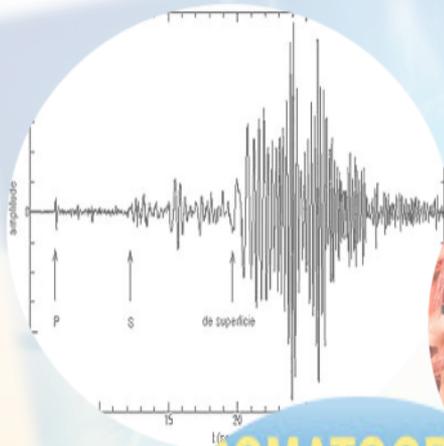




BASES DE LA CIENCIA

Revista Científica - Instituto de Ciencias Básicas



Mayo - Agosto 2017

ISSN 2588-0764

Num. 2



Índice

Ciencias Químicas

- Extracción de quitina utilizando ácido láctico** 1
Marinela Nazareth Colina Rincón, Karen Dianne Medina Robles, José Alejandro Vargas Colina, Dianela Isabel Rincón Prieto, Rossana Arismendi, Brinolfo Montilla
- Recuperación de aguas naturales contaminadas utilizando quitosano** 19
Dianela Isabel Rincón, Marinela Colina Rincón, José Alejandro Molina Zerpa, José Alejandro Vargas Colina, Brinolfo Montilla
- Determinación de F^- , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} en muestras de agua, por cromatografía iónica y métodos tradicionales** 39
Danis Pirela, Gleidy Vivas, Ligbel Sánchez, Hendrik Avila

Ciencias Matemáticas

- La comprensión en el proceso de resolución de los problemas de planteo algebraico** 49
C. Cila Mola Reyes, Eugenia Altagracia Castro Araujo, C. Reinaldo Sampedro Ruiz, C. Arnaldo Espíndola Artola

Ciencias Físicas

- Corrección DMO del tiempo de viaje de onda sísmica en medios heterogéneos transversalmente isotrópicos** 61
Ramón Cobo, José Franceschini
- Guía de autores** 77
- Créditos** 87

EXTRACCIÓN DE QUITINA UTILIZANDO ÁCIDO LÁCTICO

Dra. Marinela Nazareth Colina Rincón^{1,2*}, Lic. Karen Dianne Medina Robles¹, Ing. Jose Alejandro Vargas Colina², MSc. Dianela Isabel Rincón Prieto², Lic. Rossana Arismendi², Lic. Brinolfo Montilla¹

¹Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Química Ambiental. Maracaibo 4011. Zulia. Venezuela.

²Empresa INNOVACION AMBIENTAL QUITOSANO CA. Av 4 San Francisco No 29-25. Zulia, Venezuela.

*Autor para la correspondencia. E-mail: colinamarinela@gmail.com

Recibido: 15-5-2017 / Aceptado: 14-8-2017

RESUMEN

En este trabajo, se evaluó la extracción de quitina a partir de desechos de crustáceos involucrando la fermentación láctica generando ácido láctico para la desproteínezación y desmineralización del material, usando suero de leche y azúcar como sustrato y fuente de carbono, por un periodo de 2 y 3 semanas a temperatura ambiente. Los resultados mostraron que la concentración óptima de azúcar para la extracción de quitina de un 10% m/v, evidenciando un descenso del pH y consecuente aumento de la acidez total titulable. Al incrementar el tiempo de fermentación de 2 a 3 semanas, los procesos de desmineralización y desproteínezación mejoraron dando como resultado un porcentaje de ceniza de 2,68% el cual indica una buena remoción de minerales presentes en los desechos de crustáceos. Además, el porcentaje de remoción resultó de un 96,62% para el magnesio (Mg^{2+}), 95,62% de potasio (K^+) y 92,82% de calcio (Ca^{2+}). El espectro de FTIR mostró las bandas de los grupos funcionales característicos de la quitina.

Palabras clave: Desechos de crustáceos, quitina, azúcar, suero de leche, fermentación.

CHITIN EXTRACTION USING LACTIC ACID

ABSTRACT

In this work, the extraction of chitin from crustacean waste involving lactic acid fermentation was studied, this generating lactic acid as product of deproteinization and demineralization of the material. Milk serum and sugar as substrate and carbon source were used, for a period of 2 y 3 weeks at room temperature. The results showed that the optimal sugar concentration for chitin extraction was 10% m/v, evidencing a decrease in pH and a consequent increase in titratable total acidity, by increasing the fermentation time of 2 to 3 weeks. The results were better with a percentage of ash of 2.68%, indicating a good removal of minerals present in crustacean wastes. In addition, the percentage of removal resulted in a 96.62%, the rate of removal for magnesium (Mg^{2+}), 95.62% potassium (K^+) and 92.82% of calcium (Ca^{2+}). The FTIR spectrum revealed the bands from the functional groups that characterize chitin.

Key words: Crustacean wastes, Chitin, Sugar, Buttermilk, fermentation.



1. INTRODUCCIÓN

La quitina (poli- β -(1,4)-N-acetil-D-glucosamina) es un polisacárido de importancia, que se encuentra distribuida en la naturaleza y es uno de los polímeros más abundantes y de fácil obtención (Larez 2006; Rinaudo 2006; Duarte y col., 2002). Es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa, y un tipo de recurso natural renovable, que presenta propiedades como biocompatibilidad, biodegradabilidad y actividad no tóxica. (Colina y col., 2014). Es uno de los componentes principales de las paredes celulares de los hongos y del exoesqueleto de crustáceos e insectos (Hernandez y col., 2009; Jakymec y col., 2001). El contenido de quitina en crustáceos es entre 2-12% del total de su masa corporal (Ayala y col., 2014).

La extracción de quitina a partir del caparazón de crustáceos se lleva a cabo mediante un tratamiento químico que se realiza en dos etapas consecutivas: 1) Desproteización, la cual consiste en tratar los caparazones de los crustáceos con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio a temperatura alta con el fin de disolver la proteína 2) Desmineralización, que se realiza empleando soluciones diluidas de ácido clorhídrico a temperatura de 20 °C. (Ayala y col., 2014). Por otro lado, los efluentes de la industria lechera, como lo es el suero de leche, es un fuerte contaminante para sistemas ecológicos acuáticos, debido a que poseen una alta demanda bioquímica de oxígeno (Carrilo 2006). Lo que genera un gran impacto ambiental ya que, en muchos casos, no se tiene un buen sistema de recolección o deposición del mismo. Sin embargo, para un buen aprovechamiento de este desecho se puede implementar la fermentación ácido láctica. Una fermentación ácido láctica involucra el uso de bacterias del ácido láctico (Lactobacilo o Lactobacillus) (Hernandez y col., 2009) siendo un género de bacterias Gram positivas, capaces de convertir la lactosa y azúcares en ácido láctico.

En relación a lo antes expuesto, en este trabajo se propone la extracción usando un procedimiento amigable para el medio ambiente de la quitina partiendo de desechos de crustáceos utilizando ácido láctico; producto de una fermentación ácido láctica usando suero de leche y azúcar, contribuyendo al aprovechamiento de los desechos tanto de la industria láctea como camaronera o cangrejera.

La quitina es un biopolímero considerado a menudo como un derivado de la celulosa, la quitina es blanca, insoluble, dura, inelástica y es obtenida generalmente por un tratamiento químico y posee una gran masa molecular (Juárez 2010; Belandria, J.; Morillo, N., 2008; Parada y col., 2004; López 2009; Mármol y col., 2009). La quitina está compuesta por

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

residuos de N-acetil-D-glucosamida, unidos por enlaces β -(1, 4) (**Figura 1**). Cuenta con tres diferentes formas cristalográficas: α -, β - y γ -quitinas.

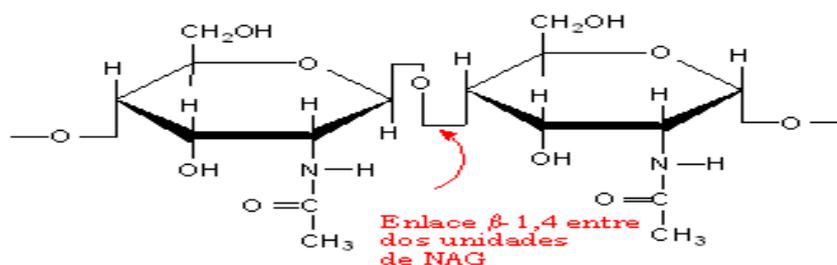


Figura 1. Estructura de la quitina.

Comparando la abundancia natural de las estructuras polifórmicas, se encuentra que la α -quitina es la más abundante y estable, mientras que las otras dos se presentan en pequeñas proporciones y tienden a ser transformadas en α -quitina (Juárez 2010; Larez 2003; Crini 2005; Percot y col., 2003). Aunque muchos métodos se pueden encontrar en la literatura para la eliminación de las proteínas y minerales de los crustáceos, el método químico utilizado para eliminar las proteínas de la muestra, una solución de NaOH (1–10%) a temperaturas entre 65 y 100 °C durante un período de 1 a 24 horas (desproteínización), la eliminación del carbonato de calcio utiliza un tratamiento ácido con soluciones diluidas de HCl, aunque también se han utilizado otros ácidos como H₂SO₃, HNO₃, CH₃COOH, HCOOH (desmineralización) (Perentena y col., 2015). La quitina resultante es desacetilada, si la quitina es desacetilada en más de un 50% se produce el quitosano.

El suero de leche es el subproducto más abundante de la industria láctea, es el residual obtenido de la manufactura del queso. Este subproducto es de difícil aceptación en el mercado (Cira y col., 2002) aunque actualmente se está siendo utilizado por deportistas. La fermentación láctica se ha propuesto como alternativa para el tratamiento de estos desechos, ya que ofrece atractivas ventajas, tales como; bajos costos de inversión, lo cual es muy importante en lugares donde no se cuenta con infraestructura, dar un uso integral a los desechos, ya que se puede separar productos de alto valor comercial como quitina, pigmentos y proteínas (Urribarri y col., 2004).

La fermentación láctica es un proceso celular anaeróbico donde se utiliza glucosa para obtener energía y donde el producto de desecho es el ácido láctico. Este proceso lo realizan muchas bacterias (llamadas bacterias lácticas), hongos, algunos protozoos y en los tejidos animales. Un ejemplo de este tipo de fermentación es la acidificación de la leche. Ciertas bacterias (*Lactobacillus*, *Streptococcus*) al desarrollarse en la leche utilizan la lactosa como fuente de energía. La lactosa, al fermentar, produce energía que es aprovechada por las

bacterias, y el ácido láctico es eliminado. La coagulación de la leche (cuajada) resulta de la precipitación de la caseína, proteínas de la leche y ocurre por el descenso de pH (acidificación), debido a la presencia de ácido láctico (Urribarri y col., 2004). Los estudios por fermentación láctica involucran el uso de bacterias del ácido láctico (*Lactobacillus*) para la desproteínización y descalcificación del material, obteniéndose quitina como producto final. (Urribarri y col., 2004; Parra 2009).

Las bacterias ácido lácticas son microorganismos que generan ácido láctico como único producto de fermentación (Parra 2010). Tienen diversas aplicaciones, siendo una de las principales la fermentación de alimentos como la leche, carne y vegetales, para obtener productos como yogurt, queso, encurtidos, embutidos, ensilados, entre otros (González y col., 2003; Duran y col., 1997). Las bacterias ácido lácticas se encuentran ampliamente distribuidas en la naturaleza, para su adecuado crecimiento requieren de azúcares como glucosa y lactosa, además de aminoácidos, vitaminas y otros factores de crecimiento, la temperatura es uno de los factores más importantes que influyen en el crecimiento de las mismas. Las bacterias lácticas están conformadas por un amplio grupo de bacterias no esporuladas, Gram positivas que metabolizan un amplio rango de azúcares. Los mayores productores de ácido láctico pertenecen a las familias Streptococcaceae (géneros *Streptococcus*, *Lactococcus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Aerobacter* y *Gemella*) y Lactobacillaceae (género *Lactobacillus*) (Ramírez y col., 2011; Estela y col., 2007; Serna, L; Rodríguez, A, 2005; Vásquez y col., 2009).

El ácido láctico es el hidroxilácido más sencillo que existe, y un compuesto químico con gran demanda a nivel mundial, el mismo, es ampliamente utilizado en las industrias alimentaria, farmacéutica, médica y cosmética, como materia prima para síntesis orgánica, como purgante en forma de lactato de calcio o lactato de magnesio, como removedor de sales de calcio y en la producción de plásticos biodegradables (Araya y col., 2010; Gil, R. Dominguez, A, 2007). El ácido láctico puede producirse por biotransformación o por síntesis química. La síntesis química requiere de costosos y complicados procedimientos de obtención y separación para lograr un producto final con la pureza deseada. Por otro lado, para la producción de ácido láctico por biotransformación se requiere de sustratos carbonosos complejos, tales como glucosa, lactosa, almidón y celulosa; la forma más rentable es por medio de una glucólisis (Serna, L; Rodríguez, A, 2007; AOAC 1990; Escorcía y col., 2009).

2. METODOLOGIA

2.1. Materiales

Se utilizaron los desechos de caparazones de crustáceos provenientes del Lago de Maracaibo, Venezuela. Para la desproteinización de los mismos se utilizó NaOH (98%, Riedel de Haën) y sulfito de sodio (Merck, G.A.) como agente antioxidante, luego fueron desmineralizados con HCl al 36% (Riedel de Haën). Para la obtención de quitina utilizando ácido láctico se realizó una fermentación láctica, usando suero de leche del Estado Zulia, Venezuela, subproducto proveniente de la elaboración de queso, azúcar y melaza como fuente de carbono. Para la fermentación se usó un fermentador de fabricación propia, usando un envase de plástico de 2 L, al cual se le adaptó una manguera de plástico, por medio de la cual se tomaba las muestras líquidas durante el proceso de fermentación. Para la caracterización fisicoquímica se empleó un Espectrómetro FTIR marca Shimadzu modelo FTIR 8300, estufa (Oven SO-030), una mufla (Thermolyne). Para evaluar los minerales se usó un Espectrofotómetro de emisión de plasma acoplado a un espectrómetro de masas (ICP-MS) (Agilent Technologies 7500). Para la desmineralización los desechos de caparazones de crustáceos provenientes de la planta procesadora (Promarca) se recolectaron 8 kg de desechos al azar.

2.2. Métodos

Obtención de quitina con HCl: Los desechos de cangrejos se molieron en el molino industrial (Acerinox) a un tamaño promedio de 10 cm, para posteriormente desproteinizarlos, colocando los desechos de crustáceos luego en un reactor de 10,3 mt³ en el cual se trataron con una solución de NaOH en una relación 1:1 (m/v) y sulfito de sodio como agente antioxidante, para evitar la degradación del material. Luego se calentó a 100-110 °C, para disolver las proteínas. Se procedió a lavar repetidas veces con abundante agua destilada, se secaron los desechos a temperatura ambiente por 24 horas. Los desproteinizados obtenidos se trataron con una solución de HCl a temperatura ambiente, variando la concentración y tiempos de reacción, los desechos desmineralizados se secaron al sol para decolorarlos y así obtener la quitina. La quitina obtenida se lavó con abundante agua, hasta un pH cercano a 7 (Beany y col., 2005).

2.2.1. Obtención de quitina con ácido láctico proveniente de fermentación láctica

El proceso de fermentación se llevó a cabo en un fermentador, donde se depositaron los desechos triturados y el suero de leche enriquecido con azúcar al 5% m/v, 10% m/v y 15% m/v en proporción 1:2; con melaza al 5% v/v, 10%v/v en la misma proporción, estas mismas concentraciones se llevaron a cabo para evaluar la capacidad desmineralizante del ácido láctico pero partiendo de conchas de cangrejo desproteinizadas. La fermentación por lote se

realizó por un periodo de 2 y 3 semanas a temperatura ambiente. Cada 24 horas la mezcla fue agitada por lapsos de tiempos de 10 a 30 min. Seguidamente fueron tomadas alícuotas de 50 mL del licor cada 24 horas. El licor recolectado del fermentador permitió evaluar la remoción de minerales provenientes del caparazón de crustáceos durante la fermentación láctica (Marcia y col., 2011). Al final del proceso la quitina obtenida se lavó con abundante agua y se secó al sol por 24 horas para decolorarlas.

2.3. Análisis químico de las muestras

El análisis químico del licor recolectado del fermentador permitió evaluar el aumento de la concentración de ácido láctico en el sistema y la remoción de minerales provenientes del caparazón de crustáceos durante la fermentación láctica.

2.3.1. Determinación del porcentaje de acidez total titulable (% ATT)

Se colocaron 2 mL del licor-muestra, 50 mL de agua destilada y 5 gotas de fenolftaleína en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. La muestra se tituló con una solución estandarizada de NaOH 0,1 M.

2.3.2. Determinación de Minerales

Se realizó en muestras sólidas, antes y después del proceso de obtención de quitina, y en líquidas antes, durante y al final del proceso de fermentación por (ICP-MS). Las muestras se trataron de la siguiente manera: Para las muestras sólidas se pesaron 0,1 g de muestra sólidas en cápsulas de teflón, luego se les añadió 3 mL de ácido nítrico (HNO_3) y 3 mL de agua, se colocaron en bombas de digestión y se llevaron a estufa a una temperatura entre 105-110 °C por 2 horas, al final se llevó a un volumen de 25 mL con agua desionizada. Para las muestras líquidas se colocaron 3 mL de muestra en capsulas de teflón, adicionando 1 mL de HNO_3 , colocándose en bombas de digestión y llevando a estufa a una temperatura de entre 105-110 °C por 2 horas, luego se enraso a 25 mL.

2.3.3. Caracterización fisicoquímica de las quitinas obtenidas

El contenido total de cenizas se determinó por el Método Oficial de Análisis Químico (AOAC) (Escorcia y col., 2009). Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Los espectros de quitina se tomaron elaborando pastillas de bromuro de potasio (KBr) mezclando 2 mg de quitina con 148 mg de KBr seco. Las pastillas fueron medidas en un intervalo de 400-4000 cm^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

Para la desproteinización de los desechos de cangrejos, se trataron las conchas de cangrejo con diluciones 0,5; 1,5; 2,5 M de NaOH a altas temperaturas (110-115 °C) en diferentes tiempos de reacción de 0,5; 1,0; 1,5 horas, alcanzando a desnaturalizar la proteína, esto es debido a que el NaOH rompe los enlaces de hidrógenos que mantienen las moléculas de las proteínas unidas, logrando que se separen y dispersen en la solución. La adición de Na₂SO₃ como antioxidante evita las rupturas de la unión 1-4 glicosídica de las cadenas poliméricas de la quitina, lo cual llevaría a la disminución del peso molecular de la misma. Como se puede apreciar en la **Tabla 1** para las distintas concentraciones de NaOH a medida que aumenta el tiempo de reacción hay en promedio un aumento de 8,5% de la concentración de proteínas, es decir que el aumento en la recuperación de proteínas con la concentración es solo 8,5%. Esto industrialmente no es significativo y eleva los costos de NaOH y también energía. Para una concentración de 0,5 M y un tiempo de reacción de 0,5 horas ya se ha recuperado el 92% de las proteínas siendo más aceptable y económico.

Tabla 1. Desproteinización del caparazón de cangrejo a distintas concentraciones de álcali y tiempos de reacción.

| Concentración de NaOH (M) | Tiempo de reacción (H) | Concentración de proteínas (µg/mL) |
|---------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 0,5 | 0,5 | 4,33±23 |
| | 1,0 | 4,66±32 |
| | 1,5 | 4,72±29 |
| 1,5 | 0,5 | 4,47±28 |
| | 1,0 | 4,67±31 |
| | 1,5 | 4,86±27 |
| 2,5 | 0,5 | 4,51±32 |
| | 1,0 | 4,69±29 |
| | 1,5 | 4,99±33 |

Desmineralización con HCl: En este procedimiento ocurre la remoción de sales de carbonato de calcio (CaCO₃) y fosfato de calcio (Ca₃(PO₄)₂) y otros minerales presentes en los caparazones. En la **Tabla 2** se presentan los resultados obtenidos de la remoción de minerales del caparazón de cangrejo en tiempos de reacción y concentración de HCl distintos.

En la **Tabla 2** puede observarse que a medida que el tiempo de reacción se incrementa la concentración de minerales en solución, aumenta ligeramente en un 2% aproximadamente. Esto no es significativo por lo que sería suficiente 1 hora para la desmineralización. Con respecto a la concentración se puede apreciar que se incrementa la extracción de minerales cuando se pasa de una concentración de 1 M a 2 M es decir que para una concentración de HCl de 2 M y un tiempo de 2 horas es suficiente para una buena remoción.

Tabla 2. Remoción de minerales usando HCl a distintas concentraciones y tiempos de reacción.

| Concentración HCl (M) | Tiempo (H) | Ca (mg/kg) | Mg (mg/kg) | K (mg/kg) |
|-----------------------|------------|------------|------------|-----------|
| 1 | 1 | 95,7 | 3.513,5 | 25,0 |
| | 2 | 98,5 | 3.659,0 | 25,8 |
| 2 | 1 | 150,2 | 3.854,5 | 55,0 |
| | 2 | 153,6 | 3.881,0 | 56,0 |

Extracción de quitina usando fermentación láctica: En el método biológico, la función de desproteinizar y desmineralizar el material están a cargo de las bacterias (*Lactobacillus*) a través de la fermentación ácido láctica, la cual causa una reducción gradual del pH y un aumento de la acidez total titulable (Duran y col., 1997). Los azúcares como lactosa, glucosa y aminoácidos presentes, sirven como fuente de energía para que las bacterias ácido lácticas puedan producir ácido láctico, el cual actuará sobre los caparazones de cangrejos (Parra 2010).

En los gráficos de la **Figura 2** se presenta el comportamiento del pH (a) y % ATT (b), que puede ser expresado como porcentaje de ácido láctico, en función del tiempo de fermentación ácido láctica en un periodo de 2 semanas para las distintas muestras. Se puede observar (**Figura 2a**) como a medida que transcurre el tiempo de fermentación fue decreciendo el pH en la muestra de A 10%, de un pH inicial del suero de 4,60 a un pH final de 3,98.

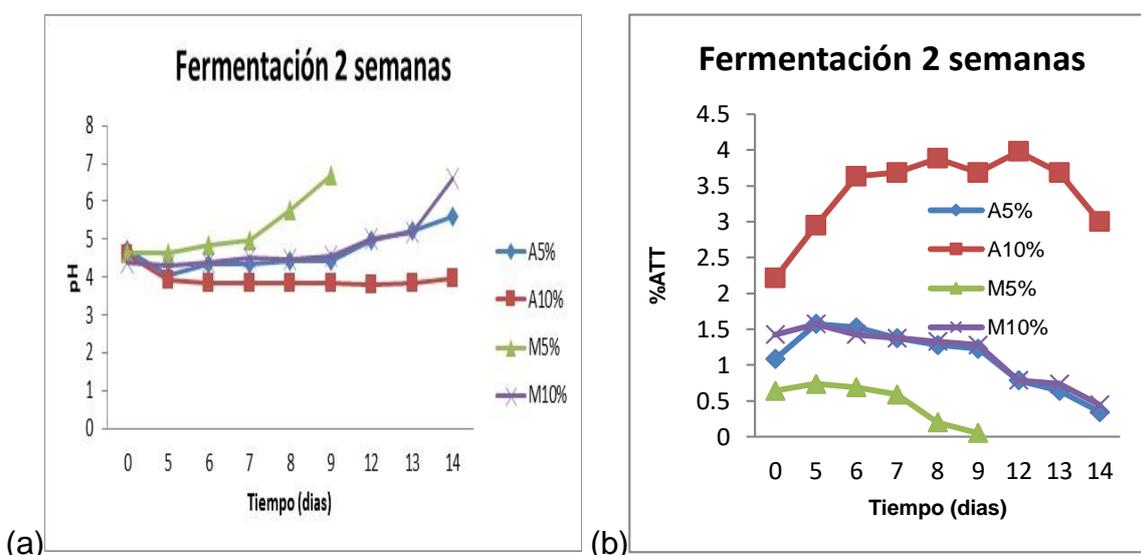


Figura 2. Variación del pH y el porcentaje de acidez total titulable durante la fermentación a las 2 semanas (a) pH y (b) % ATT (A: Azúcar M: Melaza).

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

En la **Figura 2b**, se aprecia claramente como para la misma muestra el porcentaje de acidez total titulable aumenta y el cual puede ser expresado como porcentaje de ácido láctico, este comportamiento es el resultado de la producción metabólica de ácido láctico a partir de la fuente de carbono (Araujo y col., 2009), indicando un adecuado crecimiento de las bacterias lácticas presentes y una consecuente producción de ácido láctico a partir de la fuente de carbono (Cira y col., 2002).

En el proceso metabólico primeramente ocurre una separación de la sacarosa en glucosa y fructosa, y la lactosa en glucosa y galactosa. En la glucólisis, la glucosa se oxida para formar el ácido pirúvico, seguidamente por fermentación láctica este es transformado en ácido láctico (**Figura 3**) (Shirai y col., 2001).

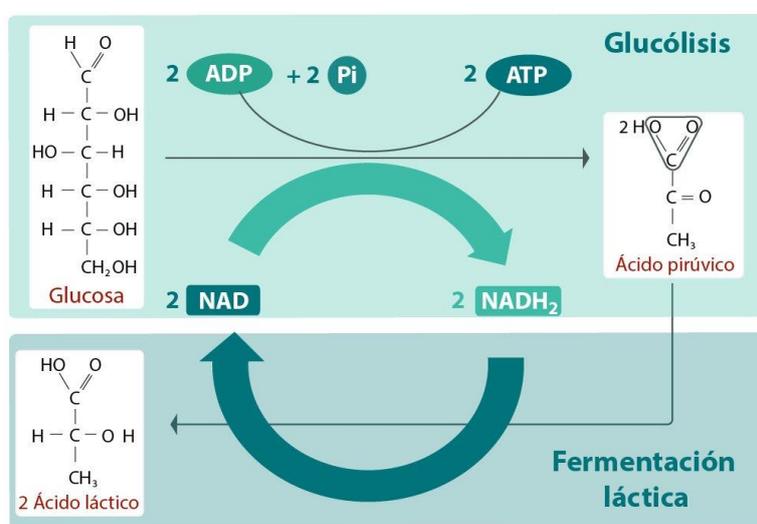


Figura 3. Producción metabólica de ácido láctico por fermentación láctica (Shirai y col., 2001).

La concentración de la fuente de carbono juega un papel importante en el crecimiento adecuado de las bacterias lácticas. Se ha encontrado en la literatura una concentración óptima para el adecuado crecimiento de las bacterias de un 10% de sacarosa, lo cual concuerda con los resultados mostrados en la **Figura 2**, donde también se observa que para la misma fuente de carbono (azúcar) a una menor concentración no se apreció una disminución del pH. Por tanto una concentración de 5% m/v de azúcar, no es suficiente fuente de energía para el adecuado crecimiento de las bacterias generadoras del ácido láctico. Por otro lado a una concentración mayor, es decir, 15 % m/v al transcurrir 3 días de fermentación el sistema se coaguló por completo formando una masa dentro del fermentador, esto se debe a la baja cantidad de agua en el sistema debido a la alta concentración de azúcar en el mismo, causando una posible putrefacción debido a la competencia de los organismos de descomposición con las bacterias lácticas por el azúcar metabolizable (Araujo y col., 2009).

Con respecto al uso de melaza como fuente de carbono para el crecimiento de las bacterias se puede determinar claramente según los resultados mostrados en la **Figura 2**, que la melaza no aporta a las bacterias la energía suficiente para su crecimiento debido a que en ningún momento de la fermentación ocurre un descenso del pH por tanto no hay una buena producción de ácido láctico, este comportamiento se puede atribuir a la concentración de azúcares metabolizables en la melaza que es aproximadamente 65% (Shirai y col., 2001). Al finalizar el tiempo de fermentación en el periodo de 2 semanas se observó que la muestra de A 5% donde no ocurrió una adecuada reducción de pH, mostrando las conchas de cangrejo algunas partes blandas y otras duras además de un olor desagradable, la condición de pH bajo reduce el crecimiento de bacterias o microorganismos, como las Pseudomonas, ya que promueven la putrefacción de los desechos de cangrejo (Shirai y col., 2001). Al no presentar un pH bajo las condiciones se optimizan para una putrefacción de los caparazones en el sistema. Para los caparazones donde se utilizó melaza como fuente de carbono, estos tomaron el color marrón característico de la misma; al tacto las conchas estaban más duras y el olor desagradable más acentuado en el líquido al finalizar la fermentación, incluso la menor concentración de melaza no completo las 2 semanas de estudio. Sin embargo, para la muestra donde se usó un 10% de azúcar m/v el licor al finalizar el proceso presento un color rojizo, con un olor ligeramente ácido pero a la vez dulce generado por la condición de bajo pH ayudando a conservar el licor. Las conchas de cangrejo estaban blandas con algunas zonas endurecidas, indicando una buena remoción de minerales por parte del ácido láctico producido. En los gráficos de la **Figura 4** se presenta el comportamiento del pH 4 (a) y % ATT 4 (b), que puede ser expresado como porcentaje de ácido láctico, en función del tiempo de fermentación ácido láctica en un periodo de 3 semanas para la muestra de 10% de concentración de azúcar.

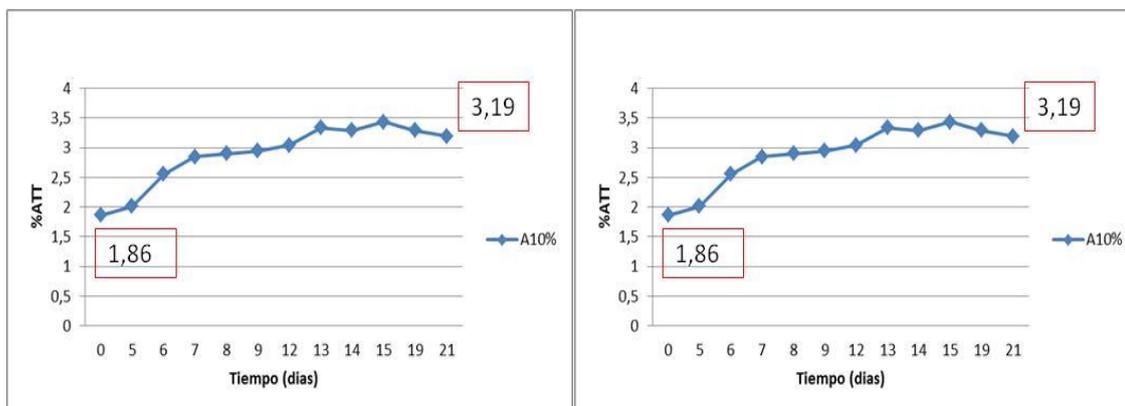


Figura 4. Variación del pH y el porcentaje de acidez total titulable durante la fermentación a las 3 semanas (a) pH y (b) % ATT (A: Azúcar M: Melaza)

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

En el periodo de fermentación de 3 semanas solo la muestra de azúcar al 10% m/v se pudo mantener durante el tiempo del estudio en el cual se observa que al igual que para el tiempo de 2 semanas la muestra presenta disminución del pH en la **Figura 5 (a)**, de pH inicial de 4,66 a un pH final de 3,92 aumentando el % ATT de 1,86 a final de 3,19 en la **Figura 5 (b)**; con estos resultados se determina claramente que la concentración adecuada para el crecimiento de las bacterias lácticas y obtener una buena producción de ácido láctico es de 10% m/v de azúcar.

En el periodo de fermentación de 3 semanas se pudo apreciar que el licor al finalizar el proceso presentó un color rojizo indicando remoción de pigmentos asociados a la quitina en el caparazón cangrejo, con un olor ligeramente ácido pero a la vez dulce, las conchas de cangrejo estaban blandas en su totalidad, indicando una buena remoción de minerales por parte del ácido láctico producido. Al finalizar los estudios de 2 y 3 semanas se observó que las conchas presentaban restos de proteínas. Para remover dichas proteínas de la quitina obtenida las conchas se lavaron con abundante agua y se secaron al sol por 24 horas. El proceso de desproteización en la fermentación es realizada por las enzimas peptidasas, que están presentes de manera natural en el crustáceo. Dichas enzimas actúan rompiendo los enlaces peptídicos de las proteínas (Marcia y col., 2009).

Fermentación usando conchas desproteinizadas (CD): Para evaluar la capacidad desmineralizante del ácido láctico sobre los caparazones de cangrejos se colocaron en el fermentador conchas previamente desproteinizadas con suero enriquecido con la misma fuente de carbono y las concentraciones usadas anteriormente. En la **Figura 5** se presentan los gráficos de los resultados obtenidos de la fermentación durante un periodo de 3 semanas de conchas desproteinizadas.

En los gráficos mostrados en la **Figura 5 (a)** se aprecia claramente que en ningunas de las concentraciones usadas para las fuentes de carbono se evidencia un descenso de pH, solo para la concentración de A 10 % m/v se observó que durante las primeras dos semanas se mantuvo el pH casi estable, posteriormente en la tercera semana de fermentación el pH aumentó. En la **Figura 5 (b)** se encontró que no hubo un aumento del porcentaje de acidez total titulable que representa el porcentaje de ácido láctico en el sistema. Las bacterias ácido lácticas para su adecuado crecimiento requieren de azúcares como glucosa y lactosa, además de aminoácidos, vitaminas y otros factores de crecimiento. Al usar conchas desproteinizadas se priva de aminoácidos a las bacterias. Debido a esto no se observa aumento del ácido láctico en el proceso de fermentación, para la muestra de A 10 % m/v se mantuvo constante el pH, indicando que no solamente es indispensable una concentración

adecuada de azúcar sino también la presencia de proteínas para promover eficazmente el crecimiento de bacterias lácticas y así la producción de ácido láctico durante la fermentación.

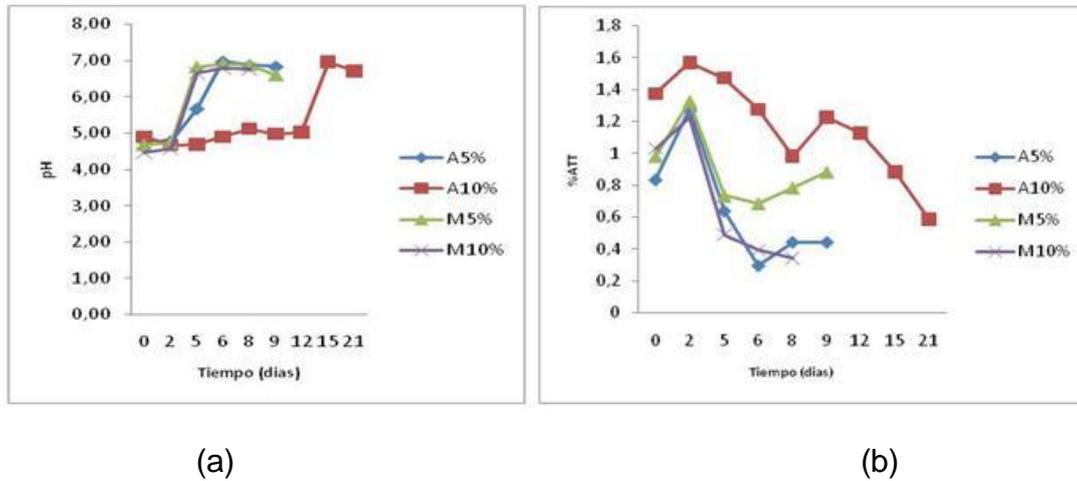


Figura 5. Variación del pH y el porcentaje de acidez total titulable durante la fermentación a las 3 semanas para cáscara previamente desproteinizadas (a) pH y (b) % ATT (A: Azúcar M: Melaza).

Al finalizar la fermentación en los periodos respectivos de 2 y 3 semanas se analizó la cantidad de minerales presentes en las quitinas obtenidas y en el licor de fermentación.

En la **Tabla 3** se presentan los resultados obtenidos para los minerales presentes en las quitinas obtenidas al final de cada proceso, donde se puede ver la concentración de magnesio (Mg), potasio (K) y calcio (Ca) encontrados en la concha sin ningún tipo de tratamiento, mostrando una concentración de 44,45 mg/L del Mg; 23,23 mg/L de K y 896,42 mg/L de Ca.

Tabla 3 Concentración de minerales en las quitinas obtenidas.

| Muestra | Día | Mg (mg/L) | K (mg/L) | Ca (mg/L) |
|----------------------------------|-----|-----------|----------|-----------|
| Caparazón de cangrejo sin tratar | - | 44,45 | 23,38 | 896,42 |
| A 5% | 14 | 6,24 | 7,07 | 265,78 |
| A 10% | 14 | 4,39 | 6,15 | 219,98 |
| | 21 | 1,50 | 1,02 | 64,36 |
| M 5% | 12 | 10,91 | 10,40 | 413,20 |
| M 10% | 14 | 6,32 | 9,37 | 356,10 |
| HCl | - | 1,22 | 0,71 | 9,70 |

Se puede observar, que la quitina obtenida mediante tratamiento químico presenta la menor cantidad de minerales asociados, alcanzando un alto porcentaje de remoción, de 97,24% para el Mg, 96,93% para K y un 98,92% de Ca. Por otro lado en el proceso biológico, en las

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

quitinas obtenidas en la muestra A 10% la concentración de los minerales en los sólidos es menor que para el resto de las muestras, corroborando así la concentración de 10% de azúcar como óptima para la formación de ácido láctico. En la fermentación llevada a cabo en 3 semanas se alcanzó un 96,62% de remoción del Mg; un 95,62% de remoción de K y un 92,82% de Ca la fermentación en un tiempo de 2 semanas alcanzó porcentajes de remoción de 90,10%; 73,67%; 75,46% respectivamente. Se pudo observar, que al extender el tiempo de fermentación de 2 a 3 semanas la cantidad de mineral que queda en la concha es mucho menor, indicando un mayor porcentaje de remoción de minerales. El ácido láctico formado mediante la fermentación, reacciona con los minerales asociados a la quitina en el caparazón de crustáceos, formando lactatos del mineral y logrando la desmineralización. En la **Tabla 4** se presentan los resultados obtenidos de la remoción de minerales del caparazón de crustáceos al licor producido.

Claramente los datos experimentales muestran que hubo un aumento en la concentración de minerales en el suero (día 0) al licor a finalizar la fermentación. En la desmineralización, 2 moléculas de ácido láctico reaccionan con una molécula del mineral permitiendo formación al lactato.

Tomando en cuenta que el calcio es el mineral más abundante asociado a la quitina en el caparazón se tiene:



Tabla 4. Determinación de minerales en el líquido de fermentación.

| Muestras | Día | Mg (mg/L) | K (mg/L) | Ca (mg/L) |
|----------|-----|-----------|----------|-----------|
| Suero | 0 | 2,33 | 4,00 | 61,35 |
| A 5% | 14 | 28,56 | 16,92 | 484,52 |
| A10% | 14 | 32,63 | 26,12 | 679,32 |
| | 21 | 38,56 | 40,23 | 768,02 |
| M 5% | 7 | 38,29 | 143,54 | 478,74 |
| M 10% | 14 | 38,78 | 160,73 | 438,84 |

Los lactatos producidos pueden ser recuperados del sistema, para su utilización en la industria de alimentos. En la tabla anterior, se puede ver para las muestras donde se usó melaza como fuente de carbono la concentración de magnesio y potasio en el licor al finalizar es muy elevado, debido a la concentración de estos minerales en la melaza. El contenido de

cenizas es un indicador de la efectividad del proceso de desmineralización debido a la eliminación de los minerales presentes, constituidos principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3) y fosfato de calcio en menor proporción.

En la **Tabla 5** se aprecia con el ácido clorhídrico a 2 M y un tiempo de reacción de 50 minutos se presentó un contenido de cenizas de 1,99%, el cual está dentro del intervalo aceptado para este producto ($\leq 2\%$) grado alimenticio especificado por varias casas fabricantes.

Tabla 5. Porcentaje de cenizas de las quitinas obtenidas desmineralizadas con HCl

| Concentración (M) | Tiempo (min) | Ceniza (%) |
|-------------------|--------------|------------|
| 1 | 30 | 4,48 |
| | 40 | 4,46 |
| | 50 | 4,00 |
| 2 | 30 | 2,48 |
| | 40 | 2,09 |
| | 50 | 1,99 |
| 3 | 30 | 1,98 |
| | 40 | 1,97 |
| | 50 | 1,97 |

Este tratamiento se considera el más efectivo para la remoción de minerales, ya que la desmineralización se debe evitar altas concentraciones de ácido por la posibilidad de la degradación de la quitina.

En la **Tabla 6**, se evidencia claramente que para la concentración de A 10% se obtuvo muy buena desmineralización debido a que la quitina obtenida presentó un bajo contenido de ceniza 2,68 %, un valor bastante cercano al aceptado. De acuerdo a los valores mostrados la eficiencia de la remoción de calcio en el proceso biológico depende grandemente de la cantidad de fuente de carbono añadido.

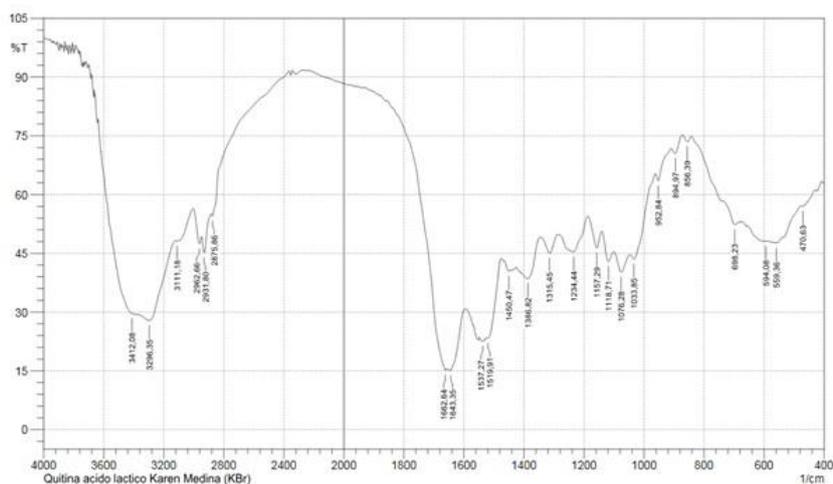
Tabla 6. Variación de las cenizas de las quitinas obtenidas partiendo de concha cruda (CC) y concha desproteínizada (CD).

| Muestra | Ceniza CC (%) | Ceniza CD (%) |
|---------|---------------|---------------|
| A 5% | 14,65 | 64,68 |
| A10% | 2,68 | 49,03 |
| M 5% | 41,16 | 69,40 |
| M 10% | 18,89 | 50,42 |

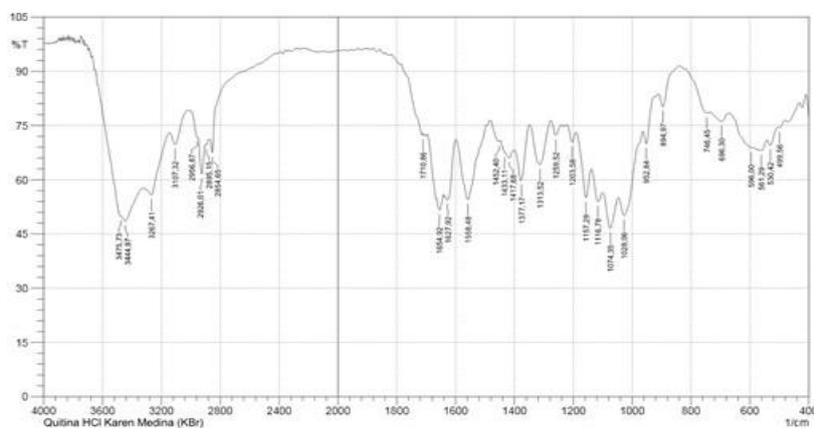
Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR): En la **Figura 6a** se muestra el espectro de infrarrojo de la quitina obtenida con ácido láctico en un periodo de fermentación de 3 semanas, revelando la presencia de grupos hidroxilo (-OH) que pertenecen a una vibración a $3600-3500\text{ cm}^{-1}$, la banda a los 3296 cm^{-1} corresponde a la tensión del grupo N-H, mientras que la banda a los 2931 cm^{-1} corresponde a una vibración tensión del grupo C-H, se aprecian las bandas de la amida I y II cerca de los 1650 y 1550 cm^{-1} correspondientes a la quitina.

En la **Figura 6b** se aprecia el espectro de infrarrojo de la quitina extraída con previa desmineralización con ácido clorhídrico. Se puede ver la señal de vibración -OH a 3475 cm^{-1} , la banda a los 3267 cm^{-1} corresponde a la tensión del grupo N-H, mientras que la banda a los 2926 cm^{-1} cm corresponde a una vibración tensión del grupo C-H, se aprecian las bandas de la amida I y II cerca de los 1650 y 1550 cm^{-1} correspondientes a la quitina.



6(a)



6(b)

Figura 6 (a y b): 6a. Espectro FTIR de quitina obtenida con ácido láctico. 6b Espectro FTIR de quitina obtenida con ácido clorhídrico.

4. CONCLUSIONES

El azúcar resultó ser efectiva como fuente de carbono en vez de la melaza para el adecuado crecimiento de las bacterias ácido lácticas y la producción de ácido láctico, evidenciando un descenso del pH y un aumento del %ATT.

La fermentación láctica depende grandemente de la fuente de carbono y de la concentración de la misma para obtener quitina. Al incrementar el tiempo de fermentación de 2 a 3 semanas se incrementa la remoción de minerales en la concha dando un 2,68% de porcentaje de ceniza en la quitina obtenida. La obtención de quitina empleando fermentación láctica usando CD no presentó buenos resultados, ya que no evidencian descenso de pH ni aumento del %ATT.

La concentración óptima para la adecuada producción de ácido láctico vía fermentativa es el enriquecimiento del suero lácteo con azúcar 10 % m/v permitiendo la recuperación de productos de valor agregado.

Teniendo en cuenta los resultados mostrados anteriormente, la ventaja principal que tiene el tratamiento químico es el tiempo de reacción para obtener quitina, que es más corto en comparación con el método biológico o fermentación. Sin embargo, la extracción de quitina por fermentación láctica muestra como ventaja un mayor manejo de desechos (suero lácteo y conchas de cangrejo), aunque el tiempo de extracción del producto final es más largo que con tratamiento químico, presenta bajos costos, además de ser amigable al medio ambiente y en el cual no solamente se puede obtener quitina, sino lactato de calcio que puede ser recuperado y posteriormente usado en la industria de alimentos para la fortificación de bebidas.

Debido a que los problemas ambientales han ido aumentando con el desarrollo de la tecnología, esta investigación arrojó resultados que contribuyen al manejo de desechos para la elaboración de productos de alto valor agregado resultando ser más económico y amigable al medio ambiente.

5. REFERENCIAS

- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) 1990. Official Methods of Analysis, Methods 923.03 Cenizas, 16th Edition, USA, 4:40-42.
- Araujo, A; Costa, L; Muniz, E; Nascimento, A; Lourenço, L; Bergamasco, R. (2009). "Fermentacion de residuos de cangrejo y camaron para la obtención de quitinasas en medio sólido". Nucleo de Engenharia de Alimento Campus Univertitario de São Cristóvão, São Cristóvão- Brazil. 1-4.

Extracción de Quitina Utilizando Ácido Láctico

- Araya, C; Rojas, C; Velásquez, C. (2010). "Síntesis de ácido láctico, a través de la hidrólisis enzimática simultánea a la fermentación de un medio a base de un desecho de piña (Ananas Comosus), para sus uso como materia prima en la elaboración de ácido poliláctico". Revista Iberoamericana de Polímeros 11 (7): 407-416.
- Ayala, A.; Colina, M.; Molina, J.; Vargas, J.; Rincón, D.; Medina, J.; Rosales, L.; Cárdenas, H. (2014). "Evaluación de la actividad antifúngica del quitosano contra el hongo *Mycosphaerella Fijiensis* Morelet que produce la Sigatoca negra que ataca el plátano". Revista Iberoamericana de polímeros 15 (6): 312-338.
- Beany, P.; Lizardi, J.; Healy, M. (2005). "Comparison of chitins produced by chemical and bioprocessing methods". Journal of Chemical Techology and Biotechnology 80 (2): 145-150.
- Belandria, J.; Morillo, N. (2008). "Recuperación de quitina a partir de los residuos sólidos generados del procesamiento industrial de crustáceos". Revista Cubana de Química XX (3): 17-26.
- Carrilo, J. (2006). "Tratamiento y reutilización del suero de leche". http://www.lactodata.com/lactodata/docs/lib/jose_luis_carrillo_tratamiento_reutilizacion_2002.pdf, consultada el 2-2-2015.
- Cira, L.; Huerta, S.; Shirai, K. (2002). "Fermentación láctica de cabezas de camarón (*Penaus* sp) en un reactor de fermentación sólida". Revista Mexicana de Ingeniería Química 1: 45-48.
- Colina, M.; Ayala, A.; Rincón, D.; Molina, J.; Medina, J.; Yncierte, R.; Vargas, J.; Montilla, B. (2014). "Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e Industrial". Revista Iberoamericana de Polímeros 15 (1): 21-43.
- Crini, G. (2005). "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment". Progress in Polymer Science 30(1): 38-70.
- Duarte, M.; Ferreira, M.; Marvao, M.; Rocha, J. (2002). "An optimised method to determine the degree of acetylation of chitin and chitosan by FTIR Spectroscopy". International Journal of Biological Macromolecules 31: 1-8.
- Duran, C.; Romero, C.; García, P.; Brenes, M. (1997). "Bacterias del ácido láctico en la fermentación de aceitunas de mesa". Grasas y aceites 48 (5): 297-311.
- Escorcía, D.; Hernández, D.; Sánchez, M.; Benavente, M. (2009). "Diseño y montaje de una planta piloto para la extracción de quitina y proteínas". Revista científica Nexo 22 (2): 45-55.
- Estela, W.; Rychtera, M.; Melzoch, K.; Quillama, E.; Egoavil, E. (2007). "Producción de ácido láctico por *Lactobacillus Plantarum* L10 en cultivos batch y continuo". Revista Peruana de Biología 14 (2): 271-275.
- Gil, R.; Dominguez, A. (2007). "Bioproducción de ácido láctico a partir de residuos de cascara de naranja: proceso de separación y purificación". Revista Tecnología, Ciencia y Educación 23 (2): 79-90.
- González, B.; Gómez, M.; Jiménez, Z. (2003). "Bacterias de prebióticos". Revista Salud Publica y Nutrición Vol. 4.
- Hernandez, H.; Águia, E.; Flores, O.; Viveros, E.; Ramos, E. (2009). "Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón". Superficies y Vacío 22 (3): 57-60.
- Jakymec, M.; Moran, H.; Páez, G.; Ferrer, J.; Mármol, Z.; Ramones, E. (2001). "Cinética de la producción de ácido láctico por la fermentación sumergida con lactosuero como sustrato". Revista Científica FCV-LUZ XI (1): 53-59.

- Juárez, C. (2010). "Estudio de uso de enzimas comerciales en la preparación de quitina a partir de desperdicios de camarón". Trabajo de Grado, Especialización en Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, pp 1-10.
- Larez, C. (2003). "Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos". *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4 (2): 91-109.
- Larez, C. (2006). "Quitina y quitosano: materiales del pasado presente y el futuro". *Avances en Química* 1 (2): 15-21.
- López, C. (2009). "Extracción de quitina del exoesqueleto del camarón blanco, para la obtención de quitosano utilizada como preservante de alimentos", Manta- Ecuador. pp 12-13.
- Marcia, E.; Malespín, J.; Sánchez, M.; Benavente, M. (2011). "Estudio de la fermentación láctica para la obtención de quitina a partir de desechos de crustáceos", Managua Nicaragua. pp 34,35.
- Mármol, Z.; Cardozo, J.; Carrasquero, S.; Páez, G.; Chandler, C.; Araujo, K.; Rincón, M. (2009). "Evaluación de polifenoles totales en vino blanco tratado con quitina". *Revista Facultad de Agronomía (LUZ)* 26: 423-442.
- Parada, L.; Crespín, G.; Miranda, R.; Katime, I. (2004). "Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potencio métrica". *Revista iberoamericana de Polímeros* 5: 1.
- Parra, R. (2009). "Lactosuero: importancia en la industria de alimentos". *Revista facultad nacional de agronomía Medellín* 62 (1): 4967-4982.
- Parra, R. (2010). "Bacterias ácido lácticas: papel funcional en los alimentos". *Facultad de Ciencias agropecuarias* 8 (1): 93-105.
- Percot, A.; Viton, C.; Domard, A. (2003). "Optimization of chitin extraction from shrimp shells". *Biomacromolecules* 4 (1): 12-18.
- Perentena, L.; González, C.; Celis, B.; Valbuena, A.; Colina, M. (2015). "Síntesis de bases de SCHIFF derivadas del quitosano por reacción con p-dimetilaminobenzaldihido y 4-hidroxi-3-metoxibenzaldehido". *Revista Iberoamericana de Polímeros* 16 (1): 1-27.
- Ramírez, J.; Rosas, P.; Velásquez, M.; Ulloa, J.; Arce, F. (2011). "Bacterias lácticas importancia en los alimentos y sus efectos en la salud". *Revista Fuente* 2: 7.
- Rinaudo, M. (2006). "Chitin and chitosan: Properties and applications". *Progree in Polymer Science* 31: 603-632.
- Serna, L.; Rodríguez, A. (2005). "Producción biotecnológica de ácido láctico: Estado del arte". *Ciencia y Tecnología Alimentaria* 5 (1): 54-65.
- Serna, L.; Rodríguez, A. (2007). "Producción económica de ácido láctico utilizando residuos de cosecha y jugo de caña de azúcar". *Revista Agricultura Técnica* 67 (1): 29-38.
- Shirai, K.; Guerrero, I.; Huerta, S.; Saucedo, G.; Castillo, A.; Gonzalez, R.; Hall, G. (2001). "Effect of initial glucose concentration and inoculation level of lactic acid bacteria in shrimp waste ensilation". *Enzyme and Microbial Technology* 28: 446-452.
- Urribarri, L.; Vielma, A.; Páez, G.; Ferrer, J.; Mármol, Z.; Ramones, E. (2004). "Producción de ácido láctico a partir de suero de leche utilizando *Lactobacillus helveticus* en cultivo continuo". *Revista científica FCV-LUZ XIV* (4): 297-302.
- Vásquez, S.; Suarez, H.; Zapata, S. (2009). "Utilización de sustancias antimicrobianas producidas por bacterias ácido lácticas en la conservación de la carne". *Revista Chilena de Nutrición* 36 (1): 64-71.

RECUPERACIÓN DE AGUAS NATURALES CONTAMINADAS UTILIZANDO QUITOSANO

**MSc. Dianela Isabel Rincón¹; Dra. Marinela Colina Rincón^{1, 2*};
MSc. Jose Alejandro Molina Zerpa¹; Ing. Jose Alejandro Vargas Colina¹;
Lic. Brinolfo Montilla²**

¹Empresa Innovación Ambiental Quitosano, C.A. (INNOVAQUITO, C.A.) San Francisco, Edo.Zulia.Venezuela.

²Laboratorio de Química Ambiental, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo 011, Zulia, Venezuela.

*Autor para la correspondencia. E-mail: colinamarinela@gmail.com

Recibido: 15-5-2017 / Aceptado: 14-8-2017

RESUMEN

En la actualidad, existen innumerables tratamientos de coagulación / floculación para aguas de los cuales los compuestos tradicionalmente utilizados están vinculados con enfermedades a los seres vivos; por tal motivo, se busca emplear compuestos amigables con el ambiente, no tóxicos y de alta eficiencia. El quitosano es un polímero biodegradable, no tóxico con propiedades coagulantes y floculantes; mientras que, el metabisulfito de sodio tiene la capacidad de reducir la toxicidad del agua eliminando las cloroaminas además de desinfectarla logrando producir un efluente biodegradable. El quitosano empleado fue de masa molecular intermedia ($298,57 \pm 2,45$ kDa) del cual se preparó el gel de acetato de quitosano en conjunto con el coadyuvante metabisulfito de sodio obteniendo cinco (5) tratamientos por tres (3) concentraciones de quitosano cada uno para tratar la muestra problema que fue un cuerpo de agua natural contaminada (estrecho del Lago de Maracaibo). En todos los tratamientos se obtuvieron valores favorables de remoción para parámetros de turbidez >50%, dureza total >76%, cloruros >50%, sulfatos >46% y para sólidos disueltos totales por encima de 32%; teniendo que la concentración con mejores resultados en cada tratamiento con el quitosano y el quitosano/metabisulfito es a 4 ppm.

Palabras clave: coagulante, floculante, quitosano, metabisulfito de sodio, aguas naturales, Lago de Maracaibo.

RECOVERY OF CONTAMINATED NATURAL WATERS USING CHITOSAN

ABSTRACT

At present, there is countless coagulation / flocculation water treatments of which the compounds traditionally used are linked to diseases to living beings; for this reason, we seek to use environmentally friendly, non-toxic and high efficiency compounds. Chitosan is a biodegradable polymer, non-toxic with coagulant and flocculating properties; while, sodium metabisulfite has the ability to reduce the toxicity of water by eliminating chloroamines as well as disinfecting it to produce a biodegradable effluent. The chitosan used was of intermediate molecular mass (298.57 ± 2.45 kDa) from which the chitosan acetate gel was prepared in conjunction with the sodium metabisulfite coadjuvant obtaining five (5) treatments for three (3) concentrations of chitosan each to treat the sample problem that was a body of contaminated natural water (Strait Lago de

Maracaibo). In all treatments, favorable removal values were obtained for turbidity parameters > 50%, total hardness > 76%, chlorides > 50%, sulphates > 46% and for total dissolved solids above 32%; obtaining that the treatment of 4 ppm for both were efficient chitosan and chitosan/metabisulfite.

Key words: coagulant, flocculant, chitosan, sodium metabisulfite, natural waters, Lago de Maracaibo.

1. INTRODUCCIÓN

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de purificación pero esta misma facilidad de regeneración y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de residuos: pesticidas, desechos químicos, metales pesados, residuos radiactivos, etc. (Echarri 1998).

Con el desarrollo industrial y el crecimiento de la población se han ido incrementando los caudales y descargas de aguas residuales a los cuerpos naturales de agua, como ríos, quebradas, lagos, entre otros; elevando de esta manera la contaminación de los mismos y generando a su vez problemas ambientales, lo que hace el tratamiento de las aguas residuales una necesidad evidente de la sociedad actual, debido al peligro que estas representan que pueden ocasionar problemas de salud para las comunidades que se encuentran aguas debajo de las descargas (Araujo, D.; Araujo, Y., 2011). La problemática ambiental en el Lago de Maracaibo a lo largo de los años, ha sido el aporte de nutrientes, producto del uso descontrolado de agroquímicos y del manejo incorrecto de aguas residuales, desperdicios sólidos y dañinos. Además, la intervención de las cuencas altas de los ríos tributarios y de las zonas protectoras (manglares) debido al desarrollo industrial y agrícola, así como al crecimiento demográfico, ha contaminado el agua, ha disminuido su caudal y ha provocado daños ecológicos, así como el desvío de las aguas. Debido a su poder erosivo, los ríos arrastran sales, materia orgánica y sólidos en suspensión. A todo esto, la acción humana añade residuos provenientes de actividades domésticas, industriales (sólidos y metales de actividades mineras), agrícolas y ganaderas (nitratos, fosfatos y pesticidas, entre otros), cuyos efectos más importantes han sido: la restricción en el uso del agua potable, alteraciones en la flora y fauna acuáticas, así como olores desagradables (Corona 2013). En este sentido, existe un biopolímero con excelentes propiedades coagulantes y una amplia gama de aplicaciones, como lo es el quitosano. El quitosano se obtiene de la desacetilación de la quitina, presente en el exoesqueleto de artrópodos y zooplancton marino, formando parte de la pared celular de algunas familias de hongos y levaduras, además en alas de algunos insectos. La obtención requiere tratamiento de desproteinización (NaOH), desmineralización (HCl) y desacetilación (NaOH) empleando diferentes condiciones de temperatura, tiempo de reacción y concentraciones de los ácidos y bases (Caldera y col., 2009).

El quitosano se ha descrito como un polímero catiónico lineal, biodegradable, no tóxico, de bajo, medio o alto peso molecular, de fácil aplicación y ambientalmente amigable. Se ha demostrado que la presencia de los grupos amino en la estructura del quitosano confieren la capacidad para coagular sustancias coloidales, además su uso permite aumentar la acción de coagulantes inorgánicos convencionales. Por esta razón es muy atractivo su uso como coagulante en el tratamiento de aguas industriales. Entre sus aplicaciones se destacan la biomedicina, biotecnología, medicina, tratamiento de aguas industriales alimenticias, floculación y coagulación de proteínas y aminoácidos, además tiene propiedades anti fúngica y antibacterial (Caldera y col., 2009).

La declorinación es el proceso de eliminar el cloro residual de las aguas desinfectadas antes de su vertido al ambiente. El dióxido de azufre es comúnmente utilizado para la declorinación, algunas alternativas de este incluyen adsorción de carbono, metabisulfito de sodio, bisulfito de sodio y peróxido de hidrógeno. El metabisulfito de sodio y el bisulfito de sodio se utilizan principalmente en instalaciones pequeñas porque estos materiales son más difíciles de controlar en comparación con el dióxido de azufre (Cárdenas, C.; Vargas, L., 1998).

Esta investigación tiene por objetivo general comparar la eficiencia del quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio en la recuperación de agua natural contaminada.

2. METODOLOGIA

2.1. DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO Y MUESTREO

La unidad de estudio fue cuerpo de agua natural contaminada (**Figura 1**, estrecho del Lago de Maracaibo, norte de Venezuela) el cual recibe descargas de aguas domésticas e industriales, ubicado detrás de la empresa Innovación Ambiental Quitosano, C.A. en el Municipio San Francisco estado Zulia, Venezuela.

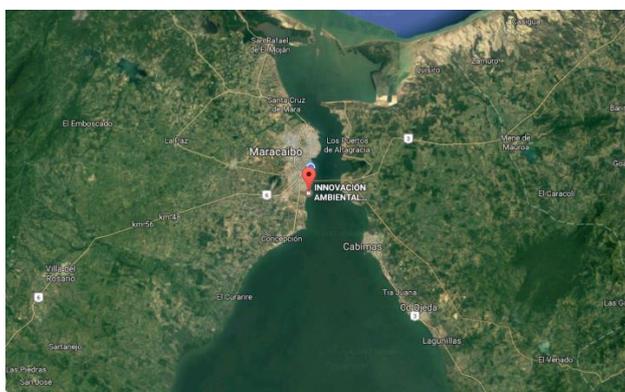


Figura 1. Área de muestreo.

Las muestras se recolectaron en envases plásticos para los análisis fisicoquímicos. Se realizó el muestreo del cuerpo de agua natural contaminada en el Municipio San Francisco en el mes de octubre del año 2016 a 1 m de profundidad.

2.2. CARACTERIZACIÓN DEL QUITOSANO OBTENIDO A ESCALA INDUSTRIAL.

2.2.1. Determinación de cenizas. El quitosano se obtuvo de la Empresa Innovación Ambiental Quitosano C.A y el contenido de cenizas se determinó por el método de la AOAC 1990 (Association of Official Analytical Chemists) 924.05. Se basa en la pérdida de peso de la materia fresca, después de la incineración a 550 °C, el crisol se incineró en la mufla calentada a una temperatura de 550 °C por una hora. Se colocó en el desecador y se enfrió a temperatura ambiente, seguidamente una cantidad adecuada de la muestra de material sólido se secó a 150 °C por 3 horas en la estufa. Posteriormente se pesó suficiente cantidad de muestra seca, como para que el contenido de cenizas sea 0,1 g, la cantidad pesada fue colocada en el crisol incinerado y se llevó a la mufla a una temperatura de 550 °C. El calcinado requiere de 3 a 6 horas, depende del tamaño y tipo de material sólido; el crisol debe llevarse al desecador y se enfría a temperatura ambiente, después que ha sido enfriado se pesa el contenido (Ec. 1).

$$\%Cen = (g_muestra - g_calcinados)/g_muestra \times 100 \quad (Ec.1)$$

2.2.2. Determinación del grado de desacetilación. La determinación del porcentaje de grupos aminos libres se realizó a través de una técnica potenciométrica (Hidalgo y col., 2008).

Determinación del tiempo de disolución en HCl: Para establecer el tiempo óptimo de disolución del quitosano en HCl se procesó la muestra a una concentración de 12,5 mg/mL, a una temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ y se registró el pH de la solución a intervalos de 1h (pHmetro Metrohm, 620-phmeter, Suiza), durante seis horas. Se dejaron en reposo durante 10 horas, y se realizó la determinación cada hora hasta obtener tres valores de pH consecutivos iguales. Simultáneamente las muestras de quitosano se calentaron ($55 \pm 2^\circ\text{C}$), con agitación moderada antes de realizar la medición potenciométrica a temperatura ambiente. Se midió el pH a los 30, 60 y 90 min de exposición.

Detección del punto de inflexión menor: Para determinar conjuntamente con el cambio de pH del medio, el primer salto de potencial de la curva potenciométrica se realizó la incorporación de un indicador visual. La selección del indicador se realizó por el análisis de los intervalos de transición respecto al punto de equivalencia de la reacción entre el quitosano

y el exceso de HCl, seleccionando el anaranjado de metilo, el cual se añade al valorar a temperatura ambiente.

Técnica potenciométrica aplicada: Se pesaron 0,3 g de muestra y se disolvieron en 25 mL de una disolución de HCl 0,1M. Para ajustar la fuerza iónica del medio a 0,1 unidades de pH, se adicionó la cantidad necesaria de KCl a la solución. Tras 1h de agitación en el baño termostático (Gallenkamp, Inglaterra) ajustado a $55 \pm 2^\circ\text{C}$, se realizó la valoración potenciométrica con disolución de NaOH 0,1M a $30 \pm 2^\circ\text{C}$, en presencia de anaranjado de metilo. Para lograr mediciones precisas se calibró el equipo con soluciones tampones con los siguientes pH: 7,01; 4,01 y 10,1. Se adicionó el valorante, el cual fue estandarizado previamente con biftalato de potasio como patrón primario, a razón de 0,5 mL registrando los valores de potencia en cada adición.

La valoración se llevó a cabo midiendo el cambio de pH cada 2 mL de base añadida, la adición se realizó de forma lenta y con agitación continua para homogenizar la solución y evitar errores debidos a la posible precipitación del biopolímero. Se realizaron tres réplicas y se calculó el % de grupos aminos libres empleando la siguiente expresión (AOAC (Association of Official Analytical Chemists), 1990).

$$\%NH_2 = \frac{16,1*(Pto\ de\ inflexión\ mayor - Pto\ de\ inflexión\ menor)*M\ sln\ NaOH}{Masa\ de\ quitosano} \quad (Ec.2)$$

Determinación de la masa molecular. La determinación de la masa molecular promedio del quitosano se realizó mediante el empleo de la técnica viscosimétrica. (López 2011). La viscosidad intrínseca se midió en los quitosanos a partir de una solución al 0,1% (p/v) en solvente Roberts 0,1M AcH/0,2M NaCl empleando un viscosímetro capilar tipo Ubbelohde acoplado a un aparato de medición ViscoClock (Schott-Geräte, Germany) en un baño de agua termostático a temperatura constante de 25°C . Se utilizó un capilar modelo N°.525.20/II de 1,03 mm de diámetro. Se procedió midiendo la viscosidad cinemática y calculando la viscosidad intrínseca. La masa molecular promedio viscoso M_v , se calculó con la ecuación de Mark-Houwink-Kunh-Sakurada. Los valores de las constantes para las soluciones de quitosano en el solvente 0,1M AcH/0,2M NaCl en esta ecuación son $a= 0,93$ y $K_m= 1,81 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ (Hidalgo y col., 2008).

$$[\eta]=K_m*M_v^a \quad (Ec. 3).$$

2.3. TRATAMIENTO DEL AGUA NATURAL CONTAMINADA

En esta fase se realizó la prueba de jarras con quitosano (QTSX) y quitosano/metabisulfito de sodio (QTSX-MBX) a diferentes dosis como se muestra en la **Tabla 1** (la X denota las

diferentes concentraciones en los casos de QTSX y MBX), determinándose con esta prueba la dosis óptima de coagulante, que permita facilitar la sedimentación de partículas y disminución de contaminantes presentes.

Tabla 1. Relación de concentración de quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio para recuperación de agua contaminada.

| TRATAMIENTO | CONCENTRACIÓN (ppm) |
|-------------|------------------------|
| CONTROL | 0 |
| QTS1 | 1 |
| QTS2 | 2 |
| QTS4 | 4 |
| QTS1-MB1 | 1 / 0,125 |
| QTS2-MB1 | 2 / 0,125 |
| QTS4-MB1 | 4 / 0,125 |
| QTS1-MB2 | 1 / 0,250 |
| QTS2-MB2 | 2 / 0,250 |
| QTS4-MB2 | 4 / 0,250 |
| QTS1-MB3 | 1 / 0,375 |
| QTS2-MB3 | 2 / 0,375 |
| QTS4-MB3 | 4 / 0,375 |
| QTS1-MB4 | 1 / 0,500 |
| QTS2-MB4 | 2 / 0,500 |
| QTS4-MB4 | 4 / 0,500 |

QTS = Quitosano, MB = Metabisulfito de sodio

A continuación, en la **Figura 2** se presentan los procedimientos utilizados en la prueba de coagulación para la recuperación de la muestra de agua de un cuerpo de agua natural contaminada:

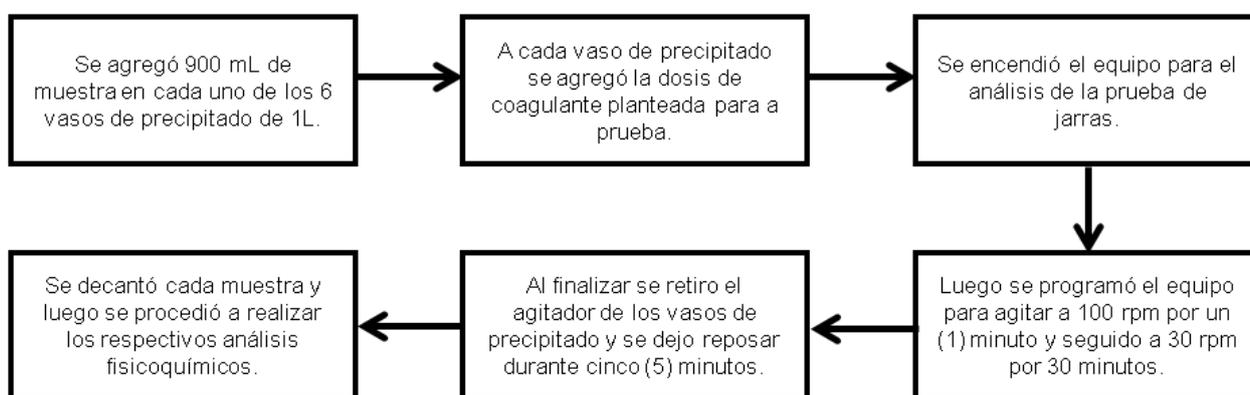


Figura 2. Procedimiento para Prueba de Jarras.

En la muestra control y las sometidas a tratamientos se evaluaron los parámetros fisicoquímicos como turbidez, alcalinidad total, sólidos disueltos totales, cloruros, sulfatos, nitritos y nitratos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACION DEL QUITOSANO OBTENIDO INDUSTRIALMENTE.

Mediante procesos a nivel industrial se obtuvo quitosano a partir del exoesqueleto del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*), el cual fue sometido a diversos análisis para determinar su calidad y posible eficiencia en el tratamiento de agua, en la **Tabla 2** se puede apreciar los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización en el cual se determinó Ceniza, Grado de desacetilación y viscosidad intrínseca. Esta última se determinó para evaluar su masa molecular.

Tabla 2. Caracterización del quitosano

| PARAMETRO | QUITOSANO (QTS) |
|------------------------------|-----------------|
| Ceniza (%) | 3,77 ± 0,87 |
| Grado de Desacetilación (%) | 97,50 ± 1,98 |
| Viscosidad Intrínseca (g/mL) | 223,60 ± 2,38 |
| Masa Molecular (kDa) | 298,57 ± 2,45 |

El quitosano se subdivide en tres tipos diferentes, que son, quitosano de baja masa molecular de menos de 150 kDa, quitosano de masa molecular alta de 700 – 1000 kDa y quitosano de masa molecular intermedia que se encuentra en el rango de 150 – 700 kDa (López, M., 2011). En este caso, el quitosano obtenido es de masa molecular intermedia de 298,57 ± 2,45 kDa (**Tabla 2**) por lo general el mejor efecto coagulante/floculante lo posee el quitosano de alta masa molecular; por lo que se desea comprobar que tan eficiente es el quitosano de masa molecular media en la recuperación de un cuerpo de agua natural contaminada. En la **Figura 3** se puede observar el quitosano obtenido a escala industrial de masa molecular intermedia.

Se han encontrado dos tipos de quitosanos a partir del cangrejo azul variando únicamente el proceso de desmineralización, con masas moleculares de 553,88 y 522,10 kDa. Estos aunque poseen mayor masa también entran en la clasificación de quitosanos de masa molecular intermedia (Colina y col., 2013).



Figura 3. Quitosano obtenido a escala industrial.

A partir de la viscosidad intrínseca se puede determinar la masa molecular del quitosano, el cual se obtuvo una viscosidad de $223,60 \pm 2,38$ g/mL. La presencia de oxígeno durante la desacetilación influye en la degradación del polisacárido y da como resultado una disminución en la viscosidad y la masa molecular de los productos (Mishra 2016). Otros factores que influyen en la degradación de este polisacárido es su exposición a ciertos factores ambientales como son altas temperaturas ($>60^{\circ}\text{C}$) y la incidencia directa de rayos UV por exposición prolongada al sol (esto en caso de usar métodos rudimentarios al secar grandes cantidades de quitina y quitosano).

Otro parámetro de calidad de suma importancia determinado fue el grado de desacetilación, cuando este excede del 50%, se aumenta su solubilidad indicativo de que tan eficiente fue el proceso de desacetilación en la conversión de quitina a quitosano en el que se obtuvo un resultado de $97,50 \pm 1,98\%$ (ver **Tabla 2**); comercialmente el grado de desacetilación del quitosano oscila entre 66 y 95%. Si las condiciones de reacción son levemente modificadas a las que son empleadas usualmente según artículos científicos, se puede tener como resultado el aumento del grado de desacetilación como es el caso.

A escala industrial, se han obtenido quitosanos provenientes de la langosta con grado de desacetilación de 79,90% (Paz y col., 2012). Sin embargo, en condiciones similares se han obtenido quitosanos de la misma fuente que esta investigación con grado de desacetilación de 89% (Colina y col., 2013), estos se encuentran por debajo del obtenido a escala industrial en esta investigación con resultado de 97,50%. Este elevado grado de desacetilación se debe a mayor tiempo de reacción al momento de convertir la quitina a quitosano.

Por otra parte, el contenido de ceniza del quitosano es de apenas $3,77 \pm 0,87\%$ (**Tabla 2**), este parámetro es un indicador de la efectividad del proceso de desmineralización debido a la eliminación de los minerales presentes entre el 30 – 55% constituido principalmente por carbonato de calcio (CaCO_3) y fosfato de calcio (CaPO_4)₂ en menor proporción (López

2011) por ser el valor menor al 5% se puede decir que el proceso de desmineralización fue eficiente.

3.2. DETERMINACIÓN DE LOS PARAMETROS FISICOQUÍMICOS EN LA MUESTRA DE AGUA CONTAMINADA.

Existen innumerables vertederos de agua contaminada por diversas fuentes con compuestos tanto orgánicos como inorgánicos. Muchos de estos son vertidos sin previo tratamiento en numerosas descargas de agua provenientes de industrias y de asentamientos urbanos en la **Tabla 3** se puede apreciar la caracterización de la muestra problema. En la caracterización fisicoquímica la muestra de agua presentó un pH de $7,09 \pm 0,09$ esto nos indica que la zona muestreada posee tendencia a la neutralidad; por otra parte, según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) (Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos) de la clasificación de las aguas en los casos de aguas tipo 1, 2, 3 y 4 para todos el rango de pH se encuentra entre 6,50 y 8,50; esto quiere decir que el pH de esta agua cumple con lo establecido en la norma.

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de una muestra de agua contaminada.

| PARÁMETRO | AGUA CONTAMINADA |
|--|--------------------|
| pH | $7,09 \pm 0,09$ |
| Turbidez (UNT) | $4,70 \pm 0,85$ |
| Dureza Total (mg CaCO ₃ /L) | $745,00 \pm 3,94$ |
| Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L) | $95,94 \pm 2,32$ |
| Sólidos Disueltos Totales (mg/L) | $2775,65 \pm 7,85$ |
| Cloruros (mg/L) | $934,71 \pm 2,89$ |
| Sulfatos (mg/L) | $526,57 \pm 4,36$ |
| Nitritos (mg/L) | <0,01 |
| Nitratos (mg/L) | <0,03 |

La turbidez del agua contaminada es de apenas $4,70 \pm 0,85$ UNT (**Tabla 3**), su baja turbiedad puede ser resultado a que el tipo de muestreo aplicado fue superficial. Este parámetro tiene importancia sanitaria, ya que refleja una aproximación del contenido de materias coloidales, minerales y orgánicas, por lo que puede ser indicio de contaminación. Según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) para aguas sub-tipo 1A (Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes) el valor máximo de turbiedad es de 25 UNT, mientras

que, el sub-tipo de agua 1B (Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración) su valor máximo permisible es de 250 UNT; para ambos casos el agua analizada se encuentra muy por debajo de los límites máximos permisibles.

También se determinó la alcalinidad, teniendo un resultado promedio de $95,94 \pm 2,32$ mg CaCO_3/L (**Tabla 3**) teniendo una clasificación de alcalinidad media según las Normas Sanitarias de Calidad del Agua Potable Venezolanas que establece un máximo de 140 mg CaCO_3/L para alcalinidad, resultando el valor obtenido en esta investigación aceptable al compararse con el establecido por la norma.

Otro parámetro determinado fue la dureza total, la cual posee una media aritmética de $745,00 \pm 3,94$ mg CaCO_3/L (**Tabla 3**) clasificándose como agua muy dura, este elevado contenido imposibilita el uso de esta agua con fines domésticos y al uso industrial que requiera de agua potable, debido a que el máximo permisible para las aguas sub-tipo 1A y 1B según el decreto 883 (Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883) es de 500 mg/L.

En esta investigación la cantidad de sólidos disueltos totales obtenidos es de $2775,65 \pm 7,85$ mg/L (**Tabla 3**), estos se obtienen como resultado de la determinación de todas las sales disueltas en la muestra; por otra parte, el valor máximo permisible para sólidos disueltos totales es de 1500 mg/L (Según decreto 883 para aguas sub-tipo 1A y 1B) quedando el agua analizada fuera de norma por su elevado valor para el agua tipo 1. Mientras que, las aguas tipo 2 que son aguas destinadas a usos agropecuarios establecen un valor máximo permisible de 3000 mg/L para sólidos disueltos totales.

Por otra parte, el contenido de cloruros para el agua contaminada es de $934,71 \pm 2,89$ mg/L este parámetro indica la salinidad del agua que al compararse con el decreto 883 para aguas sub-tipo 1A y 1B queda fuera de rango, ya que el límite máximo es de 600 mg/L. Sin embargo, la norma mencionada también establece en su Artículo 10 de las descarga a cuerpos de agua de forma directa o indirecta que el máximo permisible es de 1000 mg/L, siendo ligeramente aceptable la descarga de esta agua a cuerpos de agua si solo se toma como referencia este parámetro.

Además, también se determinó el contenido de sulfatos en la muestra de agua contaminada obteniéndose como resultado $526,57 \pm 4,36$ mg/L (**Tabla 3**) que según la norma para aguas destinadas al uso doméstico e industrial que requiera agua potable (Aguas tipo 1), el valor máximo permisible es de 400 mg/L incumpliendo con el punto 3 del Artículo 4; ya que el obtenido en la muestra se encuentra por encima. Otro fin que se puede dar a esta agua es

la descarga a cuerpos de agua, ya que según el decreto 883 (Art. 10) el límite máximo es de 1000 mg/L quedando dentro de lo establecido en la norma. Con lo anteriormente descrito en cada parámetro la muestra de agua colectada no cumple con la norma para su uso ni para la descarga a un cuerpo de agua, ya que no cumple con todos los parámetros requeridos sino solo con algunos, por esta razón se desea realizar su recuperación y/o acondicionamiento bien sea para uso doméstico, industrial, agropecuario (sistema de riego), aguas marinas o de medios costeros y/o para balnearios.

3.3. TRATAMIENTOS CON QUITOSANO Y QUITOSANO / METABISULFITO EN LA RECUPERACIÓN Y/O ACONDICIONAMIENTO DE UN AGUA NATURAL CONTAMINADA.

Se tomaron como referencia para los tratamientos de recuperación y/o acondicionamiento de un agua natural contaminada el Decreto 883(Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883, 1995) para aguas tipo 1A, 1B, 2 y de descargas a cuerpos de agua, además de la Gaceta Oficial 36.395 (Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Número 36.395,1998). Los parámetros establecidos por las normas se muestran en la **Tabla 4** y son referencia para los valores que se pueden observar en la **Tabla 5** los cuales se puede ver los resultados para cada uno de los tratamientos.

El agua tipo 1 se subdivide en dos la subtipo 1A (Aguas que desde el punto de vista sanitario pueden ser acondicionadas con la sola adición de desinfectantes) y 1B (Aguas que pueden ser acondicionadas por medio de tratamientos convencionales de coagulación, floculación, sedimentación, filtración y cloración) la diferencia entre estos tipos de agua son los valores de turbidez, el cual para 1A debe ser <25 UNT y para 1B <250 UNT.

Tabla 4. Parámetros fisicoquímicos establecidos en el Decreto 883 y la Gaceta Oficial 36.395.

| PARÁMETRO | DECRETO 883 | | | | GACETA 36.395 |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------|---------------|
| | Tipo 1A | Tipo 1B | Tipo 2 | Descargas a cuerpos de agua | |
| pH | 6,00 – 8,50 | 6,00 – 8,50 | 6,50 – 8,50 | 6,00 – 9,00 | 6,50 – 8,50 |
| Turbidez (UNT) | <25 | <250 | - | - | 1 – 5 |
| Dureza Total (mgCaCO ₃ /L) | 500 | 500 | - | - | 250 – 500 |
| Alcalinidad (mg/L) | - | - | - | - | - |
| Sólidos Disueltos Totales (mg/L) | 1500 | 1500 | 3000 | 80 | 600 – 1000 |
| Cloruros (mg/L) | 600 | 600 | - | 1000 | 250 – 300 |
| Sulfatos (mg/L) | 400 | 400 | - | 1000 | 250 – 500 |

El agua natural contaminada solo cumple con los parámetros de pH y turbidez, mientras que, luego de los tratamientos de recuperación aplicados para los dos subtipos de agua los parámetros de dureza total, cloruros y sulfatos entran en norma con excepción de QST1-MB2 que no cumple con el contenido máximo de cloruros. Pero para el contenido de sólidos disueltos totales no entran en norma ya que son superiores a 1500 mg/L (**Tabla 5**).

Por otra parte, está el agua de tipo 2 destinada al uso agropecuario acá el límite máximo exigido para sólidos disueltos totales es de 3000 mg/L, con esto todos los tratamientos incluso la muestra sometida a recuperación cumplen con la norma debido a que el valor mínimo obtenido fue 1749,87 mg/L (QST4-MB3) y el máximo fue de 2775,65 mg/L (Control).

Para aguas que puedan ser descargadas a cuerpos de agua que también se encuentra reflejado en el Decreto 883, ninguno de los tratamientos aplicados entra en norma debido a que el máximo valor exigido para sólidos disueltos totales es de 80 mg/L; el resto de los parámetros evaluados cumplen con lo establecido en la norma para este tipo de agua.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos para agua recuperada con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

| TRATAMIENTO | T | DT | ALC | SDT | CL | S |
|-------------|-------------|---------------|--------------|----------------|---------------|---------------|
| CONTROL | 4,70 ± 0,85 | 745,00 ± 3,94 | 95,94 ± 2,76 | 2775,65 ± 7,24 | 934,71 ± 2,89 | 526,57 ± 4,36 |
| QTS1 | 2,81 ± 0,18 | 145,80 ± 4,39 | 85,23 ± 1,03 | 1979,64 ± 5,33 | 470,52 ± 4,58 | 148,53 ± 3,85 |
| QTS2 | 2,46 ± 0,10 | 100,00 ± 2,19 | 77,31 ± 3,01 | 1879,12 ± 6,89 | 462,36 ± 2,84 | 53,51 ± 4,45 |
| QTS4 | 2,41 ± 0,11 | 57,75 ± 4,24 | 53,52 ± 3,02 | 1866,99 ± 5,56 | 452,36 ± 4,12 | 51,67 ± 7,32 |
| QTS1-MB1 | 2,42 ± 0,10 | 148,40 ± 3,32 | 79,29 ± 4,12 | 1869,00 ± 4,85 | 450,50 ± 3,89 | 57,62 ± 5,14 |
| QTS2-MB1 | 2,30 ± 0,27 | 143,60 ± 4,47 | 69,38 ± 2,07 | 1836,72 ± 6,28 | 439,86 ± 5,05 | 54,06 ± 4,57 |
| QTS4-MB1 | 2,02 ± 0,26 | 142,10 ± 2,41 | 61,45 ± 3,11 | 1767,14 ± 6,11 | 419,87 ± 3,56 | 46,92 ± 5,74 |
| QTS1-MB2 | 2,26 ± 0,08 | 178,60 ± 1,27 | 85,23 ± 2,11 | 1825,85 ± 5,47 | 623,19 ± 9,24 | 68,68 ± 4,89 |
| QTS2-MB2 | 2,23 ± 0,15 | 165,50 ± 3,18 | 77,31 ± 3,12 | 1818,19 ± 3,96 | 435,48 ± 2,85 | 59,46 ± 3,65 |
| QTS4-MB2 | 2,10 ± 0,13 | 143,40 ± 3,23 | 57,48 ± 3,03 | 1785,79 ± 4,58 | 405,44 ± 4,61 | 56,23 ± 2,59 |
| QTS1-MB3 | 2,69 ± 0,10 | 145,20 ± 2,50 | 71,36 ± 2,30 | 1944,14 ± 4,78 | 452,99 ± 3,67 | 60,81 ± 6,07 |
| QTS2-MB3 | 2,18 ± 0,10 | 107,30 ± 3,49 | 71,36 ± 3,29 | 1806,83 ± 5,37 | 430,47 ± 2,42 | 59,57 ± 4,73 |
| QTS4-MB3 | 1,95 ± 0,06 | 100,00 ± 2,44 | 59,47 ± 1,32 | 1749,87 ± 5,08 | 427,97 ± 4,31 | 46,14 ± 4,77 |
| QTS1-MB4 | 2,37 ± 0,11 | 104,50 ± 6,71 | 81,27 ± 2,49 | 1855,75 ± 7,32 | 463,01 ± 5,46 | 98,65 ± 5,54 |
| QTS2-MB4 | 2,22 ± 0,08 | 100,00 ± 2,80 | 63,43 ± 3,64 | 1815,69 ± 5,48 | 450,49 ± 4,52 | 54,18 ± 3,64 |
| QTS4-MB4 | 2,21 ± 0,04 | 91,90 ± 3,48 | 57,48 ± 2,40 | 1813,08 ± 6,02 | 435,79 ± 4,17 | 53,78 ± 4,95 |

T = Turbidez (UNT) Límite de Detección: 2 UNT, DT = Dureza Total (mg CaCO₃/L) Límite de Detección: 2 mg/L, ALC = Alcalinidad Total (mg CaCO₃/L) Límite de Detección: 5 mg/L, SDT = Sólidos Disueltos Totales (mg/L) Límite de Detección: 4,5 mg/L, CLR = Cloruros (mg/L) Límite de Detección: 0,3 mg/L, SUL = Sulfatos (mg/L) Límite de Detección: 2,14 mg/L.

Según Gaceta oficial 36.395 de la norma sanitaria para la calidad de agua potable, ninguno de los tratamientos aplicados cumple con lo estipulado en la Gaceta en cuanto a los parámetros exigidos para el contenido de sólidos disueltos totales (600–1000 mg/L) y cloruros

(250–300 mg/L), por lo que el agua recuperada y/o acondicionada no puede ser destinada para este fin.

Al comparar los tratamientos entre sí, la eficiencia de remoción de compuestos inorgánicos es similar. Aunque los tratamientos solo lograron ajustar el agua recuperada y/o acondicionada, a un (1) solo tipo de agua de los cuatro (4) tipos evaluados según normas Venezolanas, por lo que cualquiera de los cinco (5) tratamientos empleados se pueden utilizar para acondicionar este tipo de agua con fines de uso agropecuario como el riego.

En cuanto al coadyuvante utilizado, en la **Tabla 5** se puede observar que aporta una ligera mejora, pero no es tan significativa en relación a usar solo el coagulante; esto se debe tomar en cuenta al sentido de los gastos que puede ocasionar el empleo adicional de un coadyuvante.

En relación con la baja disminución de los sólidos disueltos totales (menor al 40%) debido a que se obtuvo una eficiente remoción para dureza total, cloruros y sulfatos se puede asumir o interpretar que se encuentran presentes otras sales como el fosfato, entre otras; el cual no permitió que el agua recuperada y/o acondicionada entrara en norma para todos los tipos de agua evaluados.

3.4. EFICIENCIA DEL QUITOSANO Y QUITOSANO / METABISULFITO DE SODIO EN LA CLARIFICACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS.

En la **Tabla 5** se pueden observar los valores obtenidos para el acondicionamiento de la muestra de agua contaminada, con tratamientos de quitosano (QTSX) y quitosano/metabisulfito de sodio (QTSX-MBX) a concentraciones de 1, 2 y 4 ppm para todos los casos con quitosano por lo que se dio la nomenclatura de QTS1 para gel de quitosano a 1 ppm, QTS2 a 2 ppm y QTS4 a 4 ppm; mientras que, para metabisulfito de sodio se empleó la nomenclatura MBX el cual se emplearon concentraciones de 0,125 ppm para MB1, 0,250 ppm para MB2, 0,375 ppm para MB3 y 0,500 ppm para MB4.

Los parámetros fisicoquímicos determinados en el agua natural contaminada sometida a recuperación y/o acondicionamiento fueron pH, turbidez, dureza total, alcalinidad total, sólidos disueltos totales, cloruros, sulfatos, nitritos y nitratos. También se puede apreciar en la **Tabla 5** que, para cada uno de los parámetros determinados, se observa la disminución de estos al aumentar la concentración del coagulante y coagulante/coadyuvante en cada tratamiento empleado.

- **Turbidez**

Como se puede ver en la **Tabla 5** los valores de turbidez para la muestra que se desea acondicionar y/o recuperar presenta un valor de $4,70 \pm 0,85$ UNT, y al aplicarse los cinco (5) tratamientos se puede apreciar en la **Figura 5** que en todos los casos los valores disminuyen casi 50% teniendo valores mínimos y máximos de $1,95 \pm 0,06$ y $2,81 \pm 0,18$ UNT, respectivamente. También se puede apreciar en la **Figura 5**, que no hay diferencia significativa ($p > 0,05$) entre los valores de turbidez determinados en cada uno de los tratamientos.

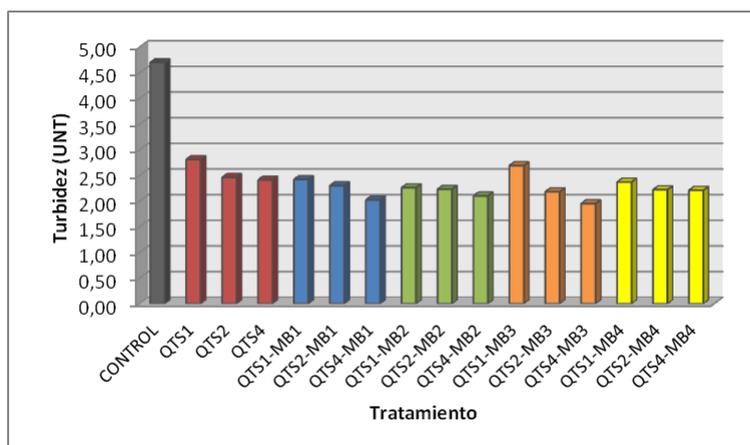


Figura 5. Valores de turbidez para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

El tratamiento más eficiente para la disminución de la turbidez fue el QTS4-MB3 ($1,95 \pm 0,06$ UNT), para todos los casos la mezcla coagulante/coadyuvante demostró ser un poco más eficiente que el coagulante solo. Tomando como referencia el valor mínimo obtenido de turbidez en la recuperación y/o acondicionamiento de agua para ser comparado con los tratamientos en los que solo se empleó el coagulante, se puede decir que el QTS1 fue menos eficiente en un 18,30% (con $2,81 \pm 0,18$ UNT), mientras que para QTS2 la diferencia de eficiencia fue de 10,85% (con $2,46 \pm 0,10$ UNT) y para QTS4 que posee la misma concentración de coagulante (4 ppm de quitosano) empleado en la mezcla más eficiente la diferencia fue de apenas 9,79% (con $2,41 \pm 0,11$ UNT) este valor no es tan significativo ya que el tratamiento más eficiente emplea dos compuestos.

Estas diferencias de remoción también pueden ser evaluadas en conjunto con los costos de mezclas de reactivos para tratamiento de agua, el cual puede determinar la viabilidad de emplear solo quitosano o quitosano/metabisulfito de sodio.

- **Dureza total**

Los valores de dureza total en la muestra del agua contaminada se muestran en la **Tabla 5**, el cual fue clasificada como agua muy dura, en la **Figura 6** se puede apreciar el comportamiento de la remoción al aplicarse los diversos tratamientos con QTSX y QTSX-

MBX, en las que se obtuvieron valores inferiores a 200 mg CaCO₃/L con diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los tratamientos.

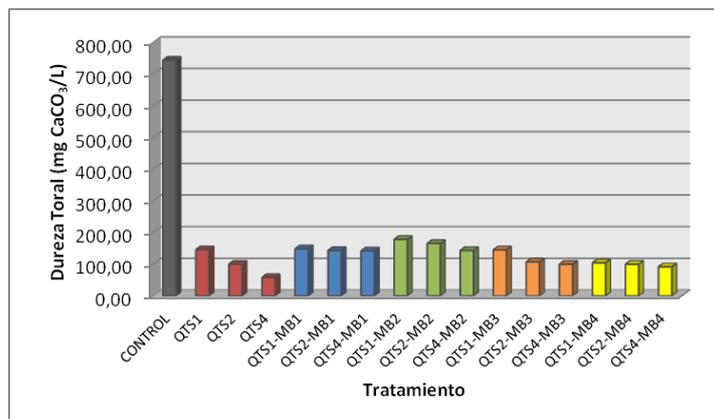


Figura 6. Valores de dureza total para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

En cada uno de los cinco (5) tratamientos al aumentar la concentración del coagulante y coagulante/coadyuvante se obtuvo disminución de la dureza total en el agua (**Tabla 5**). El tratamiento QTS1-MB2 reportó la menor remoción con 76,03% ($178,60 \pm 1,27$ mg CaCO₃/L) mientras que la mayor remoción se obtuvo con QTS4 ($57,75 \pm 4,24$ mg CaCO₃/L) con 92,25%; el quitosano a 4 ppm representa ser una concentración de coagulante óptima para convertir un agua muy dura en agua moderadamente blanda.

- **Alcalinidad total**

Inicialmente el agua contaminada tenía una alcalinidad total de $95,94 \pm 2,76$ mg/L CaCO₃ (**Tabla 5 y Figura 7**), por convención la alcalinidad se informa en mg/L de CaCO₃, porque la mayor parte de la alcalinidad proviene de la erosión de minerales que contienen carbonatos (Snoeyink, V.; Jenkins, D., 1980). Luego de aplicar los cinco (5) tratamiento a las tres (3) concentraciones resultó ser más eficiente en la disminución de la alcalinidad QTS4, el cual no es más que gel de quitosano a 4 ppm (con $53,52 \pm 3,02$ mg/L) seguido al orden de eficiencia tenemos el QTS4-MB2 (con $57,48 \pm 3,03$ mg/L), QTS4-MB4 (con $57,48 \pm 2,40$ mg/L), QTS4-MB3 (con $59,47 \pm 1,32$ mg/L) y QTS4-MB1 (con $61,45 \pm 3,11$ mg/L); al comparar todos los tratamientos entre sí, se puede deducir que los mejores resultados se obtuvieron a la concentración de 4 ppm del coagulante, estos tratamientos no poseen diferencias significativas ($p > 0,05$).

Sin embargo, la alcalinidad de un cuerpo de agua da información en cuanto a su capacidad para poder resistir un agregado ácido, como en el caso de la lluvia ácida (Fuentes y col., 2008). Al relacionar la concentración del coadyuvante (metabisulfito de sodio) estas no llevan

un orden lógico en la disminución de la alcalinidad; por otra parte, para el tratamiento de agua no sería necesario usar el coadyuvante ya que el coagulante mostró tener mejores resultados solo. Esto se puede relacionar a que el gel de quitosano se encuentra cargado positivamente y puede atrapar fácilmente las cargas negativas que coexisten para formar la alcalinidad (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-).

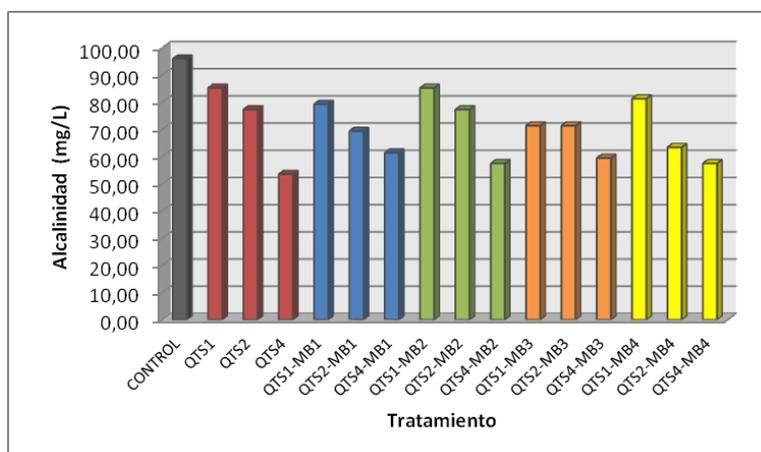


Figura 7. Valores de alcalinidad total para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

La medición de la alcalinidad, sirve para fijar los parámetros del tratamiento químico del agua, así como ayudarnos al control de la corrosión y la incrustación en los sistemas que utilizan agua como materia prima o en su proceso.

- **Sólidos disueltos totales**

Luego de los tratamientos aplicados con QTSX y QTSX-MBX en la prueba de jarras se procedió a decantar las muestras para su caracterización. En la **Figura 8** se muestra la eficiencia de remoción de los sólidos disueltos totales, de los cuales el tratamiento más óptimo para cada tratamiento aplicado fue el QTS4-MB3 ($1749,87 \pm 5,08$ mg/L) con 36,96% de remoción, seguido de QTS4-MB1 ($1767,14 \pm 6,11$ mg/L) con remoción de 36,33%, QTS4-MB2 ($1785,79 \pm 4,58$ mg/L) con remoción de 35,66%, QTS4-MB4 ($1813,08 \pm 6,02$ mg/L) con remoción de 34,68% y QTS4 ($1866,99 \pm 5,56$ mg/L) con remoción de 32,74% (ver **Tabla 8**); la eficiencia de remoción entre cada tratamiento no es significativo como se puede apreciar en el gráfico que se muestra a continuación además de no poseer diferencias significativas ($p > 0,05$).

No se encontró diferencia apreciable entre el tratamiento más eficiente, mezcla coagulante/coadyuvante y emplear solo el coagulante a la mayor concentración (QTS4: 4,22% de remoción). Se obtuvo valores de sólidos disueltos totales ligeramente más bajos empleando mezclas coagulante/coadyuvante con concentraciones más bajas de coagulante (**Tabla 5**).

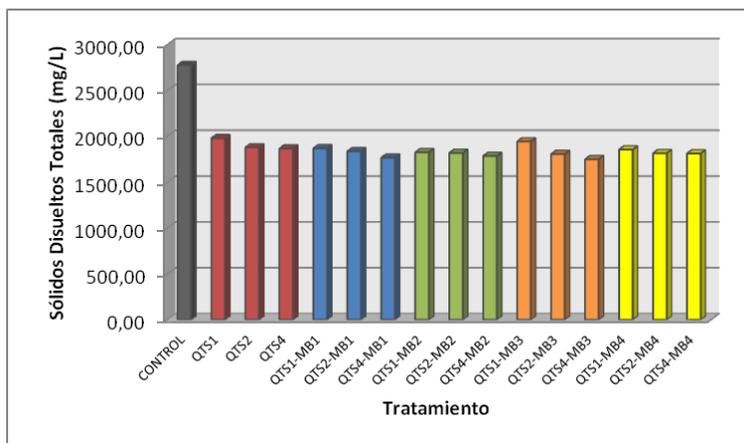


Figura 8. Valores de sólidos disueltos totales para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.

• **Cloruros**

En la **Figura 9(a)** se muestra la disminución de los cloruros con los tratamientos aplicados al agua que se desea recuperar y/o acondicionar, la aplicación del tratamiento QTS1-MB2 es el único tratamiento que no cumple con la misma tendencia de todos los estudiados y según el análisis de varianza aplicado los tratamientos no poseen diferencias significativas ($p > 0,05$).

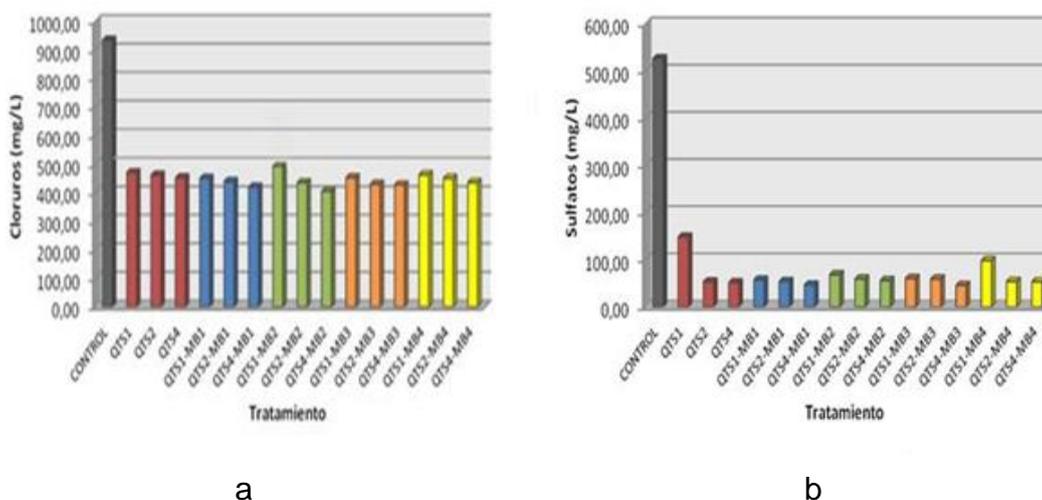


Figura 9. Concentraciones de cloruros y sulfatos para los diversos tratamientos con quitosano y quitosano/metabisulfito de sodio.9 (a) Cloruros y 9 (b) Sulfatos.

Como se puede apreciar en la **Tabla 5**, en la remoción de cloruros en agua se obtuvieron mejores resultados con los tratamientos QTS4-MB2 ($405,44 \pm 4,61$ mg/L) con una remoción de 56,62%, seguido de QTS4-MB1 ($419,87 \pm 3,56$ mg/L) con eficiencia de 55,08%, el QTS4-MB3 ($427,97 \pm 4,31$ mg/L) con remoción de 54,21%, QTS4-MB4 ($435,79 \pm 4,17$ mg/L) con eficiencia de remoción de 53,38% y QTS4 ($462,36 \pm 4,12$ mg/L) con el que se obtuvo una

eficiencia de 50,53%; de los tratamientos aplicados todos los que poseen dosis del coagulante de 4 ppm tienen una eficiencia por encima del 50%.

Al comparar los tratamientos más eficientes entre sí, se puede determinar que apenas hay una diferencia de 6,09% entre el tratamiento de mayor remoción con el de menor remoción, siendo este un valor no tan significativo si se toma en cuenta la cantidad de compuestos que se empleó para cada tratamiento (EPA 832-F-00-022, 2000).

- **Sulfatos**

El sulfato es un compuesto inorgánico que se puede encontrar en agua contaminada, en la **Figura 9(b)** se muestra el comportamiento de la remoción de sulfatos con los diversos tratamientos (QTSX y QTSX-MBX) de los cuales no se obtuvieron diferencias significativas ($p > 0,05$) entre estos.

En la **Tabla 5** se puede apreciar una remoción eficiente del ion sulfato para todos los tratamientos aplicados (**Figura 9 (b)**), de los cuales los mejores resultados para cada uno de los tratamientos en orden de eficiencia es el siguiente: 91,24% para QTS4-MB3 ($46,14 \pm 4,77$ mg/L), 91,09% para QTS4-MB1 ($46,92 \pm 5,74$ mg/L), 90,19% para QTS4 ($51,67 \pm 7,32$ mg/L), 89,79% para QTS4-MB4 ($53,78 \pm 4,95$ mg/L) y 89,32% para QTS4-MB2 ($56,23 \pm 2,59$ mg/L). En todos los casos la mayor dosificación del coagulante posee mejores resultados, además que la diferencia entre tratamientos no es tan significativa de apenas 1,92% entre el mayor y el menor pudiéndose emplear solo el coagulante.

4. CONCLUSIONES

El quitosano proveniente del cangrejo azul (*Callinectes sapidus*) posee buenas propiedades fisicoquímicas, ya que el empleado en esta investigación es de masa molecular intermedia, y por lo general, los quitosanos comerciales poseen baja masa molecular. También, es un coagulante eficiente en la remoción o disminución de la turbidez (>50%), dureza total (>76%), cloruros (>50%), sulfatos (>46%) y en cierto grado los sólidos disueltos totales (>32%) para el proceso de acondicionamiento o recuperación en el tratamiento de agua natural contaminada.

El coadyuvante metabisulfito de sodio no aporta mayor eficiencia en la remoción de compuestos inorgánicos, debido a que el quitosano demostró tener valores similares en el acondicionamiento de agua contaminada.

Para mejorar la recuperación y/o acondicionamiento con el coagulante (quitosano) se debe emplear concentraciones mayores a 4 ppm. El agua tratada puede ser destinada con fines de riego según el decreto 883 para aguas tipo 2.

El contenido de sólidos disueltos totales para el agua contaminada luego de ser tratada no cumple con todas las clasificaciones de las normas planteadas en esta investigación. Se puede colocar un filtro luego del tratamiento para disminuir la cantidad de sólidos.

5. REFERENCIAS

- AOAC (Association of Official Analytical Chemists) (1990). *Official Methods of Analysis, Methods 924.05 Ash, 16th Edition, USA 4: 40-42.*
- Araujo, D.; Araujo, Y. (2011). *Alternativas para el manejo de las aguas residuales municipales en la parroquia La Puerta, municipio Valera, estado Trujillo. Departamento de Ingeniería de la Universidad de los Andes. Trujillo, Venezuela.*
- Caldera Y.; Clavel, N.; Briceño, D.; Nava A.; Gutiérrez, E.; Mármol, Z. (2009). *Quitosano como coagulante durante el tratamiento de aguas de producción de petróleo. Bol. Centro Invest. Biol. 43 (4): 541–555.*
- Cárdenas, C. y Vargas, L. (1998). *Curso de adiestramiento “Caracterización de aguas”.*
- Colina, M.; Ayala, A.; Rincón, D.; Molina, J.; Medina, J.; Yncierte, R.; Vargas, J.; Montilla, B. (2013). *“Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial”. Revista Iberoamericana de Polímeros. 15(1): 21-43.*
- Corona, J. (2013). *Contaminación antropogénica en el Lago de Maracaibo, Venezuela. Biocenosis. 27 (1-2): 85-93.*
- EPA 832-F-00-022. *Wastewater Technology Fact Sheet Dechlorination. Septiembre 2000.*
- Echarri, L. (1998). *“Libro electrónico ciencias de la tierra y del medio ambiente”, Edición Teide. Libro electrónico disponible en: <http://www4.tecnun.es/asignaturas/Ecologia/Hipertexto/indice.html>*
- Fuentes, L.; Contreras, W.; Perozo, R., Mendoza, I.; Villegas, Z. (2008). *Uso del quitosano obtenido de Litopenaeus schmitti (Decapoda, Penaeidae) en el tratamiento de agua para consumo humano. Multiciencias 8: 281 – 287.*
- Gaceta Oficial Extraordinaria: 5.021 del 18/12/95. Decreto 883.1995. *Normas para la clasificación y el control de la calidad de los cuerpos de agua y vertidos o efluentes líquidos.*
- Gaceta Oficial de la República de Venezuela. Número 36.395. 1998 *“Normas sanitarias de calidad del agua potable”.*
- Hidalgo C.; Suárez Y.; Fernández M. (2008). *“Validación de una técnica potenciométrica para determinar el grado de desacetilación de la quitosana”, Ars Pharm 49 (3): 245-257.*
- López, M. (2011). *“Obtención y caracterización de quitosanos modificados. Ingredientes funcionales con aplicaciones tecnológicas y biológicas en la industria alimentaria”. Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid.*

Mishra, M., 2016, "Handbook of encapsulation and controlled release", Libro electrónico disponible en:

https://books.google.co.in/books?id=pY7wCgAAQBAJ&pg=PA278&lpg=PA278&dq=Classification+of+chitosan+based+on+molecular+weight+low,+medium+and+high&source=bl&ots=OoIMBfbn7w&sig=hg7bToa_PN0UbKJlopN0m4skPzA&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjgZ_S7djKAhWHGY4KHfBKCxMQ6AEILjAC#v=onepage&q=Classification%20of%20chitosan%20based%20on%20molecular%20weight%20low%20medium%20and%20high&f=false

Paz, N.; Fernández, M.; López, O.; Nogueira, A.; García, C.; Pérez, D.; Tobella, J.; Montes de Oca, Y.; Díaz, D. (2012). "Optimización del proceso de obtención de quitosano derivada de la quitina de langosta". *Rev. Iberoam. Polim.* 13(3): 103 – 116.

Snoeyink, V., Jenkins, D. (1980). *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.

DETERMINACIÓN DE F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ Y SO₄²⁻ EN MUESTRAS DE AGUA, POR CROMATOGRAFÍA IÓNICA Y MÉTODOS TRADICIONALES

Danis Pirela^{1*}, Gleidy Vivas², Ligbel Sánchez², Hendrik Avila¹

¹Instituto para el Control y Conservación de la cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM). dpirela@iclam.gob.ve

²Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencia. Maracaibo, Venezuela

*Autor para la correspondencia. E-mail: dpirela@iclam.gob.ve

Recibido: 10-6-2017 / Aceptado: 29-8-2017

RESUMEN

El análisis químico debe generar resultados correctos y confiables, siendo importante la validación del método para la realización de servicios científicos técnicos, con calidad de los resultados. Se determinó la concentración de los F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ por métodos tradicionales y cromatografía iónica. Se evaluó la precisión en término de repetibilidad y la exactitud en porcentaje de recuperación utilizando patrones certificados. Se obtuvieron desviaciones estándar relativas en un intervalo de 0,70 a 4% y porcentajes de recuperación entre 98 y 99% para el análisis por cromatografía iónica. El límite de detección para el método de cromatografía iónica se encontró entre 0,005 y 0,1391 mg/L y mostró una linealidad de 0,999. Los resultados demuestran que el método de cromatografía iónica es más sensible y rápido al ser comparado con los métodos tradicionales, con comportamientos similares para la determinación de los iones de fluoruro y sulfato, pero diferentes en la determinación de los iones de cloruro y nitrato.

Palabras clave: Cromatografía iónica, fluoruro, cloruro, sulfato, nitrato, comparación de métodos.

DETERMINATION OF F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ AND SO₄²⁻ IN SAMPLES OF WATER, BY IONIC CHROMATOGRAPHY AND TRADITIONAL METHODS PROCESS

ABSTRACT

Chemical analysis must generate correct and reliable results, method validation for scientific-technical services with quality results, to be important. Comparing the results obtained by traditional methods and ion chromatography in the determination of F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ was conducted. Was evaluated in terms of repeatability precision and for accuracy tests of recovery using certified patterns were carried out. Relative standard deviations in a range from 0.70 to 4% and recovery rates between 98 and 99% for analysis by ion chromatography were. The limit of detection for ion chromatography method was found between 0.005 and 0.1391 mg/L and showed a linearity of 0.999. The results show that the ion chromatography method is more sensitive and faster when compared with the methods traditional, with similar behaviors for the determination of fluoride and sulfate ions, but different in the determination of the chloride and nitrate ions.

Key words: Ion chromatography, fluoride, chloride, sulfate, nitrate, comparison of methods



1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, muchos laboratorios han hecho un esfuerzo para garantizar la competencia técnica en el análisis de uno o un grupo de parámetros en ciertas matrices, debido a que los análisis químicos tienen una enorme relevancia para los clientes, particularmente en cuanto a que deben ser rápidos, confiables (López y col., 2010), cumpliendo tanto el sector público como del privado, con las normas de calidad de la práctica del sistema de gestión (Miskaki y col., 2007).

Diversos trabajos ambientales relacionados con el recurso hídrico usualmente están vinculados a la determinación de iones individuales mediante métodos convencionales (volumétricos, turbidimétricos y espectrométricos por absorción atómica), específicos para el análisis por separado de cada anión y caracterizados por muchas interferencias con otros aniones (Gómez y col., 2010). Aunque la cromatografía iónica tiene un mayor nivel de uso rutinario en aplicaciones industriales y comerciales, se ha convertido en un método de análisis sistemático en la determinación de iones inorgánicos, especialmente aniones, particularmente con la utilización de la tecnología supresora, la cual permite que las sustancias iónicas de polaridad opuesta a las sustancias iónicas de interés (supresor) sean eliminadas, disminuyendo la conductividad eléctrica del eluyente en gran medida, por lo que se incrementa la señal del analito y una mejor sensibilidad en el análisis (Sedyohutomo y col., 2008, Zivojinovic y col., 2011).

Los análisis cromatográficos han mejorado con el empleo de columnas de mayor selectividad, menor cantidad de inyección en el bucle y la utilización de detectores de conductividad, convirtiendo a la cromatografía iónica (CI) en una poderosa técnica analítica para la separación y cuantificación simultánea de aniones tales como: fluoruro, cloruro, nitrito, bromuro, nitrato, fosfato y sulfato, preferentemente en soluciones de matriz limpia, como por ejemplo agua (Gómez y col., 2010, Jeyakumar y col., 2008, Pohl 2017), ya que esta matriz contiene compuestos inocuos, deseables o contaminantes, que no presentan estructuras químicas complejas y frecuentemente se encuentran los analitos como iones libres en solución. Sin embargo, aunque se busque determinar en el laboratorio solo los elementos deseables o solo los contaminantes, la separación de los mismos puede hacerse compleja, siendo la selección adecuada del método de análisis cromatográfico un proceso arduo y complejo para mejorar la precisión, la exactitud, la sensibilidad y el control de las posibles interferencias existentes en el análisis (Jiménez 2005; Rajmund 2007). La CI puede identificar y cuantificar aniones y cationes en concentraciones por debajo incluso de 0,05 mg/L,

dependiendo del detector, fase móvil y definición de columna utilizados sin emplear reactivos tóxicos o contaminantes (Smith y col., 2008; Trujillo y col., 2009).

En virtud de todo lo expuesto en este trabajo se determinó la concentración de muestras en agua de río (Río La Grita), optimizando las técnicas de análisis de iones fluoruros, cloruros, nitrato y sulfatos por dos métodos, cromatografía iónica y métodos tradicionales (colorimétricos, electrodo selectivo y turbidimétrico).

2. METODOLOGIA

2.1. Captación de las muestras

Se captaron 15 muestras de agua a lo largo del Río La Grita ubicado en el Estado Táchira, en época de sequía entre los meses de Febrero – Marzo de 2012. Las cuales fueron colocadas en botellas plásticas. Las muestras para el análisis por cromatografía iónica se filtraron, con el fin de remover posibles partículas presentes y se preservaron a 4°C de temperatura.

Los análisis realizados para la determinación de F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ en muestra de agua por ambos métodos se realizaron en dos etapas:

La primera fue la validación del método con respecto a los límites de detección y de cuantificación, precisión y exactitud, que se realizó con base en lo establecido en el método estándar (Eaton y col., 2005). La precisión del método se evaluó en condiciones de repetitividad y con la desviación estándar relativa (%), establecida en el estándar método para cada ion, mientras que la exactitud se evaluó utilizando patrones preparados de las sales y patrones certificados SRM, luego la cuantificación se determinó realizando las curvas de calibración y considerando la ecuación de la recta ($y = mx + b$).

2.2. Métodos Tradicionales

2.2.1. Métodos con electrodo selectivo

Fluoruro y cloruros: se utilizaron electrodos marca Termo Scientific números 961700 y 960900 (Manual del electrodo Fluoruro Modelo 960900, Manual de electrodo Cloruro Modelo 961700), donde se prepararon soluciones Stock de Fluoruro y Cloruro para construir las respectivas curvas de calibración según los rangos establecidos en los manuales de cada electrodo. La pendiente de la curva de calibración debe estar en un intervalo de 56 ± 4 mV y a partir de esta y aplicando la ecuación de la recta se calculó la concentración de las muestras.

2.2.2. Método por espectrofotometría

Nitrato se determinó por la columna de cadmio y sulfato por turbidimetría, en ambos métodos se construyó la curva de calibración en el rango establecido, nitrato de 0,10 a 1,00 mg/L y sulfato de 5 a 40 mg/L, las muestras fueron filtradas antes del análisis, a una longitud de onda de 543 y 420 nm respectivamente y utilizando la ecuación de la recta, se calcula la concentración en mg L^{-1} (Eaton y col., 2005).

2.3. Método de Cromatografía Iónica

Se utilizó un cromatografo Dionex modelo ion pack AS18 con un material de relleno de etilvinilbenceno con 55 % de divinilbenceno con una capa de intercambio de anión de grupos de amonio cuaternarios muy hidrófilico, un volumen de inyección de 10 μL , con un flujo de columna de 0,25 mL min^{-1} , a una temperatura de 30 °C en la columna, la concentración del eluyente a 23 mM KOH (Manual de operación del cromatógrafo iónico, Marca Dionex, Modelo DX-600).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Métodos Tradicionales

En los métodos tradicionales se realizaron las curvas de calibración correspondiente a cada uno de los iones, donde se obtuvieron los coeficientes de correlación de 1,0 para cloruro y nitrato y un coeficiente de correlación de 0,997 y 0,999 para fluoruro y sulfato, respectivamente. Estos coeficientes son altamente significativos, indicando linealidad en las curvas de calibración. Obtenida las curvas de calibración se analizaron patrones certificados, como se muestran en la **Tabla 1**, las desviaciones estándar relativas y los porcentajes de recuperación obtenidos para una muestra certificada.

Tabla 1. Concentración encontrada de los patrones certificados precisión y exactitud

| Iones | Valor Certificado (mg L^{-1}) | Valor Encontrado (mg L^{-1}) \pm DE | %DER | %R | %DERM |
|----------|--|--|------|-----|-------|
| Fluoruro | 19,00 | 19,07 \pm 0,071 | 0,37 | 100 | 2,00 |
| Cloruro | 71,26 | 68,39 \pm 0,570 | 0,83 | 95 | 2,00 |
| Nitrato | 0,40 | 0,39 \pm 0,015 | 0,38 | 99 | 1,18 |
| Sulfato | 15,00 | 15,04 \pm 0,095 | 0,63 | 100 | 4,00 |

%DER: porcentaje de la desviación estándar relativa, %R: porcentaje de recuperación, %DERM: porcentaje de la desviación estándar relativa del método

La precisión se determinó comparando el valor de la desviación estándar relativa (%DER) con la desviación estándar relativa del método y la exactitud con el porcentaje de

recuperación (%R), se confirmó por los resultados de recuperación (100 ± 5 %) la buena reproducibilidad de las concentraciones de los iones.

3.2. Método Cromatográfico

En la **Figura 1**, se muestran la resolución y el tiempo de retención de la mezcla de una solución preparada y sulfato, una muestra de agua del río la grita y un blanco (agua desionizada). Como se puede observar, la separación entre cada pico para todas las muestras mostró una buena resolución (picos simétricos, no ensanchados) y muy buena reproducibilidad entre el rango del tiempo de retención, obteniéndose los resultados en menos de 20 min para los iones.

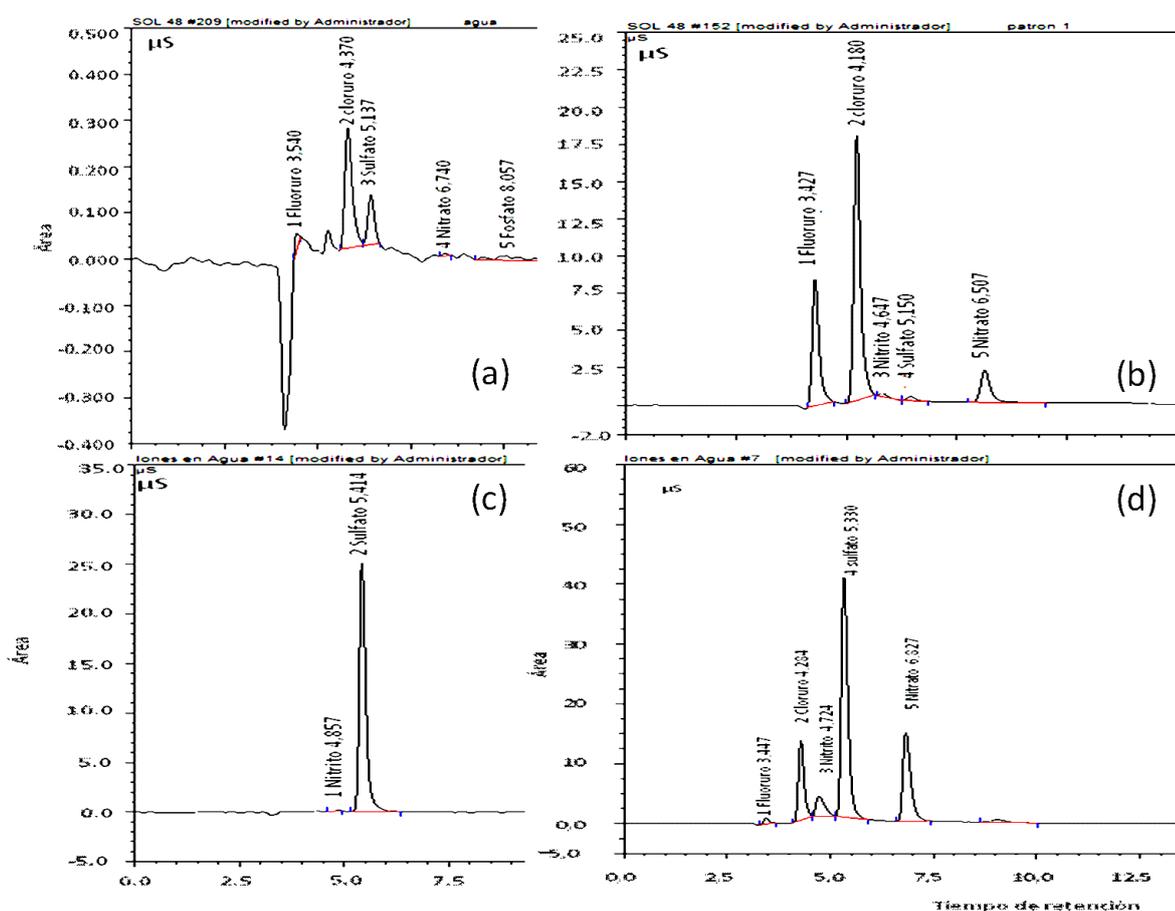


Figura 1. Separación de aniones: cloruro, fluoruro, nitrato y sulfato en una columna AS18 (a) blanco, (b) solución estándar, (C) solución estándar de sulfato, (d) muestra agua de Río

La mezcla de los patrones fue prepara a partir de sales certificadas (SRM 2203 F⁻, SRM 2201 Cl⁻, SRM 193 NO₃⁻) y sulfato a partir de una sal Na₂SO₄ al 99,98% de pureza marca Merck, obteniendo los cromatogramas ya mencionados. En el blanco se observan señales de los iones, los cuales fueron restados a las muestras y como se puede ver en el cromatograma la

conductividad está por debajo de $0,300 \mu\text{S}$, indicando esto que los iones están en muy baja concentración y en el cromatograma de la muestra se observa las altas concentraciones de los iones analizados.

Para garantizar la efectividad del método propuesto para el análisis cuantitativo de las muestras, es necesario estudiar la precisión en condiciones de repetitividad y exactitud, las cuales se evaluaron a través de la recuperación de concentraciones conocidas de soluciones patrones y patrones certificados SRM (**Tabla 2**),

Tabla 2. Precisión y exactitud de los iones por Cromatografía Iónica y Métodos

| Iones | Concentración (mg L^{-1}) preparada | Concentración (mg L^{-1}) \pm DE obtenida | %DER | %R ($100 \pm 5\%$) | %DERM |
|----------|--|--|------|-------------------------|-------|
| Fluoruro | 1,90 | $1,88 \pm 0,073$ | 3,9 | 99 | NR |
| Cloruro | 7,13 | $7,01 \pm 0,135$ | 1,9 | 98 | 4,5 |
| Nitrato | 0,505 | $0,501 \pm 0,003$ | 0,6 | 99 | 2,6 |
| Sulfato | 15,00 | $14,90 \pm 0,606$ | 4,0 | 99 | 4,0 |

3.3. Análisis estadístico de la optimización de los métodos

En la **Tabla 3** se presentan los valores de límite de detección y cuantificación, para el método de cromatografía iónica son menores que los obtenidos en los métodos tradicionales. Estos resultados indican que el método de análisis por CI es lo suficientemente sensible para detectar valores de concentración más bajos en las muestras en estudio.

Tabla 3. Límites de detección y cuantificación (mg/L) de los iones por Cromatografía Iónica y Métodos Tradicionales.

| Iones | CI | | MT | |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| | LD | LC | LD | LC |
| Fluoruro | 0,007 | 0,012 | 0,019 | 0,190 |
| Cloruro | 0,139 | 0,178 | 0,354 | 3,545 |
| Nitrato | 0,005 | 0,009 | 0,010 | 0,050 |
| Sulfato | 0,078 | 0,123 | 1,0 | 1,0 |

LD = Valor promedio del blanco + 3 S. LC = Valor promedio del blanco + 10 S)

Al comparar los límites de detección y cuantificación de los iones obtenidos en esta investigación por cromatografía iónica (**Tabla 4**), son comparativamente similares a los obtenidos por otros investigadores los cuales utilizando condiciones diferentes en el equipo tales como: diferente columna, fase móvil, temperatura de columna y velocidad de flujo. Algunos valores reportados son menores a los obtenidos en este trabajo, pero de igual forma estos resultados son aceptables.

Tabla 4. Comparación de los LD y LC de este trabajo con otros autores.

| Autores | F ⁻ | | Cl ⁻ | | NO ₃ ⁻ | | SO ₄ ²⁻ | | Referencias |
|------------------|----------------|-------|-----------------|-------|------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------|
| | LD | LC | LD | LC | LD | LC | LD | LC | |
| Miskaki 2007 | 0,02 | 0,050 | 0,027 | 0,068 | 0,006 | 0,015 | 0,009 | 0,09 | 9 |
| Gómez 2010 | 0,002 | 0,01 | 0,002 | 0,01 | 0,004 | 0,01 | 0,003 | 0,01 | 2 |
| Sedyohutomo 2008 | 0,009 | NR | 0,016 | NR | 0,067 | NR | 0,082 | NR | 12 |
| Zivojinovic 2011 | 0,008 | NR | 0,016 | NR | 0,018 | NR | 0,002 | NR | 15 |
| Este trabajo | 0,007 | 0,012 | 0,139 | 0,178 | 0,078 | 0,123 | 0,005 | 0,009 | |

3.4. Análisis de los iones en muestra de agua del Río La Grita

En la **Tabla 5**, se muestran las concentraciones de los iones analizados en el Río La Grita por métodos tradicionales y por cromatografía iónica, donde se observa en algunas muestras diferencia en los valores obtenidos. Es importante recordar que en los métodos tradicionales existe interferencia cuando se analiza la muestra, por ejemplo el ajuste de pH antes de realizar el análisis de cloruro y nitrato. Los resultados obtenidos en las muestras, se encuentran dentro de lo establecido por el método estándar, a excepción del ion fluoruro y sulfato cuyos resultados demuestran que ambos métodos son iguales. Con todos estos resultados podemos decir que existe una serie de ventajas en cuanto al uso del método de cromatografía iónica sobre los métodos tradicionales encontrándose que la cromatografía iónica genera menos volumen de desechos con relación a las técnicas tradicionales, los tiempos de trabajo se reducen aproximadamente a 4 días y el costo es menor ya que se consume poco reactivos, existe menos interferencias de matriz y disminuye los errores de tipo personal obteniéndose resultados precisos y exacto al emplear la técnica de cromatografía iónica.

Tabla 5. Concentración de los iones determinados por cromatografía iónica y métodos tradicionales.

| Punto de muestreo | F ⁻ (mgL ⁻¹) | | Cl ⁻ (mgL ⁻¹) | | NO ₃ ⁻ (mgL ⁻¹) | | SO ₄ ²⁻ (mgL ⁻¹) | |
|-------------------|-------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|---|------|--|--------|
| | CI | MT | CI | MT | CI | MT | CI | MT |
| 1 | 0,245 | 0,264 | 3,90 | 4,631 | 2,70 | 2,05 | 6,97 | 2,117 |
| 2 | 0,463 | 0,490 | 2,87 | 4,058 | 2,03 | 1,28 | 5,80 | < 1,00 |
| 3 | 0,544 | 0,590 | 0,91 | 1,705 | 0,20 | 0,24 | 5,27 | < 1,00 |
| 4 | 0,536 | 0,542 | 5,48 | 8,619 | 2,70 | 1,45 | 24,37 | 27,44 |
| 5 | 0,218 | 0,139 | 0,66 | 1,333 | 0,10 | 0,21 | 1,57 | < 1,00 |
| 6 | 0,217 | 0,240 | 5,29 | 7,860 | 3,19 | 2,82 | 23,53 | 24,02 |
| 7 | 0,201 | 0,164 | 6,38 | 8,448 | 1,62 | 1,16 | 23,43 | 23,97 |
| 8 | 0,419 | 0,423 | 6,68 | 9,008 | 1,77 | 1,36 | 20,79 | 20,66 |
| 9 | 0,133 | 0,095 | 4,03 | 5,867 | 1,19 | 1,85 | 161,8 | 155,04 |
| 10 | 0,144 | 0,147 | 4,37 | 8,242 | 3,93 | 3,04 | 80,20 | 73,64 |
| 11 | 0,153 | 0,155 | 6,39 | 10,36 | 3,85 | 2,47 | 78,38 | 75,90 |
| 12 | 0,372 | 0,364 | 7,15 | 8,388 | 2,69 | 1,92 | 40,88 | 37,97 |
| 13 | 0,264 | 0,355 | 4,68 | 6,097 | 2,74 | 1,66 | 35,43 | 36,40 |
| 14 | 0,218 | 0,256 | 4,32 | 5,903 | 2,17 | 1,04 | 38,77 | 31,81 |
| 15 | 0,074 | 0,076 | 1,07 | 2,48 | 0,24 | 0,37 | 17,81 | 18,37 |

4. CONCLUSIONES

1. Se determinaron los iones F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻ por ambos métodos, métodos tradicionales y método de cromatografía iónica. Ambos métodos se obtuvo buena precisión y exactitud.
2. El límite de detección y cuantificación por cromatografía iónica fueron menores a las obtenidas en los métodos tradicionales, indicando esto que el método por CI es más sensible y puede determinar concentraciones más bajas.
3. En este trabajo se demuestra que el método de cromatografía iónica tiene ventajas sobre los métodos tradicionales encontrándose que la cromatografía iónica genera menos volumen de desechos, los tiempos de trabajo se reducen y el costo del análisis es menor, existe menos interferencias de matriz y disminuye los errores de tipo personal.

5. REFERENCIAS

- Eaton, A.; Clesceri, L.; Rice, E.; Greenberg, A. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater, Edition 21, Editorial Centennial, pp. 4-3, 4-73, 4-84, 4-120, 4-188.
- Gómez, E.; Alonso, E.; Rupérez, P. (2010). "A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds". *Talanta* 82 (4): 1313-1317.

- Jeyakumar, S.; Raut, V.; Ramakumar, K. (2008). "Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography after their extraction by pyrohydrolysis". *Talanta* 76 (5): 1246-1251.
- Jiménez, B. (2005). *La contaminación ambiental en México. Causa, efecto y tecnología apropiada*, Editorial Limusa, México. pp. 113, 115.
- López, M.; Viera, I.; Urbano, A. (2010). "Validation of an ion chromatographic method for the quantification of anions in water". *Desalination* 261 (1-2): 111-116.
- Manual de Instrucción para electrodo del ion Fluoruro. Thermo Fischer Scientific. Environmental Instruments Water Análisis Instruments. Modelo 960900.
- Manual de Instrucción para electrodo del ion Cloruro. Thermo Fischer Scientific. Environmental Instruments Water Analysis Instruments. Modelo 961700.
- Manual de operación del cromatógrafo iónico, Marca Dionex, Modelo DX-600.
- Miskaki, P.; Lytras, E.; Kousouris, L.; Tzoumerkas, P. (2007). "Data quality in water analysis: Validation of the determination of routine ions in potable water". *Desalination* 213: 182-188.
- Pohl, C. (2017). Chapter Ten – Use of Ion Chromatography for Monitoring Ionic Contaminants in Water. En: *Chemistry and Water. The Science Behind Sustaining the World's Most Crucial Resource*, Editor Satinder Ahuja. ELSEVIER, United States, Pages 353–391.
- Rajmund, M. (2007). Ion Chromatography as a Reference Method for Determination of Inorganic Ions in Water and Wastewater. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 36(2):107-127.
- Sedyohutomo, A.; Lim, L.; Takeuchi, T. (2008). "Development of packed-column suppressor system for capillary ion chromatography and its application to environmental waters". *J. Chromat. A* 1203 (2): 239-242.
- Smith, Jr.; Frank, C.; Chang, R.; Stevens, T. (2008). Ion Chromatography. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 9(3):197-217.
- Trujillo, E.; Fonseca, G.; García, A.; Martínez, V. (2009). "Evaluación de la cromatografía iónica para fomentar su uso en la investigación y estudios de posgrado en ciencias del agua". *Formación Universitaria* 2 (1): 7-16.
- Zivojinovic, D.; Rajakovic, L. (2011). "Application and validation of ion chromatography for the analysis of power plants water: Analysis corrosive anions in conditioned water-steam cycles". *Desalination* 275 (1-3): 17-25.

LA COMPRENSIÓN EN EL PROCESO DE RESOLUCIÓN DE LOS PROBLEMAS DE PLANTEO ALGEBRAICO

Dra. C. Cila Mola Reyes¹, M. Sc. Eugenia Altagracia Castro Araujo², Dr. C. Reinaldo Sampedro Ruiz^{1*}, Dr. C. Arnaldo Espíndola Artola¹

¹Universidad de Camagüey, cila.mola@reduc.edu.cu; arnaldo.espindola@reduc.edu.cu

²Universidad Autónoma de Santo Domingo, eugenia0165@gmail.com

*Autor para la correspondencia. Email: reinaldo.sampedro@reduc.edu.cu;

Recibido: 4-7-2017 / Aceptado: 15-8-2017

RESUMEN

La educación matemática plantea nuevas necesidades para el presente siglo; poniendo énfasis en la formación de estudiantes competentes en la resolución de problemas. La resolución de problemas ha sido un tema ampliamente debatido a lo largo de la historia, al menos como habilidad o destreza, entre otras conceptualizaciones; sin embargo, poca atención se le ha prestado a los factores que intervienen en su proceso de comprensión. El trabajo que se presenta pretende brindar algunas consideraciones teóricas sobre la comprensión y finalmente trata de contextualizarse a la problemática objeto de atención con el objetivo de promulgar un espacio al debate con el fin de que sea enriquecido con la experiencia de los profesores. Los resultados obtenidos con la aplicación de métodos y técnicas de investigación, permitieron confirmar que ese desempeño actualmente se expresa a un nivel insatisfactorio de actuación. Se concluyó buscar formas más efectivas para su logro en los estudiantes.

Palabras clave: comprensión, resolución, problemas, algebraico.

UNDERSTANDING AS A PHASE OF THE ALGEBRAIC PROBLEMS RESOLUTION PROCESS

ABSTRACT

Mathematics education poses new needs for the present century; with emphasis on the training of competent students in solving problems. This has been a theme widely debated throughout history, at least as skill or dexterity, among other conceptualizations; however, little attention has been paid to the factors involved in its comprehension process. The work presented intends to offer some considerations some theoretical considerations on the understanding and finally tries to contextualize to the problematic object of attention with the objective of promulgate a space to the debate In order to enriched it with the facilitator expiriences. The results obtained with the application of investigative methods and techniques allowed to confirm that, at the moment, this performing is expressed at an unsatisfactory level. The results concluded to look for more effective forms for its achievement in the students.

Key words: understanding, resolution, problems, algebraic.



1. INTRODUCCIÓN

Históricamente, los problemas y su resolución han sido de los aspectos principales de investigación en el proceso de enseñanza aprendizaje de la matemática a nivel internacional. No es de extrañar, por tanto, que tenga una presencia importante en los currículos de todos los niveles educacionales de cualquier país del mundo, como medio de construir y adquirir conocimiento nuevo y por ser un proceso de aplicación de lo que había sido construido previamente (Alonso 2001; Blanco y Cárdenas, 2013; Gascó 2014). Siendo además, los procedimientos para su resolución de gran utilidad en las restantes ciencias y el que en este proceso desempeña un papel muy importante la discusión de estrategias y el significado de las soluciones (Montes y col., 2011; Cárdenas 2014).

En lo específico, la matemática en la educación en la República Dominicana, se concibe como objetivo formativo general, la presentación y tratamiento de los nuevos contenidos a partir del planteamiento y solución de problemas propios de las diferentes asignaturas y de la vida cotidiana, sobre la base del razonamiento lógico (González 2011). Además, en las orientaciones al proceso de resolución de problemas, se enfatiza en propiciar en el alumno la reflexión, la elaboración de sus propios procedimientos en la búsqueda de significados, el análisis de métodos adecuados y se insta a desarrollar habilidades para la lectura, la búsqueda de información, la interpretación de diversas fuentes y la argumentación y comunicación de las ideas matemáticas (Fundamentos del Currículos del Nivel Medio de la Educación Dominicana, 2000).

No obstante, a pesar de ser considerada la resolución de problemas el corazón de la matemática, pues mediante la misma los estudiantes experimentan motivaciones, desarrollan actitudes, hábitos y habilidades y perciben la utilidad de la matemática en el mundo que les rodea (de Guzmán 1993); su enseñanza confronta serias dificultades, donde una de las principales es: la comprensión del problema y el dominio de estrategias de abordaje y solución; siendo significativa además, la posesión de creencias que tienden a dificultar el avance y la persistencia en la resolución de los problemas (Alonso 2001).

Según Florentino (2010), en diversas comprobaciones al aprovechamiento de los estudiantes de la República Dominicana mediante pruebas nacionales, se obtienen bajos rendimientos en la resolución de problemas. Corroborándose de este modo, las limitaciones que presentan los estudiantes dominicanos para enfrentar la resolución de cualquier tipo de problema y la pobre preparación para argumentar y llegar a conclusiones.

Investigadores dominicanos como: Feliz (2009) y González (2010), confirman insuficiencias por parte de los estudiantes de la competencia de resolución de problemas, entre las que citan:

- Identificar los elementos que intervienen en el enunciado del problema,
- Encontrar los datos intermedios no explícitos en el texto del problema,
- Interpretar las palabras claves y reconocer las relaciones que se expresan en el texto del problema,
- No comprobar la solución obtenida ya sea, en una ecuación o en el contexto del problema, entre otras.

Estas insuficiencias también se han detectado en varias latitudes del mundo. Se ha comprobado dentro de las posibles causas que inciden directamente en tales resultados (Sastre y col., 2008; Chío y col., 2010; Fernández 2013; Oropeza y Sánchez, 2014):

- Insuficiente trabajo en el análisis de los elementos del texto, conceptos y relaciones que aparecen en el problema,
- Pobre aprovechamiento de las potencialidades que brindan los problemas para realizar procesos valorativos y autovalorativos de comprensión del mismo,
- Insuficiente trabajo en la integración de los elementos seleccionados como relevantes para la conformación de una representación en el proceso de resolución.
- Carencia en los libros de textos utilizados en la docencia de un tratamiento de las heurísticas y estrategias generales para resolver problemas,
- Escasas orientaciones metodológicas a los profesores para trabajar y evaluar específicamente la fase de comprensión del problema, entre otras.

Lo anterior pone de manifiesto, que a la comprensión, cómo fase inicial del proceso de resolución del problema, no se le presta la atención que ello requiere, puesto que la labor en este sentido queda básicamente en la espontaneidad del accionar de los docentes. No se concibe la comprensión como un proceso dinámico de generación de significados y de transformación de condiciones, al no ser atendido sistemáticamente lo relativo a las acciones intelectuales para la resolución de problemas, a las bases de conocimientos que poseen los estudiantes, a la calidad de los procesos psíquicos y didácticos que intervienen en el proceso y las dificultades que presentan los docentes en el tratamiento de la comprensión de los problemas de planteo algebraico.

Ante esta situación, el presente artículo tiene como objetivo: identificar los elementos que tienen implicación en la comprensión de los problemas de planteo algebraico mediante un

estudio diagnóstico en estudiantes del nivel medio. Su propósito es poder brindar algunas consideraciones teóricas en torno a este asunto, que sirva para promulgar un espacio al debate con el fin de que sea enriquecido con la experiencia de los profesores.

Marco teórico

La didáctica de la matemática como disciplina científica se ocupa y preocupa por los problemas de enseñanza y aprendizaje de la matemática escolar, siendo resaltadas por investigadores como: Godino y Batanero (2002), Gallardo (2008) y Mola (2013), entre otros, aquellas dificultades que tienen que ver con la comprensión del contenido matemático. De esto se infiere que tal dificultad abarca también la comprensión en la resolución de problemas matemáticos, pues en muchas ocasiones se da por supuesto que el estudiante domina las operaciones que implican la resolución del problema propuesto, comprobándose que solamente el estudiante se limita a aplicar reglas operativas sin comprender su significado; revelándose la tendencia en los estudiantes de ejecutar procedimientos de solución sin hacer previamente un análisis reflexivo y valorativo de la situación de partida, de modo que se alcance una adecuada representación y comprensión conceptual de los datos y las metas de los problemas (Alonso 2012).

Una transferencia de los conceptos fundamentales de la comprensión textual se ha trasladado a la enseñanza de la comprensión de los problemas en la asignatura de Matemática. Es por ello que diversos modelos para la enseñanza de la comprensión de los problemas asuman principio, postulados y conceptos de la comprensión literaria. El estudiante como lector ante un problema matemático debe incorporar la solución al mismo aplicando el aprendizaje logrado el cual está ligado a conceptos matemáticos junto con procedimientos específicos para ello.

Así, vemos que la comprensión lectora y las matemáticas se relacionan profundamente a través del lenguaje común traducido a conceptos matemáticos para poder dar solución a lo que se busca, donde un error de interpretación puede cambiar completamente el resultado. Así como no se puede aprender a leer sin aprender a decodificar las palabras, no se puede aprender matemática sin decodificar su lenguaje propio, ni se puede resolver un problema sin comprender su enunciado (Pérez y Hernández, 2015).

El proceso de comprensión de los problemas matemáticos se caracteriza por ser un proceso multiaspectual al considerar los variados elementos que se presentan en los enunciados de los problemas, así como la variedad que se presenta en las diversas formulaciones. Polya (1984); Jungk (1986); Müller (1987) y Labarrere (1981) abordaron la comprensión como una

etapa (fase inicial) de la solución de problemas matemáticos, aluden a la necesidad de reformular el texto y su relación con el significado de las palabras y relaciones que se expresan en los problemas, y donde el análisis del texto en los problemas tiene una función muy importante que consiste en separar lo dado y lo buscado, en determinar cómo está conformado el problema y cuáles son sus condiciones y cuál es su exigencia, de dónde se parte y hacia dónde debe dirigirse.

La diferenciación de estos dos aspectos debe conducir a satisfacer o cumplir con la exigencia planteada como requerimiento de hallar uno o más valores. La noción de representación es un instrumento adecuado para el estudio de los fenómenos de comprensión y muestra la necesidad de emplear de forma coordinada una pluralidad de sistemas de representación para poner de manifiesto aspectos esenciales de las estructuras matemáticas. Por representaciones matemáticas se entienden, en sentido amplio, como todas aquellas herramientas signos o gráficos que hacen presentes los conceptos y procedimientos matemáticos y con los cuales los estudiantes abordan e interactúan con el conocimiento matemático, es decir, registran, asimilan y comunican su conocimiento sobre la matemática (Duval 2006).

Con respecto a lo anterior, se plantea que la resolución de ciertos problemas a través de la conversión de una expresión lingüística en otra algebraica y luego el tratamiento en el marco ya de esta última expresión, es de una complejidad cognitiva importante para los alumnos que no siempre se tiene en cuenta en la enseñanza. El lenguaje algebraico constituye el pilar fundamental de la expresión matemática; además, complementa el lenguaje común al hacer uso continuo del mismo en el enunciado de los problemas, ya sea oralmente o por escrito. La distinción entre esos dos tipos de registro de representación semióticas posibilita analizar cómo funciona el sistema cognitivo de comprensión del sujeto, donde una representación semiótica inadecuada de la situación que describe el problema puede obstaculizar su posterior análisis (Rico 1997).

Un aspecto importante abordado por la mayoría de los investigadores lo constituye el significado de las palabras claves, que de ser utilizadas de forma incorrecta, conducen a errores de interpretación. Debe destacarse que el carácter polisémico de algunas palabras en el contexto de los problemas matemáticos, debe constituir un aspecto importante en el tratamiento didáctico de la comprensión de los problemas algebraicos (Fernández 2013); sin embargo, los autores consideran que un aspecto no abordado suficientemente en las investigaciones sobre la resolución de problemas es el tratamiento de los términos que inducen relaciones implícitas, lo cual permite una mayor comprensión del problema.

Las primeras operaciones en la comprensión de un problema comienzan con el reconocimiento de caracteres, la identificación de unidades significativas a partir de ellos; a continuación se añade una interpretación de las relaciones entre cada una de las oraciones, de tal modo que se produzca algún proceso de integración de toda la información para comprender el significado del mensaje como un todo. Permitiendo la lectura completa del texto, integrar el complejo de significados en unidades y registros de representaciones semióticas.

Por otra parte, con el objetivo de mejorar o darle más recursos al estudiante a la hora de enfrentar la solución de problemas, se han desarrollado diferentes estrategias, tal es el caso de la teoría de las situaciones didácticas de Brousseau (1996), la cual se ocupa de los procesos para desarrollar y observar los comportamientos matemáticos en el alumno y del diseño de actividades que permitan el desarrollo de las fases de acción, formulación y validación. El diseño de las situaciones didácticas debe propiciar una cadena de desempeños de comprensión de amplia variedad y complejidad creciente, que posibilite la descripción de la zona de desarrollo próximo de cada estudiante.

En resumen, la fundamentación teórica desarrollada hasta este momento, reconoce que una parte importante de las dificultades de los alumnos ante la resolución de problemas se debe a no poder dar “el primer paso”, el que consideramos básico y fundamental, que es la lectura comprensiva del enunciado del problema, su interpretación acabada, que es la base sobre la cual deberá construirse la posterior resolución.

Lo anterior fundamenta la necesidad de seguir profundizando en el estudio de esta problemática a partir de explorar de qué forma la variable comprensión incide en el proceso de resolución de un problema con texto de planteo algebraico. Su esencia es poder brindar algunas consideraciones teóricas en torno a este asunto, que sirva para promulgar un espacio al debate con el fin de que sea enriquecido con la experiencia de los profesores.

2. METODOLOGIA

Para obtener respuestas acordes con el problema que se investiga, se adoptó el tipo de estudio descriptivo, el cual consiste fundamentalmente en describir un fenómeno o una situación, mediante el estudio del mismo en una circunstancia temporo–espacial determinada (Rizo y Campistrous, 2004).

El universo de estudio estuvo conformado por los 5 grupos de 8vo grado de una escuela del Distrito Santo Domingo este, en la República Dominicana. En tal sentido, se seleccionó de

manera directa, una muestra integrada por los grupos B y D. La misma se basó en que eran los grupos de clase de la profesora elegida para ejecutar las actividades planificadas por los autores desde la asignatura matemática. Concretamente, la muestra estuvo conformada por 73 estudiantes; pero, al emplearse un muestreo de tipo no probabilístico, no se pudo calcular con precisión el error estándar; por tanto, resultó imposible determinar con qué nivel de confianza se hace una estimación. Entonces, se decidió realizar una caracterización de los principales resultados obtenidos empleando los recursos que brinda la estadística descriptiva.

Entre las técnicas de investigación que se emplearon está la observación, utilizada principalmente en el diagnóstico. Su diseño fue dividido en tres fases de trabajo.

Fase 1. Establecimiento de criterios de observación para la recolección de información.

Esta fase está dirigida a identificar los elementos clave que configuran e influyen en el quehacer de la enseñanza de la matemática y, sobre todo, en la actividad de comprensión en la resolución de problemas algebraicos; es decir, se revisaron y discutieron los distintos ámbitos que debían aparecer en el cuestionario.

Se tomó como referencia la metodología experimental propuesta por (Sanjosé y col., 2009) y enriquecida por los autores. Los pasos, de modo general, son los siguientes:

- 1. Relectura del enunciado del problema para comprender la situación narrada en el enunciado:** Incluye identificar las palabras claves, tiempos verbales y significado de los signos de puntuación para recodificar del lenguaje verbal al algebraico.
- 2. Decodificar e interpretar el lenguaje simbólico y formal y su relación con el lenguaje común:**
 - Analizar las cantidades del problema. En particular, identificar las cantidades conocidas (o datos) y las cantidades desconocidas (incógnitas). Estudiar las relaciones entre las cantidades, conocidas y desconocidas, a nivel cualitativo. Se trata de atender a expresiones asociadas con las operaciones aritméticas.
 - Tomar una de las cantidades desconocidas (identificar una incógnita) y darle nombre asignándole una letra.
 - Escribir el resto de las cantidades y las relaciones entre ellas a partir del símbolo algebraico asignado a la incógnita identificada.
 - Igualar una misma cantidad representada de dos formas diferentes para obtener una ecuación.

Fase 2. Diseño del diagnóstico

A partir de la deducción que los estudiantes no poseen dominio de las operaciones lógicas que tributan a la habilidad resolver problemas de planteo algebraico, sobre la base de la técnica pensamiento en voz alta, se propuso 5 problemas para su solución en clases y en el cual los participantes expresaron sus inquietudes y concepciones de cómo resolver los problemas. Se incidió fundamentalmente en el orden en que realizan las operaciones, la relación que establecen entre las mismas, así como el razonamiento durante todo el proceso. Con esta técnica fue posible identificar los principales errores cometidos por los participantes al resolver los problemas.

Fase 3. Análisis de los resultados

Esta fase destinada a la elaboración del informe mediante el empleo de métodos del nivel teórico en particular el análisis-síntesis y la revisión documental y como método estadístico, el análisis porcentual.

Criterios de puntuación

En el análisis documental se observó que a nivel internacional, la comunidad matemática adopta como planteamientos erróneos en la resolución de problemas que se modelan mediante dos ecuaciones algebraicas, aquel en el que ambas ecuaciones son incorrectas, o una de las ecuaciones es correcta pero la otra contiene más de un error; como planteamiento parcialmente correcto, aquel en el que una de las ecuaciones es correcta y la otra contiene sólo un error. Por ello, la ausencia de planteamiento y los planteamientos erróneos fueron calificados con 0 puntos; los planteamientos parcialmente correctos se puntuaron con 1 punto; y los planteamientos totalmente correctos (sin errores) fueron calificados con 2 puntos.

Para ofrecer criterios acerca del desarrollo de la comprensión de los estudiantes en la resolución de problemas de planteo algebraico se tuvo en cuenta la propuesta metodológica de Rodríguez y Abad (2011). La misma constituye un proceso integrador, concatenado, organizado y estructurado, que hace sensible a la práctica la inserción de los diferentes niveles de comprensión de textos en cada una de las fases del programa heurístico general para la resolución de problemas algebraicos en el contexto del proceso de enseñanza aprendizaje de la asignatura de matemática.

Todo ello permitió evaluar el desempeño de la comprensión alcanzado por los alumnos con relación a la resolución de problemas de planteo algebraico (Nivel 1: de traducción, Nivel 2: de interpretación y Nivel 3: de extrapolación). De esta forma el estudiante puede reconocer de forma individual y colectiva el nivel en el cual se encuentra y tomar decisiones sobre qué hacer cuando su comprensión se manifiesta insatisfactoria.

Análisis de los resultados

Los resultados obtenidos de la observación del trabajo de los estudiantes evidenciaron que el 82,19% presentó dificultades en la ejecución de operaciones algebraicas; y al 78,08% le resultó difícil detectarlo y corregirlo. Incluso, estudiantes que son capaces de realizar procedimientos algebraicos específicos tienen un significado muy limitado de ellos y, cometen errores cuando se les cambia ligeramente la presentación del problema. Otra insuficiencia detectada es la resolución de ecuaciones, pues aunque el 93,15% de los estudiantes pudieron aplicar técnicas algebraicas aisladas en situaciones simples, el 89,04% no pudo a menudo aplicar las técnicas apropiadas conocidas en una situación más compleja.

También se comprobó que los estudiantes presentan dificultades al traducir el enunciado de un problema dado en forma verbal al lenguaje simbólico matemático, lo cual supone una inadecuada interpretación de la situación propuesta, así como la identificación de los datos y las incógnitas en el estableciendo de una o más ecuaciones; es decir, se revela la comprensión limitada que tienen los mismos del concepto de variable y la ausencia de un lenguaje simbólico, lo cual representa un obstáculo para el avance del conocimiento matemático del alumno.

El siguiente gráfico refleja que en la muestra de estudio predominó el nivel 1 de desarrollo de la comprensión, y que solo 4 estudiantes lograron llegar al nivel 3.

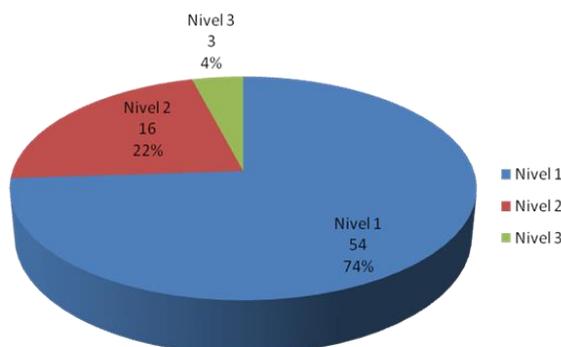


Figura 1. Niveles de desarrollo de la comprensión en la resolución de problemas algebraicos.

Estas dificultades reflejan la existencia de un conjunto de contradicciones que emanan de la comprensión de la resolución de problemas. Entre las que se destacan:

- La contradicción informal - formal: Los estudiantes no pueden relacionar el carácter algorítmico y formal de los procedimientos algebraicos al enfoque natural e informal de los problemas algebraicos.
- La contradicción concreto - abstracto: La dificultad en el nivel abstracto al que deben ser resueltos los problemas, comparados con las situaciones concretas que

los originan y la pérdida de significados que los estudiantes atribuyen a los objetos matemáticos a este nivel abstracto.

- La contradicción lenguaje común - lenguaje algebraico: Los problemas con textos de planteo algebraico, deben tratarse como un género especial de texto que utiliza el conocimiento del lenguaje del sujeto pero que, en contextos matemáticos, requiere una interpretación especial.

Resolver este tipo de problema implica construir una representación de las palabras del problema y encontrar la solución utilizando las reglas del álgebra. A los estudiantes les resulta difícil realizar una representación del problema que les permita su decodificación y análisis para luego codificar el mismo en lenguaje algebraico, como también las operaciones que se deban realizar entre las cantidades, así como las relaciones entre ellas.

Por otra parte, la valoración de los errores matemáticos, en los que incidieron los estudiantes, permitió conocer la forma en que los estudiantes interpretan los problemas matemáticos. Lo anterior es de gran significación para la enseñanza ya que al advertir las posibles deficiencias y problemas en el aprendizaje matemático, permite al docente plantear acciones didácticas para su tratamiento y al mismo tiempo permite al estudiante o sus compañeros descubrir la naturaleza y justificación de ese error y corregirlos. Cuando un estudiante logra detectar errores, está comprendiendo.

3. CONCLUSIONES

Las insuficiencias señaladas, así como el análisis del marco teórico relacionado con la comprensión de la resolución de problemas, indican la necesidad de acometer investigaciones científicas, tanto en la aportación de elementos teóricos a la didáctica de la matemática, como en la elaboración de propuestas prácticas que faciliten a los maestros el tratamiento didáctico de la primera fase del proceso de resolución de los problemas matemáticos.

Se identifican insuficiencias en el proceso de resolución de problemas como, el reconocimiento de las palabras claves en el texto o según el contexto, la identificación de los elementos que intervienen en el enunciado del problema, el encontrar los datos intermedios no explícitos en el texto del problema, el manejo y uso de estrategias metacognitivas y la comprensión del significado de las relaciones.

4. REFERENCIAS

- Alonso, I. (2001). La resolución de problemas matemáticos. Una alternativa didáctica centrada en la representación. Tesis de doctorado. Universidad de Oriente, Cuba.
- Alonso, I. y otros (2012). Dinámica del razonamiento inductivo en la resolución de problemas matemáticos. Una propuesta didáctica. ALME 25, Disponible en: <http://funes.uniandes.edu.co/4328/1/AlvarezDinamicaALME2012.pdf>
- Blanco, L., Cárdenas, J. (2013). La Resolución de Problemas como contenido en el Currículo de Matemáticas de Primaria y Secundaria. En revista Campo Abierto, Vol. 32, n. 1, pp. 137-156. Disponible en: <http://mascvuex.unex.es/revistas/index.php/campoabierto/article/view/1393>
- Brousseau, G. (1996). Théorie des Situations Didactiques. Grenoble: La Pensée Sauvage. Grenoble: La Pensée Sauvage, 33-115 Disponible en: <https://educationdidactique.revues.org/1005>
- Cárdenas, J. (2014). La evaluación de la Resolución de Problemas en Matemáticas: concepciones y prácticas de los profesores de secundaria. Tesis de doctorado. Universidad de Extremadura. Badajoz, España.
- Chío, J., Gómez, A., y Estrada, P. (2010). La estructura de los problemas algebraicos en la Enseñanza Media. Revista Transformación, 6 (1), 46-53. Disponible en: <http://revistas.reduc.edu.cu/index.php/transformacion/article/view/1573>
- De Guzmán, M. (1993). Tendencias innovadoras en la enseñanza de la matemática. (pp. 112-167). Madrid, España: Editorial Popular.
- Duval, R. (2006). Un tema crucial en la educación matemática: La habilidad para cambiar el registro de representación. Gaceta de la RSME, Vol. 9(1).
- Feliz, G. (2009). Estrategia de gestión del proceso de formación continua de los docentes de Matemática Básica. Tesis de doctorado. Universidad Acción Pro-educación y Cultura. Santo Domingo, República Dominicana.
- Fernández, M. (2013). Importancia de la comprensión lectora en el abordaje de la primera etapa de resolución de problemas matemáticos con un enfoque crítico. I Congreso de Educación Matemática de América y el Caribe (ICEMACYC). Disponible en: <http://www.centroedumatematica.com/memoriasicemacyc>
- Florentino M. (2010). Estudio sobre rendimiento académico en los Centros de Excelencia de Educación Media y su comparación con el rendimiento de otros centros educativos de educación media. Instituto Dominicano de Evaluación e Investigación de la Calidad de la Educación, IDEICEI, Ministerio de Educación. p. 8-9.
- Fundamentos del currículo nivel medio. Innova 2000. República Dominicana. Disponible en: www.educando.edu.do/files/1913/6493/1091/nivel_nedio_modalidad_artes.pdf
- Gallardo, J. (2008). Interpretando la comprensión matemática en escenarios básicos de valoración. Un estudio sobre las interferencias en el uso de los significados de la fracción. RELIME 11 (3): 355-382. México. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-24362008000300003
- Gascó, J. (2014). Estrategias de aprendizaje y motivación en la resolución de problemas aritmético-algebraicos. Un estudio con alumnado de Educación Secundaria Obligatoria. Enseñanza de las Ciencias, 32 (2), pp. 293-294. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5565/rev/ensciencias.1391>
- Godino, J. y Batanero (2002). Competencia y comprensión matemática: ¿qué son y cómo se consiguen? Revista Didáctica de las Matemáticas, Barcelona, Vol. 29, pp. 9-19. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/ejemplar/47888>

- González, M. (2010). Estrategia didáctica sustentada en un modelo matemático-comunicativo para favorecer la argumentación en matemática. Tesis de doctorado. Universidad Acción Pro-educación y Cultura. Santo Domingo, República Dominicana.
- González, S. (2011). Aportes a la Educación Matemática en República Dominicana y Latinoamérica. Cuaderno Pedagogía Universitaria, 16 (julio- diciembre), 16-22. Disponible en: <http://www.pucmm.edu.do/STI/campus/CDP/Comunica-cionPublicaciones>
- Jungk, W. (1986). Conferencia sobre metodología de la enseñanza de la Matemática 2. Editorial Pueblo y Educación. Ciudad de La Habana, Cuba. p.111
- Labarrere, A. (1981). Análisis del texto y su papel en el proceso de solución de problemas por escolares de primaria. Revista Educación; 4 (3), 14-27.
- Mola, C. (2013). Estrategia didáctica para la comprensión de los objetos del Álgebra Lineal en las carreras de ingeniería de la Universidad de Camagüey. Tesis de doctorado. Universidad de Camagüey. Camagüey, Cuba.
- Montes, N., Machado, E. y González, C. (2011). Estrategia didáctica para el desarrollo de la competencia gestión del conocimiento matemático en estudiantes universitarios. Transformación, 7 (2), 1-8. Disponible en: <https://transformacion.reduc.edu.cu/index.php/transformacion/article/view/192>
- Müller, H. (1987). El trabajo heurístico y la ejercitación en la enseñanza de la Matemática en la Educación General Politécnica y Laboral. Instituto Superior Pedagógico "Frank País García". Santiago de Cuba, Cuba.
- Nardin, A. (2017). Errores de los estudiantes en el tema de derivada de funciones de varias variables. Revista Paradigma, Vol. XXXVIII, Nº 1, 312 – 330.
- Oropeza, C. y Sánchez, J. (2014). Dificultades en la solución de problemas que involucran un enfoque algebraico. ALME 27 Pág. 327. Disponible en: <http://funes.uniandes.edu.co/5424/1/OropezaDificultadesALME2014.pdf>
- Pérez, K. y Hernández, (2015). La comprensión en la solución de problemas matemáticos: una mirada actual. Luz. Revista electrónica trimestral de la Universidad de Holguín. Año XIV. No. 4. Oct.- Dic. II Época. Edición 62. Disponible en: <https://funes.uniandes.edu.co/5390/>
- Polya, G. (1984). Cómo plantear y resolver problemas. Ciudad de México, México: Editorial Trillas.
- Rico, L. (1997). Bases teóricas del currículo de Matemáticas en Educación Secundaria. Madrid: Síntesis. Disponible en: <http://fqm193.ugr.es/media/grupos/FQM193/cms/Grupo%20de%20investigaci%C3%B3n%20Pensamiento%20Num%C3%A9rico.pdf>
- Rizo, C. y Campistrous, L. (2004). Metodología para el desarrollo del estudio de casos. Universidad de Tangamanga. San Luis Potosi, México.
- Rodríguez, J. y Abad, G. (2011). La comprensión de textos en la resolución de problemas algebraicos en el proceso de enseñanza – aprendizaje de la matemática. Cuadernos de Educación y Desarrollo, 3, 28. Disponible en: <http://www.eumed.net/rev/ced/28/rrap.htm>
- Sanjosé, V., Solaz-Portolés, J y Valenzuela, T. (2009). Transferencia inter-dominios en resolución de problemas: una propuesta instruccional basada en el proceso de traducción algebraica. Enseñanza de las ciencias, 27(2): 169–184. Disponible en: <http://www.raco.cat/index.php/Ensenanza/article/download /132235/332866>
- Sastre, P., Boubée, C., Rey, G. y Delorenzi, O. (2008) La comprensión: proceso lingüístico y matemático. Revista Iberoamericana de Educación (46): 8-15. Disponible en: <http://rieoei.org/deloslectores/2219Sastre.pdf>

CORRECCIÓN DMO DEL TIEMPO DE VIAJE DE ONDA SÍSMICA EN MEDIOS HETEROGÉNEOS TRANSVERSALMENTE ISOTRÓPICOS

Lic. RAMÓN COBO^{1*}, MSc. JOSÉ FRANCESCHINI¹

¹Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Física. Centro de Modelado Científico. Maracaibo 4011. Zulia. Venezuela.

*Autor para la correspondencia. Email: ramoncobo@gmail.com

Recibido: 20-6-2017 / Aceptado: 22-8-2017

RESUMEN

Los métodos sísmicos se basan en la detección del frente de ondas elásticas producidas por una fuente artificial, propagadas a través del subsuelo que detectadas en superficie mediante sensores, obteniéndose una imagen del terreno en base a las propiedades elásticas de los materiales. El corrimiento normal ó normal Moveout (NMO) y el corrimiento por profundidad ó Dip-Moveout (DMO) se encuentran englobados en procesamiento de data adquirida en procesos de reflexión a objeto de generar correcciones en esta, que llevan al apilamiento de datos en un CMP para su mejor observación y análisis. Se determinó aplicar la corrección DMO para trazas de onda sísmica involucrando términos de heterogeneidad y anisotropía en el tiempo de viaje de la onda, utilizando los algoritmos de Hale y col., 1983, y Stovas y col., 2004 y 2012, teniendo así como consecuencia mejoras reales en la visualización de la traza estudiada por lo términos involucrados que llevan obtener un mejor perfil para los procesos de apilado y postapilado. Se encuentra también una inconsistencia teórica en el involucramiento del factor de heterogeneidad en el algoritmo de Hale, que plantea una revisión del factor dado por Stovas.

Palabras clave: Normal Moveout, Dip- Moveout, Sísmica, Heterogeneidad, Anisotropía.

DMO CORRECTION OF TRAVEL TIME OF SEISMIC WAVE IN HETEROGENEOUS MEDIA TRANSVERSELY ISOTROPIC

ABSTRACT

The seismic methods are based on the detection of the front of elastic waves produced by an artificial source, propagated through the subsoil that are sensed on the surface by sensors, obtaining an image of the terrain based on the elastic properties of the materials. The normal Moveout (NMO) and Dip-Moveout (DMO) are embedded in data processing acquired in reflection processes in order to generate corrections in this, which lead to the stacking of data in a CMP for better observation and analysis. It was determined to apply the DMO correction for seismic wave traces involving terms of heterogeneity and anisotropy in the travel time of the wave, using the algorithms of Hale et al., 1983, and Stovas et al., 2004 and 2012, thus having Consequently real improvements in the visualization of the trace studied by the involved terms that lead to obtain a better profile for the processes of stacking and postapilado. There is also a theoretical inconsistency in the involvement of the heterogeneity factor in the Hale algorithm, which raises a review of the factor given by Stovas.



Key words: Normal Moveout, Dip-Moveout, Seismic, Heterogeneity, Anisotropy.

1. INTRODUCCIÓN

Los recientes esfuerzos de investigación para obtener una imagen sísmica con métodos independientes de modelos de velocidad, abren nuevas posibilidades y oportunidades en el análisis de datos sísmicos en áreas que se han definido como complejas, el fundamento de la sísmica de reflexión es la redundancia obtenida gracias a las trazas apiladas en un punto medio del área estudiada, es decir un punto común (common midpoint) ó CMP. La diferencia en la elevación entre fuentes y receptores también está presente en la adquisición de un perfil sísmico, además las capas más superficiales del suelo presentan importantes variaciones laterales en su densidad y velocidades, y en la adquisición de la data sísmica el cambio en la posición fuente-receptor aunado a la posición del reflector, representa una variación en los tiempos de viaje de una onda sísmica, que es posible corregir bajo los métodos convencionales NMO/DMO, Migración preapilado o postapilado dependientes del CMP (Liner 2000).

A medida que el offset aumenta, la curva de reflexión o corrimiento (moveout) se desvía de una hipérbola debido a efectos como la estratificación, la heterogeneidad lateral en el medio y la presencia de anisotropía. Para modificar este corrimiento se le realiza una corrección al tiempo de viaje de la onda denominado "Corrección NMO" y la corrección DMO es aplicada dado el buzamiento del reflector para aplanar la traza sísmica observada en el perfil manifestado por la data adquirida y reunir estas trazas en un punto común (CMP) en preparación para los pasos de procesamiento de data sísmica posteriores. Finalmente, la sección apilada, idealmente, debería corresponderse con un corte geológico. Todo esto realizado bajo un algoritmo altamente usado por Hale y col., 1983.

Stovas y col., 2004 y 2012, plantean la ecuación del tiempo de viaje de una onda sísmica agregando un parámetro de heterogeneidad del medio transversalmente isotrópico.

Los cálculos de aproximaciones de tiempo de viaje de las ondas P y SV realizados por Stovas y col., 2004 y 2012, y Hale y col., 1983, son altamente compatibles a priori, para ello se verifica su compatibilidad y uso para el procesamiento de data sísmica.

2. METODOLOGIA

La trayectoria de los rayos para la reflexión de arriba en un geófono desde un reflector inclinado y muestra que el tiempo de viaje de onda para este está dado por

$$t_n = \left[t_0^2 - \frac{4h^2 \text{sen}^2 \theta}{V_{nmo}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

donde t_0 describe el tiempo de viaje vertical a offset cero. h representa la distancia punto medio-receptor (midpoint-receptor), y V_{nmo} es la velocidad de corrimiento (Hale y col., 1983). Planteando la transformada de Fourier en dos dimensiones se puede expresar el tiempo de amplitud cero (zero-offset) como

$$t_0 = \left(t_n^2 + \frac{4h^2 \text{sen}^2 \theta}{V_{nmo}^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(t_n^2 + \left(\frac{\Delta t_0}{\Delta y} \right)^2 h^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

$$P_0(t_0, y, h) \equiv \int dt_0 e^{i\omega_0 t_0} \int dy e^{iky} p_0(t_0, y, h) \quad (3)$$

donde $\frac{\Delta t_0}{\Delta y}$, representa la pendiente de reflexión dada por la inclinación del reflector y donde

$P_0(t_0, y, h)$ representa la grabación del sismograma como una función de tiempo y pendiente de reflexión y en parámetros de amplitud cero. Definiendo la razón del tiempo de viaje de amplitud cero y el tiempo de viaje NMO como

$$A \equiv \frac{dt_n}{dt_0} = \frac{t_0}{t_n} = \left(1 + \left(\frac{\Delta t_0}{\Delta y} \right)^2 \frac{h^2}{t_n^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

reescribiendo la ecuación (3) se tiene que

$$P_0(\omega_0, k, h) \equiv \int dt_0 A^{-1} e^{i\omega_0 t_n A} \int dy e^{-iky} p_n(t_n, y, h) \quad (5)$$

esta relación otorga un método para la corrección DMO, no solo para una pendiente si no para cada pendiente dadas para la secciones de amplitud cero. Cabe acotar que todo el procedimiento se presenta en medios isotrópicos. Stovas y col., 2004 y 2012, establecen una relación entre un factor de heterogeneidad del medio con el tiempo de viaje de una onda sísmica, en un medio de anisotropía débil.

$$T(x)^2 = T_0^2 + \frac{X^2}{V_{nmo}^2} - \frac{GX^4}{V_{nmo}^4 \left[T_0^2 + \frac{X^2}{V_{nmo}^2} (1+4G) \right]} \quad (6)$$

donde G representa el factor de heterogeneidad del medio, y esta dado tanto para ondas P como SV.

2.1. NUEVO PLANTEAMIENTO DMO BAJO HETEROGÉNEIDAD Y ANISOTRÓPIA DÉBIL

Usando lo planteado por Hale y col., 1983, para medios isotrópicos, y la nueva nomenclatura dada por Stovas y col., 2012, se puede verificar la inexistencia de un termino de buzamiento en la ecuación (6). El interés de este término es que el proceso de DMO planteado es una corrección de tiempos incrementados por pendientes de buzamientos en el reflector, por ende, debe existir para aplicar la metodología la inclinación en la superficie de reflexión. Incorporando la velocidad de onda sísmica por Levin y col., 1971

$$V_{nmo} = \frac{V}{\cos \theta} \quad (7)$$

Tomando esta implicación podemos tener que

$$T(x)^2 = T_0^2 + \frac{X^2}{V^2} - \frac{X^2 \sin^2 \theta}{V^2} - \frac{GX^4}{V^4 f(x)} + \frac{2GX^4 \sin^2 \theta}{V^4 f(x)} - \frac{GX^4 \sin^4 \theta}{V^4 f(x)} \quad (8)$$

$$f(x) = T_0^2 + \frac{X^2(1+4G)}{V^2} - \frac{X^2 \sin^2 \theta(1+4G)}{V^2} \quad (9)$$

Como se puede inferir en (9) el término de buzamiento ya es parte de la misma, relacionando así el grado de inclinación del reflector con el tiempo de viaje de la onda sísmica. Cuando se trata el caso con buzamiento cero, la ecuación torna a la presentada por Stovas y col., 2012. Lo anteriormente expuesto deja en manifiesto la viabilidad para la aplicación del algoritmo, usando la ecuación (9) y así poder realizar la corrección DMO de la onda sísmica. Siguiendo los pasos del algoritmo se podrá reescribir las ecuaciones de NMO y DMO respectivamente tomando en cuenta la ecuación (9) como el tiempo de viaje de onda sísmica en un reflector inclinado con parámetros de anisotropía y heterogeneidad (Sean y col., 2003).

$$Po(T_0, y, X) = P \left(\sqrt{T_0^2 + \frac{X^2}{V^2} - \frac{X^2 \sin^2 \theta}{V^2} - \frac{GX^4}{V^4 f(x)} + \frac{2GX^4 \sin^2 \theta}{V^4 f(x)} - \frac{GX^4 \sin^4 \theta}{V^4 f(x)}, y, X \right) \quad (10)$$

La función $P_o(T_o, y, X)$ representa la amplitud cero del sismograma, a partir de $P(T, y, X)$ con amplitud (offset). La corrección DMO se puede separar en dos procesos. Se define el tiempo NMO sin corrección de buzamiento como:

$$Tn^2 = T(x)^2 - \frac{X^2}{V^2} \quad (11)$$

Teniendo que, ahora el tiempo NMO con corrección de buzamiento viene expresado por:

$$Tn^2 = T_o^2 - \frac{X^2 \sin^2 \theta}{V^2} - \frac{GX^4}{V^4 f(x)} + \frac{2GX^4 \sin^2 \theta}{V^4 f(x)} - \frac{GX^4 \sin^4 \theta}{V^4 f(x)} \quad (12)$$

Se define el NMO

$$Pn(Tn, y, X) \equiv P\left(\sqrt{Tn^2 + \frac{X^2}{V^2}}, y, X\right)$$

Queda definido el DMO

$$P_o(T_o, y, X) \equiv Pn\left(\sqrt{T_o^2 - \frac{X^2 \sin^2 \theta}{V^2} - \frac{GX^4}{V^4 f(x)} + \frac{2GX^4 \sin^2 \theta}{V^4 f(x)} - \frac{GX^4 \sin^4 \theta}{V^4 f(x)}}, y, X\right) \quad (14)$$

Siguiendo el orden de ideas, el NMO es verificado como una transformación desde el tiempo $T(x)$ grabado al tiempo NMO (Tn); y el DMO es la transformación desde el tiempo NMO a tiempo de offset cero. Verificando la pendiente de reflexión y aplicando en (14) tenemos

$$A \equiv \frac{\frac{1}{2} \left[2T_o + \frac{2GX^4 T_o}{V^4 f(x)^2} \cos^4 \theta \right]}{\sqrt{T_o^2 + \frac{X^2 \sin^2 \theta}{(V^2)} - \frac{GX^4 \sin^4 \theta}{(V^4 f(x)^2)}} \quad (16)$$

Tomando que $\frac{k}{w_0} = \frac{\Delta t_0}{\Delta y} = \frac{2 \sin \theta}{V}$

Escribiendo la transformada inversa de fourier para obtener la sección de amplitud cero (offset-zero) como

$$P_0(T_0, y, h) \equiv \frac{1}{4\pi^2} \int dw_0 e^{-iw_0 t_0} \int dk e^{iky} p_o(w_0, k, h) \quad (18)$$

De esta forma se encuentra definido el proceso NMO y DMO con la integración de los parámetros heterogeneidad y anisotropía, ya que estos representan la clave fundamental de este trabajo. El parámetro A coeficiente de la transformada de Fourier ha sido reescrito en función de los nuevos parámetros, esto permite la completa aplicación de las transformadas a las trazas sísmicas.

Luego de la obtención de la ecuación que rigen el NMO y el DMO bajo esta nueva nomenclatura se procede a realizar los procesos de construcción de códigos para involucrar esta nueva metodología al procesamiento de data sísmica (Van y col., 2003), estos están basados en las ecuaciones (6) y (9) del tiempo de viaje de una onda sísmica en medios heterogéneos transversalmente isotrópicos con un declive en el reflector. Este código para realizar su proceso necesita de los siguientes parámetros:

2.1.1. PARÁMETROS DESCRIPCIÓN VALOR

Numero de estacas 64, Distancia entre estacas 10m, Ángulo de buzamiento 30 grados, Velocidad de Onda 2800 m/seg, Parámetro ϵ de Thomsen 6, Parámetro δ de Thomsen 5, Velocidad vertical onda P 2000m/seg, Velocidad vertical onda S 1150m/seg, Razón de velocidades Calculado, Distancia total vertical 3000m, Tiempo de offset cero Calculado, Parámetro de Heterogeneidad y anisotropía Calculado.

Por otra parte, la valoración de los errores matemáticos, en los que incidieron los estudiantes, permitió conocer la forma en que los estudiantes interpretan los problemas matemáticos. Lo anterior es de gran significación para la enseñanza ya que al advertir las posibles deficiencias y problemas en el aprendizaje matemático, permite al docente plantear acciones didácticas para su tratamiento y al mismo tiempo permite al estudiante o sus compañeros descubrir la naturaleza y justificación de ese error y corregirlos. Cuando un estudiante logra detectar errores, está comprendiendo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar la observación de estas trazas se siguen los pasos planteados por el algoritmo y establecidos en el enlace de cada uno de los códigos construidos, por ello se realiza la construcción del sismograma y se procede a la ubicación de los datos en un CMP, luego a la construcción de la matriz de datos y se realiza la convolución, con esto se podrá observar el primer sismograma sin corrección alguna. Para realizar el sismograma se toma el archivo

CMP 64 que posee 65 datos de tiempo de viaje, a este archivo se le realizaron los procesos de convolución y posteriormente las correcciones.

La primera data convolucionada y graficada en trazas de un sismograma (**Figura 1**), se le indica que el eje X representa los valores de tiempo en las trazas sísmicas y el eje Y representa las estacas seleccionadas para el estudio. Igualmente, se observa que la traza D representa la primera estaca y la traza BK representa la traza 65 del sismograma estudiado.

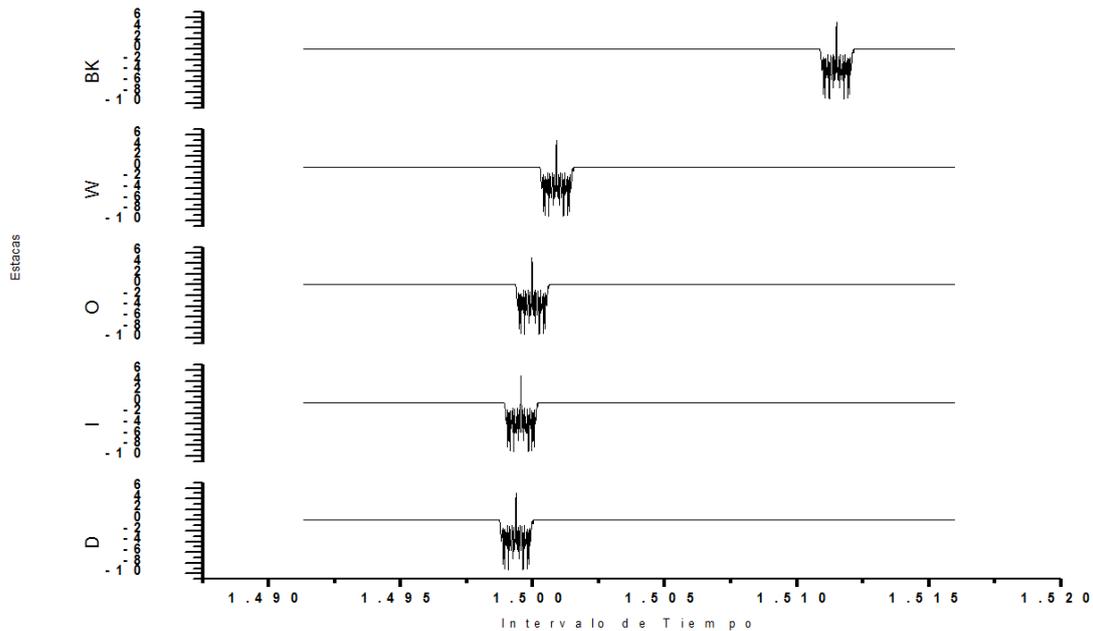


Figura 1. Estacas vs intervalo de tiempo, corrimiento de la traza debido a los factores de anisotropía.

Se observa el corrimiento de las trazas de acuerdo con lo establecido en el estudio de Hale y col., 1983, geométricamente se describe la hipérbola que debe ser simétrica con el eje de tiempo, pero se observa que existe tal desplazamiento de la hipérbola debido a los factores anisotrópicos, heterogéneos y como se ha mencionado anteriormente por el aumento de la amplitud.

Estas curvaturas de reflexión incrementan rápidamente cuando existe mayor separación entre los geófonos. Sabemos que T_n deja de ser igual al T aun en presencia de anisotropía débil y amplitud (offset) cercanos. La corrección NMO modifica el efecto del desplazamiento observado hasta llevarlo a un eje de simetría hiperbólico.

Los datos anteriormente obtenidos se les aplican la corrección NMO convencional (**Figura 2**). Observamos que los tiempos T_n son distintos a los tiempos T del sismograma primario

sin corrección. Sin embargo, como dicha corrección supone que las capas son homogéneas é isotrópicas, los eventos correspondientes a las capas anisotrópicas son sobre corregidos.

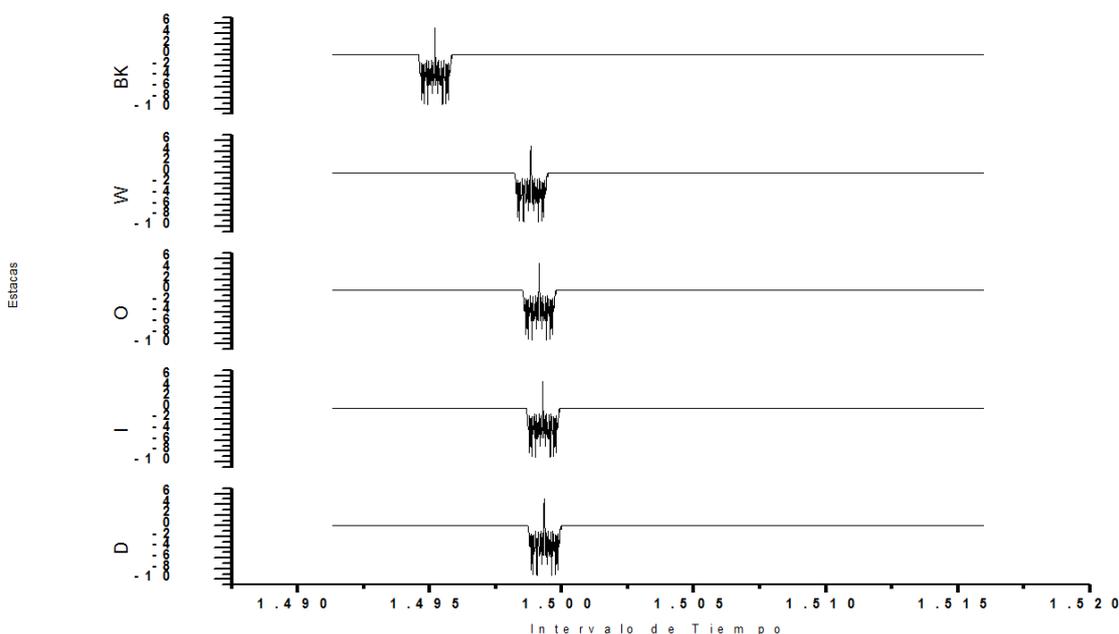


Figura 2. Estacas vs intervalo de tiempo, corrección NMO aplicada a las trazas con desplazamiento.

Esto está de acuerdo con la ecuación planteada debido a que como mencionamos los términos de anisotropía y heterogeneidad no están vinculados a la misma, además se debe verificar que la corrección de buzamiento de capas no ha sido realizada, por ello se realizará la transformación desde el tiempo t_n en el NMO para llevar el sistema a amplitud cero. Para tal efecto se define el procesamiento DMO, como la corrección de buzamiento en términos de anisotropía y heterogeneidad en los datos generados por el sismograma con corrección NMO.

Al plantear la corrección DMO (**Figura 3**), que involucra los términos de heterogeneidad y anisotropía la corrección es realizada tanto en tiempo como en amplitud de la onda, recordando que la amplitud de la onda está ampliamente relacionada con el parámetro “A” de la transformada de fourier y la transformada inversa de fourier. Se observa que todos las trazas se han llevado a la posición de offset cero modificando así la sobre corrección presentada por el NMO debido a que esta corrección de DMO involucra los términos de anisotropía y heterogeneidad.

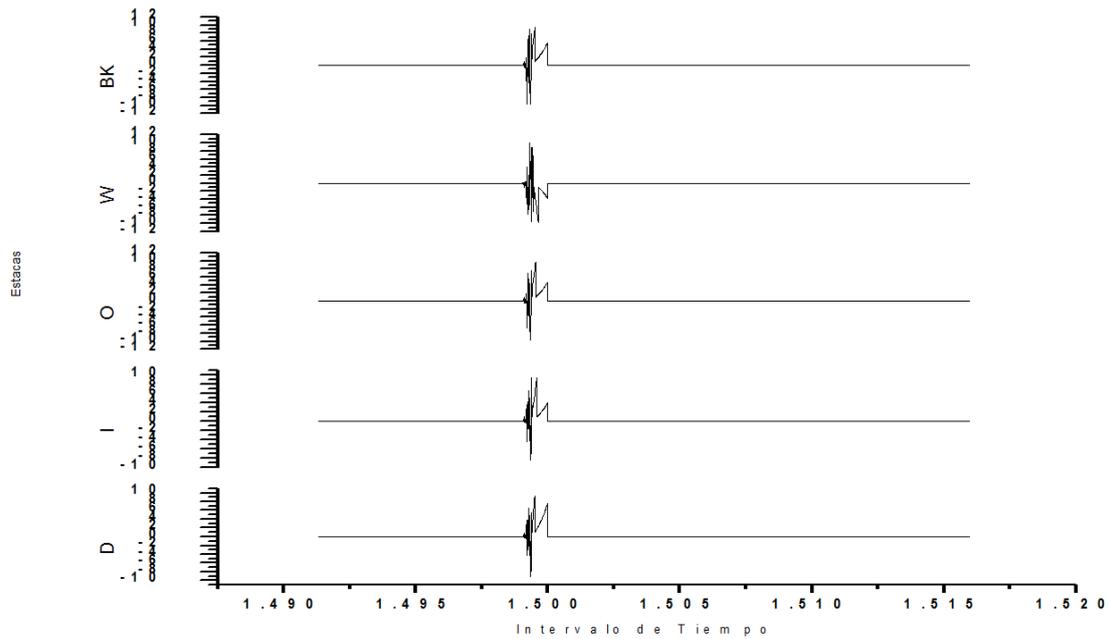


Figura 3. Estacas vs intervalo de tiempo, corrección DMO aplicada a las trazas que ya recibieron tratamiento NMO.

Es posible observar que la corrección de buzamiento fue realizada perfectamente por el código construido, y por ello la geometría de la traza es simétrica con respecto al eje del tiempo y por ende la hipérbola es geoméricamente simétrica en sus focos, ya que como se observa la presencia de anisotropía generó distorsiones importantes a este modelo y produce un corrimiento no hiperbólico que se manifiesta de manera importante en amplitud lejanas. Con la aplicación del DMO integrado a parámetros de heterogeneidad y anisotropía modifica tales distorsiones y corrimientos.

Al realizar las caracterizaciones de este modelo planteado, se observan las variaciones de la función DMO en la variación de amplitud. La **(Figura 3)** muestra que la función de corrección DMO aumenta sustancialmente con respecto a la variación de la amplitud, aquí se presenta una justificación de la necesidad del uso de este modelo de corrección, ya que el aumento del amplitud inserta variaciones al tiempo real de viaje de la onda, es claro que no solo el offset distorsiona sino como se menciona en párrafos anteriores la vinculación del amplitud con parámetros de heterogeneidad y anisotropía que acercan mucho más a la realidad este modelo, son factores influyentes en la toma de data sísmica y por tanto la necesidad de tal corrección es importante.

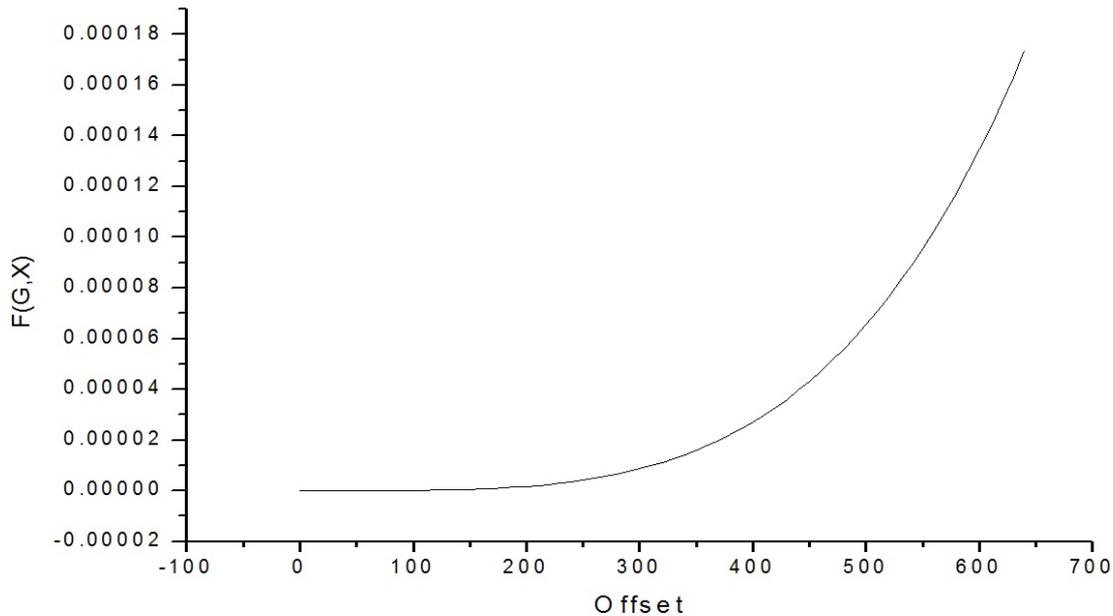


Figura 4. Factor de corrección de DMO vs offset.

En la **Figura 4** se muestra que el cambio de la variación de la función de corrección DMO disminuye a medida que aumenta el buzamiento del reflector y que se hace máximo cuando tenemos el caso de un reflector horizontal.

Esto justifica la idea de Hale y col., 1983 en la aplicación del algoritmo para la corrección de datos sísmicos, ya que la importancia de NMO es llevar al tiempo bruto obtenido en el geófono por un reflector inclinado ó con buzamiento, a un reflector con geometría horizontal. De este proceso se realizan las correcciones de amplitud debido a las variaciones dadas por el buzamiento.

En este caso la necesidad se extiende más allá de las distorsiones en el tiempo de viaje de la onda sísmicas causas por el buzamiento, sino la implicación de los factores de heterogeneidad y anisotropía en el buzamiento son de real importancia.

Por ende el NMO dentro del algoritmo de este modelo es factor fundamental para la modificación geométrica de los tiempos de ondas en tales medios. Otra valoración de importancia será revisar la variación de parámetros como amplitud, buzamiento vs la función de corrección de DMO.

Se observa en la **Figura 5** la necesidad de la corrección DMO con la injerencia de los parámetros de anisotropía y heterogeneidad, debido a que el aumento del offset y del ángulo de buzamiento genera distorsiones como anteriormente se manifiesta al tiempo de viaje de

la onda, observando que el único caso donde no exista tal corrección es cuando amplitud (offset) es cero y se conoce que en tal caso estamos observando el T_0 como el tiempo vertical o también el tiempo que sirve de corrección de NMO. Este no presenta corrección debido a que la variación del ángulo de buzamiento es cero y con tan solo realizar la corrección NMO cualquier distorsión aparente en este tiempo de viaje será eliminado.

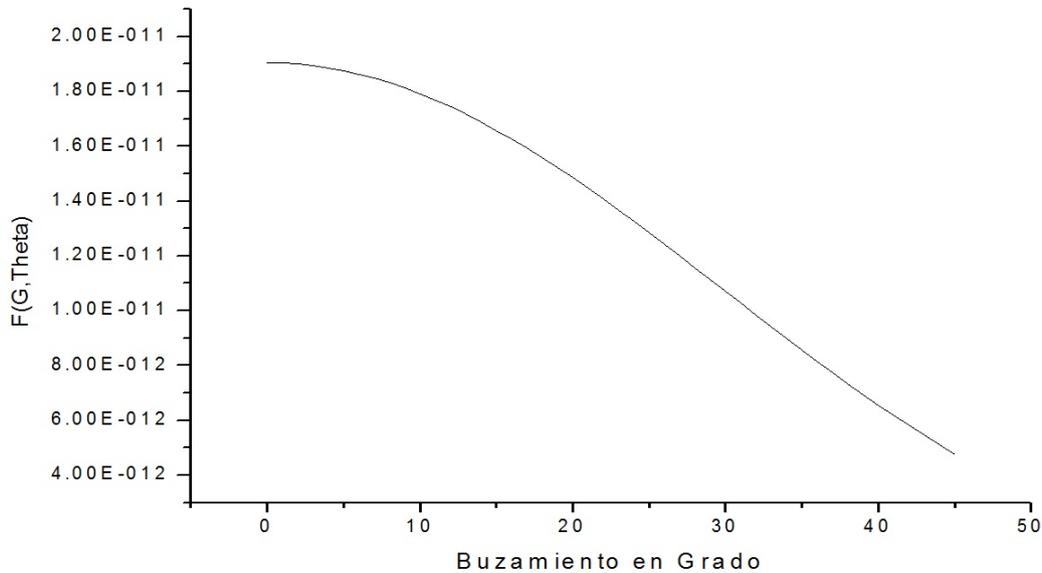


Figura 5. Factor de corrección de DMO vs ángulo de buzamiento del reflector.

4. CONCLUSIONES

Al involucrar términos de heterogeneidad en los estudios de Hale y col., 1983, representa un factor importante para el estudio y procesamiento de data sísmica debido a que acerca la visualización del perfil mucho más a la realidad, y a implicación de la función de corrección DMO involucrada a la ecuación de Stovas y col., 2004 y 2012, permite desarrollar los siguientes términos de la evaluación de prospección geofísica ya que la integración de la ecuación de tiempo universal al algoritmo desarrolla una nueva herramienta de procesamiento de data sísmica.

Sin embargo, al observar la **Figura 5**, donde es desarrollado la relación de buzamiento vs el factor de corrección DMO, se observa una inconstancia en la teoría conocida, ya que a medida que aumenta el buzado del reflector debe existir una mayor corrección de DMO, especificada por la geometría de la capa y el algoritmo de Hale.

Esto presenta una intensión interesante de valorar el segundo termino perturbativo de la ecuación de tiempo universal donde es integrada la corrección DMO y donde se involucran los términos de heterogeneidad y anisotropía débil otorgados por los tensores de esfuerzos (Thomsen y col.,1986).

5. REFERENCIAS

- Fomel, S.; Grechka, V. (2001). Nonhyperbolic reflection moveout of p waves. An overview and comparison of reason Report. Colorado School of Mines. CWP-372.
- Hale, I. (1983). Dip- Moveout by fourier transform. *Geophysics* 49: 741-757. Stanford University.
- Levin, F. (1971). Apparent velocity from dipping interface reflections. *Geophysics* 36 (3): 510-516.
- Liner, C. (2000). Tutorial: concepts of normal and dip moveout. *Geophysics* 64 (5): 1637-1647.
- Sean, M.; Mukherjee, A. (2003). Analysis in transversely isotropic media. *Geophysics* 154: 647-58.
- Stovas, A.; Alkhalifah, T. (2012). A new travelttime approximation for TI media. *Geophysics* 77: C37-C42.
- Stovas, A.; Ursin, B. (2004). New travel-time approximations for a transversely isotropic medium. *Journal of Geophysics and Engineering* 128-133.
- Stovas A., Ursin B. (2003). Reflection and transmission responses of layered transversely isotropic visco-elastic media. *Geophysics Prospect* 51: 447-7.
- Thomsen, L. (1986). Weak elastic anistropy. *Geophysics* 51: 1954-1956.
- Van der Baan M.; Kendall, J. (2003). Travel time and conversión-point computations and parameter in layered, anisotropic media by transform. *Geophysics* 68: 210-24.



Normas de Publicación para Autores

REVISTA BASES DE LA CIENCIA

BASES DE LA CIENCIA es una Revista Científica Arbitrada, que inició sus actividades de publicación en diciembre 2016, que incluye las áreas de las ciencias: Biológicas, Físicas, Matemáticas, Químicas, Geociencias y áreas Afines.

La revista tiene una periodicidad cuatrimestral (tres números en el año), es editada por el Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Técnica de Manabí y recibe artículos tanto en español, inglés y portugués.

La revista BASES DE LA CIENCIA (ISSN WEB: 2588-0764), está dirigida a autoridades, docentes, estudiantes de maestría y doctorado, emprendedores, investigadores, profesionales, instituciones públicas y privadas y todas las personas interesadas por las áreas de ciencias biológicas, físicas, matemáticas, químicas y afines. Se encuentra disponible en versión digital con acceso libre (<http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/index>) y no tiene costos asociados por publicación.

ENVIO DE LOS MANUSCRITOS

La recepción de los artículos es permanente. Los autores que deseen publicar pueden solicitar el registro en la Revista bases de la ciencia, enviando los siguientes datos: nombre, apellido, afiliación institucional, país, temática en la cual estaría dispuesta a ser revisor externo de la revista, al siguiente correo revistabasesdelaciencia@gmail.com y se le asignara un usuario y clave. La clave es temporal puede ser modificada por el investigador. También pueden registrarse directamente en el Open Journal System (<http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia/user/register>) y enviar desde allí el artículo con una carta de intención y aprobación en la que se debe indicar lo siguiente: Nombre(s) completo(s) del(los) autor(es) y direcciones para envío de correspondencia (es necesario colocar una dirección de correo electrónico con el autor o persona encargada con la cual estableceremos contacto). Se debe llenar los 2 formatos siguientes: 1.- Cesión de derechos y 2.- Solicitud de publicación de artículo.



Aunque el autor podrá remitir esta información a través de los correos electrónicos: revistabasesdelaciencia@gmail.com; revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec.

El envío de un artículo a la revista implica que ha sido aprobado por todos los autores y están de acuerdo con su contenido en el caso de ser publicado. Se entenderá que el documento sometido a la revista no ha sido enviado, ni publicado en ninguna otra revista científica, es decir, es inédito y original. Aunque todas las contribuciones estarán sujetas a revisión previa, la responsabilidad por el contenido de las mismas recae sobre los autores y no sobre los editores, el comité editorial o la Universidad técnica de Manabí.

Artículos aceptados por la revista Bases de la Ciencia

La revista BASES DE LA CIENCIA publica artículos originales, notas técnicas, comunicaciones cortas y revisiones bibliográficas de investigadores relacionadas con todos los aspectos científicos modernos de las áreas de interés de la revista que representen aportes significativos al conocimiento y que no hayan sido propuestos simultáneamente a otras revistas.

Los artículos originales deben ser el resultado de estudios de campo o de laboratorio que aporten información nueva o el análisis estadístico de una gran colección de resultados de trabajos individuales con el propósito de integrar los hallazgos. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas están reservadas a tópicos de interés tales como observaciones, extensión de datos u otros hallazgos que por sí solos no constituyen un estudio comprensivo.

a. Para los artículos originales se recomienda su división en: Título se escribe con mayúsculas (en inglés, español y portugués), autores y procedencia (dirección postal institucional precisa, incluir Email), Resumen, Palabras Clave, Abstract, Key Words, Introducción, Metodología (si el autor desea puede ser dividido en Materiales y Métodos), Resultados, Discusión (o Resultados y Discusión), Conclusiones, Agradecimientos y Referencias. Las tablas y leyendas de las figuras deben ser incluidas en el texto.

b. Las Notas Técnicas o Comunicaciones Cortas se escriben de forma corrida con la estructura siguiente: Título, autores y procedencia, Resumen, Introducción, Metodología (si el autor desea puede ser dividido en Materiales y Métodos), Resultados y Discusión, Conclusiones, Referencias.



c. Las Revisiones se recomienda citar por lo menos 40 referencias del tema a analizar. Su estructura es la siguiente: Resumen, Introducción, Metodología, Desarrollo y discusión, Conclusiones y Referencias. Igualmente, en el envío del manuscrito debe señalarse el área de pertinencia del mismo o la línea de investigación a la cual pertenece.

Los artículos deben someterse a arbitraje en línea a través de la siguiente dirección: <http://revistas.utm.edu.ec/index.php/Basedelaciencia>. Presentar el artículo mediante comunicación escrita dirigida al Director (a) de la Revista Bases de la Ciencia, en soporte digital a los Correos electrónicos: revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec; revistabasesdelaciencia@gmail.com. En la comunicación escrita el autor debe expresar el tipo de documento (artículo original, nota técnica, comunicaciones cortas o revisiones) y sección a la que postula su trabajo (Ciencias físicas, Ciencias Químicas, Ciencias Matemáticas, Ciencias Biológicas, Geociencias o Ciencias Afines). Debe adjuntar la hoja de vida del autor en Correspondencia, y carta de postulación en la que exprese claramente que conoce y acepta la política editorial de Bases de la Ciencia; cede los derechos de reproducción y distribución del artículo; la originalidad del trabajo y su declaración de que no tiene conflicto de intereses (en lo comercial, propiedad intelectual, relevancia académica, financiero). Llenar formatos de Cesión de derechos y Solicitud de publicación.

ESTRUCTURA DE LOS ARTÍCULOS

Normas Editoriales Generales: El texto completo debe hacerse en Word, con todos los márgenes de 2,0 cm, a 1 1/2, letra Times New Roman tamaño 12, escrito por una sola cara. El texto no debe exceder de 20 páginas (incluyendo tablas y figuras). Numere todas las páginas margen inferior derecho. Los números decimales deben ser separados por comas (,) si el trabajo está en español y punto (.) si es en inglés. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o en inglés (en todos los casos el resumen debe estar en los tres idiomas).

1. Título. En español e inglés y no exceder de 20 palabras. Debe ser explicativo y contener la esencia del trabajo, evite el uso de fórmulas o expresiones técnicas muy largas. En mayúscula, negritas y centrado.

2. Autores. Deben indicarse nombres, apellidos y títulos profesionales. Ejemplo:



Dra. Lelly María Useche Castro^{1*}, MSc. Olga Lilian Mendoza Talledo¹, MSc. Rosalba Karen Bravo Saltos¹, MSc. Miguel Ángel Lapo Palacios¹

3. Direcciones. Se debe escribir la dirección completa de la Institución donde se realizó el trabajo y aquellas a las cuales donde pertenecen los autores. Indique con símbolos a que autor corresponde cada dirección. Indique, además, el autor de correspondencia, su dirección electrónica mediante un asterisco (*).

Ejemplo: ¹Departamento de Matemáticas y Estadística. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí. Ecuador.

*Autor para correspondencia: luseche@utm.edu.ec

4. Resumen, Abstract y Resúmen. No mayor de 250 palabras. Debe presentarse en español, inglés y portugués. Los resúmenes en los diferentes idiomas deben parecerse lo más posible entre sí. Los autores pueden buscar asistencia con alguna persona que hable el idioma (que el autor no domine) de manera fluida. La traducción mediante el uso de programas de traducción no debe ser utilizada en ningún caso. El resumen contendrá los objetivos, metodología, principales resultados y conclusiones. No incluir referencias y debe escribirse en letra Times New Roman 10 a un solo párrafo.

5. Palabras clave. Deben colocarse al finalizar el resumen, abstract o resúmen. Incluir un máximo de 5 palabras clave, necesarias para la mejor ubicación en los índices internacionales.

6. Introducción. En esta sección, redactada en presente, el autor expresa el propósito del artículo, alcances, el contexto del problema a resolver, para lo cual presenta en forma breve las más recientes e importantes investigaciones relacionadas con el tema, que en promedio tengan 10 años de antigüedad, salvo los clásicos de consulta obligada. Son fundamentales la hipótesis o pregunta de la investigación y el problema planteado. Finalice con el objetivo de la investigación.

7. Metodología (Materiales y métodos). esta sección tiene como propósito entregar información para que el estudio sea replicado. Se redacta en pasado. Debe señalar cómo estudió el problema, por tanto, expresar claramente todos los protocolos, métodos y características relevantes de los materiales empleados para llegar a los resultados. No debe describirse un método si ya está



descrito en la bibliografía; basta con presentar la cita bibliográfica. Si utiliza un método modificado, debe señalarse claramente la modificación. Es fundamental presentar los materiales evaluados (especificaciones técnicas, cantidades, procedencia o método de preparación, nombres genéricos o químicos evitando los comerciales), y el análisis estadístico (debe realizarse mediante software especializado).

8. Resultados. se debe explicar con claridad y precisión los hallazgos, complementados con tablas y figuras las que se enumeran correlativamente a medida que se mencionan en el texto. Evite repetir la información de las tablas y figuras, sólo destaque lo más relevante. Las tablas y figuras deben ser autoexplicativos de tal manera que el lector no tenga que ir al texto para entender la información que se entrega; los nombres científicos, abreviaturas, unidades, entre otros, deben ser incluidos. Se redacta en pasado.

9. Discusión. es la sección para interpretar los hallazgos, exponer su importancia, implicaciones, relaciones con otros estudios, alcances teóricos y aportes al avance de la ciencia. La discusión debe sustentarse en el análisis estadístico y aportes de otros autores con estudios similares, más no en apreciaciones subjetivas. Si el autor desea puede unir resultados y discusión.

10. Conclusión. es una síntesis de los hallazgos y deben corresponderse con los objetivos planteados.

11. Agradecimiento. es opcional y no debe extenderse más allá de las 100 palabras.

12. Tablas. Se deben incluir y citarse en el texto. Deben presentarse con líneas en la parte superior e inferior de los encabezados de la misma, así como al final de la tabla. Se identificarán con números arábigos (Ejemplo: Tabla 1) y llevarán un encabezamiento descriptivo. Las abreviaturas se explicarán al pie de la tabla.

13. Figuras. Se deben incluir y citarse en el texto. Las figuras se identificarán con números arábigos (Ejemplo: Figura 1). Evite el uso de fondos coloreados o grises. Utilice diferentes tipos de líneas y símbolos en figuras con múltiples líneas. Las leyendas sobre los ejes X y Y deben ser de tamaño legible.



14. Fotografías. Se deben incluir y citarse en el texto. Deberán ser reproducciones nítidas. Su tamaño no excederá el de la hoja impresa. No deben montarse. Se indicará la magnificación de las microfotografías.

15. Referencias. Estas deben ser actualizadas. Los autores son responsables de la fidelidad de las referencias. Se debe incluir una lista completa de todas las referencias, las cuáles serán ordenadas alfabéticamente por el apellido del primer autor de cada cita del documento y con sangría francesa, siguiendo las normas de citación y de estilo de la American Psychological Association (APA), última versión.

Cuando las evaluaciones de los árbitros estén completas, éstas serán remitidas a los autores para su corrección y serán recibidas en un lapso no mayor a 45 días (para evaluaciones con ligeras modificaciones) o no mayores a 60 días (para modificaciones sustanciales). De no recibirse en el lapso establecido, se asumirá el retiro del manuscrito por parte del autor o autores.



Solicitud de Publicación de Artículo

Día de Mes del Año

A: Comité Editorial de la Revista Bases de la Ciencia.

Solicito la revisión para su publicación, de considerarlo conveniente, del artículo titulado:

Tema del artículo. Afirmamos que lo expresado en el artículo es creación propia de los autores y las partes seleccionadas de otros documentos científicos han sido correctamente citadas respetando los derechos de cada autor.

Los autores ratifican mediante su firma que se comprometen a cumplir con el **Código de Ética de los Autores** publicado en la segunda página y que han utilizado el documento **Autoevaluación del trabajo antes de ser enviado para su consideración de publicación en la revista** el cual adjuntan al envío de esta solicitud.

En espera de su respuesta, atentamente;

| | Nombres y Apellidos | Firma |
|---------|----------------------------|--------------|
| Autor 1 | | |
| Autor 2 | | |
| Autor 3 | | |
| Autor 4 | | |
| Autor 5 | | |
| Autor 6 | | |

Observación: El orden de los autores expresa la forma de participación en el artículo. Describa en un párrafo no mayor de cinco (5) líneas la novedad del trabajo presentado

Código de Ética de los Autores



1. La responsabilidad principal del autor es presentar para su publicación una descripción científica y rigurosa de su trabajo de investigación experimental, teórica o tecnológica, con una discusión objetiva de sus resultados.
2. El artículo presentado debe contener suficientes referencias de fuentes públicas. Esto debe permitir que los profesionales que consulten su trabajo puedan verificar las fuentes. El autor debe citar y dar la adecuada atribución a aquellas publicaciones que han influido y determinado la naturaleza del artículo a publicar con el objetivo de guiar al lector hacia trabajos anteriores que le ayuden a comprender el trabajo publicado.
3. Las informaciones obtenidas por el autor de forma privada, producto de la conversación, la correspondencia o la discusión con terceros, no será usada o declarada en el trabajo sin el permiso explícito de las personas a través de la cuales fue obtenida. La información adquirida a partir de trabajos en fase de revisión o aplicaciones de colaboración, serán tratadas de la misma forma.
4. El artículo presentado no contendrá material plagiado o falseará los datos de la investigación. Además, los autores deben confirmar que el artículo no ha sido publicado en ningún tipo de medio con anterioridad ni tampoco pueden haberlo presentado a otra revista simultáneamente.
5. El autor no debe fragmentar su trabajo de investigación para su publicación. Los autores que han realizado su trabajo sobre un sistema o grupo de sistemas relacionados organizarán la publicación del mismo con el propósito de que cada artículo dé una descripción completa de un aspecto especial del estudio general. No es ético que un autor presente, para su publicación más de un trabajo que describa la misma investigación o proyecto a más de una revista.
6. Es ética la crítica sobre los contenidos y criterios de un trabajo publicado; sin embargo, no es aceptable la crítica personal.
7. Para proteger la integridad de la autoría del trabajo, solamente los profesionales que han colaborado en la investigación o el proyecto y confección del artículo serán enumerados como coautores. El autor principal da fe del hecho de haber incluido a todos los coautores del trabajo al entregar la solicitud de publicación.
8. El autor no debe presentar cambios en el contenido de su trabajo después de que ha sido aceptado y se le ha devuelto para que realice las correcciones propuestas. Si existiera una razón de peso para realizar cambios el autor debe informarlos al Comité Editorial y este tiene la autoridad para aprobar o no los cambios propuestos.
9. El autor no debe conocer el nombre de los árbitros o indagar sobre los mismos.



10. Los autores cuya investigación involucre seres humanos o animales son responsables de la aprobación por el Comité de Bioética de la Investigación de la institución en que se hizo el estudio e identificarlo en el texto de la forma siguiente:

Responsabilidades éticas

Protección de personas y animales. Los autores declaran que para esta investigación no se han realizado experimentos en seres humanos ni en animales.

Confidencialidad de los datos. Los autores declaran que en este artículo no aparecen datos de pacientes.

Conflicto de Intereses: Ninguno.

Envíe este documento en formato **.pdf**



Día de Mes del Año

A: Comité Editorial

Cesión de Derechos de Autor

Hacemos constar mediante el presente documento, que el(los) autor(es) cede(n) a la revista Bases de la Ciencia los derechos de autor del artículo titulado:

Título del artículo

El(los) autor(es) autoriza(n) la publicación y difusión del artículo mencionado, según lo disponga la Revista Bases de la Ciencia.

El(los) autor(es) firmantes garantiza(n) que el documento es original, no ha sido publicado total, ni parcialmente, en otra revista o medio de difusión físico o electrónico, ni ha sido presentado para publicar en otra revista.

De igual forma, los autores firmantes reconocemos que la revista asume como suyos los principios del acceso abierto establecidos en las declaraciones de Berlin, Bethesda y Budapest, razón por la cual aceptamos que el trabajo que se presenta sea distribuido en acceso abierto, protegiendo los derechos de autor bajo una licencia “creative commons”.

Declaramos nuestro acuerdo con todo lo expresado en el presente documento.

| | Nombres y Apellidos | Firma |
|---------|----------------------------|--------------|
| Autor 1 | | |
| Autor 2 | | |
| Autor 3 | | |
| Autor 4 | | |
| Autor 5 | | |
| Autor 6 | | |

Observación: El orden de los autores expresa la forma de participación en el artículo.
Envíe este documento en formato .pdf



Miembros del Consejo Editorial

Dra. Yulixis Nohemi Cano de Torres
Directora Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/ycano@utm.edu.ec,
yulixiscano@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Julio Cesar Torres Puentes
Editor General Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/jctorres@utm.edu.ec,
jtorres11912@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Carlos L. Vásquez Freytez
Biología Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/ca.vasquez@uta.edu.ec / Facultad de
Ciencias Agropecuarias. Universidad Técnica de Ambato (UTA).

Dr. Miguel José Vivas-Cortez
Matemática Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)/mjvivas@puce.edu.ec. Pontificia
Universidad Católica del Ecuador (PUCE)

Dr. Gilberto Colina
Química Revista Bases de la Ciencia. (**Venezuela**)/gicolinaa@gmail.com. Universidad
del Zulia.

Dra. Elvia Victoria Cabrera Maldonado
Química Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**) /vicky_label2000@yahoo.es,
vicky_label2000@hotmail.com. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central
del Ecuador.

Ing. Rosalba Karen Bravo Saltos
Apoyo logístico e informático Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)
rosybravo777@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de
Manabí.

Ing. Carlos Rivero Torres
Apoyo logístico e informático Revista Bases de la Ciencia. (**Ecuador**)
crivero@utm.edu.ec. Universidad Técnica de Manabí.

Ing. Ángel E. Hernández B.
Corrector de traducción del idioma español al inglés Revista Bases de la Ciencia.
(**Jamaica**)/aehb86@gmail.com. University Technology of Jamaica

Miembros del Comité Editorial Interno



Dr. Jean Carlos Pérez Parra.
(Ecuador)/jcarlospp@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Dr. Victor Ernesto Marquez Perez.
(Ecuador)/victore.marquezp@gmail.com. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí

Dra. Lelly Maria Useche Castro
(Ecuador)/luseche@utm.edu.ec. Instituto de Ciencias Básicas. Universidad Técnica de Manabí.

Miembros del Comité Editorial Externo

Dr. Tony Jesús Viloría Ávila.
(Ecuador)/tviloria63@yahoo.es, tviloria@ups.edu.ec. Ingeniería Ambiental. Universidad Politécnica Salesiana.

MSc. Kalina Fonseca Largo.
(Ecuador)/kalina.fonseca@utc.edu.ec / Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)

Dra. Mercy Ilbay Yupa.
(Ecuador)/merckyu@hotmail.com / Universidad Técnica de Cotopaxi (UTC)

Dr. Ernesto Mora Queipo.
(Venezuela)/emoraqueipo@gmail.com. Universidad del Zulia (LUZ)

Dr. Juan Carlos Osorio López.
(Ecuador)/osoriojuanc@gmail.com. Pontificia Universidad Católica del Ecuador (PUCE)

Dr. Rubén E. Cadenas Martínez
(Ecuador)/ruben.cadenas@unesum.edu.ec. Universidad Estatal del Sur de Manabí (UNESUM)

Los Miembros del comité editorial interno y externo actúan como pares revisores de los trabajos por el sistema doble ciego.

Revista del Instituto de Ciencias Básicas
e-ISSN: 2588-0764

E-Mail: revistabasesdelaciencia@gmail.com/revistabasesdelaciencia@utm.edu.ec
Dirección: Av. Urbina y Che Guevara Apartado postal: 82 Teléfonos: (593-5) 2651613
Portoviejo - Manabí - Ecuador