos. Posiblemente una de las razones de la baja tasa de transporte del cromo sea la compartimentación vacuolar, falta de transportadores específicos o la inhibición por sulfatos. La primera interacción que tiene la planta con el cromo es durante su proceso de absorción. Por lo tanto, ésta se realiza a través de transportadores utilizados para la absorción de metales esenciales en el metabolismo de la planta (Cary, 1977).

La vía del cromo hexavalente es un mecanismo activo que afecta a la absorción de aniones esenciales, tales como el sulfato (Cervantes, 2001). Los elementos como el hierro, azufre y fósforo también compiten con el cromo para ser transportados (Wallace, 1976), debido a su similitud estructural con algunos elementos esenciales.

El cromo (VI) por competir con diversos elementos de similar estructura electrónica, parece ser que tiene la ventaja de entrar en el sistema de la planta, además, éste es absorbido rápidamente, a diferencia de cromo (III) (elemento traza esencial) que lo hace en forma pasiva y es retenido por los sitios de intercambio catiónico de la pared celular (Shanker, 2004). Esto explica en parte, la mayor acumulación de Cr (VI) por las plantas. Por otro lado, el cromo (VI) es un elemento tóxico y no es esencial para las plantas, por lo tanto, no poseen ningún mecanismo específico de transporte (Shanker, 2005).

Tanto el cromo (VI) como el cromo (III) tienen que cruzar a través de la membrana plasmática de las células de la raíz, el cromo (VI) probablemente se reduce fácilmente a cromo (III), de acuerdo al modelo hipotético de transporte del cromo y toxicidad en las raíces de la planta según Shanker (2004). Por lo que los residuos vegetales generados por el proceso de fitorremediación no se considerarían como residuos peligrosos, de modo que, ya no deberían ser tratados para posteriormente eliminarlos.

La especie *Cucumis sativus* pertenece a la familia Cucurbitaceae previamente ya se ha utilizado para la remediación de matrices ambientales contaminadas con cromo, sin embargo, no se obtuvieron buenos resultados debido a que el crecimiento de la planta fue inhibida a concentraciones de 500 ppm y no se detectó cromo en las plantas analizadas después de 70 días

de crecimiento (Butler, 2009), aun así este proyecto se usó como guía para el diseño de esta investigación.

En la presente investigación, se reporta el desarrollo de la técnica de fitorremediación, no sólo para la remediación misma, sino también para la regeneración de las características del suelo para su cultivo, especialmente recuperando la matriz a los niveles establecidos por la Norma Ambiental (Decreto N° 3516) para suelos en remediación.

## 2. Materiales y métodos

Las muestras de suelo fueron recolectadas de suelos agrícolas de la parroquia de Yaruquí - Oyambarillo, Pichincha, Ecuador. El suelo colocado en las macetas, previo a la siembra de las semillas de *C. sativus*, se determinó el: pH, conductividad, humedad, materia orgánica, capacidad de cambio catiónico, nitrógeno, fósforo asimilable, cromo (VI) y cromo total (cromo III y cromo VI).

### 2.1. Tratamiento con cromo

Como fuente de cromo (VI) se empleó dicromato de potasio al 99.5% dado que es la forma más biodisponible para las plantas en el suelo. El suelo en el cual se cultivó las plantas de *C. sativus* se contaminó con el metal hasta la completa saturación, es decir, hasta que visualmente todos los espacios del suelo estuvieron completamente humedecidos.

### 2.2. Siembra de semillas de *Cucumis sativus*

Las semillas de *C. sativus* son certificadas con una pureza del 99.9 % y una germinación del 85.0 % (Ministerio de Agricultura y Ganadería, 1991). Estas semillas, se sembraron a 2 cm de profundidad en macetas con una capacidad aproximada de 1,5 kg de suelo bajo condiciones de invernadero, es decir, bajo una estructura recubierta de película de plástico debido a que la zona de siembra presenta vientos fuertes muy frecuentes y el objeto es asegurar la estabilidad de las unidades experimentales.

### 2.3. Acondicionamiento del suelo contaminado

Cuando las plantas alcanzaron la tercera semana de edad se procedió a fertilizar el suelo, de tal manera que garantice el crecimiento y desarrollo de las plantas suministrando todos los elementos necesarios, este proceso se lo realizó a intervalos de 7 – 10 días. En cada maceta se aplicó 200 mL de fertilizante soluble

NUTRI-LEAF 20N – 20P – 20K, cuidando de que no entre en contacto directo con la raíz de la planta. La dosis general recomendada por el fabricante para la especie curcubitácea es de 1 kg de fertilizante por cada 200 litros de agua.

## 2.4. Diseño del experimento

Las pruebas de toxicidad a la especie *C. sativus* se evaluaron con tres concentraciones nominales: T1 (63 mg Cr/kg de suelo), T2 (125 mg Cr/kg de suelo) y T3 (250 mg Cr/kg de suelo) más el control (CT). El tratamiento control es aquel que no incluye contaminación con dicromato de potasio, siendo de gran importancia ya que constituye un tratamiento referencial de la investigación. Se establecieron tres repeticiones por concentración, con un total de 36 unidades experimentales, con un diseño factorial en bloque completo al azar (DBCA), donde se consideraron tres fuentes de variabilidad: el factor de tratamientos, el factor de bloques y el error aleatorio. Las diferencias significativas se calcularon mediante un ANOVA, seguido de un procedimiento de comparación múltiple de Dunnett con el objeto de localizar el tratamiento que sea diferente o mejor que un tratamiento de control a nivel de significancia de 0.05. Los análisis estadísticos se realizaron usando Microsoft Excel 2010 (v14.0) como parte de Office 2010 que se caracteriza por ser un software de hojas de cálculo.

## 2.5. Muestra de plantas de pepinillo

Se recolectaron aleatoriamente las muestras de toda la planta de pepinillo en bolsas de polietileno con cierre hermético a los 30, 60 y 80 días hasta que se cumpla el ciclo vegetativo, posteriores a los 8 días de germinación.

## 2.6. Muestra del suelo de cultivo

El suelo se muestreó superficialmente haciendo uso de una espátula de acero inoxidable, obteniendo una muestra de 250 g en bolsas de polietileno con cierre hermético. En el caso de hallar la presencia de restos de plantas y piedras, se retiran previamente al muestreo.

## 2.7. Muestra del fruto

El fruto que se encontraba disponible se cosechó al término de su ciclo vegetativo, es decir, se obtuvieron de 1 a 2 frutos por planta.

## 2.8. Procedimiento general de digestión

Las muestras del suelo y del vegetal se secaron en una estufa a 105°C por 2 horas en cápsulas de porcelana, una vez secas se disgregaron manualmente y posteriormente se tamizaron por una malla de 2 mm de diámetro. El suelo se trasladó a un vaso de precipitación, se añadió 10 mL de ácido nítrico al 69.2% y 50 mL de agua desionizada, para el tejido vegetal se añadió 5 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido perclórico al 70% y 25 mL de agua desionizada. Se hirvió hasta que el volumen original se redujo en un 50%. Se aforó en balones de 100 mL y se analizó por espectroscopia de absorción atómica en llama (Standard Methods, 1997).

## 2.9. Cuantificación del cromo

Se utilizó el Método directo de llama de aire-acetileno EPA 3050 A y EPA 7420. La determinación de cromo total se llevó a cabo por espectroscopia de absorción atómica en un equipo marca Perkin Elmer; modelo AAnalyst 100, HGA – 800.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Desarrollo de las plantas de pepinillo

Las semillas de pepinillo germinaron en los tres tratamientos de suelo contaminado con cromo; durante etapas tempranas de su crecimiento las plantas no presentaron cambios manifestados exteriormente como: inhibición del crecimiento, clorosis (Foroughi, et al., 1979) e inhibición de germinación (Mukherji, 1977), lo que es un buen indicativo de la posible tolerancia de la planta (Carillo, 2002). Prueba de ello, inicia con la absorción de agua y se completa cuando el eje del embrión comienza a elongarse (Crawford y col., 2000). La movilización de las reservas (almidón, proteínas y lípidos) se lleva a cabo y se promueve entonces el crecimiento de la planta. Lo que puede significar que la movilización de las reservas no fue afectada por la presencia de cromo en dichas concentraciones, y por lo tanto el embrión creció.

No se observaron diferencias durante el desarrollo de las plantas sembradas en suelo contaminado con cromo y el tratamiento de control, es decir, después de los 8 días de germinación en ambos casos, las plantas comenzaron a desplegar los cotiledones, las hojas comenzaron a aparecer después de los 15 días de siembra, llegando a su completo desarrollo a los 25 días. La etapa de crecimiento no presentó dificultad, permitiendo un buen desarrollo sin observarse disminución en el crecimiento longitudinal respecto al

tratamiento de control; siendo capaces de crecer, florecer y fructificar; a pesar de ello, 1 de 36 unidades experimentales presentó un ligero amarillamiento en sus hojas (efecto de clorosis) como un síntoma de fitotoxicidad probablemente inducida por la presencia de cromo, lo que parece estar relacionada con la falta de Fe (Huffman, 1973). El resultado concuerda parcialmente con los obtenidos por Turner y Rust (1971) con una disminución en la concentración de Fe en raíces y partes aéreas en plantas de soja tratadas con cromo en cultivo hidropónico.

### 3.2. Concentración de cromo en la planta y en el suelo

La concentración de cromo absorbido por la planta de pepinillo para el día 30 en los tres tratamientos es del 29%, para el día 60 se considera un aumento considerable con un 32% mientras que para el día 80 incrementó a un 38%. Seguidamente en la Tabla 1 se presenta las concentraciones de cromo absorbida por la planta durante el tiempo de investigación.

**Tabla 1.** Contenido de cromo absorbido por la planta de pepinillo

Tratamientos	Planta			
	T1	T2	T3	CT
Día 30	24,15	26,99	58,07	4,24
	20,03	35,22	62,17	4,19
	21,62	38,95	61,58	4,22
$\bar{X} \pm SD$	21,93 $\pm$ 2,08	33,72 $\pm$ 6,12	60,61 $\pm$ 2,22	4,22 $\pm$ 0,03
CV	9,47	18,15	3,66	0,60
Día 60	23,74	39,91	68,51	4,35
	22,15	42,99	67,55	4,56
	22,16	39,34	66,71	4,46
$\bar{X} \pm SD$	22,68 $\pm$ 0,92	40,75 $\pm$ 1,96	67,59 $\pm$ 0,90	4,46 $\pm$ 0,11
CV	4,03	4,82	1,33	2,36
Día 80	27,87	45,48	72,01	4,60
	30,45	41,59	87,19	4,48
	31,11	46,80	75,15	4,72
$\bar{X} \pm SD$	29,81 $\pm$ 1,71	44,62 $\pm$ 2,71	78,12 $\pm$ 8,01	4,60 $\pm$ 0,12
CV	5,74	6,07	10,26	2,61

Los datos muestran el contenido de cromo en  $mg\ kg^{-1}$  de peso seco para cada tratamiento; se presentan valores promedio  $\pm$  desviación estándar (SD) y coeficiente de variación (CV) para tres repeticiones.

La cantidad de cromo almacenada por la planta es similar en los tres tratamientos durante los primeros 30 días, la velocidad de absorción de cromo fue relativamente rápida. Sin embargo, entre los 60 y 80 días se observó un incremento lento en la absorción que se mantiene constante, de modo que, durante el proceso se tiene un intervalo de remoción de cromo de 20,03 a 87,19  $mg\ kg^{-1}$ .

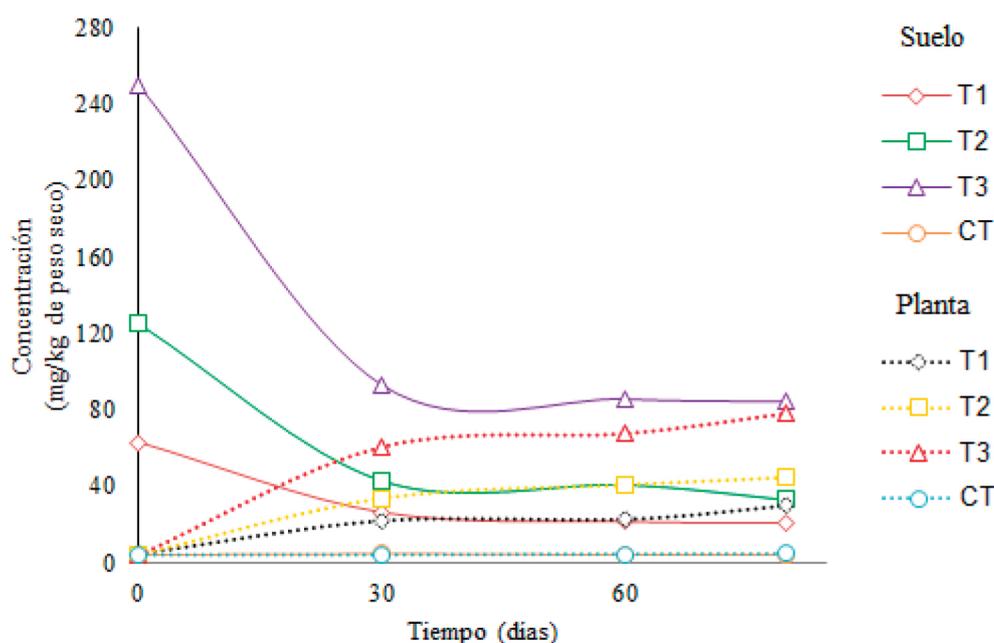
La rápida absorción de la planta puede indicar que en la etapa temprana de crecimiento su absorción podría estar aumentando para suministrar el aporte necesario de nutrientes que requiere y luego se vuelve menos rápida durante su etapa final; esta deducción responde a los patrones propuestos por Chen (2000) que relacionan la biodisponibilidad de los nutrientes y su absorción. En el patrón tipo 1, la absorción se

incrementa con el crecimiento del cultivo para luego caer cuando el cultivo alcanza la madurez. Este patrón es observado en la absorción de la mayoría de los macronutrientes como el nitrógeno, fósforo y potasio. El patrón 2, es similar al 1 pero presenta un pico más pronunciado y se ha observado que se asocia con la absorción de micronutrientes como el cobre y zinc. El patrón tipo 3, presenta una absorción elevada en las primeras etapas del desarrollo y cae durante las siguientes etapas. Este patrón se observa para los metales pesados como el arsénico, cadmio, cromo, plomo, níquel y mercurio.

En el suelo se observa que a los 30 días, las concentraciones de cromo en todos los tratamientos disminuyeron en un 38%, debido a que la absorción de cromo por parte de la planta de pepinillo no fue afectada

por la fijación de este elemento. Para el día 60, se observó una disminución del 34% y para el día 80 disminuyó en un 31%. La figura 2 muestra la cantidad de cromo presente en la planta y en el suelo, cabe destacar que inicialmente y como parte de la caracteriza-

ción del suelo agrícola se determinó la concentración de cromo total y cromo (VI), estos datos son tomados como datos iniciales para la representación en la gráfica a tiempo cero.



**Figura 2.** Representación del comportamiento del contenido del cromo en la planta y en el suelo en función del tiempo, siendo: CT tratamiento de control, T1, T2 y T3 concentraciones de 63, 125 y 250 mg Cr/kg de suelo, respectivamente.

Además, el contenido de cromo en el fruto, al término de su ciclo, es menor a 0.04 mg/L para los tres tratamientos al igual que para el tratamiento de control; se puede deducir que el cromo no fue transportado al fruto, debido a que se retiene la mayor parte en las raíces de la planta lo que podría deberse a que el cromo se inmoviliza en las vacuolas de las células de la raíz, lo cual lo hace menos tóxico, ya que puede ser respuesta natural de la planta (Shanker, 2004). En las plantas, generalmente, se observa un contenido de cromo mayor en las raíces que en las hojas y tallos, mientras que la concentración más baja está en los granos (James, 2002).

En la Tabla 2 se muestra de manera más clara el tiempo que tarda la planta de pepinillo en remover el cromo del suelo contaminado mediante el efecto de su cultivo.

**Tabla 2.** Remoción de cromo por la planta de pepinillo

Especie	(% Remoción / Tiempo (días))		
	T1	T2	T3
<i>Cucumis sativus</i>	42/30	34/30	37/30

### 3.4. Estudio estadístico

En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis de varianza para los diferentes tratamientos realizados.

**Tabla 3.** Resultados del ANOVA, en la evaluación del contenido de cromo en el suelo.

Tiempo (días)	Fuentes de variación	GL	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F	F tab
30	Bloques	2	2.25	1.12	0.47 <sup>ns</sup>	5.14
	Tratamientos	3	12869.31	4289.77	1814.67 <sup>*</sup>	4.76
	Error	6	14.18	2.36		
	Total	11	12885.74			
60	Bloques	2	5.05	2.53	1.53 <sup>ns</sup>	
	Tratamientos	3	11111.43	3703.81	2241.10 <sup>*</sup>	
	Error	6	9.92	1.65		
	Total	11	11126.41			
80	Bloques	2	1.86	0.93	1.46 <sup>ns</sup>	
	Tratamientos	3	10788.14	3596.05	5642.26 <sup>*</sup>	
	Error	6	3.82	0.64		
	Total	11	10793.82			

(\*) significativo a un valor de probabilidad de  $p < 0.05$  ns: no significativo

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, el hecho de que no haya diferencias entre bloques no es de importancia particular ya que los bloques son una fuente de variación conocida, sin embargo, la variación entre bloques también puede probarse. En este caso, no es significativa. La prueba F de bloques es válida, pero debe interpretarse con cuidado.

Mientras tanto, hubo una reducción de las concentraciones de cromo para todos y cada uno de los tratamientos, donde el valor de F calculada supera al valor de F crítica al 5 por ciento los cuales determinan que existe diferencia y es significativa, debido a ello se realizó una prueba de Dunnett (1955) para dos colas con  $\alpha = 0.05$  para poder evaluar con interés secundario las diferencias que presentan cada tratamiento en relación al tratamiento control. En la siguiente tabla se resumen los resultados obtenidos.

**Tabla 4.** Prueba de medias de Dunnett para el contenido de cromo en el suelo

Tiempo (días)	Diferencia	Diferencia comparada con el valor Dunnett	Decisión
30	$\bar{Y}_{T1} - \bar{Y}_k$	$26.39 - 4.06 = 22.33^* > 3.59$	Significativa
	$\bar{Y}_{T2} - \bar{Y}_k$	$42.86 - 4.06 = 38.80^* > 3.59$	Significativa
	$\bar{Y}_{T3} - \bar{Y}_k$	$93.05 - 4.06 = 88.99^* > 3.59$	Significativa
60	$\bar{Y}_{T1} - \bar{Y}_k$	$21.54 - 4.07 = 17.47^* > 3.00$	Significativa
	$\bar{Y}_{T2} - \bar{Y}_k$	$40.76 - 4.07 = 36.69^* > 3.00$	Significativa
	$\bar{Y}_{T3} - \bar{Y}_k$	$85.68 - 4.07 = 81.61^* > 3.00$	Significativa
80	$\bar{Y}_{T1} - \bar{Y}_k$	$20.83 - 4.05 = 16.78^* > 1.87$	Significativa
	$\bar{Y}_{T2} - \bar{Y}_k$	$32.89 - 4.05 = 28.84^* > 1.87$	Significativa
	$\bar{Y}_{T3} - \bar{Y}_k$	$84.34 - 4.05 = 80.29^* > 1.87$	Significativa

$\bar{Y}_T$  corresponde a los valores promedio obtenidas de cada tratamiento y  $\bar{Y}_k$  a los promedios de cada tratamiento de control.

Para todos los resultados existe diferencia significativa entre los tratamientos respecto al control, por lo tanto, puede decirse que hubo absorción por parte de la planta en los tres tratamientos. Bajo el mismo criterio se procedió a realizar los demás cálculos para el contenido de cromo en la planta de pepinillo, presentando los mismos resultados.

#### 4. Conclusiones

El contenido de cromo en el suelo contaminado disminuyó después de los 80 días para los tratamientos T1 y T2, consiguiendo llegar a los niveles exigidos por

la Norma para Suelos en Remediación (Decreto N° 3516) y por lo tanto, se podría utilizar como suelo para cultivar la especie *C. sativus*, sin embargo, para el T3 no se consiguió llegar a los niveles exigidos por la Norma, no obstante, se podría realizar siembras sucesivas hasta alcanzar su remediación.

La capacidad mostrada por *C. sativus* para tolerar y acumular cromo de un suelo contaminado, en tiempos relativamente cortos, le hace una especie que podría utilizarse en procesos de fitorremediación. Esta estrategia requiere menos recursos que sus contrapartes químicas, constituyendo así una alternativa atractiva.

#### Referencias

1. Butler, R. (2009). Investigation of the use of cucumis sativus for remediation of chromium from contaminated environmental matrices. *Journal of Chemical Education*, 1095 - 1098.
2. Carrillo, G. (2002). Alfalfa Growth Promotion by Bacteria Grown Under Iron Limiting Conditions. *Advances in Environmental Research*, 391 - 399.
3. Cary, E.E., Allaway, W.H., Olson, O.E. (1977). Control of chromium concentration in food plants, 1. Absorption and translocation of chromium by plants. *Journal of Agricultural and food chemistry*. 25: 300-304.
4. Cervantes, C. (2001). Federation of European Microbiological Societies. Interactions of chromium with micro organisms and plants, 335 - 347.
5. Chaney, R. (1997). Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion Biotechnology*, 279-284.
6. Chen Z.S. (2000). Relationship between heavy metal concentrations in soils of Taiwan and uptake by crops. Department of Agricultural Chemistry. National Taiwan University. Recuperado de: <http://www.agnet.org/library.php?func=view&id=20110728162346>.
7. Crawford, N.M., Kahn, M.L., Leustek, T. y Long, S.R. (2000). Nitrogen and Sulfur. En: Buchanan, B.B., Gruissem, W., Jones, R.L.(eds). *Biochemistry and molecular biology of plants*. American Society of plant physiologists, Rockville. pp 786-849.
8. Decreto N° 3516. Edición Especial No. 2 del Registro Oficial; Texto Unificado de la Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, Quito – Ecuador, 31 de marzo del 2003. Norma de Calidad Ambiental del Recurso Suelo y Criterios de Remediación para Suelos Contaminados, Libro VI Anexo 2. Pág. 362, 364.
9. Dheri, G.S., Brar, M.S., Malhi, S.S.(2007). *Communications in Soil Science and Plants Analysis* 38, 1655-1672.
10. Dunnett, C. (1955). A multiple comparison produce for comparing several treatments with a control. *Journal of the American Statistical Association*, 1096 - 1121.
11. Foroughi, M., Hoffmann, G., Teicner, K., Venter, F., (1979). The effect of increasing levels of cadmium or nickel in tomatoes in nutrient solution. In *Stand und Leistung Agriculturnchemischer und Agrobiologischer Forschung*.
12. Gobierno de Costa Rica, Ministerio de Agricultura y Ganadería (1991). Aspectos Técnicos sobre Cuarenta y Cinco Cultivos Agrícolas de Costa Rica. San José: Autores. Dirección General de Investigación y Extensión Agrícola. University of Texas, Cucumis sativus. Pág. 348-352. Editora Eleonor Vargas Aguilar.
13. Huffman, Jr. E., Allaway, W (1973). Chromium in plants: Distribution in tissues, organelles and extracts, and availability of bean leaf chromium animals. *Journal of Agricultural and food chemistry*. 21: 982.
14. James, B.R. (2002). Chemical transformation of chromium in soils relevance to mobility, bio-availability and remediation. The chromium file from the International Chromium Development Association, France. No. 8. Recuperado de: <http://icdachromium.com/pdf/publications/crfile8feb02.htm>
15. Mukherji, S., Roy, B.K (1977). Toxic effects of chromium on germinating seedlings and potato tuber slices. *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, 171, 235 -238.
16. Shanker, A. K. (2004). Differential antioxidative response of ascorbate glutathione pathway enzymes and metabolites to chromium speciation stress in green gram. *Plant Science*, 1035-1043.
17. Shanker, A. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environmental Internacional*, 739 - 753.
18. Singh, O.V., S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja y R.K. Jain, (2003). Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 61: 405 - 412.
19. Standard Methods for the examination of water and wastewater, (1997). Preliminary Treatment of samples nitric acid –perchloric acid digestion. Section 3030-H prepared and published jointly by the American Public Health Association (APHA), the American Water Works Association (AWWA), and the Water Environment Federation (WEF). Edition 20<sup>th</sup>.
20. Tsao DT. (2003). Overview of phytotechnologies. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 78: 1–50.
21. Turner, M., Rust, R (1971): Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans. *Soil Science Society of American Proceedings* 35: 755-58.
22. Wallace, A. (1976). Some effects of chromium toxicity on bush bean plants grown in soil. *Journal Plant and Soil*, 471-473.

## Instrucciones para los autores

La revista QUÍMICA CENTRAL publica artículos originales en todos los campos de la química que contengan resultados de investigaciones experimentales, teóricas o aplicadas, que no hayan sido publicados anteriormente ni que estén bajo consideración en otras revistas.

### Recepción de manuscritos

Los manuscritos se recibirán solamente por vía electrónica, en formato de Microsoft Office Word u Open Office Writer para Windows, al correo del Consejo Editorial ([revista.fcq@uce.edu.ec](mailto:revista.fcq@uce.edu.ec)) con un máximo de 5 MB por archivo. Los manuscritos para ser evaluados no deben haber sido anteriormente publicados en ningún medio físico o electrónico. El manuscrito debe ir acompañado de una carta o un texto de correo electrónico solicitando al Consejo Editorial su publicación e indicando que el mismo no ha sido publicado previamente, ni está siendo evaluado para su publicación en otra revista y que todos los autores que aparecen en el manuscrito conocen y aceptan el contenido del mismo.

### Revisión y publicación

Cada manuscrito recibido será sometido a un proceso de evaluación por revisores calificados. La identidad de los revisores es confidencial y sus nombres no serán revelados al autor. Se mantendrá, también, el anonimato de los autores. La decisión sobre la publicación del manuscrito se notificará por correo electrónico a la persona de contacto junto con el informe de los revisores. De aprobarse el artículo, luego de las correcciones necesarias, será publicado en físico y digital en el siguiente número de la revista Química Central.

### Formato del manuscrito

El manuscrito debe ser redactado en tamaño de papel A4 (21x29.7 cm), márgenes derecho, izquierdo, superior e inferior de 2.0 cm. Todo el texto debe estar escrito a doble espacio y alineado a la izquierda. El tamaño de letra debe ser 12 Times, estilo de fuente normal, usar cursiva para los nombres en latín de organismos vivos. No sangrar la primera línea de cada párrafo luego de punto aparte o de un título. No van espacios en blanco entre los párrafos. Deberá emplearse el Sistema Internacional de Unidades (SI), tanto en el texto, cuanto en las figuras y tablas. No utilizar división automática de palabras para separar sílabas. En lo posible no emplear notas al pie de página. Los subtítulos van numerados en negrita Times 12, alineados a la izquierda. Después del número va punto y espacio, la primera letra con mayúscula. El límite del manuscrito es de 5000 palabras.

### Organización del manuscrito

Las secciones del manuscrito son:

- Título
- Nombre(s) del autor(es) y afiliación(es)
- Resumen y palabras claves

- Title
- Abstract y keywords
- 1. Introducción
- 2. Parte experimental
- 3. Resultados y Discusión
- 4. Conclusiones
- Agradecimientos (opcional)
- Referencias

### Título

El título debe ser claro, conciso y escogido cuidadosamente para reflejar el contenido del trabajo reportado. No utilizar abreviaturas.

### Nombre(s) del autor(es) y afiliación(es)

Para listar los autores del trabajo, poner el primer nombre y el/los apellido(s) de todos los investigadores que han hecho una sustancial contribución al trabajo. El nombre del autor principal irá en primer lugar y al final el nombre del tutor, jefe de laboratorio o director de proyecto. Deben omitirse todos los títulos, ocupaciones y grados académicos como: Prof., Coord., Dr., Lcdo., MSc, PhD. Después de los autores poner la afiliación (nombre y dirección de la institución) de cada uno y con letras superíndices relacionar la afiliación con los autores. Señalar el contacto o a quien va dirigida la correspondencia con un asterisco (\*) sobre el apellido y agregar el correo electrónico. Si el autor a quien va dirigida la correspondencia ya no está en la institución donde el trabajo fue realizado, colocar la dirección actual como una nota al pie de página marcada con un asterisco (\*).

### Resumen

Todos los manuscritos deben tener un resumen del trabajo realizado. Contiene una clara indicación del objetivo, los resultados más importantes y las conclusiones para que los lectores puedan determinar si el texto completo será de su interés. Debe estructurarse en un sólo párrafo, no debe exceder las 200 palabras y no debe incluir ecuaciones ni referencias.

**Palabras claves:** Colocar de tres a cinco palabras claves.

### Title

Poner el título del manuscrito en inglés.

A continuación colocar la palabra "Abstract." y escribir el contenido del resumen en inglés. Después, escribir "Key words:" y poner las palabras claves en inglés. No utilizar un traductor automático como Traductor de Google.

### Introducción

En la introducción debe indicarse claramente el propósito y los objetivos de la investigación. No debe incluirse una

revisión extensa de trabajos previos, solamente una revisión bibliográfica relevante. La introducción no debe extenderse más de dos páginas a doble espacio.

### Parte experimental

El reporte del trabajo experimental debe incluirse en la sección experimental. Esta sección debe presentar una descripción clara y sin ambigüedades de los materiales, métodos y equipos utilizados con suficiente detalle que permita la reproducción del trabajo por otros investigadores. Debe evitarse descripciones repetitivas de un procedimiento general. La sección debe estar dividida en subsecciones. Debe indicarse explícitamente las precauciones de manejo de material peligroso o de procedimientos peligrosos y, en caso de uso de animales, la aprobación correspondiente por el comité ético local.

### Resultados y discusión

La función de esta sección es presentar objetivamente los principales resultados y su interpretación en una secuencia lógica. No debe incluirse detalles experimentales y debe redactarse en tiempo pasado. Se recomienda utilizar material ilustrado como tablas y figuras para mostrar los resultados. No debe presentarse el mismo resultado en tablas y en figuras. Debe indicarse el procedimiento estadístico empleado para analizar los resultados y reportar el nivel de significancia utilizado. Debe relacionarse los resultados del artículo con lo encontrado en otros estudios similares.

### Conclusiones

Esta sección resume brevemente las principales conclusiones del trabajo y no debe ser un duplicado de la información del resumen (abstract) ni repetir puntos de la discusión. La conclusión debe estar basada en la evidencia presentada.

### Agradecimientos (opcional)

Esta sección puede usarse para agradecer discusiones de otros investigadores o asistencia técnica de personas que no son coautores del trabajo. También, puede agradecerse la asistencia económica o donación de reactivos.

### Referencias

En el texto del manuscrito, la referencia se cita usando el formato (Apellido, año) o Apellido (año) según corresponda. No deberá incluirse en la referencia material bibliográfico que no haya sido señalado explícitamente en el texto. Los nombres de revistas deben ir completos y no abreviados. Las referencias se citarán en orden alfabético. Para el formato de las referencias utilizar el Administrador Automático de Fuentes de Microsoft Office Word, versión 2007 o superior. En el administrador de fuentes seleccionar el estilo APA (American Psychological Association) y llenar todos los campos disponibles.

### Ecuaciones

Las ecuaciones deben estar enumeradas consecutivamente, con el número entre paréntesis (1) y alineado a la derecha.

### Estructuras químicas

Las estructuras químicas deben dibujarse (no copiar y pegar de otras fuentes) usando cualquier programa para el efecto como: ChemDraw, ISIS/Draw, ChemSketch u otros. Deben utilizarse los parámetros establecidos para publicaciones ACS.

### Caracterización de compuestos

Para todos los compuestos nuevos, debe proveerse evidencia que permita establecer su identidad y grado de pureza. La evidencia de la identidad de compuestos nuevos debe incluir espectros de  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$ , HRMS o datos de análisis elemental. Para compuestos sintetizados y que han sido previamente reportados en la literatura, debe citarse el método de preparación y los datos de la bibliografía usados para confirmar la identidad del compuesto y debe indicarse las técnicas empleadas para determinar su pureza.

### Figuras, esquemas y tablas

Todas las figuras, esquemas y tablas deben mencionarse en el texto en orden consecutivo y numeradas independientemente con números arábigos. Los títulos van en negrita y con mayúscula la primera letra, después del número va punto (Tabla 1.). Luego, sin negrita, la descripción de la figura, esquema o tabla. Las descripciones deben ir justificadas, por debajo de las figuras y esquemas y por encima de las tablas. Los títulos y descripciones deben ser auto-comprensibles, es decir, que expliquen adecuadamente lo que representan. Las figuras, esquemas y tablas se intercalarán en el texto después de su primera mención. Las figuras pueden ser gráficos realizados en Microsoft Office Word, Excel o similares o fotografías en blanco y negro o a color digitalizadas en alta resolución (300 dpi). Los esquemas son las secuencias de una reacción y se realizarán usando cualquier programa para dibujar estructuras químicas (ver Estructuras Químicas). Las tablas estarán en formato de Word o similar y no insertadas como imagen. Para las tablas utilizar sólo bordes horizontales (superior, inferior y títulos). Diseñar las tablas, esquemas y figuras para que se ajusten al ancho de una (aprox. 8 cm) o dos (aprox. 17 cm) columnas de la revista y comprobar que las leyendas sean legibles.

### Bibliografía recomendada:

- Anderson, G. (2004). How to write a paper in scientific journal style and format. Recuperado el 15 de enero de 2010, de sitio Web de Bates College: <http://abacus.bates.edu/~ganderso/biology/resources/writing/HTWtoc.html>
- Coghill, A. M., & Garson, L. R. (Edits.). (2006). The ACS Style Guide: Effective Communication of Scientific Information (Third ed.). New York: Oxford University Press.
- Day, R. A. (2005). Cómo escribir y publicar trabajos científicos (Tercera ed., Vol. 598). (M. Sáenz, Trad.) Washington, DC: Organización Panamericana de la Salud.



Esta edición que consta de 500 ejemplares en papel couche mate de 115 grs., se terminó de imprimir el 22 de diciembre de 2016, siendo Rector de la Universidad Central del Ecuador el señor Dr. Fernando Sempértegui Ontaneda, y Directora de Comunicación y Cultura Ivanova Nieto Nasputh.

# CARRERAS



*Química de Alimentos*



*Química*



*Química Farmacéutica*



*Bioquímica Clínica*



# SERVICIOS



*Laboratorio de Alimentos OSP*



*Laboratorio de Química Ambiental OSP*



*Laboratorio Clínico y Bacteriológico*



*Laboratorio Microbiológico OSP*



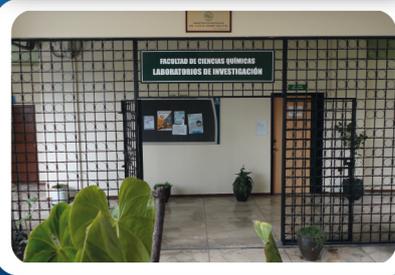
*CENTRO DE INFORMACIÓN DE  
MEDICAMENTOS Y TÓXICOS*



*Museo de Historia Natural*



*Instituto de Investigación y  
Posgrado*



*Laboratorios de Investigación  
Luis Romo Salto*