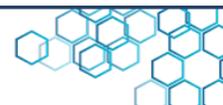
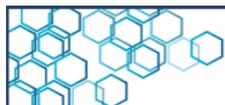


CIENCIA EN REVOLUCIÓN

ISSN: 2610-8216

Depósito Legal: MI2019000004

Volumen 8, número 23, (enero-abril, 2022)



Ciencia en Revolución, Vol. 8, N° 23 (enero-abril, 2022)

ISSN-e: 2610-8216

Depósito legal: MI2019000004

Revista arbitrada e indizada en: Revencty ; Academic Resource Index ; Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico ; Directorio de Latindex ; pendiente de clasificación en Latindex Catálogo 2.0; Amelica ; AURA ; SHERPA/ROME O ; disponible en ; firmante de DORA  y de la iniciativa Helsinki .

Ciencia en Revolución

Órgano de divulgación científica, tecnológica y social.

Su propósito es la difusión y apoyo a las investigaciones, así como de las actividades académicas.

Editora Jefe

Dra. Magaly Henríquez González
Presidencia

Centro Nacional de Tecnología Química, Venezuela
e-mail: mhenriquez.cntq@gmail.com

Editor Ejecutivo

Sección Ciencia y Tecnología
Dr. Samuel Villanueva
Dirección Técnica

Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: svillanueva.cntq@gmail.com

Editora Ejecutiva

Sección Ciencia y Comunidad
Lcda. Dayana Arreaza
Gerencia AAI

Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: darreaza.cntq@gmail.com

Editor Asociado

MSc. Héctor Rodríguez
Gerencia PIDi

Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: hrodriguez.cntq@gmail.com

Junta Editorial

Dr. Marcos Rosa-Brussin
Universidad Central de Venezuela
e-mail: marcos.rosa@ciens.ucv.ve

Dr. Ángel Almarza
Universidad de Carabobo Venezuela
e-mail: adalmarza@gmail.com

Dr. Germán Siegert Carrasquel
Universidad Central de Venezuela
e-mail: gersiegert@hotmail.com

MSc. César Alejandro Basanta
Instituto de Tecnología Venezolana para el Petróleo
Venezuela

Dr. José Gregorio Biomorgi
Universidad Central de Venezuela
Venezuela

Apoyo Técnico

MSc. Jenny De Almeida
Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: jdealmeida.cntq@gmail.com

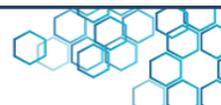
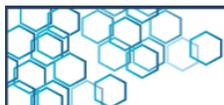
Lcda. Nilia Fuenmayor
Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: nfuenmayor.cntq@gmail.com

MSc. Rosana Sánchez
Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: rsanchez.cntq@gmail.com

MSc. Waleska Madden
Centro Nacional de Tecnología Química
e-mail: wmadden.cntq@gmail.com

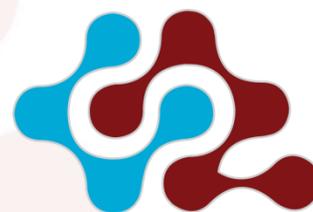
Web master y Revisora: Lcda. María Laura Chona

Diagramación y diseño de plantilla: Lcdo. Alejandro Campero



Ciencia en Revolución, Vol. 8, N° 23 (enero-abril, 2022)

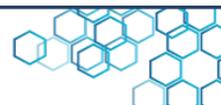
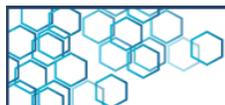
Ciencia en Revolución



CIENCIA EN REVOLUCIÓN

**CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
CNTQ**

Complejo Tecnológico Simón Rodríguez, sector noreste,
Base Aérea Generalísimo Francisco de Miranda, Galpón N°1,
La Carlota, Caracas, Venezuela



Ciencia en Revolución, Vol. 8, N° 23 (enero-abril, 2022)

CENTRO NACIONAL DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Manufactura y Valorización de la Materia Prima Nacional

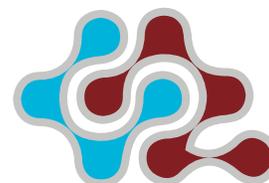
Lcda. Nilia Fuenmayor
Coordinadora
e-mail: nfuenmayor.cntq@gmail.com

Sistemas de Gestión de la Calidad

MSc. Jenny De Almeida
Coordinadora
e-mail: jdealmeida.cntq@gmail.com

Energía y Ambiente

Ing. Yvelit Guerrero
Coordinadora
e-mail: yguerrero.cntq@gmail.com



CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Contenido General (Index)

06

Editorial

Magaly Henríquez

Ciencia y Tecnología

08

Revisión bibliográfica

Panorama del coque de petróleo al 2030

Petroleum Coke Outlook 2030

M. Specht

36

Artículo de investigación

Caracterización química de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*) para su consideración como materia prima lignocelulósica

Chemical Characterization of the Bark of the Cinchona Tree (*Cinchona officinalis*) for its Consideration as Lignocellulosic Raw Material

J. Medina., E. Catarí

60

Artículo de investigación

Actividad enzimática en suelos cercanos al complejo industrial “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA) estado Anzoátegui

Enzyme Activity in Soils Near the Industrial Complex “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA) Anzoátegui State

S. Flores, M. Rangel, N. Casanova, H. Sulbarán

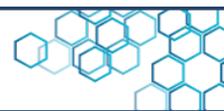
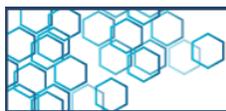
83

Nota técnica

Fermentación de semillas de *Theobroma cacao* L. (Malvaceae), sus primeras cuarenta y ocho horas: oportunidades de estudio

Fermentation of *Theobroma cacao* L. (Malvaceae) Seeds, Their First Forty-eight Hours: Study Opportunities

S. Cestari-Abreu, F. Aguilera, J. De Almeida, H. Rodríguez, J. Hernández, M. Henríquez



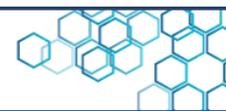
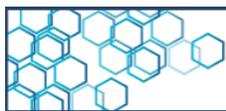
Editorial

DOI: 10.5281/zenodo.7548662

Con esta entrega de la revista Ciencia en Revolución, en su ejemplar volumen ocho (8), número veintitrés (23), correspondiente a la edición enero – abril de 2022, ratificamos nuestro apoyo a todos los autores que deseen hacer visible sus productos de I+D+i. Nuestro compromiso de servir como medio de difusión de la ciencia y la tecnología para dar a conocer sus principales hallazgos a toda nuestra comunidad de lectores a nivel nacional e internacional, se mantiene cada día más presente. Además, el cuerpo editorial asume con responsabilidad y dedicación la tarea de velar por hacer cumplir las funciones de la revista: verificar la calidad de los resultados, es decir, que sean correctos, exactos, novedosos; asegurar su comunicación de manera expedita.

Este ejemplar contiene la sección de Ciencia y Tecnología, la cual da apertura a su contenido con la revisión bibliográfica realizada por María Specht, sobre el panorama del coque de petróleo, en el que expone su génesis; características físico-químicas; tipos producidos en Venezuela; precios; aplicaciones industriales a nivel nacional y mundial; lecciones aprendidas y su proyección hacia el año 2030. Además, la autora expresa la realidad nacional actual sobre la producción de coque, destacando que Venezuela se mantiene como uno de los principales productores a nivel mundial, y las posibilidades para darle un mayor aprovechamiento con importantes y positivas repercusiones en el sistema eléctrico del país, entre múltiples opciones que servirían como solución a problemáticas nacionales.

Otro valioso aporte a esta edición, es el artículo científico de Jhonny Medina y Edgar Catarí, a través del cual presentan los resultados de la caracterización química de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*), para su consideración como materia prima lignocelulósica, constituyendo estos una fuente de recursos renovables de suma importancia, debido a que puede considerarse potencial para la elaboración de materiales basados en polímeros.



Seguidamente, Saúl Flores y colaboradores acompañan este ejemplar con un artículo sobre la actividad enzimática, en el que expresan los resultados de la evaluación de las propiedades biológicas de los suelos de bosques secos tropicales circundantes al Complejo Industrial, “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA), ubicado en Venezuela, concluyendo que las emisiones del CIJAA a la atmósfera y su consecuente deposición sobre los bosques, podrían afectar negativamente a los microorganismos del suelo y a las propiedades biológicas de los mismos.

Esta edición cierra con la contribución de Sebastián Cestari-Abreu y colaboradores, quienes, a través de una nota técnica, ahondan en los procesos que se producen una vez que ocurre la fermentación de las semillas de cacao, y adicionalmente, extienden recomendaciones sobre el control de variables determinantes como la temperatura y el suministro de oxígeno para obtener cacaos finos de aroma.

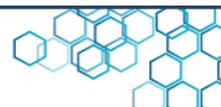
Agradecemos todos los aportes de los investigadores que contribuyeron a la publicación de esta edición, que aún con las consecuencias y limitaciones que nos ha dejado la pandemia por el COVID-19, se ha hecho posible la elaboración de este número y que además esperamos sea del agrado de nuestros lectores.

Finalmente, en compañía de todo el equipo editorial también queremos agradecer todo el apoyo brindado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia y Tecnología, a través de su máxima representante la Ministra Gabriela Jiménez-Ramírez, destacando que la revista se mantiene en concordancia con los lineamientos del Segundo Plan Socialista de Desarrollo Económico y Social de la Nación 2019-2025.

Nos despedimos reiterando nuestro compromiso de servir como una ventana para mostrar a Venezuela y al mundo, los avances en materia de ciencia y tecnología, extendiendo la invitación a todos los autores fuera y dentro de nuestras fronteras, a publicar y continuar fortaleciendo el área científico-tecnológico y social.

Dra. Magaly Henríquez González

Editora – Jefe



Revisión bibliográfica

Panorama del coque de petróleo al 2030

María Isabel Specht^{1*} 

¹ Asesor, Bhakti Soluciones Técnica C.A.

Resumen

En este estudio se muestra un panorama del coque de petróleo, destacando su génesis; características; tipos producidos en Venezuela; precios; aplicaciones industriales a nivel mundial y nacional; lecciones aprendidas, junto con las características del mercado y su proyección hacia el 2030. Venezuela tiene la capacidad de generar 20.062 T/d de coque de petróleo retardado verde, siendo uno de los mayores productores del mundo. El 80 % del material se emplea como combustible sólido para generar electricidad, cemento y se calcina para usarlo en la industria del aluminio. Existen usos tímidos en la manufactura de carbón activado. Se espera que para el 2030, este mercado crezca y alcance el doble de su valor actual. La mayor demanda viene de las economías emergentes. El empleo masivo pudiese afectarse por regulaciones ambientales debido al alto contenido de azufre. Desde 1983, en Venezuela se han realizado estudios desde escala laboratorio hasta demostración comercial, para identificar la viabilidad de aplicación a escala industrial del coque de petróleo venezolano. Algunas iniciativas se ven en la calcinación del coque de petróleo, por parte de CVG Carbonorca. Ampliar el uso del coque de petróleo venezolano en el país demanda voluntad política, determinación, trabajo colaborativo, apoyo de máximas autoridades gubernamentales, sectores industriales, academia y de la comunidad.



Recibido: 14 de noviembre del 2022

Aceptado: 17 de enero del 2023

Publicado: 11 de agosto del 2023

Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7352686>

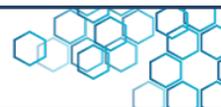
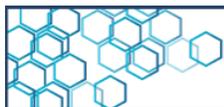
***Autor para correspondencia:**

María Specht

e-mail:

chabela.specht@gmail.com

Palabras clave: coque de petróleo, flexicoque, petcoke, coquificación, calcinación.



Review

Petroleum Coke Outlook 2030

María Isabel Specht^{1,*} 

¹ Asesor, Bhakti Soluciones Técnica C.A.

Abstract

This study shows an overview of petroleum coke, highlighting its genesis; characteristics; types produced in Venezuela; prices; global and national industrial applications; lessons learned, along with the characteristics of the market and its projection towards 2030. Venezuela has the capacity to generate 20,062 T/d of green delayed petroleum coke, being among the largest producers in the world. The 80 % of the material is used as a solid fuel to generate electricity, cement, and is calcined for its application in the aluminum industry. Research is ongoing for using it in activated carbon production. It is expected that by 2030, the coke market will grow and reach twice of its current value. The greatest demand comes from emerging economies. Massive employment could be affected by environmental regulations due to the high sulfur content. Since 1983, studies have been carried out in Venezuela from laboratory scale to commercial demonstration, to identify the feasibility of industrial-scale application of Venezuelan petroleum coke. Some initiatives are seen in the calcination of petroleum coke by CVG Carbonorca. Expanding the use of Venezuelan petroleum coke in the country demands political will, determination, collaborative work, and support from the highest government authorities, industrial sectors, academia, and the community.



Received: November 14, 2022

Accepted: January 17, 2023

Published: August 11, 2023

Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest.

DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7352686>

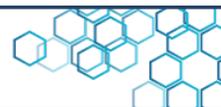
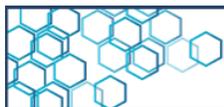
***Corresponding author:**

María Specht

e-mail:

chabela.specht@gmail.com

Keywords: petroleum coke, pet coke, flexicoke, delayed coking, calcination.



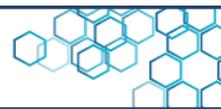
1. Introducción

De los procesos de mejoramiento y refinación de crudo pesado y extra-pesado (CP y CXP), se derivan una variedad de productos: crudo diluido, también llamado diluted crude oil (DCO), crudo mejorado, gasolina, diésel, gasoil, querosén, jet fuel y como subproductos se derivan el azufre y el coque de petróleo.

Esta investigación documental se enfoca en el subproducto coque de petróleo y muestra los diferentes tipos según su génesis, características físico-químicas, producción del coque de petróleo, el precio a nivel internacional, las aplicaciones industriales y un panorama del mercado del coque de petróleo hacia el 2030, cerrando con una reflexión sobre el uso del coque de petróleo en el país para sustituir importaciones y atender algunas necesidades nacionales.

2. Metodología

Para realizar este trabajo se utilizaron fuentes documentales disponibles en internet: blogs, periódicos digitales, artículos de revistas científico-tecnológicas, reportes de empresas comercializadoras de coque de petróleo, informes o notas técnicas elaborados por la suscrita para CITGO Petroleum Corporation o para PDVSA Intevep. También, se utilizó información de diferentes presentaciones sobre el tema disponibles en formato PowerPoint o PDF, expuestas en talleres y cursos dictados también por la suscrita para diferentes grupos de



PDVSA, Industrias Básicas, Corporación Venezolana de Guayana (CVG) y, Ministerios del Poder Popular de Petróleo, Industrias y Producción Nacional, Ecosocialismo y Atención de las Aguas.

3. Discusión de resultados

3.1 Coque de petróleo

A partir de la producción de gasóleo, diésel, gasolina, lubricantes, combustible para aviones, entre otros hidrocarburos que se derivan de la conversión térmica de los crudos pesados y extra-pesados (crudos P y XP), se genera el coque de petróleo, que es un material orgánico sólido de alto contenido de carbono y poder calorífico.

Hay varios tipos de coque de petróleo según su génesis:

El coque de petróleo retardado que se deriva del proceso discontinuo de coquificación retardada, cuyo propósito es romper térmicamente las largas cadenas de C-H que conforman las corrientes provenientes del fondo de las destiladoras al vacío. La ruptura ocurre principalmente en los tambores de coque, entre los 450-500 °C y entre los 5 a 10 PSI. El coque se forma por condensación y polimerización, desde el fondo del recipiente y los gases resultantes fluyen hacia el tope, desde donde se inserta una herramienta que corta con agua a presión (> de 2500 PSI), el lecho de coque que se forma cuando el tambor está lleno. Luego, el coque pulverizado sale por el fondo hacia una fosa donde es recogido y trasladado hacia los patios de almacenamiento. Se estima que el rendimiento de cada unidad de coquificación

retardada oscila entre 15 al 20 % [1, 2] como se puede observar en la Figura 1.

En Venezuela existen 6 unidades de coquificación retardada con tres trenes cada una. En conjunto, tienen capacidad de producir 20.262 toneladas por día (T/d) de coque de petróleo retardado verde (sin procesar). De estas, dos unidades se encuentran operando en el Complejo Refinador Paraguaná (CRP) y ambas producen 5.200 T/d. Las otras cuatro unidades, operan en el Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA) y juntas tienen capacidad de producir hasta 15.062 T/d.

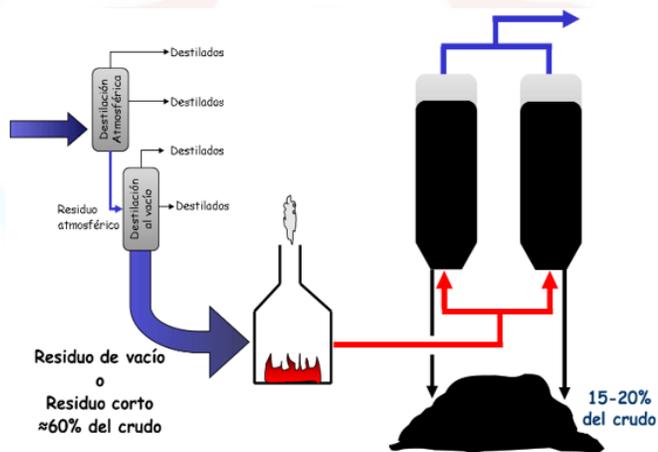
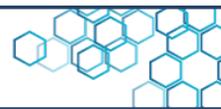


Figura 1. Esquema simplificado del proceso de coquificación retardada [2]

Con respecto a los tipos, se puede tener el coque tipo esponja, con segmentos porosos de forma irregular, de aproximadamente, 4 a 10 cm, cuya morfología es similar a la de una esponja. Este tipo de coque se deriva de la conversión de una corriente de fondo de vacío que contiene bajo nivel de asfaltenos, metales y bajo a moderado contenido de azufre



[1]. Su estructura es amorfa o isotrópica [3]. Cuando el fondo de la destiladora al vacío contiene altos niveles de asfaltenos o de oxígeno, resulta el coque tipo perdigón, partículas esféricas de 2 a 5 mm de diámetro o aglomerados que alcanzan hasta de 25 cm. Cuando las corrientes provienen del fondo de las unidades de craqueo catalítico o de hidrodesulfuración, se genera el coque tipo aguja que es de forma acicular y tamaño variable.

Otro tipo, es el coque fluido que se genera en la coquificación fluida, proceso continuo basado en un sistema de lecho fluidizado (partículas de coque de petróleo suspendidas en un gas). Aquí, el fondo de la destiladora al vacío que entra al reactor dispersado a través de boquillas a 510 °C y entre 22 a 36 PSI se craquea. El coque que se forma, se deposita sobre las partículas de coque suspendidas en el lecho. Con el tiempo, ellas se engrosan por la deposición sucesiva de coque hasta tener un tamaño y peso que no les permite seguir suspendidas, cayendo y extrayéndose del reactor. Una porción de ellas se muele y re-ingresa a la unidad para mantener al lecho fluidizado [1]. En Venezuela no hay de este tipo.

El flexicoque se deriva del proceso de flexicoquización, una tecnología de Exxon Mobil (FLEXICOKING™), parecido al de coquificación fluida. La corriente del fondo de la destiladora al vacío se coloca a 525 °C al encontrarse con el lecho fluidizado. El gas de bajo poder calorífico (flexigas), sale por el tope del reactor y el coque de petróleo se deposita sobre la superficie de partículas de coque suspendidas en el gas que entra por la parte inferior del reactor, según se observa en el esquema simplificado en la Figura 2.

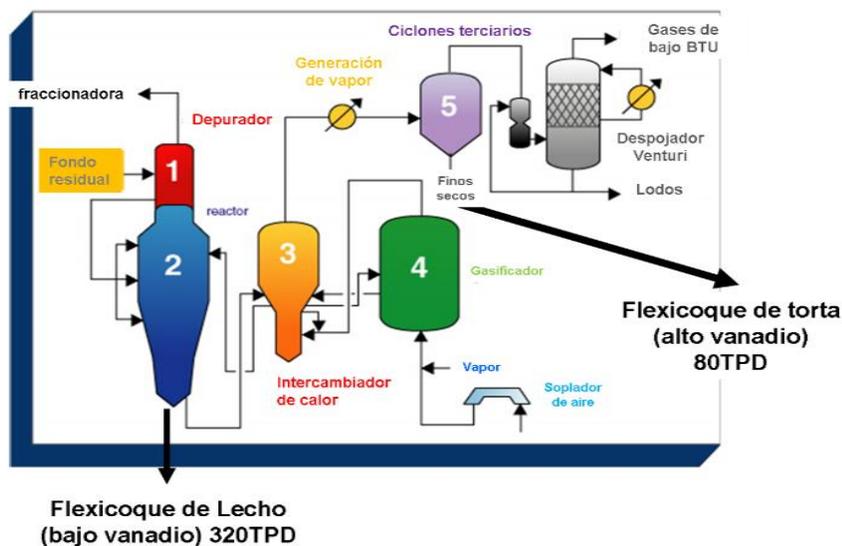
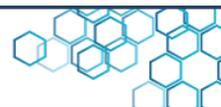


Figura 2. Esquema simplificado del proceso de flexicoquización [5]

La conversión es endotérmica, la temperatura dentro del reactor, se mantiene por el ingreso de partículas de coque provenientes del calentador, en donde se calientan al interactuar con el flexigas del gasificador. El exceso de partículas de coque en el calentador se transfiere al gasificador, donde reacciona con aire y vapor para producir el flexigas, el cual regresa al calentador para calentar el coque que irá al reactor. Posteriormente, el flexigas sale por el tope del calentador el cual se desulfuriza mediante el FLEXSORB™ y va a la sección de generación de vapor. Las partículas arrastradas por el flexigas se recolectan y aglomeran con un polímero formando el flexicoque de torta. En el reactor, las partículas del lecho fluidizado de coque que alcanzan entre 100 a 400 micrones, caen al fondo del reactor y son extraídas (flexicoque de lecho) [1, 4].

En Venezuela existe una unidad de flexicoquización la cual está ubicada en la refinería de Amuay en el CRP. Tiene una capacidad de producir



400 T/d de flexicoque. De aquí 320 T/d son flexicoque de lecho y 80 T/d de flexicoque de torta.

La Figura 3 muestra en el recuadro gris los tipos de coque de petróleo que se producen en Venezuela.

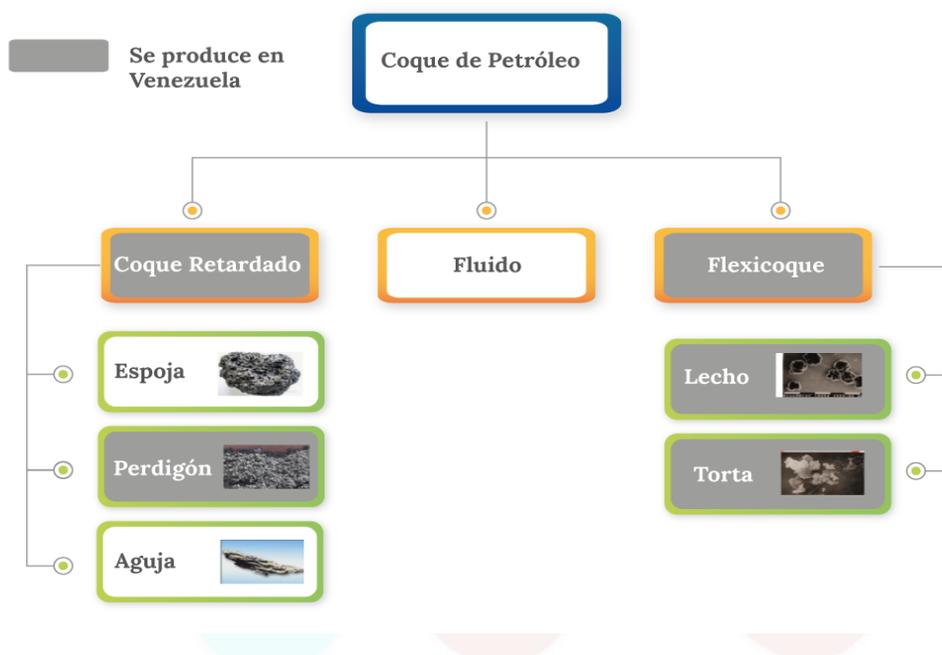
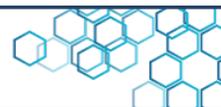


Figura 3. Tipos de coque retardado según su origen. (Elaboración propia 2009)

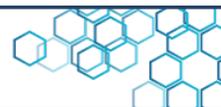
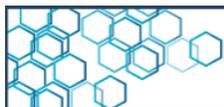


3.2 Características del coque de petróleo

En la Tabla 1 se muestran las características comparativas del coque de petróleo venezolano con el coque que se comercializa en el mundo. Se observa que el coque de petróleo venezolano tiene alto contenido de carbono. El flexicoque contiene más vanadio y níquel que el retardado, esto es atractivo para el sector siderúrgico, por ejemplo. Los niveles de azufre son moderados, lo que indica que para procesarlo se requiere tomar en cuenta tecnologías de CaO para absorber los componentes SO_x y CO_x de los gases que emerjan [6]. El poder calorífico del coque retardado venezolano es más alto que el flexicoque, esto lo hace atractivo como combustible sólido.

Tabla 1. Características comparativas del coque de petróleo

ítems	Características comparativas entre los coques de petróleos venezolanos			Características del coque a nivel mundial [6]		
	Coque retardado	Flexicoque del lecho del reactor	Flexicoque del gasificador	Coque retardado	Coque fluidizado	Coque fluidizado gasificado
% C	85,5	88,4	79,8	87,9	86,3	94,9
% S	4,6	2,8	2,5	7,5	6,9	2,8
% V	1,4	1,3	9,3	-	-	-
% Ni	0,045	0,20	0,70	-	-	-
% Na	0,03	0,1	0,3	-	-	-
% Cenizas	0,90	2,40	11,00	0,33	1,30	1,00
% Materia volátil	13,6	2,6	N.A.	-	-	-
Poder calorífico (kcal/kg)	7.720	4.056	2.944	-	-	-

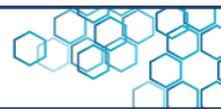


La Tabla 2 muestra, comparativamente, las características del coque de petróleo y el carbón mineral de Australia y Sudáfrica, quienes marcan el precio a nivel internacional. Se puede observar que el coque venezolano tiene mayor poder calorífico, menor contenido de cenizas y materia volátil, que los carbones minerales. El índice de molturabilidad (Hard Grove Index o HGI) también es mayor para el coque retardado. Esto sugiere que este material es más fácil de pulverizar [7], siendo un factor atractivo para usarlo en la industria de manufactura de cemento y generación de electricidad ya que requieren un combustible sólido pulverizado.

Tabla 2. Características comparativas del coque de petróleo con carbones minerales [5]

	Coque de petróleo	Carbón (Australia)	Carbón (Sudáfrica)
Materia volátil	7-13 %	35 %	23-26 %
S	0,8 - 7 %	0,5 - 0,8 %	< 1,0 %
Ni (ppm)	165-580	-	-
V (ppm)	1.800-2.500	-	-
Índice de molturabilidad (HGI)	55-80	45-50	45-60
Cenizas (%p)	<0,4 %	12,0-15,0 %	< 15,0 %
Humedad (%)	8-12 %	8-10 %	2-4 %
Poder calorífico (BTU/Lb)	13.000-15.000	8.100-13.800	8.100-13.800

Históricamente, el coque de petróleo retardado venezolano se ha vendido a bajos precios a países como Italia, España, Francia, Turquía, entre otros, donde es utilizado para generar electricidad y producir



cemento. También, se ha vendido a EEUU, donde es calcinado y, luego, es importado para la industria del aluminio [5].

La calcinación del coque de petróleo se hace en hornos rotatorios, entre 1.250 y 1.400 °C, produciéndose la deshidratación, desulfuración, desvolatilización y densificación. El coque de petróleo calcinado es, prácticamente, carbón con pequeñas cantidades de impurezas metálicas, así mismo, es conductor eléctrico, debido a que ocurre un cierto ordenamiento estructural [1, 5].

En Venezuela se hicieron pruebas de calcinación procesando 11.000 toneladas de coque de petróleo retardado verde en CVG Carbonorca, produciéndose 5.500 toneladas de coque calcinado que se usaron como material de empaque en los hornos de cocción de ánodos base carbón en sustitución del coque metalúrgico [8].

En la Tabla 3, se muestran las características comparativas del coque de petróleo retardado verde venezolano con las del coque de petróleo calcinado estándar importado para el sector siderúrgico, la industrial del aluminio y las del coque de petróleo retardado verde que se calcinó en los hornos estáticos de CVG Carbonorca [8].

En ella, se aprecia que el coque de petróleo venezolano calcinado cumple con algunas de las especificaciones establecidas por el sector siderúrgico y del aluminio. Venezuela podría importar de Brasil su coque de petróleo que es bajo en azufre y metales, como se observa en la Tabla 4, para hacer mezclas y ajustar los requerimientos exigidos. Esta praxis se ha hecho más frecuente a nivel mundial ya que el contenido de azufre y metales en el coque de petróleo se ha estado incrementando con el tiempo como se muestra gráficamente en la Figura 4 [9].

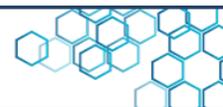
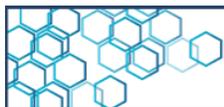


Tabla 3. Características comparativas del coque de petróleo retardado verde venezolano con las del coque de petróleo calcinado

Propiedad	Coque retardado verde venezolano	Coque de petróleo calcinado importado estándar siderúrgico	Coque de petróleo calcinado importado estándar industria de aluminio	Coque de petróleo calcinado en los hornos estáticos de CVG Carbonorca, 2011 [8]
Densidad de bulto (g/cc)	0,79	ND	0,85	1,08
Densidad real (g/cc)	1,30 a 1,40	ND	2,06 a 2,10	2,12
Humedad (%)	6,0	ND	0,2 máx.	0,1
Volátiles (%)	12,00 a 16	0,49 máx.	0,40 máx.	1,40
Carbono fijo (%)	85,00	96,22 min	99,00 min	95,20
Reactividad al aire (%)	ND	ND	0,25 máx.	ND
Reactividad al CO ₂ (%)	ND	ND	13 máx.	ND
Resistencia específica	ND	ND	460 a 540	ND
Nivel de calcinación	ND	ND	21 a 32	ND
HGI	75 a 85		32 a 40	24
S (%)	4,70	2,38 máx.	1,90 a 3,50	
Fe (ppm)	71	ND	350 máx.	907
Na (ppm)	100	ND	150 máx.	
Ca (ppm)	108	ND	200 máx.	
Si (ppm)	310	ND	200 máx.	4.375
V (ppm)	2.055	ND	320 máx.	2.332
Ni (ppm)	434	ND	260 máx.	539
Cenizas (%)	1,30	3,29 máx.	0,40 máx.	3,30
Poder calorífico (kcal/kg)	8.800			7.772

Tabla 4. Comparación del coque de petróleo retardado venezolano con el brasileño [5]

Ítems	Coque retardado venezolano	Coque retardado brasileño
% C	85,5	85-88
% S	4,6	0,8-1,0
% V	1,4	0,025
% Ni	0,045	0,025
% Na	0,03	
% Cenizas	0,9	0,20-0,30
% Materia volátil	13,6	13
Poder calorífico (Kcal/kg)	7.720	-

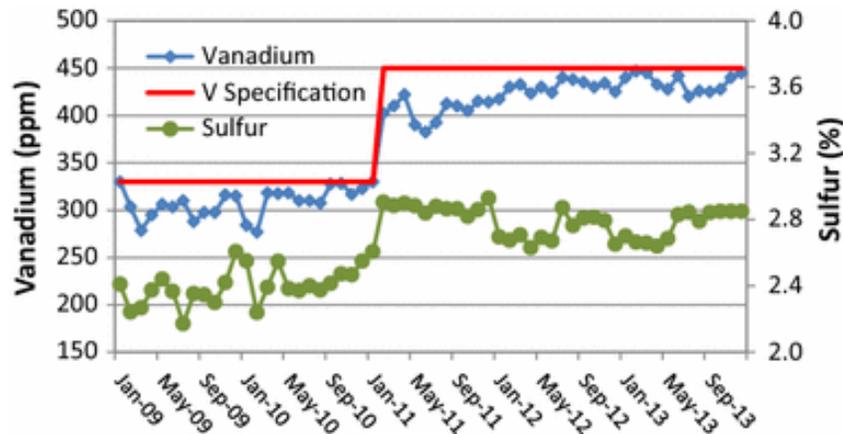


Figura 4. Variación histórica del contenido de metales (V y Ni) en el coque de petróleo retardado y calcinado [9]

3.3 Precios del coque de petróleo

En la Figura 5, se comparan los precios de dos tipos de coques de petróleo retardado: 6,5 % de azufre y 40 HGI, 4,5 % de azufre y 40 HGI, con los precios del carbón mineral asociado a un índice API 4, referido a los precios del carbón mineral que se exporta desde la terminal de Richards Bay de Sudáfrica, cuyo poder calorífico es 6.000 kcal/kg y el precio de referencia en contratos físicos y extrabursátiles [10, 11]. Se observa que históricamente los precios del coque de petróleo son inferiores al del carbón mineral. En abril del 2022, por ejemplo, el carbón mineral se cotizaba a 460 USD/T, mientras que los precios del coque de petróleo retardado estaban entre 175 USD/T (coque retardado de 6,5 % S y 40 HGI) y 210 USD/T (coque retardado de 4,5 % S y 40 HGI).

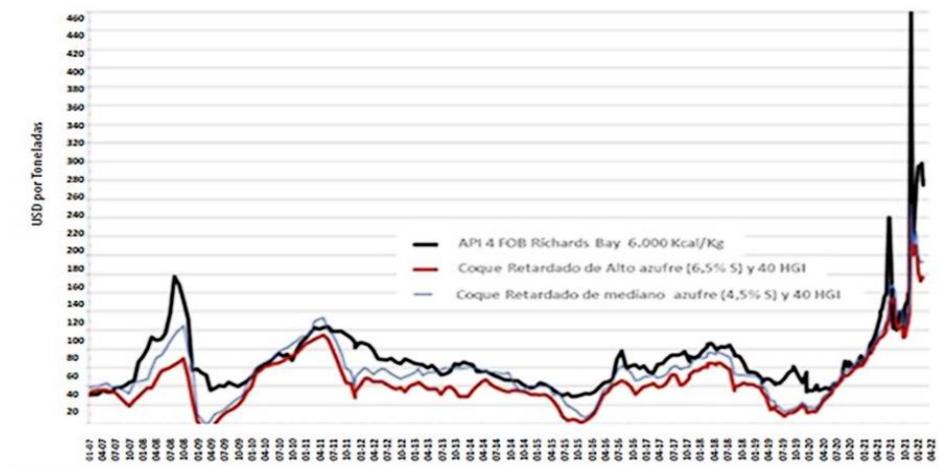


Figura 5. Precios comparativos del coque de petróleo retardado de diferentes porcentajes de azufre con el carbón mineral API 4 [11]

Mundialmente, el coque de petróleo retardado verde y el calcinado son los más comercializados. En la Figura 6, se aprecia el comportamiento histórico del precio mundial del coque de petróleo retardado verde desde el 2007 hasta abril 2022, observándose que, desde julio del 2020 hasta abril 2022, el precio del coque de petróleo retardado con 6,5 % de azufre y 40 Hard Grove Index (HGI), incrementó alrededor de 7 veces, desde 25 dólares americanos por tonelada (USD/T) hasta 175 USD/T [11].

El coque de petróleo retardado verde venezolano se está vendiendo de 15 a 20 USD/T por debajo del actual precio de venta internacional [10]. Mientras que el flexicoque se vende a precios más bajos, sin tomar en cuenta que contiene grandes cantidades de vanadio, en forma de pentóxido de vanadio, el cual se cotiza internacionalmente entre 5.000 a 20.000 USD/T [12]. Se reconoce que uno de los desafíos que tiene la comercialización del flexicoque, es la restricción

ambiental por el tamaño de sus partículas (400 a 15 μm), sin embargo, esto puede someterse a análisis para negociar precios justos.

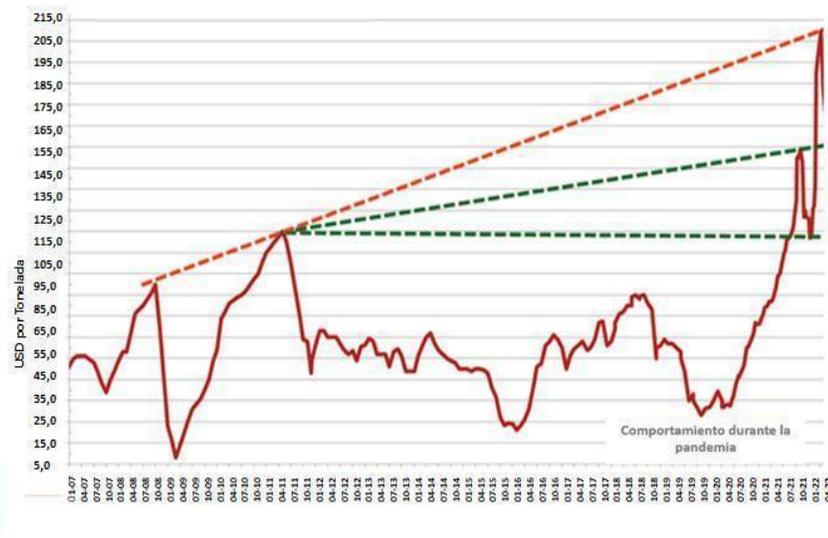


Figura 6. Comportamiento histórico del precio del coque de petróleo durante el período 2007 hasta abril 2022 [11]

3.4 Usos industriales del coque de petróleo

Alrededor del 80 % del coque de petróleo retardado verde producido en el mundo, se usa como combustible sólido para generar electricidad y en los hornos rotatorios de las plantas cementeras por su bajo contenido de cenizas, alto poder calorífico y costo inferior al carbón mineral [1, 5].

En la Figura 7, se muestra la distribución mundial del consumo de coque de petróleo retardado verde y calcinado, según su uso final [1].

El 75 % del consumo de coque de petróleo retardado verde es para usarlo como combustible sólido. Los sectores industriales que más lo consumen son las refinerías de crudo, 27 % por el sector de manufactura de cemento, 15 % dirigido a la generación de electricidad y 6 % usado como combustible para otras industrias. El 25 % restante se utiliza con fines no combustibles, entre ellos, la producción de aluminio (19 %), acero (1 %), ferroaleaciones (1 %), aportador de carbono en otros sectores industriales (3 %) y dióxido de titanio (1 %).

El 30 % del coque que se consume en las refinerías, es coque depositado en los catalizadores, usados en los procesos de conversión catalítica. El coque se usa como combustible para regenerarlos. También, se emplea como combustible sólido en las plantas de co-generación. Estas plantas generan electricidad y vapor para las diferentes unidades de procesos de las refinerías. En este 30 % se incluye el coque acumulado en sus patios de almacenamiento (mejoradores y refinerías de Canadá y Venezuela) [1].

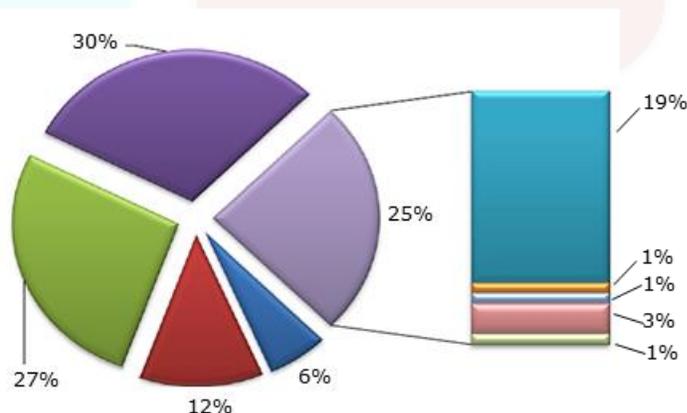
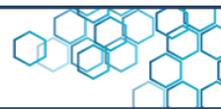


Figura 7. Distribución mundial del consumo del coque de petróleo retardado según su uso final [1]



Entre las diferentes aplicaciones industriales del coque de petróleo se tiene [1, 5, 13, 14]:

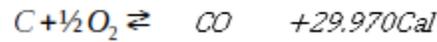
- En la industria del cemento, el coque de petróleo se emplea mezclado con el carbón mineral, en una proporción de hasta 50 %. La producción del clínker implica piroconsolidar una mezcla de rocas calcáreas y otros minerales, en un horno rotatorio, a 1.500 °C, bajo condiciones oxidantes, esto demanda un combustible con alto poder calorífico y mientras menor su costo, tanto mejor. De aquí que el 27 % de la producción mundial de coque de petróleo se destina a esta aplicación. El azufre contenido en el coque de petróleo se incorpora al clínker, del cual, posteriormente, se deriva el cemento, por lo que el impacto ambiental es reducido.
- El coque de petróleo retardado verde se usa mundialmente como combustible sólido, para generar electricidad por su alto poder calorífico. El elevado porcentaje de azufre y su impacto ambiental por las emisiones de SO_x y CO_x , se han manejado con el uso de calderas que tienen tecnologías de control de emisiones que emplean óxido de calcio como absorbentes de estos gases. El yeso resultante de esta absorción, se emplea en la industria de la construcción. Esta es la razón por la cual el 15 % del consumo total de coque de petróleo se destina a esta aplicación.

Entre otras aplicaciones industriales se tiene [5, 13]:

- Como agente reductor de mineral de hierro, por su alto contenido de carbono fijo, a través de las reacciones fundamentales, para producir arrabio, que es la materia prima para luego producir aceros y fundiciones, ver la Ecuación 1.



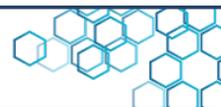
Ec. 1



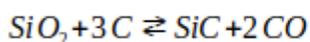
- Como agente piroconsolidador de aglomerados del mineral de hierro en forma de pellas o briquetas, por su alto poder calorífico. Al mezclar el coque verde pulverizado con mineral de hierro y otros componentes, el calor latente del coque contribuye a la consolidación del aglomerado a altas temperaturas confiriéndole las propiedades mecánicas necesarias para su manejo y reduciendo la cantidad de gas que se emplea en el proceso.

El 25 % del coque de petróleo restante se usa calcinado para [5, 13]:

- Producir ánodos base carbón que se emplean en las celdas electrolíticas para reducir la alúmina y producir aluminio. El proceso de calcinación le confiere al coque de petróleo conductividad eléctrica y resistencia química, para operar sosteniblemente en las condiciones de las celdas electrolíticas.
- Producir dióxido de titanio (TiO_2), el cual es sustituto del plomo en las pinturas. También se usa como pigmento en el plástico, colorante de alimentos, para blanquear el papel y en pantallas expuestas al sol.
- Sustituto del coque metalúrgico en los procesos de reducción del mineral de hierro y carburación en las acerías.
- Producir amonio, urea y nitrato de amonio como resultado de su gasificación, a fin de producir papel y fertilizantes.
- Producción de vidrio y alfarería por su bajo contenido de cenizas en comparación con otros combustibles sólidos.



- Producir carburo de silicio al mezclar arena (óxido de silicio) con coque de petróleo calcinado en un horno de arco eléctrico a temperatura superior a los 2.000 °C, ver Ecuación 2.



Ec. 2

El SiC se muele, lava, seca, se selecciona y separa magnéticamente, se criba, y luego, se empaca en función de la granulometría. Se emplea para hacer papel de lija, pasta para pulir, discos de corte de metal, entre otras aplicaciones.

En Venezuela el coque de petróleo se ha considerado material de desecho de poco valor comercial. Desde el año 1983, en el seno de la industria petrolera y su centro de investigación PDVSA Intevep, se han realizado estudios para demostrar que este material es un subproducto con diversas potenciales aplicaciones industriales en el país [15, 16, 17, 18, 19], tal como se muestra en la Figura 8. Del mismo modo, otros investigadores venezolanos se han motivado a buscar soluciones para el uso masivo del coque de petróleo, buscando sustituir importaciones [3, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27].

La aplicación masiva del coque de petróleo venezolano en el país requiere del apoyo de las máximas autoridades gubernamentales, ministerios, de las diferentes corporaciones, empresas venezolanas e institutos de investigación, con el fin de acelerar la ejecución y conclusión de los proyectos asociados.

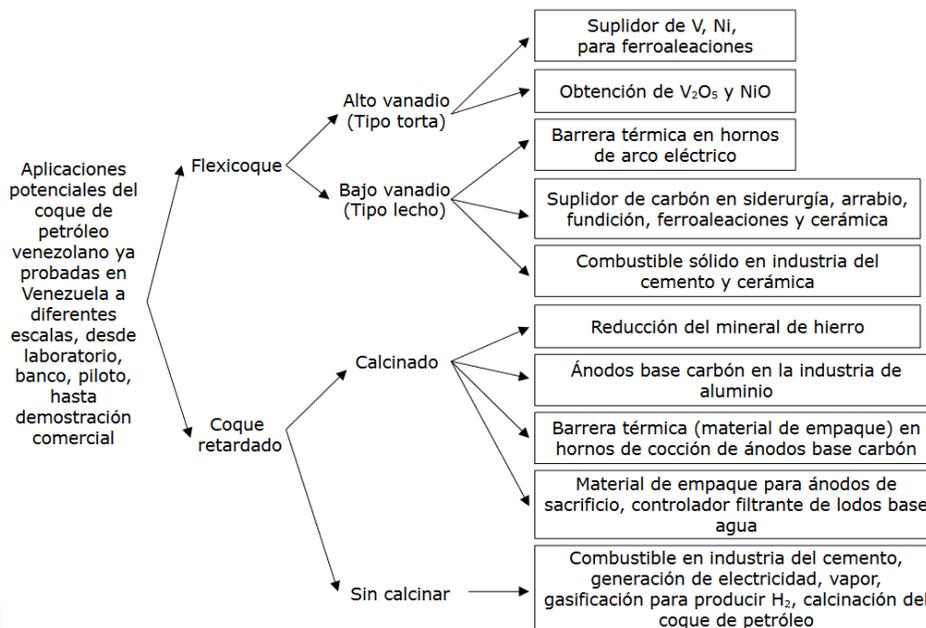
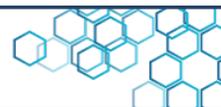
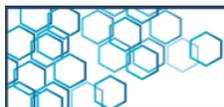


Figura 8. Potencial uso masivo del coque de petróleo venezolano en el país, probado a diferentes escalas (creación propia).

Para ello, es necesario:

- Involucrar e integrar a todos los influyentes de estos proyectos en las etapas tempranas de los mismos.
- Conformar equipos de ingenieros auto-gestionados, comprometidos, con determinación para trabajar colaborativamente, de forma integrada y con sentido de pertenencia.
- Garantizar el acondicionamiento y mantenimiento para la operación confiable y sostenible de los sistemas de manejo de sólido y los terminales de despacho de coque de petróleo, desde los mejoradores del Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA) y de las



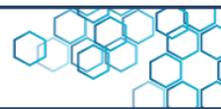
refinerías del Complejo Refinador de Paraguaná (CRP) hacia los sitios de consumo en el país.

- Igualmente, es necesario establecer la plataforma legal, considerando las restricciones ambientales, para que se garantice el acondicionamiento del coque de petróleo venezolano como material energético y estratégico, para impulsar la industrialización y la economía del país.

3.5 Características del mercado de coque de petróleo

Con la pandemia COVID-19, a nivel mundial interrumpieron la producción y cadena de suministro de coque de petróleo, impactando negativamente en la oferta y demanda de este material, cuyo mercado apenas está recuperándose en el 2022 [28] y se espera que incremente a 75,3 miles de millones de USD para el 2030, con un crecimiento para la próxima década del 6,9 % [29]. Este crecimiento se ve impulsado por la expansión de la producción de acero asociado a los proyectos del sector transporte: construcción de autopistas, vías ferroviarias, automóviles y las industrias de construcción de los países de la región Asia Pacífico (India, China, Malasia, Indonesia, Tailandia, Vietnam), en Oriente Medio, África y algunos países de Latinoamérica, y al hecho de que el precio del coque de petróleo es competitivo con respecto al carbón mineral API 4 [10, 28, 30].

Canadá y la región de la costa del golfo de EEUU lideran la producción de coque de petróleo verde, mientras que China lidera la producción



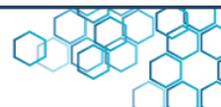
del coque calcinado, seguido por los países de la región del Medio Oriente y África [28].

Europa está entre el mayor importador de coque de petróleo retardado verde, lo motiva el incremento en la demanda de electricidad y el alto costo del gas natural [28].

India, con su nuevo complejo refinador que tiene capacidad para producir 11 millones T/año de coque de petróleo, con >7 % de azufre y un HGI de 40, han estado importando durante el 2022 coque de petróleo venezolano de 4,5 % de azufre y HGI entre 60 y 80, para hacer mezclas y facilitar el uso del coque de petróleo en la manufactura de cemento. La empresa indio-alemana Maroil Trading AG, está negociando con PDVSA tomar las operaciones y el mantenimiento de los sistemas de manejo de sólido del terminal del mejorador de PDVSA Petrocedeño, que está ubicado en el CIJAA para agilizar la exportación del coque de petróleo [31].

Entre las empresas competidoras en el mercado del coque de petróleo se tienen: Indian Oil Corporation Limited, Essar Oil Ltd., Royal Dutch Shell Plc, ExxonMobil Corporation, British Petroleum Plc, Valero Energy Corporation, HPCL - Mittal Energy Limited, Saudi Arabian Oil Co., Chevron Corporation, Reliance Industries Limited, Conoco Phillips, Essar Oil Ltd y Hindustan Petroleum Corporation Limited [29].

Una referencia a tener en cuenta es el coque de petróleo brasilero que se cotiza alrededor de los 385 USD/T, se calcina en su país para usarlo como materia prima en la manufactura de sus ánodos base carbón para producir aluminio [32].

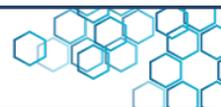


4. Conclusiones

Venezuela está entre los mayores productores de coque de petróleo en el mundo, con capacidad para generar 20.062 T/d de coque de petróleo retardado verde. En el CIJAA hay alrededor de 10 millones de toneladas almacenadas valoradas en 1.700.000.000,00 USD, considerando el precio actual de 170 USD/T [11]. Este material no se usa para generar electricidad en el país ni para producir cemento, ya que las plantas existentes usan como combustible gas o fueloil. La demanda de electricidad es mayor que la oferta. Esta brecha incrementará al reactivarse completamente el sector industrial. Si queremos transitar hacia la cuarta revolución industrial en la que domina la transformación digital, necesitamos reforzar nuestro sistema eléctrico nacional. Esto se puede hacer revisando y actualizando los proyectos del uso del coque de petróleo para generar electricidad y por el hecho de que dos de cuatro mejoradores de crudo ubicados en el CIJAA son 100 % de PDVSA, con contratos de comercialización que permiten el uso masivo de este material en diferentes sectores industriales del país.

Venezuela es de los pocos países en el mundo que producen cemento a partir del gas. Si se hace el acondicionamiento de estas plantas para procesar coque de petróleo verde, el gas se podría desviar hacia otros sectores como el de la comunidad que lo necesitan para cocinar sus alimentos.

El coque de petróleo retardado verde venezolano se exporta para que otros países lo calcinen. Luego, se compra el coque de petróleo



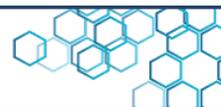
calcinado, materia prima para la producción de ánodo base carbón para la industria nacional del aluminio, a un precio que es 4 veces mayor (736 USD/T) que el del coque de petróleo verde, proveniente de Venezuela, vendido inicialmente [33]. Algunas iniciativas se ven, por ejemplo, CVG Carbonorca inició la producción de 10 T/h de coque de petróleo venezolano calcinado.

Ampliar el uso del coque de petróleo venezolano en el país demanda voluntad política, determinación, trabajo colaborativo, apoyo de las máximas autoridades gubernamentales, de actores industriales, academia y de la comunidad. ¿Qué impide revivir y concretar el proyecto de construir una planta de calcinación para producir 550 mil toneladas de coque de petróleo calcinado [8], abastecer el mercado nacional y exportar el excedente a los precios del mercado internacional? Tomando en consideración que hay una demanda mundial de coque calcinado y que el precio continuará en alza porque la capacidad de calcinación en el mundo aún es insuficiente.

5. Referencias

[1] Roskill Information Services Ltd. Petroleum Coke: Global Industry Markets and Outlook. Sixth Edition, 2012. Roskill Information Services Ltd. ISBN 978 0 86214 582 8. 54, 2012. Russell Road, London SW19 1QL, UK.

[2] R. Sánchez. Mejoramiento de crudos pesados (CP) y extrapesados (XP). Una visión integral para el desarrollo de la Faja Petrolífera del Orinoco. FPIM Infraestructura y Mejoramiento Faja. PDVSA Intevp. Septiembre 2013. Los Teques, estado Miranda.



[3] A. Requena, M. Pérez, L. Delgado. Formación de la textura del coque de petróleo en coquizadores retardados. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV, 18:1,73-81, 2008.

[4] Exxon Mobil. Conversión de residuos (FLEXICOKING™). 2002.

[5] M. Specht, R. Damas, H. Moreno. Calcinación del coque de petróleo. I Jornadas Técnicas de Coque de Petróleo. PDVSA Intevep. 2012. Los Teques, estado Miranda. Venezuela.

[6] A. Santos, R. da Silva y M. Renó. Analysis of Petroleum Coke Consumption in Some Industrial Sectors. Journal of Petroleum Science Research. 4, 1-7, 2015. DOI: <https://doi.org/10.12783/jpsr.2015.0401.01>

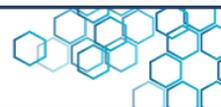
[7] SGS. Hardgrove Grindability Index (HGI). SGS. 2022. Blog recuperado a partir de: [<https://www.sgs.com/services/hardgrove-grindability-index-hgi>]

[8] R. Damas, C. Rodríguez, J. Rodríguez, J. Rodríguez, M. García, M. Specht, J. Méndez. Proyecto de diseño, instalación y puesta en marcha de una planta de calcinación de coque de petróleo con capacidad de 750.000 t/año, para sustitución de importación de coque de petróleo calcinado grado ánodo, coque metalúrgico, antracita, grafito y otros materiales base carbón, como contribución a la soberanía de la industria del aluminio y del hierro-acero. Mesa de Reactivación del Convenio MPPI - PDVSA. Caracas, 25 y 26 de septiembre 2013. PDVSA La Campiña, Caracas, Venezuela.

[9] L. Edwards. The History and Future Challenges of Calcined Petroleum Coke Production and Use in Aluminum Smelting. JOM 67, 308-321 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1248-9>.

[10] A. Media. Evaluación del precio de carbón API 4. 2022. Blog recuperado a partir de: [<https://www.argusmedia.com/es/methodology/key-prices/api-4-coal>]

[11] ICR Newsroom. Oil Prices Up While Coal and Petcoke are Stabilizing. 2022.



[12] Hubei Tao Yuan Chemical Co., Ltd. Pentóxido de vanadio precio. 2022. Recuperado a partir de: [<https://spanish.alibaba.com/g/vanadium-pentoxide-price.html>]

[13] National Association of Manufacturers. Petroleum Coke: Essential to Manufacturing. 2014.

[14] S. Cardona. Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua. Gestión y Ambiente, 9:1, 89-101, 2006. Universidad Nacional de Colombia. Medellín, Colombia.

[15] R. Schemel. Method for Leaching and Recovering Vanadium from Vanadium Bearing By-Product Materials. Patente N US4539186A, 1985.

[16] R. Schemel. Method for Precipitating Vanadium from Vanadium Bearing Liquors and Recovering Vanadium Pentoxide, 1985. Patente N 4548792.

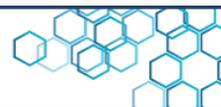
[17] D. Esteller, M. Specht. Petroleum Coke Steel Making Industry application. Engineering Conference (AIChE) Annual Meeting, San Diego, California, EEUU. 1992.

[18] M. Specht. Coque de petróleo en Intevep - antecedentes y lecciones aprendidas. CEDI. 2012. PDVSA Intevep. Los Teques, estado Miranda. Venezuela.

[19] J. Iwanoski, R. Damas, M. Specht. Adaptación de una planta de sinterizado de bauxita para calcinar coque de petróleo en Guayana. 3er Coloquio Regional de Gerentes de Proyectos, en Guayana, Universidad Católica Andrés Bello, Puerto Ordaz, estado Bolívar. Venezuela. 2016.

[20] K. Gorry, G. Basanta, J. López, A. Rodríguez. Usos del coque de petróleo en los procesos productivos del sector Siderúrgico. UNEXPO, Venezuela. 2011.

[21] L. Sánchez. Desarrollo de un método eficiente de tratamiento químico del petrocoque para su reutilización. Universidad del Zulia. Venezuela Schlumberger, 2016, Oilfield Glossary.



[22] R. Vega, M. García-López, C. Rivas-Ruíz, L. Castillo-Campos, Y. Figueroa-Abán, O. Hernández-Cova. Uso del coque del complejo petroquímico General de División José Antonio Anzoátegui como controlador de filtrado en fluidos base agua. *Ciencia e Ingeniería*, 37:3,2016. Universidad de los Andes. DOI: <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.11860.71048>

[23] M. Kräuter, M. Pérez. Estudio preliminar del reciclaje de ácido en la desmetalización y desulfuración simultánea de coques de petróleo venezolanos vía microondas. *Revista de la Facultad de Ingeniería UCV*, 8:1,73-81, 2003.

[24] M. Romano, M. De Chamorro. Simultaneous Demetallization and Desulphuration of Carbonaceous Materials Via Microwaves – Patente N US6068737A, 2000.

[25] L. Sánchez, A. Campos, A. Cáceres. Algunos aportes en la extracción de vanadio, níquel y azufre en petrocoque. 1:1, 2016. DOI: https://doi.org/10.33936/rev_bas_de_la_ciencia.v1i1.93

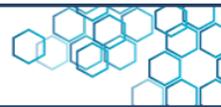
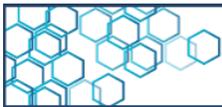
[27] A. de la Barrera. Activación de coque retardado venezolano empleando vapor de agua y carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos como agentes activantes. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, octubre 2016.

[28] Globe Newswire. Petroleum Coke Market Size to Reach \$75.3 Billion by 2030 | CAGR: 6.9%: AMR. Blog Benzinga. 2022.

[29] Prescient & Strategic Intelligence. Global Petroleum Coke Market Size, Share, Development, Growth and Demand Forecast to 2030. Report Code: PE10095. 2022.

[30] Allied Market Research. Petroleum Coke Market by Type (Fuel Grade and Calcines coke) and Application (Aluminium & other metals, Cement, Storage, Steel, Power and Others) Opportunity Analysis and Industry Forecast, 2021-2030. Blog Allied Market Research. Marzo 2022.

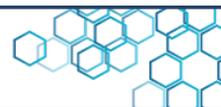
[31] M. Parraga, S. Varadhan. Maroil se hace cargo de la comercialización de casi todo el coque de petróleo de Venezuela. Blog Euronews. Financial Times. Negocios & Tecnología. 2022.



[32] A. Media. Brazil Marketing Shift Boosts Coke Trade Flows. 2021.

[33] Chemanalyst. Petroleum Coke Price Trend and Forecast. Blog Chemanalyst. Market Overview. 2022.





Artículo de investigación

Caracterización química de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*) para su consideración como materia prima lignocelulósica

Jhonny J. Medina B.^{1*} , Edgar Catari² 

¹ Laboratorio de Polímeros, Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

² Laboratorio de Polímeros, Centro de Química “Gabriel Chuchani”, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela.

Resumen

Los materiales lignocelulósicos constituyen una fuente de recursos renovables de suma importancia; por lo que se planteó como objetivo realizar la caracterización química de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*) para su consideración como materia prima lignocelulósica. Para esto, la corteza del árbol de la Quina, del tipo Quina amarilla, se secó a temperatura ambiente, se molió y se tamizó antes de su caracterización. Los resultados indican que la corteza del árbol de la Quina posee un pH de 6,29, una densidad aparente suelta de 0,272 g/mL, una densidad aparente empacada de 0,392 g/mL y una humedad de 7,65 %. La absorción de humedad medida a las 24 horas fue de 7,31 %. Respecto al contenido de sustancias solubles, a temperatura ambiente, se encontró: en el agua 17,33 % p/p, en hexano 6,87 % p/p, en la mezcla de tolueno-etanol (2: 1) 2,87 % p/p, en etanol al 95 %, 8,37 % p/p y en agua a 95 °C se detectó un 13,59 % p/p. En relación al material lignocelulósico, se determinó un contenido de lignina insoluble en ácido de 13,93 % p/p, de celulosa de 28,65 % p/p y de hemicelulosas totales de 57,42 % p/p. El contenido de sustancias minerales fue 8,57 % p/p. En virtud de estos resultados, se considera a la corteza del árbol de la Quina como materia prima lignocelulósica para la elaboración de materiales poliméricos.

Palabras clave: corteza, árbol de la Quina, *Cinchona officinalis*, material lignocelulósico.



Recibido: 21 de Mayo del 2022

Aceptado: 11 de Octubre del 2022

Publicado: 11 de agosto del 2023

Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflicto de intereses.

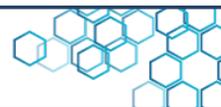
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7164869>

***Autor para correspondencia:**

Jhonny Medina

e-mail:

jhonnymedina@yahoo.com;



Research article

Chemical Characterization of the Bark of the Cinchona Tree (*Cinchona officinalis*) for its Consideration as Lignocellulosic Raw Material

Jhonny J. Medina B.^{1*} , Edgar Catari² 

¹ Laboratorio de Polímeros, Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

² Laboratorio de Polímeros, Centro de Química “Gabriel Chuchani”, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Altos de Pipe, Venezuela.

Abstract

Lignocellulosic materials constitute a source of renewable resources of great importance; therefore, it was proposed the chemical characterization of the bark of the Cinchona tree (*Cinchona officinalis*) for its consideration as a lignocellulosic raw material. For this, the bark of the Cinchona tree, of the yellow Cinchona type, was dried at room temperature, milled and sieved before its characterization. The results indicate that the bark of the Cinchona tree has a pH of 6.29, a loose bulk density of 0.272 g/mL, a packed bulk density of 0.392 g/mL, and a moisture content of 7.65 % w/w. Moisture absorption measured at 24 hours was 7.31 % w/w. Regarding the content of soluble substances, 17.33 % w/w was found in water at room temperature; in hexane, 6.87 % w/w; in the mixture of toluene-ethanol (2:1), 2.87 % w/w; in ethanol at 95 %, 8.37 % w/w and into the water at 95 °C was of 13.59 % w/w. In relation to the lignocellulosic material, acid-insoluble lignin content of 13.93 % w/w, cellulose of 28.65 % w/w, and total hemicelluloses of 57.42 % w/w were determined. The content of mineral substances was 8.57 % w/w. By virtue of these results, the bark of the Cinchona tree can be considered a lignocellulosic raw material for the production of polymeric materials.

Keywords: bark, Chinchona tree, *Cinchona officinalis*, lignocellulosic material.



CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Received: May 21, 2022

Accepted: October 11, 2022

Published: August 11, 2023

Conflict of interests: the authors declare that there are no conflicts of interest.

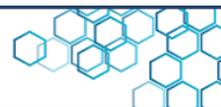
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7164869>

***Corresponding author:**

Jhonny Medina

e-mail:

jhonnymedina@yahoo.com

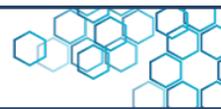


1. Introducción

Nativo de los valles andinos de Sudamérica, el árbol de la Quina, perteneciente al género *Cinchona*, se extiende desde Costa Rica y parte de las cadenas montañosas de Venezuela a lo largo de los Andes tropicales, hasta Bolivia. La mayor concentración de este árbol se encuentra al sur del Ecuador y norte del Perú, éste posee más de 40 especies e híbridos que se distribuyen desde los 10° latitud norte hasta los 19° latitud sur, y desde los 700 hasta 2.900 metros sobre el nivel del mar [1, 2, 3].

De todas las especies de *Cinchona*, las más estudiadas son: la *C. officinalis* L. y la *C. calisaya* W, es de resaltar que a partir de estas especies se han podido aislar cerca de 25 alcaloides diferentes entre los que se encuentran la quinina, quinidina, cinchonina y cinchonidina; los cuales están contenidos en la corteza de la Quina en un porcentaje que varía entre el 7 % y el 12 % en peso. Además, existen otros alcaloides minoritarios que son precursores de la formación de los alcaloides mayoritarios como el triptófano, ácido quínico, entre otros [2, 4].

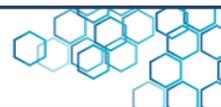
La popularidad de las *Cinchonas* data del siglo XVII, cuando se inició el uso de la corteza del árbol de la Quina en el tratamiento de la malaria, debido a su contenido de alcaloides como la quinina, la cual combate efectivamente dicha enfermedad [4]. A pesar de los altibajos que ha tenido el uso de la corteza de Quina en medicina, debido al uso masivo de los compuestos sintéticos alternativos a la quinina, su interés ha renacido en las últimas décadas ya que los parásitos de la malaria han desarrollado resistencia a los medicamentos sintéticos. La quinina es el



único compuesto antimalárico ante el cual el parásito *Plasmodium falciparum* no ha exhibido resistencia [4]. Adicionalmente, la corteza del árbol de la Quina se utiliza en el tratamiento de las hemorroides y de los calambres en los pies, tiene aplicaciones como anestésico, analgésico, antiséptico, astringente, febrífugo, y se utiliza en la industria de alimentos y bebidas, entre otros [4, 5].

Se han reportado diversos trabajos referentes a la composición química de los extractos alcaloides de la corteza del árbol de la Quina [1-6]. Sin embargo, la información bibliográfica sobre el contenido lignocelulósico de la corteza de Quina es escasa. Este último aspecto es de gran importancia, debido al interés actual que tienen los materiales lignocelulósicos como refuerzos naturales en la producción de compuestos poliméricos [7-10]. La incorporación de materiales lignocelulósicos ha logrado incrementar las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos [11, 12, 13], entre los materiales lignocelulósicos que se han utilizado en la producción de biocompuestos para diferentes aplicaciones, se pueden mencionar: lino, cáñamo, yute, palmera datilera, sisal, bonote, fibras de ramio, coco, entre otros [14-19].

Es de hacer notar que el término material lignocelulósico incluye a todo material natural fibroso que contiene celulosa, hemicelulosa y lignina en su estructura. La proporción de estos componentes dependen del tipo y fuente del material [20, 21, 22]. La celulosa es un biopolímero semicristalino formado por unidades de D-glucosa con enlaces β -(1-4)-glicosídicos; y se considera el compuesto químico orgánico más abundante en la tierra. Las hemicelulosas son biopolímeros heterogéneos cortos ramificados compuestos por pentosas, hexosas y diferentes tipos de ácidos urónicos. Las hemicelulosas representan



un recurso renovable que se emplea en la industria química, alimenticia, farmacéutica y cosmética. En tanto que la lignina es un biopolímero aromático muy complejo y amorfo, que exhibe una baja absorción de agua [23, 24, 25]. Se puede afirmar que en la naturaleza se encuentran en promedio un 20 al 40 % p/p de hemicelulosa, de 30 a 60 % p/p de celulosa y un 10 al 25 % p/p de lignina [24].

Ahora bien, los materiales lignocelulósicos representan el componente mayoritario en los residuos agrícolas, agroindustriales y agroforestales en el mundo, por lo que constituyen una fuente de recursos renovables de suma importancia. Aunado a su bajo costo, resistencia a la corrosión, entre otras características que incentivan su uso en el desarrollo de materiales poliméricos [23, 26, 27, 28]. Por lo anterior señalado, se planteó como objetivo de este trabajo, la caracterización química de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*) para su consideración como materia prima lignocelulósica en el desarrollo de compuestos a base de almidón termoplásticos, que se llevan a cabo en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Química de la Universidad de Carabobo, Venezuela.

2. Metodología

La corteza del árbol de la Quina utilizada en este trabajo fue del tipo Quina amarilla [6], proveniente del estado Bolívar, al sur de Venezuela. La corteza fue secada a temperatura ambiente durante 24 horas, luego se molió en un molino manual, marca Corona y se tamizó sobre un tamiz ASTM-N°20, con abertura de 0,0328 pulgadas. En la Figura 1, se presenta la corteza de Quina sin moler, molida y tamizada.

Esta última se empleó en las pruebas de caracterización que se describen a continuación.



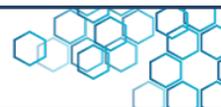
Figura 1. Corteza del árbol de la Quina: a) sin moler, b) molida, c) tamizada.

2.1 Determinación del pH

La determinación del pH se realizó mediante una modificación del procedimiento ISI 26-5e descrito por el Instituto Internacional del Almidón (siglas en inglés ISI) [29]. Para esto, se mezcló 5,0 g de corteza de Quina seca con 50,0 mL de agua destilada, la suspensión obtenida fue agitada durante 25 minutos. Luego se filtró a través de un papel de filtro No. 4 y se tomó una alícuota de 20 mL para medir el pH con un pHmetro, marca Orión, modelo 410A, previamente calibrado.

2.2 Determinación de la densidad suelta y compactada

Para la determinación de la densidad aparente, suelta y compactada, se empleó una modificación de la metodología señalada por



Smith (1967) [30]. Para la densidad de la corteza suelta, se pesó en una balanza analítica un cilindro vacío de 10 mL de capacidad; luego, empleando un embudo se añadió la corteza de Quina molida hasta completar el aforo del cilindro; posterior a esto, se pesó el cilindro lleno de corteza. El cálculo de la densidad aparente de la corteza suelta se realizó empleando la Ecuación 1.

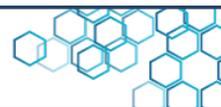
$$\frac{g}{ml} = \frac{M_{cll} (g) - M_{cv} (g)}{10 ml} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde M_{cll} es la masa (expresada en gramos) del cilindro lleno con la corteza suelta y M_{cv} es la masa (expresada en gramos) del cilindro vacío.

En cuanto a la densidad compactada, el cilindro aforado con la corteza molida se colocó en un vibrador durante cinco minutos, posterior a esto se midió el volumen ocupado por la muestra y se pesó el cilindro con la muestra. El cálculo de la densidad aparente de la corteza compactada se realizó empleando la Ecuación 2.

$$\frac{g}{ml} = \frac{M_{cc} (g) - M_{cv} (g)}{V_{me} (ml)} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde M_{cc} es la masa (expresada en gramos) del cilindro con la corteza compactada, M_{cv} es la masa (expresada en gramos) del cilindro vacío y V_{me} es el volumen (expresado en mililitros) de la muestra empacada.



2.3 Determinación de la humedad

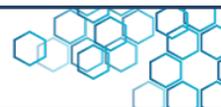
El contenido de humedad se determinó empleado el procedimiento descrito en el método A de la norma ASTM D4442-20 [31]. Para esto, se pesó en una balanza analítica, un gramo de corteza molida húmeda, luego se colocó en una estufa a 103 °C durante dos horas. Se dejó enfriar en un desecador durante 25 minutos y se pesó la muestra seca en su recipiente hasta obtener peso constante. El contenido de humedad de la corteza se calculó empleando la Ecuación 3.

$$\% = \frac{Mch (g) - Mms (g)}{Mch (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 3}$$

Donde Mch es la masa (en gramos) de la corteza molida húmeda y Mms es la masa (en gramos) de la muestra seca.

2.4 Determinación de la absorción de humedad

Para la determinación de la absorción de humedad se empleó el procedimiento señalado por Jumaidin [12]. Para esto, la muestra seca resultante de la prueba de humedad (2.3) se colocó en un desecador durante 24 horas; posterior a esto se pesó y se colocó en una cámara con una humedad relativa y temperatura determinada; luego, la muestra se pesó cada hora durante 4 horas consecutivas hasta completar 24 horas de medidas.



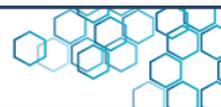
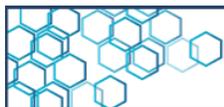
2.5 Determinación del contenido de sustancias solubles en agua a temperatura ambiente

El contenido de sustancias solubles en agua a temperatura ambiente se determinó mediante una modificación del procedimiento descrito en la Norma TAPPI T 207-08 [22, 32]. Para esto, se colocó un gramo de corteza molida en un recipiente de 250 mL de capacidad, se añadieron 100 mL de agua destilada y la suspensión se dejó a temperatura ambiente durante 48 horas, bajo agitación frecuente. Luego, se filtró a través de un papel de filtro No. 4 y el sólido resultante se secó en la estufa a 103 °C hasta obtener una masa constante. El contenido de sustancias solubles en agua a temperatura ambiente se determinó empleando la Ecuación 4. Donde M_{ci} es la masa (en gramos) de la corteza molida colocada en el recipiente y M_{rs} es la masa (en gramos) del sólido resultante seco.

$$\% = \frac{M_{ci} (g) - M_{rs} (g)}{M_{ci} (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 4}$$

2.6 Determinación del contenido de sustancias extraíbles

El contenido de sustancias solubles en hexano se determinó mediante el procedimiento descrito por la norma ASTM D1105-21 [23, 33].



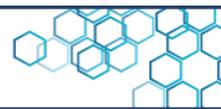
Para esto, se realizó una extracción continua en un equipo Soxhlet durante cuatro horas, empleando hexano como disolvente y colocando un gramo de corteza de Quina molida en un dedal de celulosa. Este mismo procedimiento se utilizó para la determinación del contenido de sustancias solubles en tolueno-etanol (2:1 V/V), y para el contenido de sustancias solubles en etanol al 95 %. El contenido de sustancias extraíbles se determinó empleando la Ecuación 5 para cada solvente utilizado.

$$\% = \frac{M_{cx} (g) - M_{xs} (g)}{M_{cx} (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 5}$$

Donde M_{cx} es la masa (en gramos) de la corteza molida colocada en el equipo Soxhlet al inicio y M_{xs} es la masa (en gramos) del sólido resultante seco.

2.7 Determinación del contenido de sustancias solubles en agua a 95 °C

El contenido de sustancias solubles en agua a 95 °C se determinó mediante el procedimiento descrito por la norma TAPPI T 207-08 [22, 32]. Para esto, en un balón fondo redondo de 250 mL de capacidad se colocó un gramo de corteza molida y se le adaptó un condensador, el sistema fue entonces puesto bajo reflujo con 100 mL de agua destilada durante tres horas. La suspensión obtenida se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se filtró sobre un papel de filtro No. 4.

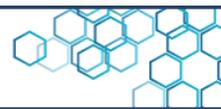


Posteriormente, el sólido se secó en la estufa a 103 °C, se dejó enfriar en un desecador y se pesó hasta obtener una masa constante. El contenido de sustancias solubles en agua a 95 °C se realizó empleando la Ecuación 4.

2.8 Determinación del contenido de lignina insoluble en ácido

El contenido de lignina insoluble en ácido se determinó mediante el procedimiento descrito por la norma TAPPI T 222-06 [22, 34]. Para esto, en un balón fondo redondo de 250 mL se colocó un gramo de corteza libre de sustancias extraíbles (obtenida del procedimiento descrito en el apartado 2.6); luego, se añadieron 15 mL de H₂SO₄ al 72 % v/v y se mezcló en agitación constante durante dos horas, a 15 °C; se agregó agua destilada hasta completar 100 mL y se colocó bajo reflujo durante cuatro horas. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró sobre un papel de filtro No. 4 y el sólido obtenido se secó en la estufa a 103 °C por 24 horas. Luego, se dejó enfriar en un desecador y se pesó hasta obtener una masa constante. El contenido de lignina insoluble en ácido se calculó empleando la Ecuación 6. Donde Msl es la masa (en gramos) de la corteza libre de sustancias extraíbles y Mrl es la masa (en gramos) del sólido obtenido seco.

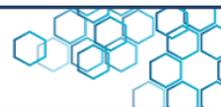
$$\% = \frac{Msl (g) - Mrl (g)}{Msl (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$



2.9 Determinación del contenido de celulosa

El contenido porcentual de celulosa se determinó mediante el método de Kûrshner-Höffer [22]. Para esto, en un balón fondo redondo de 100 mL de capacidad, se colocó un gramo de corteza libre de sustancias extraíbles con 20 mL de mezcla reactiva constitutiva de HNO₃-etanol en relación 1:4; luego, se adaptó un condensador y el sistema se colocó bajo reflujo durante una hora. Se dejó decantar para separar el sobrenadante. Al sólido resultante se le añadieron 20 mL de la mezcla reactiva de HNO₃-etanol. Esta operación se repitió tres veces. Posteriormente, se añadió 20 mL de una solución acuosa de KOH al 1 % p/p y se agitó durante 30 minutos, la suspensión obtenida fue filtrada y el sólido se secó en la estufa a 103 °C por 24 horas, seguidamente, se dejó enfriar en un desecador y se pesó hasta una masa constante. El contenido de celulosa se determinó empleando la Ecuación 7. Donde *Msl2* es la masa (en gramos) de la corteza libre de sustancias extraíbles y *Mrc* es la masa (en gramos) del sólido obtenido seco.

$$\% = \frac{Msl2 (g) - Mrc (g)}{Msl2 (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 7}$$



2.10 Estimación del contenido de hemicelulosas totales

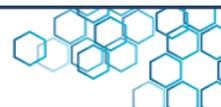
El contenido de hemicelulosas totales se estimó siguiendo el procedimiento reportado por Orea et al. [22], mediante la diferencia entre 100 %, la suma del porcentaje de celulosa y el porcentaje de lignina, tal como se muestra en la Ecuación 8. Donde % C es el contenido de celulosa y % L es el contenido de lignina.

$$\% = 100 - (\% C + \% L) \quad \text{Ec. 8}$$

2.11 Determinación del contenido de sustancias minerales

El contenido de sustancias minerales se determinó mediante el procedimiento descrito en la norma TAPPI T-211-16 [22, 35]. Para esto, se calcinó un gramo de corteza, en una mufla Thermolyne TM modelo 48000, a 575 °C durante seis horas. El contenido de sustancias minerales se determinó empleando la Ecuación 9.

$$\% = \frac{Msm (g)}{Mcs (g)} \times 100 \quad \text{Ec. 9}$$



Donde M_{sm} es la masa (en gramos) de las sustancias minerales o cenizas obtenidas y M_{cs} es la masa (en gramos) de la muestra de corteza utilizada.

3. Discusión de resultados

En la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización fisicoquímica realizadas a la corteza del árbol de Quina molida. Al comparar los mismos con aquellos reportados en la literatura, se concluyó que los materiales lignocelulósicos presentaron características que varían según su procedencia y tipo, así como, la edad de la planta, el proceso de extracción empleado, la parte de la planta de donde se extrajo el material, entre otros [36]. En este sentido, el pH promedio determinado fue de $(6,29 \pm 0,02)$, este valor se encuentra dentro del rango de 5,20 a 6,50 que reportan diversos autores para su aprovechamiento como sustrato o relleno para la elaboración de compuestos poliméricos [37, 38, 39].

Tabla 1. Características físico químicas de la corteza de Quina

Nota: la desviación estándar reportada es el resultado de realizar los ensayos de caracterización por quintuplicados

Parámetros	Resultado
pH 10% ($\text{adim} \pm 0,02$)	6,29
Densidad aparente suelta ($\text{g/mL} \pm 0,007$)	0,272
Densidad aparente empacada ($\text{g/mL} \pm 0,008$)	0,392
Contenido de humedad ($\% \pm 0,11$)	7,65

La densidad aparente suelta y empacada, de la corteza del árbol de Quina molida fue de $(0,272 \pm 0,007)$ g/mL y $(0,392 \pm 0,008)$ g/mL, respectivamente. Los valores de densidad suelta y empacada obtenidos fueron inferiores a 0,400 g/mL, razón por la cual, se considera a la corteza como un material de baja densidad [40]. La densidad aparente hace referencia a la masa y espacio que ocupa el material, aspectos importantes considerados para el transporte y manipulación de estos materiales.

Por otro lado, el contenido de humedad de la corteza del árbol de Quina molida fue de $(7,65 \pm 0,11)$ % p/p, mientras que la absorción de humedad fue 5,15 % p/p en la primera hora de ensayo y 7,31 % a las 24 horas, como se muestra en la Figura 2.

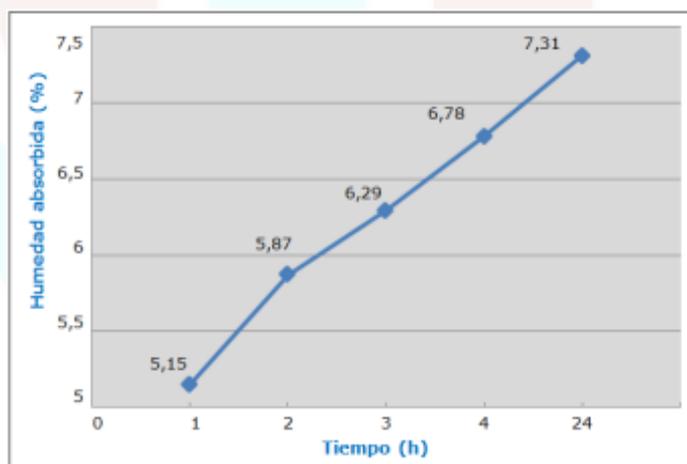


Figura 2. Representación gráfica del porcentaje de humedad absorbida (%) por la corteza del árbol de la Quina en función del tiempo (h), en un lapso de 24 horas

Estos valores se encuentran en el rango reportado por diversos autores. Quienes indican que la humedad absorbida por los

materiales lignocelulósicos puede variar de entre 5 a 10 % en peso. Esto es debido al carácter hidrófilo que presentan los materiales lignocelulósicos a consecuencia de la presencia de un grupo carbonilo terminal libre y de los grupos hidroxilos de las unidades de polisacáridos existentes en la hemicelulosa [8, 26], como se muestra en la Figura 3.

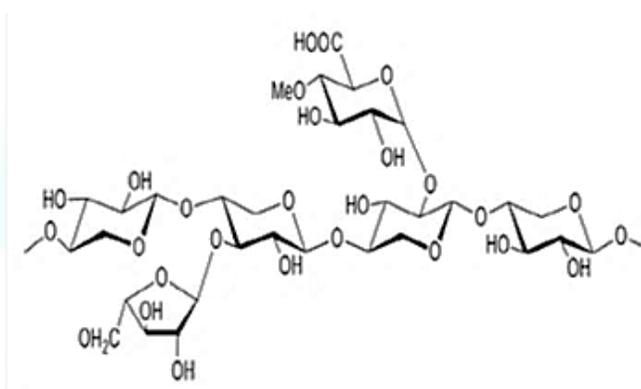
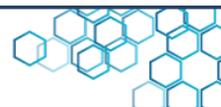


Figura 3. Estructura molecular de la hemicelulosa

En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del contenido de sustancias solubles en solventes de diferente polaridad. El orden de polaridad de los solventes empleados es el siguiente: agua > etanol > tolueno > hexano. En este sentido, a temperatura ambiente se obtuvo: en el agua ($17,33 \pm 0,40$) % p/p de sustancias solubles; en hexano ($6,87 \pm 0,28$) % p/p; en la mezcla de tolueno-etanol (2:1 v/v), ($2,87 \pm 0,23$) % p/p; en etanol al 95 % v/v, ($8,37 \pm 0,55$) % p/p y en agua a 95 °C ($13,59 \pm 0,95$) % p/p. Es de resaltar que, las sustancias extraíbles son un grupo de compuestos químicos, constituidos por ácidos grasos, alcoholes grasos, ácidos resínicos, terpenos, fenoles,



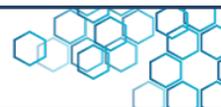
taninos, compuestos nitrogenados, azúcares, grasas, ceras, esteroides, y alcaloides [41]; éstos últimos pueden representar entre el 7 % al 12 % p/p de las sustancias solubles existentes en la corteza del árbol de Quina [2, 4].

Tabla 2. Contenido de sustancias solubles en solventes con diferente polaridad

Parámetro	Resultado
Agua a temperatura ambiente (% ± 0,40)	17,33
Hexano (% ± 0,28)	6,87
Tolueno-etanol (2:1 v/v) (% ± 0,23)	2,87
Etanol al 95% (% ± 0,55)	8,37
Agua a 95 °C (% ± 0,95)	13,59

Nota: la desviación estándar reportada es el resultado de realizar los ensayos de caracterización por quintuplicados

Estas sustancias se distribuyen en los solventes utilizados de acuerdo a su polaridad [23]. La cuantificación de estas sustancias se fundamenta en que influyen en las propiedades fisicoquímicas de los materiales lignocelulósicos [8], aspecto que juega un papel importante para que un determinado material lignocelulósico sea considerado como materia prima para la elaboración de materiales poliméricos [8, 26].

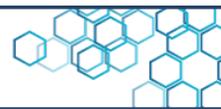


En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos en la determinación del contenido lignocelulósico y minerales de la corteza. En cuanto a los compuestos estructurales como la lignina y la celulosa, se determinó un contenido de $13,93 \pm 0,76$ % p/p para la lignina insoluble en ácido y $28,65 \pm 0,53$ % p/p de celulosa. En tanto que para los compuestos no estructurales se obtuvo un contenido de $57,42 \pm 0,23$ % p/p de hemicelulosa y $8,57 \pm 0,40$ % p/p de sustancias minerales. Estos valores se encuentran en el rango reportado por diversos autores para diferentes materiales lignocelulósicos, tales como: lino, cáñamo, yute, palmera datilera, sisal, bonote, fibras de ramio, coco, entre otros, que se han utilizado en la producción de materiales poliméricos [14-19, 42]. Es de hacer notar que las características de estos recursos naturales son un indicador valioso a la hora de producir materiales compuestos, ya que permiten modificar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales poliméricos resultantes [9, 26].

Tabla 3. Contenido lignocelulósico y minerales en la corteza del árbol de Quina.

Parámetro	Resultado
Lignina insoluble en ácido (% \pm 0,76)	13,93
Celulosa (% \pm 0,53)	28,65
Hemicelulosas totales (% \pm 0,23)	57,42
Sustancias minerales (% \pm 0,40)	8,57

Nota: la desviación estándar reportada es el resultado de realizar los ensayos de caracterización por quintuplicados

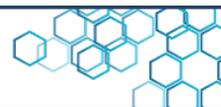


4. Conclusiones

La información encontrada en la literatura científica sobre la composición de la corteza del árbol de la Quina (*Cinchona officinalis*) es insuficiente, razón por la cual su caracterización química aporta información de relevancia. La corteza del árbol de la Quina del tipo Quina amarilla, procedente del estado Bolívar, al sur de Venezuela presentó: pH 6,29, densidad aparente suelta 0,272 g/mL, densidad aparente empacada 0,392 g/mL, humedad de 7,65 %. La absorción de humedad a 24 horas fue de 7,31 %. En cuanto al contenido de sustancias solubles se encontró en el agua a temperatura ambiente un 17,33 % p/p, 6,87 % p/p en hexano, 2,87 % p/p en la mezcla de tolueno-etanol (2:1 v/v), 8,37 % p/p en etanol al 95 % y 13,59 % p/p en agua a 95 °C. En relación al material lignocelulósico se determinó: 13,93 % p/p de contenido de lignina insoluble en ácido, 28,65 % p/p de celulosa y 57,42 % p/p de hemicelulosas totales. El contenido de sustancias minerales fue de 8,57 % p/p. Por todo lo anterior señalado, la corteza del árbol de la Quina se considera como materia prima lignocelulósica potencial (carga o relleno) para la elaboración de materiales basados en polímeros.

5. Referencias

[1] V. Eras, J. Minchala, J. Moreno, M. Yaguana, M. Sinche y C. Valarezo. Estructura, composición florística y fisiología reproductiva de *Cinchona officinalis* L. en la provincia de Loja, laboratorio de micropropagación vegetal. Universidad Nacional de Loja. Ecuador: 160 p., 2019.



[2] A. Mesa, A. Quinto y S. Blair. Cuantificación de quinina en extractos de *Cinchona pubescens* y evaluación de la actividad antiplasmodial y citotóxica. Boletín latinoamericano y del caribe de plantas medicinales y aromáticas, 12(6), 592-602, 2013.

[3] L. Huamán, J. Albán y E. Chilquillo. Aspectos taxonómicos y avances en el conocimiento del estado actual del árbol de la quina (*Cinchona officinalis* L.) en el norte de Perú. Ecología Aplicada, 18(2), 145-153, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21704/rea.v18i2.1333>

[4] E. Cuyubamba, B. de Oliveira, K. Ochoa y V. Pinedo. Estudio químico de los tallos de *Cinchona pubescens* Vahl. Rev Soc quím Perú, 75(1), 54-63, 2009.

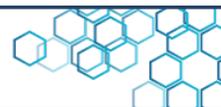
[5] C. Cifuentes. Estudio de la Composición química del tónico amargo de la corteza de quina roja (*Cinchona pubescens*). Tesis de grado para la obtención del título de bioquímico farmacéutico. Escuela superior politécnica de Chimborazo. Riobamba – Ecuador, 2013.

[6] J. Arévalo y M. Brito. Evaluación de los procesos de extracción de quinina a partir de la corteza de quina (*Cinchona officinalis*) para la producción de compuestos farmacéuticos. Trabajo especial de grado para optar al título de ingeniero químico. Facultad de ingeniería. Universidad de Carabobo. Valencia, Venezuela, 2019.

[7] D. Sampathkumar, R. Punyamurthy, B. Bennehalli and S. Venkateshappa. Physical Characterization of Natural Lignocellulosic Single Areca Fiber. Ciência & Tecnologia dos Materiais, 27(2), 121-135, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ctmat.2015.10.001>

[8] S. Chaitanya, A. Singh and I. Singh. Processing of Lignocellulosic Fiber-Reinforced Biodegradable Composites. Natural Fiber-Reinforced Biodegradable and Bioresorbable Polymer Composites, 163-181, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100656-6.00009-1>

[9] K. Bruton, R. Hazael, R. Critchley and S. Bloodworth-Race. Lignocellulosic Natural Fibers in Polymer Composite Materials: Benefits, Challenges and Applications. Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers, 3, 353-369, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00053-5>



[10] B. Pejić, A. Kramar, B. Obradović, M. Kuraica, A. Zekić and M. Kostić. Effect of Plasma Treatment on Chemical Composition, Structure and Sorption Properties of Lignocellulosic Hemp Fibers (*Cannabis sativa* L.). *Carbohydrate Polymers*, 236, 116000, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116000>

[11] W. Cheng. Preparation and Properties of Lignocellulosic fiber/CaCO₃/thermoplastic Starch Composites. *Carbohydrate Polymers*, 211, 204–208, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.062>

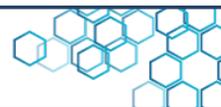
[12] R. Jumaidin, M. Akmal, Z. Sutan, S. Sapuan y R. Ahmad. Effect of Cogon Grass Fibre on the Thermal, Mechanical and Biodegradation Properties of Thermoplastic Cassava Starch Biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 146, 746–755, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.011>

[13] A. Osman, A. Ashafee, S. Adnan S and A. Alakrach. Influence of Hybrid Cellulose/Bentonite Fillers on Structure, Ambient, and Low Temperature Tensile Properties of Thermoplastic Starch Composites. *Polymer Engineering and Science*, 60, 4, 810–822, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.25340>

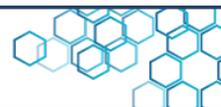
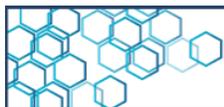
[14] A. Oushabi. The Pull-Out Behavior of Chemically Treated Lignocellulosic Fibers/Polymeric Matrix Interface (LF/PM): A review. *Composites Part B*, 174, 107059, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107059>

[15] A. Ghanbari, T. Tabarsa, A. Ashori, A. Shakeri and M. Mashkour. Thermoplastic Starch Foamed Composites Reinforced with Cellulose Nanofibers: Thermal and Mechanical Properties. *Carbohydrate Polymers*, 197, 305–311, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.06.017>

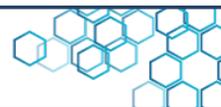
[16] J. Gironés, J. López, P. Mutjé, A. Carvalho, A. Curvelo A and F. Vilaseca. Natural Fiber-Reinforced Thermoplastic Starch Composites Obtained by Melt Processing. *Composites Science and Technology*, 72(7), 858–863, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.019>



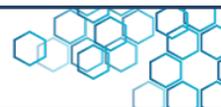
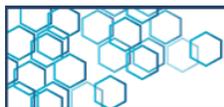
- [17] P. Balakrishnan, S. Gopi, M. S. Sreekala, S. Thomas. UV Resistant Transparent Bionanocomposite Films Based on Potato Starch/Cellulose for Sustainable Packaging. 2008. *Starch/Stärke*, 70, 1 2,1700139. DOI: <https://doi.org/10.1002/star.20170013>
- [18] M. Mitrus y L. Moscicki. Extrusion-Cooking of Starch Protective Loose-Fill Foams. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(4), 778-783, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.10.027>
- [19] J. López, P. Mutjé, A. Carvalho, A. Curvelo and J. Gironès. Newspaper Fiber-Reinforced Thermoplastic Starch Biocomposites Obtained by Melt Processing: Evaluation of the Mechanical, Thermal and Water Sorption Properties. *Industrial Crops and Products*, 44, 300 305,2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.020>
- [20] B. Queiroz, H. Ciol, N. Inada and E. Frollini. Hydrogel from All in All Lignocellulosic Sisal Fibers Macromolecular Components. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 978-989, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.088>
- [21] A. Rangan, M. Manchiganti, R. Thilaividankan, S. Kestur and R. Menon. Novel Method for the Preparation of Lignin-Rich Nanoparticles from Lignocellulosic Fibers. *Industrial Crops and Products*, 103, 152 160, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.037>
- [22] U. Orea, E. Cordero E, N. Pérez y R. Gómez. Composición química de la corteza de tres especies de eucaliptos, a tres alturas del fuste comercial. *Revista Forestal Venezolana*, 50(1), 45-52, 2003.
- [23] M. Rosales, J. Honorato, A. Santos, M. Pérez, G. Colotl, V. Sánchez. Composición química de las hojas y ramas de *Cedrela odorata* L. de dos plantaciones forestales como fuente de materia prima lignocelulósica. *Madera y Bosques*, 22(2), 131 146, 2016. DOI: <https://doi.org/10.21829/myb.2016.2221330>
- [24] C. Covino, A. Sorrentino, P. Di Pierro, G. Roscigno, A. PiaVece, P. Masi. Lignocellulosic Fibres from Enzyme-Treated Tomato Plants: Characterisation and Application in Paperboard Manufacturing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 161, 787 796, 2020. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.077>



- [25] K. Wolski, S. Cichosz, A. Masek. Surface Hydrophobisation of Lignocellulosic Waste for the Preparation of Biothermoelastoplastic Composites. *European Polymer Journal*, 118, 481-491, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.026>
- [26] M. Hamad Alharbi, S. Hirai, H. Tuan, S. Akioka, W. Shoji. Effects of Chemical Composition, Mild Alkaline Pretreatment and Particle Size on Mechanical, Thermal, and Structural Properties of Binderless Lignocellulosic Biopolymers Prepared by Hot-Pressing Raw Microfibrillated *Phoenix dactylifera* and *Cocos nucifera* Fibers and Leaves. *Polymer Testing*, 84, 106384, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106384>
- [27] F. AL-Oqla, M. Hayajneh, O. Fares. Investigating the Mechanical Thermal and Polymer Interfacial Characteristics of Jordanian Lignocellulosic Fibers to Demonstrate Their Capabilities for Sustainable Green Materials. *Journal of Cleaner Production*, 241, 118256, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118256>
- [28] M. Maache, A. Bezazi, S. Amroune, F. Scarpa, A. Dufresne. Characterization of a Novel Natural Cellulosic Fiber from *Juncus effuses* L. *Carbohydrate Polymers*, 171, 163-172, 2017. DOI: <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.096>
- [29] International Starch Institute. Determination of pH in starch and syrup. ISI 26-5e. In: *Laboratory methods*. Science Park, Aarhus, Dinamarca, International Starch Institute (ISI), 1999.
- [30] J. Aristizábal, T. Sánchez, D. Lorio. Guía técnica para producción y análisis de almidón de yuca. Boletín 163 de Servicios Agrícolas de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), 2007.
- [31] ASTM D4442. Métodos de prueba estándar para la medición directa del contenido de humedad de madera y materiales a base de madera. ASTM International, 2020.
- [32] TAPPI T 207-08. Solubilidad en agua de madera y pulpa, 2008.
- [33] ASTM D1105. Método de prueba estándar para la preparación de madera sin extractivos. ASTM International, 2021.



- [34] TAPPI T 222-06. Lignina insoluble en ácido en madera y pulpa, 2006.
- [35] TAPPI T 211-16. Cenizas en madera, pulpa, papel y cartón: combustión a 525°C, 2016.
- [36] E. Petinakis, L. Yu, G. Simon, K. Dean. Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly (Lactic Acid). In: Masuelli, M.A. (Ed.), Fiber Reinforced Polymers - the technology applied for concrete repair. InTech, Croatia, 41-59, 2013.
- [37] S. Gayosso, L. Borges, E. Villanueva, M. Estrada, R. Garruña. Caracterización física y química de materiales orgánicos para sustratos agrícolas. *Agrociencia*, 52(4), 639-652, 2018.
- [38] B. Abad, P. Noguera, B. Carrión. Los sustratos en los cultivos sin suelo. In: Tratado de cultivo sin suelo (Ed. Urrestarazu M). Mundi-Prensa. Madrid, España, 113-158, 2004.
- [39] R. Albin. Determinación del pH en diversas especies de los renovales de la provincia de Valdivia. *BOSQUE*, 1(1), 3-5, 1975. DOI: <https://doi.org/10.4206/bosque.1975.v1n1-02>
- [40] A. Herrera, A. Carrillo, F. Pedraza, F. Correa, R. Herrera, P. López, J. Rutiaga. Densidad, composición química y poder calorífico de la madera de tres especies de encino (*Quercus candicans*, *Q. laurina* y *Q. rugosa*). *Ciencia Nicolaita*, 72, 136-154, 2017. DOI: <https://doi.org/10.35830/cn.v0i72.345>
- [41] S. Rodríguez, M. Torres. Análisis cuantitativo de componentes principales y secundarios en la corteza de diversas especies nativas y exóticas de la provincia de Llanquihue, X Región, Chile. *Bosque*, 15(2), 45-48, 1994. DOI: <https://doi.org/10.4206/bosque.1994.v15n2-07>
- [42] A. Alvarado, U. Heredia. Reducción del nivel de lignina en la corteza del *Eucalyptus urophylla* mediante tratamiento térmico. *Revista Ingeniería UC*, 18(2), 27-34, 2011.



Artículo de investigación

Actividad enzimática en suelos cercanos al complejo industrial “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA) estado Anzoátegui

S. Flores^{1*} , M. Rangel¹ , N. Casanova Hernández¹ ,
H. Sulbarán^{1,2} , Y. Linares¹ 

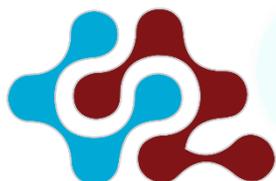
¹ Laboratorio de Ecología de Suelos, Ambiente y Agricultura, Centro de Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.

² Laboratorio de Ecología y Genética de Poblaciones, Centro de Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.

Resumen

Se evaluaron las propiedades biológicas (respiración edáfica (RE) y actividad enzimática (AE)) de los suelos de bosques secos tropicales circundantes al Complejo Industrial, “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA), Venezuela. Se establecieron tres sitios de estudio en función de la distancia a CIJAA: Cura (a 40 km-CIJAA), Fortuna (a 9 km-CIJAA) y Coque (a 1,3 km-CIJAA). Se colectaron 27 muestras de suelo/sitio. Se obtuvo que tanto RE como AE aumentaron con la distancia al complejo, siguiendo este orden: Cura > Fortuna > Coque. Estos resultados sugieren que la cercanía al complejo podría estar influenciando negativamente tanto RE como AE, en vista de que se registraron valores de mg de C-CO₂ /100 g de suelo/día < 100 en Coque, ~ 150 en Fortuna y > 250 en Cura. La mayor AE se obtuvo para la fosfatasa ácida en Cura (450 µg (p-NF) g⁻¹ h⁻¹) y la menor para la deshidrogenasa en Coque (17 µg (TPF) g⁻¹ 24h⁻¹). Esta tendencia se observó en el resto de las enzimas. Las emisiones del CIJAA a la atmósfera y su consecuente deposición sobre los bosques podrían afectar negativamente a los microorganismos del suelo y a las propiedades biológicas de los mismos.

Palabras clave: enzimas, suelos, actividad biológica, respiración edáfica, actividad enzimática



CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Recibido: 27 de octubre del 2022

Aceptado: 16 de enero del 2023

Publicado: 11 de Agosto del 2023

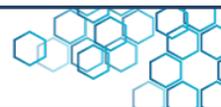
Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7271877>

***Autor para correspondencia:**

Saúl Flores

e-mail: jassanflores@gmail.com



Research article

Enzyme Activity in Soils near the Industrial Complex “José Antonio Anzoátegui” (CIJAA) Anzoátegui State

S. Flores^{1*} , M. Rangel¹ , N. Casanova Hernández¹ ,
H. Sulbarán^{1,2} , Y. Linares¹ 

¹ Laboratorio de Ecología de Suelos, Ambiente y Agricultura, Centro de Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.

² Laboratorio de Ecología y Genética de Poblaciones, Centro de Ecología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Altos de Pipe, Venezuela.

Abstract

Biological properties (edaphic respiration (ER) and enzymatic activity (EA)) of tropical dry forests soils surrounding the Industrial Complex, "José Antonio Anzoátegui" (CIJAA), in Venezuela were evaluated. Three sites were selected for the study based on the distance to CIJAA and collected 27 soil samples by each site: Cura (to 40 km-CIJAA), Fortuna (to 9 km-CIJAA), and Coque (to 1.3 km-CIJAA). It was found that RE and AE increased with the distance from the complex, following this order: Cura > Fortuna > Coque. The results suggest that the proximity to the complex could negatively affect biological properties. The values of mg de C-CO₂ /100 g de soil/day registered in the three sites were: < 100 in Coque, 150 ~ in Fortuna, and > 250 in Cura. The highest value AE was for acid phosphatase in Cura (450 μg (p-NF) g⁻¹ h⁻¹) and the lowest for dehydrogenase in Coque (17 μg (TPF) g⁻¹ 24 h⁻¹). This trend was observed in the other enzymes. CIJAA emissions into the atmosphere and their consequent deposition on forests could negatively affect soil microorganisms and their biological properties

Keywords: enzymes, soils, biological activity, edaphic respiration, enzymatic activity.



Received: October 27, 2022

Accepted: January 16, 2023

Published: August 11, 2023

Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest.

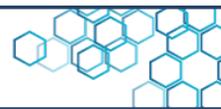
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7271877>

***Corresponding author:**

Saúl Flores

e-mail:

jassanflore@gmail.com



1. Introducción

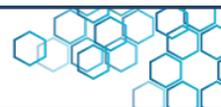
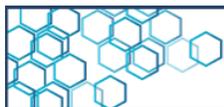
Las actividades humanas, tales como los procesos industriales, pueden contaminar los suelos, ocasionando serios problemas en su funcionamiento, calidad y salud [1]. La calidad del suelo está definida por sus características biológicas, físicas y químicas. Ahora, dentro de las características biológicas, se encuentran la biomasa microbiana, la respiración, las actividades enzimáticas y la diversidad de organismos del suelo que sirven de indicadores para evaluar la funcionalidad y productividad de un ecosistema [2]. Estas características son sensibles a pequeños cambios ambientales, al manejo o perturbaciones del sistema y proporcionan información inmediata, precisa y exacta a un costo económico bajo [3-6]. Ensayos realizados con enzimas en suelos, han sido usados para investigar procesos bioquímicos y medir la calidad ambiental de los suelos [7-10]. Así mismo, los microorganismos del suelo y la actividad enzimática como principal sensor de estrés del ecosistema, pueden ser usados para evaluar la calidad y funcionamiento de los ecosistemas ya que son más sensibles que el contenido de nutrientes al cambio climático y a la actividad humana [4, 11]. En efecto, algunos estudios que han evaluado el impacto de las carreteras sobre las propiedades y diversidad de microorganismos en los suelos de bosques localizados en áreas de posible impacto, no han encontrado diferencias entre las propiedades fisicoquímicas (humedad, temperatura, pH, etc.) en suelos afectados por las carreteras y suelos localizados fuera del área de influencia de dichas carreteras. Sin embargo, otros estudios de impacto ambiental en los que se ha evaluado las características biológicas del suelo (deshidrogenasa,



ureasa y fosfatasa) han encontrado que la actividad biológica en la cercanía de las carreteras ha disminuido [12–17].

Existe evidencia de que las propiedades biológicas de los suelos son indicadores tempranos de estrés, lo cual los hace idóneos para programas de monitorización y de fitorremediación de suelos contaminados [4, 14, 18]. Las bacterias, hongos, algas, nematodos y protozoarios son los microorganismos biológicos más importantes del suelo [6, 19], liberan enzimas al suelo y una fracción de estas, quedan inmovilizadas en la fase sólida del suelo, como las arcillas, moléculas orgánicas y complejos organominerales [20, 21]. Las enzimas, son proteínas catalizadoras de reacciones químicas en los sistemas vivos, que transforman sustratos en productos necesarios para los ciclos biológicos [20]. La velocidad de reacción de la actividad enzimática depende de la profundidad y tipo de suelo, humedad, pH, fuerza iónica, temperatura, cantidad y calidad de sustrato disponible, regímenes de manejo y de la presencia o no de inhibidores [2, 11, 22, 23]. En el suelo, las enzimas participan en el ciclo de nutrientes y pueden influenciar la disponibilidad de nutrientes en las plantas por lo cual juega un importante rol en la fase inicial de descomposición de la materia orgánica [11, 24, 25]. En los suelos de bosques naturales se ha evidenciado una mayor actividad de la enzima fosfatasa en comparación con sistemas agrícolas, debido a que en estos suelos hay mayor contenido de materia orgánica y mejor estructura, lo cual propicia una aeración rápida [26].

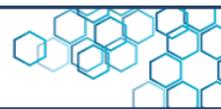
Con el fin de determinar variaciones en la calidad del suelo en función de la distancia al Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA), en este trabajo se evaluó la respiración del suelo y la actividad de las enzimas; β -glucosaminidasa, β -glucosidasa y fosfatasa ácida,



las cuales están involucradas en los ciclos del nitrógeno (N), carbono (C) y fósforo (P), respectivamente. Así mismo, se determinó la actividad biológica potencial a través de la deshidrogenasa [5, 27]. Es importante resaltar que, hasta ahora, no hay datos publicados de las propiedades físico-químicas y biológicas de estos suelos en términos de la calidad como consecuencia de la cercanía al complejo.

2. Metodología

El Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui se encuentra ubicado en Venezuela al norte del Estado Anzoátegui a 31 km al oeste de la ciudad de Barcelona. Se seleccionaron tres sitios de estudio: Coque a una distancia de 1,3 km del CIJAA, Fortuna a 9 km de distancia del CIJAA, y Cura a 40 km del CIJAA. El muestreo de suelo fue realizado en el período de sequía. En cada sitio de estudio, se establecieron 3 parcelas, con dimensiones de 10 x 50 m² cada una, con una distancia de 20 m entre parcelas. En cada parcela, se tomaron, secuencialmente, 9 muestras de suelo con barreno de percusión con profundidad de 0 a 10 cm, distancia aproximada de 5 m entre cada punto donde se extrajo el suelo. El suelo se almacenó en bolsas plásticas con cierre hermético, previamente rotuladas, luego, fueron refrigeradas en cava hasta llegar al laboratorio, para su inmediata determinación de respiración y actividad enzimática.

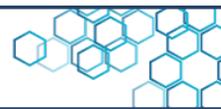


2.1 Respiración edáfica

Se midió la respiración por cuantificación de la producción de C-CO₂ en las tres réplicas de suelo de 20 g por sitio. Las muestras fueron incubadas durante 22 días, en frascos de vidrio a temperatura ambiente. Para adsorber el CO₂ se utilizaron 5 mL de NaOH (0,5 M); en cada tiempo de medición, se agregó cloruro de bario (2 %) para precipitar el carbonato y, posteriormente, el exceso de NaOH se tituló con HCl (0,5 N); empleando fenolftaleína como indicador. La cantidad de CO₂ se expresó en mg de C-CO₂ por 100 g de suelo [28].

2.2 Actividad de la enzima glucosidasa

El método está basado en la determinación del p-nitrofenol liberado después de incubar la muestra de suelo con una solución de p-nitrofenil-β-D-glucopiranosido. La actividad de la glucosidasa se determinó en una alícuota de 1 g de suelo fresco, proveniente de los cilindros de control/crecimiento, incubado por 1 h a 37 °C, usando p-nitrofenil-β-D-glucopiranosido como sustrato [10]. Al final del período de incubación, se añadió 0,5 M de CaCl₂ y 0,5 M de NaOH. En el sobrenadante resultante, se determinó la concentración de p-nitrofenol en (μg (p-NF) g⁻¹ h⁻¹). Así mismo, la actividad de la β-glucosaminidasa fue obtenida de acuerdo con [29].



2.3 Actividad de la enzima deshidrogenasa

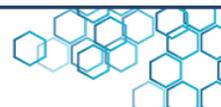
La actividad de la deshidrogenasa se determinó usando cloruro de trifeniltetrazolium (TTC), como sustrato en alícuotas de suelo fresco (1 g), proveniente de los cilindros de control/crecimiento, incubados por 24 h a 37 °C [9]. Luego de la incubación, las muestras fueron extraídas con metanol para determinar colorimétricamente al trifenilformazan (TPF) en $\mu\text{g (TPF) g}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$ como producto final [30].

2.4 Actividad de la enzima fosfatasa ácida

Se determinó usando p-nitrofenilfosfato como sustrato en incubaciones de suelo fresco (1 g) a 37 °C, durante 30 min [29]. Al final del período de incubación, se añadió 0,5 M de CaCl_2 y 0,5 M de NaOH. En el sobrenadante resultante se determinó la concentración de p-nitrofenol en $(\mu\text{g (p-NF) g}^{-1} \text{ h}^{-1})$.

2.5 Análisis estadísticos

Para determinar diferencias entre los sitios de estudio, se evaluaron los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas entre los grupos (sitios) sobre cada una de las variables estudiadas. Para la prueba de normalidad se realizó la prueba de Shapiro-Wilk, dado que los grupos tienen menos de 50 eventos, mientras que para la prueba de



homocedasticidad de las varianzas, se realizó la prueba de Levene. Cuando se cumplían los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas entre los grupos, se realizó un análisis de la varianza ANOVA, cuando no se cumplían los supuestos, se realizó un análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis. Luego, se realizó una comparación múltiple de medias de contraste post-hoc para identificar cuales grupos eran diferentes.

2.6 Permanova, Permutest, PCoA

Con los datos de las determinaciones de las enzimas: β -glucosidasa, β -glucosaminidasa, deshidrogenasa, y fosfatasa ácida, se determinaron diferencias multivariadas entre los sitios Coque, Cura y Fortuna, aplicando un análisis de varianza basado en permutaciones (Permanova), obtenidos a partir de 999 permutaciones. También, se realizó un análisis de dispersión multivariada (Permutest). Finalmente, se llevó a cabo un análisis de coordenadas principales (PCoA), con el fin de maximizar las diferencias en el espacio multivariado. Todos los análisis estadísticos se realizaron con el programa R versión 4.2.1 [31].

3. Discusión de resultados

La respiración edáfica (mg de C-CO₂/100 g de suelo/día) aumentó con la distancia al complejo, se puede observar en la Figura 1A, siendo mayor en el sitio Cura (a 40 km del CIJAA), seguido del sitio Fortuna (a 9 km del CIJAA). Los menores valores de respiración fueron encontrados en

el sitio Coque (a 1,3 km del CIJAA). El análisis de los supuestos de normalidad y homocedasticidad de las varianzas arrojaron que los datos de la respiración edáfica entre los sitios no se ajustan a una distribución normal con valor de $p = 0,04798$, para $p \geq 0,05$, tampoco tienen varianzas iguales entre los grupos, ya que el valor de p fue de $p = 0,02001$ para $p \geq 0,05$.

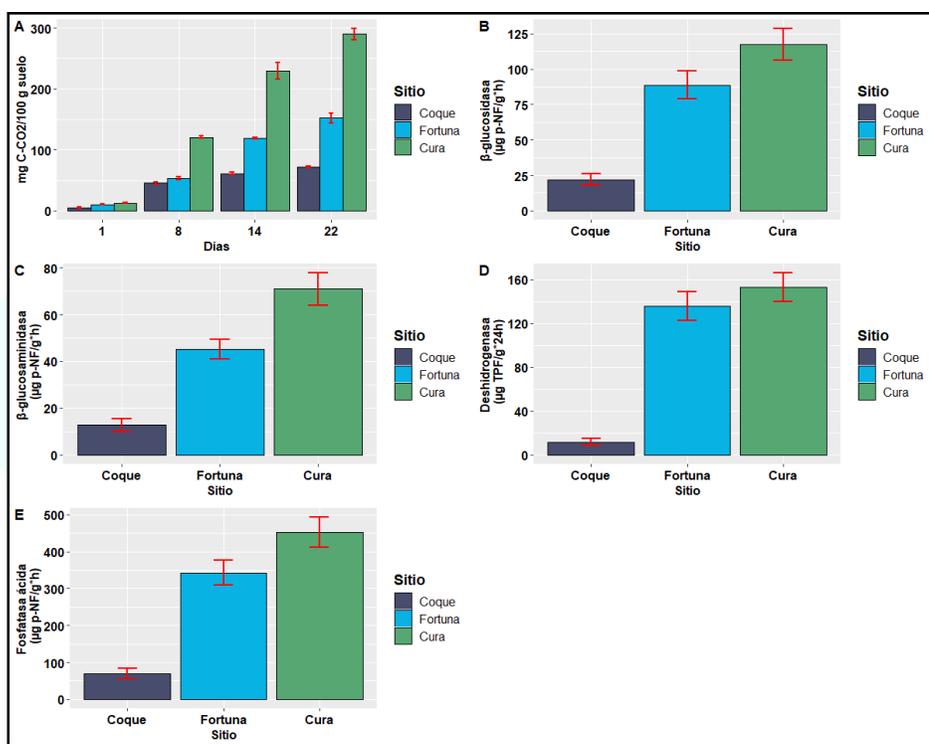
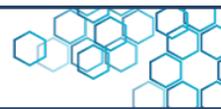


Figura 1. Representación gráfica de la respiración edáfica y actividad enzimática. A) Respiración edáfica (mg de C-CO₂/100 g de suelo/día). B) Actividad de la enzima β-glucosidasa (μg p-NF/g*h). C) Actividad de la enzima β-glucosaminidasa (μg p-NF/g*h). D) Actividad de la enzima deshidrogenada (μg p-TPF/g*24h). E) Actividad de la enzima fosfatasa (μg p-NF/g*h). La media, ± error estándar en rojo y n=27, para los tres sitios de muestreos: Coque, Fortuna y Cura

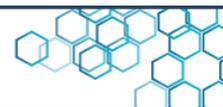


El resultado del análisis no paramétrico arrojó diferencias significativas entre los sitios con respecto a la respiración edáfica, con un valor de $p = 0,00728$. El resultado de la comparación múltiple de medias de contraste post-hoc de la prueba de Wilcoxon arrojó diferencias entre los sitios Coque y Cura con un valor de $p = 0,02910$, entre los sitios Coque y Fortuna con un valor de $p = 0,029$, y entre los sitios Cura y Fortuna con un valor de $p = 0,02936$.

Por lo tanto, es posible decir que existen diferencias estadísticamente significativas en la respiración entre los sitios. La cercanía al complejo CIJAA podría estar influenciando de manera negativa la respiración de los suelos circundantes al complejo [32, 33], debido a la emisión de contaminantes que podrían ser arrastrados a través de las deposiciones húmeda y seca en dichos suelos [32]. En los sitios más alejados, la mayor actividad microbiana del suelo podría explicarse debido a fuentes exógenas de materia orgánica lábil al suelo y la subsecuente estimulación de los microorganismos heterotróficos que estimulan la respiración edáfica [34-37].

Los resultados de la actividad enzimática entre los sitios muestran que la mayor actividad enzimática de las cuatro enzimas (β -glucosaminidasa, β -glucosidasa, deshidrogenasa y fosfatasa ácida) estuvo en los sitios más alejados del CIJAA, ver en la Figura 1B-E.

En general, la mayor actividad enzimática se obtuvo con la fosfatasa ácida para el sitio Cura ($450 \mu\text{g} (p\text{-NF}) \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$), se observa en la Figura 1E. Por el contrario, la menor actividad enzimática se obtuvo con la deshidrogenasa, en el sitio Coque ($17 \mu\text{g} (TPF) \text{g}^{-1} 24 \text{h}^{-1}$), como se demuestra en la Figura 1D. Esta misma tendencia se observó en el resto de las enzimas, en la Tabla 1, se presentan los valores de media,



desviación estándar y error estándar por cada enzima. Así mismo, se muestran los valores de la respiración edáfica en cada sitio.

Tabla 1. Resumen de valores (media, sd, se) para las concentraciones de las emisiones CO₂ y la actividad enzimática en los tres sitios de muestreos: Coque, Fortuna y Cura

Sitio	mg CO ₂ /100 g suelo (22 días)			β-glucosidasa (μg p-NF/g*h)			β-glucosaminidasa (μg p-NF/g*h)			Deshidrogenasa (μg TPF/g*24h)			Fosfatasa ácida (μg p-NF/g*h)		
	mean	sd	se	mean	sd	se	mean	sd	se	mean	sd	se	mean	sd	se
	Fortuna	152,00	7,87	3,93	88,63	51,07	9,83	45,23	21,44	4,13	135,68	180,11	13,13	342,93	180,11
Cura	290,00	9,12	4,56	117,46	58,1	11,18	70,92	35,85	6,90	153,23	214,69	13,00	452,64	214,69	41,32
Coque	71,50	1,29	0,64	21,99	20,76	4,00	12,76	14,09	2,71	11,87	74,22	3,07	68,51	74,22	14,28

En la Figura 2, se observa la representación de los diagramas de cajas por cada enzima para cada sitio. En general, el sitio Coque es distinto a Fortuna y Cura, con varianza diferente en cada enzima, también los sitios Fortuna y Cura son similares con varianza aproximadamente igual para cada enzima. Al comparar la actividad enzimática de la β-glucosidasa, se encontraron diferencias significativas entre los sitios $p = 5,736 e^{-09}$, entre Coque y Fortuna $p = 2,1 e^{-06}$ siendo mayor en Fortuna, adicionalmente, entre Coque y Cura $p = 1,2 e^{-07}$, donde Cura fue mayor. Entre Fortuna y Cura no se observaron diferencias significativas $p = 0,061$. Así mismo, al comparar la actividad enzimática de la β-glucosaminidasa, se encontraron diferencias significativas entre todos los sitios $p = 2,597 e^{-11}$ entre Coque y Fortuna $p = 1,9 e^{-07}$ siendo mayor en Fortuna, entre Coque y Cura $p = 5,97 e^{-09}$, donde fue mayor Cura, y entre Fortuna y Cura $p = 0,00081$ siendo Cura también mayor. Además, al comparar la actividad enzimática de la deshidrogenasa, diferencias significativas entre los sitios $p = 2,477 e^{-11}$ aparecen, las diferencias encontradas están entre los sitios Coque

y Fortuna $p = 2,8 e^{-09}$, donde fue mayor en Fortuna, también, entre los sitios Coque y Cura $p = 2,8 e^{-09}$ siendo mayor en el sitio Cura, y para esta enzima no se encontraron diferencias significativas entre los sitios Fortuna y Cura $p = 0,39$. Por último, al comparar la actividad enzimática de la fosfatasa ácida, se observaron diferencias significativas entre los sitios $p = 1,785 e^{-11}$, las diferencias encontradas están entre los sitios Coque y Fortuna $p = 3,2 e^{-09}$ siendo mayor en el sitio Fortuna, así mismo, los sitios Coque y Cura $p = 3,4 e^{-09}$ presentaron diferencias, siendo mayor la actividad enzimática en Cura.

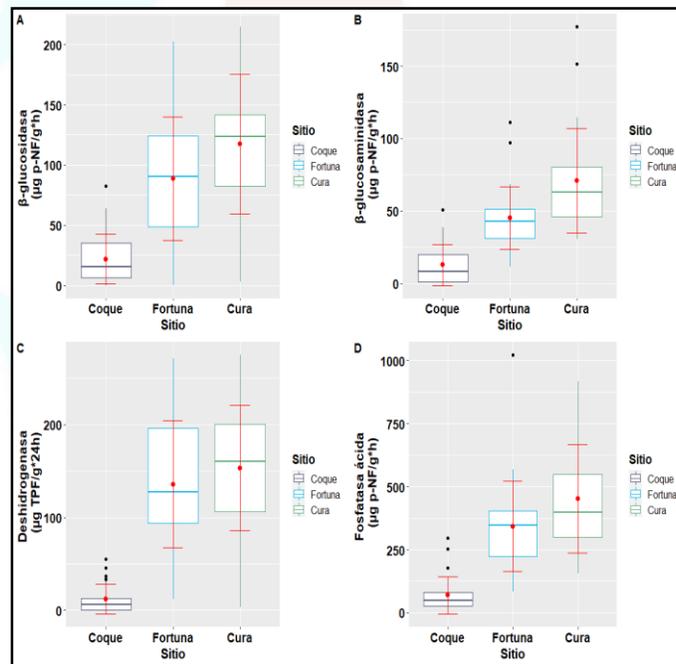
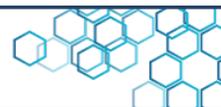


Figura 2. Diagramas de caja de cada enzima en los tres sitios de muestreo (Coque, Cura y Fortuna). A) Boxplots de la enzima β -glucosidasa ($\mu\text{g p-NF/g}\cdot\text{h}$). B) Boxplots de la enzima β -glucosaminidasa ($\mu\text{g p-NF/g}\cdot\text{h}$). C) Boxplots de la enzima deshidrogenada ($\mu\text{g p-TPF/g}\cdot 24\text{h}$). D) Boxplots de la enzima fosfatasa ($\mu\text{g p-NF/g}\cdot\text{h}$). En rojo se observa la media y la desviación estándar. $n=27$



Por otro lado, no se determinaron diferencias significativas entre los sitios Fortuna y Cura $p = 0,59$. Esta tendencia (menor actividad enzimática en los sitios cercanos al complejo), que puede observarse en la Figura 2, podría estar relacionada con las emisiones generadas por el CIJAA, ya que dichas emisiones podrían afectar a dos de los sitios estudiados: Coque y Fortuna, a diferencia del sitio Cura, en donde no se dispersan los contaminantes generados por el CIJAA [32], tal como ocurre en estudios de suelos en donde la actividad enzimática disminuye, en función de la distancia de los mismos a las carreteras o las fuentes de contaminación antrópicas [12, 15-17, 38].

Este escenario se reafirma con los resultados obtenidos en el permanova, donde se han considerado todas las enzimas para analizar las diferencias entre los sitios. Los resultados obtenidos reflejaron diferencias significativas entre los grupos (Sitio) con $p=0,001$, tal como lo refleja la Tabla 2, basados en matrices de distancias euclidianas a partir de datos previamente normalizados. También, se observó un efecto en la dispersión multivariada de los sitios, mostrados en la Tabla 3.

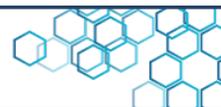


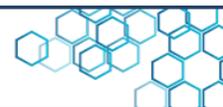
Tabla 2. Resultado del permanova

adonis2(enzy,2_norm,dist ~ Sitio, data = predictores, method = 'euclidean', permutations = 999)						
Permutation test for adonis under reduced model						
Terms added sequentially (first to last)						
Permutation: free						
Number of permutations: 999						
adonis2(formula = enzy,2_norm,dist ~ Sitio, data = predictores, permutations = 999, method = "euclidean")						
	Df	SumOfSqs	R2	F	Pr(>F)	
Sitio	2	10,546	0,49908	38,857	0,001	***
Residual	78	10,585	0,50092			
Total	80	21,131	1,00000			

Signif, codes:						
0 '***' 0,001 '**' 0,01 '*' 0,05 '.' 0,1 ' ' 1						

Tabla 3. Resultado de la permutación-dispersión

permdisp <- betadisper(enzy,2_norm,dist, group = predictores\$Sitio, type = "centroid")						
Homogeneity of multivariate dispersions						
Call: betadisper(d = enzy,2_norm,dist, group = predictores\$Sitio, type = "centroid")						
No, of Positive Eigenvalues: 4						
No, of Negative Eigenvalues: 0						
Average distance to centroid:						
Coque		Cura		Fortuna		
0,1382		0,4177		0,357		
Eigenvalues for PCoA axes:						
PCoA1		PCoA2		PCoA3		PCoA4
16,077		2,124		1,772		1,159



El resultado de la prueba de permutación (Permutest), para probar si uno o más sitios son más variables que otros, arrojó que el sitio Coque es diferente de los sitios Fortuna y Cura, en cuanto a la actividad enzimática. Cuando se permutan los residuos del permanova y se genera la distribución de permutación F, bajo la hipótesis nula de que no hay diferencia en la dispersión entre los grupos (Sitio), se encuentra que la actividad enzimática de Coque es diferente al de Fortuna y Cura, siendo menor en este sitio, en comparación a los grupos más alejados del CIJAA. Sin embargo, se reportó que no se encontraron diferencias significativas entre los sitios Fortuna y Cura, como se puede observar en la Tabla 4 y Figura 3. La ordenación del PCoA para los sitios se obtuvo a partir de 4 ejes de coordenadas principales, que explican el 86,12 % de la variación total.

Tabla 4. Resultado de la prueba de la dispersión multivariada, permtest

permtest <- permutest(permdisp, pairwise = TRUE, permutations = 999)							
Permutest							
Permutation test for homogeneity of multivariate							
Dispersions							
Permutation: free							
Number of permutations: 999							
Response: Distances							
Df Sum Sq Mean Sq F N,Perm Pr(>F)							
Groups	2	1,1670	0,58352	23,741	999	0,001	***
Residuals				78	1,9171	0,02458	

Signif. codes: 0 '***' 0,001 '**' 0,01 '*' 0,05 '.' 0,1 ' ' 1							
Pairwise comparis							
(Observed p-value below diagonal, permuted p-value above diagonal)							
	Coque	Cura	Fortuna				
Coque		1,0000e-03	0,001				
Cura	3,6622e-09		0,258				
Fortuna	2,0858e-07		2,3608e-01				

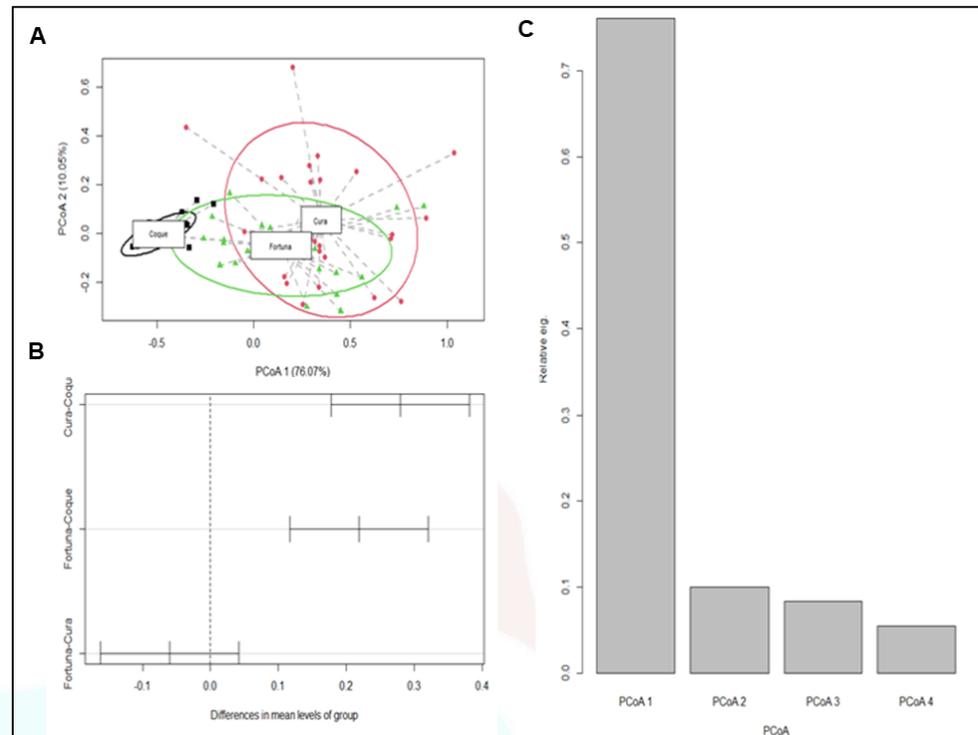
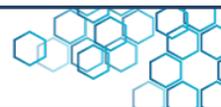


Figura 3. Representación gráfica de: A) Dispersión de cada grupo, B) Varianza explicada en cada eje, con intervalo de confianza al 95 % y C) Varianza explicada total (resultado de la prueba gráfica de Tukey entre cada grupo)

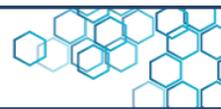
La fuerza de la asociación entre la ordenación multivariada con la hipótesis de diferencias entre sitios de los dos primeros ejes canónicos, empleando el método euclidiano, fue de 0,7607 en el PCoA 1 y 0,1005 en el PCoA 2, como se muestra en la Figura 3A-C. En este sentido, los resultados sugieren que con la cercanía al complejo decrece la actividad enzimática asociada a los ciclos del C, N y P. Además, las emisiones de contaminantes del CIJAA podrían contribuir en la disminución de la actividad asociada a la presencia de microorganismos (hongos y bacterias) responsables de la oxidación de nutrientes esenciales del suelo, como ha sido reportado en otros trabajos



[5, 12, 39, 40]. Con la cercanía al complejo, la descomposición de los carbohidratos de bajo peso molecular y sus productos de hidrólisis que son la principal fuente de energía para los microorganismos del suelo a través de las enzimas β -glucosaminidasa, β -glucosidasa pueden verse afectados [41], también, la mineralización del fósforo orgánico del suelo cuando la actividad de la fosfatasa ácida disminuye [41]. La actividad microbiana general (la respiración edáfica, la actividad de la deshidrogenasa), así como la actividad microbiana específica (β -glucosaminidasa, β -glucosidasa, fosfatasa ácida), pueden ser usadas para dar una evaluación de la buena salud en el ecosistema de los suelos cuando se considera la microbiología del suelo [42]. En este sentido, este estudio muestra que los suelos con mayor actividad enzimática y mayor respiración edáfica y, en consecuencia, los más saludables corresponden al sitio Cura, seguido de Fortuna y, por último, los menos saludables y con menor calidad, a los suelos del sitio Coque.

4. Conclusiones

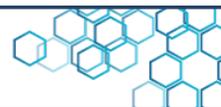
La respiración edáfica (mg de C-CO₂/100 g de suelo /día) y la actividad enzimática de la β -glucosaminidasa, β -glucosidasa, deshidrogenasa y fosfatasa ácida aumentaron con la distancia al complejo, siendo mayor en Cura (a 40 km del CIJAA), seguido de Fortuna (a 9 km del CIJAA) y Coque (a 1,3 km del CIJAA). La cercanía al complejo CIJAA podría estar influenciando de manera negativa tanto la respiración como la actividad enzimática, ya que se registró a los 22 días de incubación valores de mg de C-CO₂/100 g de suelo/día por debajo de 100 en el sitio más cercano (Coque) y mayor de 250 en el sitio más alejado (Cura),



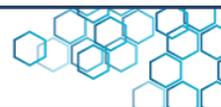
encontrándose un valor promedio en el sitio Fortuna. La mayor actividad enzimática se obtuvo con la fosfatasa ácida, para el sitio Cura ($450 \mu\text{g} (p\text{-NF}) \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$), por el contrario, la menor actividad enzimática fue con la deshidrogenasa, en el sitio Coque ($17 \mu\text{g} (TPF) \text{g}^{-1} 24 \text{h}^{-1}$). Esta misma tendencia se observó en el resto de las enzimas de los suelos circundantes al CIJJA. La emisión de contaminantes del complejo a la atmósfera y su consecuente deposición sobre los bosques, podrían afectar negativamente a los microorganismos del suelo y, por lo tanto, a las propiedades biológicas de los mismos. En ese sentido, son necesarios más estudios de fisicoquímica y actividad microbiana en estos suelos, para tener una mejor comprensión de los mecanismos involucrados en la respiración y en la actividad enzimática, del mismo modo, como estos se ven afectados por la cercanía al Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui.

5. Referencias

- [1] D. Bello, C. Trasar-Cepeda, F. Gil-Sotres. Enzymes and Environmental Contaminants Significant to Agricultural Sciences. OMICS Group. 2014.
- [2] L. Rincón, L. Melgarejo. Enzimas del suelo: indicadores de salud y calidad. Acta Biológica Colombiana, 10:1, 5-18, 2005.
- [3] C. Trasar-Cepeda, M. Leiros, S. Seoane, F. Gil-Sotres. Limitations of Soil Enzymes as Indicators of Soil Pollution. Soil Biology and Biochemistry, 32, 1867-1875, 2000.



- [4] V. Ochoa, B. Hinojosa, B. Gómez-Muñoz, R. García-Ruiz. Actividades enzimáticas como indicadores de calidad del suelo en agroecosistemas ecológicos. *Iniciación a la investigación*. 2, 2010.
- [5] P. Nannipieri, C. Trasar-Cepeda, R. Dick. Soil Enzyme Activity: A Brief History and Biochemistry as a Basis for Appropriate Interpretations and Meta-Analysis. *Biology and Fertility of Soils*. 54, 11-9, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00374-017-1245-6>.
- [6] E. Wolejko, A. Jabłońska-Trypuć A, U. Wydro, A. Butarewicz, B. Łozowicka. Soil Biological Activity as an Indicator of Soil Pollution with Pesticides - A Review. *Applied Soil Ecology*. 147, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2019.09.006>.
- [7] J. Pascual, C. García, T. Hernández, J. Moreno, M. Ros. Soil Microbial Activity as a Biomarker of Degradation and Remediation Processes. *Soil Biology and Biochemistry*, 32(13), 1877-1883, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(00\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(00)00161-9)
- [8] T. Knight. Differentiating Microbial and Stabilized β -glucosidase Activity Relative to Soil Quality. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(12), 2089-2096, 2004.
- [9] Y. Acosta, J. Paolini. Actividad de la enzima deshidrogenasa en un suelo Calciorthids enmendado con residuos orgánicos. *Agronomía tropical*, 55(2), 217-232, 2005.
- [10] J. Parham, S.P. Deng. Detection, Quantification and Characterization of β -glucosaminidase Activity in Soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 8-9, 1183-1190, 2000.
- [11] A. Adetunji, F. Lewu F, R. Mulidzi, B. Ncube. The Biological Activities of β -glucosidase, Phosphatase and Urease as Soil Quality Indicators: A Review. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 17(3), 794-807 2017.
- [12] H. Jaworska, J. Lemanowicz. Heavy Metal Contents and Enzymatic Activity in Soils Exposed to the Impact of Road Traffic. *Sci Rep* 9, 19981, 2019. <https://doi.org/10.1038/S41598-019-56418-7>.
- [13] D. Powlson, P. Prookes, B. Christensen. Measurement of Soil Microbial Biomass Provides an Early Indication of Changes in Total Soil



Organic Matter Due to Straw Incorporation. *Soil Biology and Biochemistry*, 19(2), 159-164, 1987.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(87\)90076-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(87)90076-9)

[14] W. Dick, M. Tabatabai. Significance and Potential Uses of Soil Enzymes. *Soil Microbial Ecology: Applications in Agricultural and Environmental Management*. Metting, F. B., Jr. Pp: 95-127, 1992.

[15] S. Deng, M. Tabatabai. Effect of Tillage and Residue Management on Enzyme Activities in Soils: III. Phosphatases and Arylsulfatase. *Biology Fertility and Soils*, 24,141-6, 1997.
DOI: <https://doi.org/10.1007/S003740050222>.

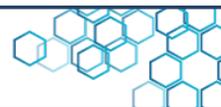
[16] D. Allen, B. Singh. Soil Health Indicators Under Climate Change: A Review of Current Knowledge, 25-45, 2011.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-20256-8_2.

[17] Z. Xu, T. Zhang, S. Wang, Z. Wang. Soil pH and C/N Ratio Determines Spatial Variations in Soil Microbial Communities and Enzymatic Activities of the Agricultural Ecosystems in Northeast China: Jilin Province case. *Applied Soil Ecology*, 55:103629, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/J.APSOIL.2020.103629>.

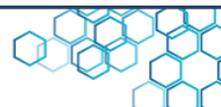
[18] C. Garbisu, I. Alkorta. Assessment of Soil Quality Using Microbial Properties and Attributes of Ecological Relevance. *Applied Soil Ecology*, 49(1), 1-4, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2011.04.018>

[19] M. Cycon, Z. Piotrowska-Seget. Pyrethroid-Degrading Microorganisms and their Potential for the Bioremediation of Contaminated Soils: A Review. *Frontiers Microbiology*, 7, 1463, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.3389/FMICB.2016.01463/FULL>.

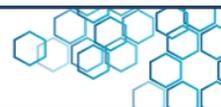
[20] L. Cerón-Rincón, L. Marina, M. Muñoz. Enzimas del suelo: indicadores de salud y calidad. *Acta Biológica Colombiana*, vol. 10, núm. 1, 2005, pp.5-18. Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, Colombia.



- [21] S. Noinville, M. Revault, H. Quiquampoix, M. Baron. Structural Effects of Drying and Rehydration for Enzymes in Soils: A Kinetics-FTIR Analysis of α -chymotrypsin Adsorbed on Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 273(2), 414-425, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.067>
- [22] R. Burns. Enzyme Activity in Soil: Location and a Possible Role in Microbial Ecology. *Soil Biology and Biochemistry*, 14(5), 423-427, 1982.
- [23] J. Sarkar, A. Leonowicz. Immobilization of Enzymes on Clays and Soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 21(2), 223-230, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(89\)90098-9](https://doi.org/10.1016/0038-0717(89)90098-9)
- [24] A. Araújo, R. Monteiro. Indicadores biológicos de qualidade do solo. *Bioscience Journal*. 23, 66-75, 2007.
- [25] S. Sharma, A. Ramesh, M. Sharma. Microbial Community Structure and Diversity as Indicators for Evaluating Soil Quality. *Biodiversity, Biofuels, Agroforestry and Conservation Agriculture*, 317-58, 2010. DOI: https://doi.org/10.1007/978-90-481-9513-8_11.
- [26] W. Durango, L. Uribe, C. Henríquez, R. Mata. Respiración, biomasa microbiana y actividad fosfatasa del suelo en dos agroecosistemas y un bosque en Turrialba, Costa Rica. *Agronomía Costarricense*, 39(1), 37-46, 2015.
- [27] L. Gianfreda, M. Rao. Potential of Extra Cellular Enzymes in Remediation of Polluted Soils: A Review. *Enzyme and Microbial Technology*, 35(4), 339-354, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2004.05.006>
- [28] G. Stotzky. Microbial Respiration. *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 1550-72, 2016. DOI: <https://doi.org/10.2134/AGRONMONOGR9.2.C62>
- [29] M. Tabatabai, J. Bremner. Use of p-nitrophenyl Phosphate for Assay of Soil Phosphatase Activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 1(4), 301-307, 1969. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(69\)90012-1](https://doi.org/10.1016/0038-0717(69)90012-1)
- [30] Jr. Casida, D. Klein, T. Santoro. Soil Dehydrogenase Activity. *Soil Science*: 98(6), 371-376, 1964.



- [31] R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing 2022.
- [32] G. Rincón, L. Cremades. Assessment of Responsibility for Pollution from PM10 and Sulfur Dioxide and Application to an Industrial Area on the Northeastern Coast of Venezuela. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 722-32, 2012. DOI: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.02.0023>.
- [33] G. Rincón-Polo. Análisis integrado de la calidad del aire en la costa nororiental de Venezuela. Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Geoquímica. Venezuela. Universidad Central de Venezuela. 2010.
- [34] W. Bettiol, R. Ghini, J. Abrahão, H. Galvão, M. Antônio, V. Ligo, et al. Soil Organisms in Organic and Conventional Cropping Systems. *Soils and Plant Nutritions, Scientia Agricola*, 59 (3), 565-572, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-90162002000300023>
- [35] A. Araújo, V. Santos. Responses of Soil Microbial Biomass and Activity for Practices of Organic and Conventional Farming Systems in Piauí State, Brazil. *European Journal of Soil Biology*, 44(2), 225-230 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2007.06.001>
- [36] P. Saffigna, D. Influence of Sorghum Residues and Tillage on Soil Organic Matter and Soil Microbial Biomass in an Australian Vertisol. *Soil Biology and Biochemistry*, 21(6), 759-765, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(89\)90167-3](https://doi.org/10.1016/0038-0717(89)90167-3)
- [37] N. Okur, H. Kayikcioglu, F. Ates, B. Yagmur. A Comparison of Soil Quality and Yield Parameters Under Organic and Conventional Vineyard Systems in Mediterranean Conditions (West Turkey). *Biological Agriculture and Horticulture*, 32, 73- 84, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1080/01448765.2015.1033645>.
- [38] S. Joshi, R. Kumar, P. Saikia, R. Bhagobaty, S. Thokchom. Impact of Roadside Pollution on Microbial Activities in Sub-Tropical Forest Soil of North East India. *Res. J. Environ. Sci*, 4, 280-287, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3923/RJES.2010.280.287>.

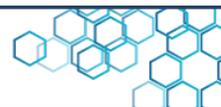


[39] H. Aponte, P. Meli, B. Butler, J. Paolini, F. Matus, C. Merino, et al. Meta-Analysis of Heavy Metal Effects on Soil Enzyme Activities. *Science of the Total Environment*, 737-744, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139744>.

[40] A. Markowicz, M. Cycon, S. Piotrowska. Microbial Community Structure and Diversity in Long-Term Hydrocarbon and Heavy Metal Contaminated Soils. *Int. J. Environ. Res*, 10, 321-32, 2016.

[41] M. Ekenler. Enzyme Activities in Soils as Affected by Management Practices. Degree of Doctor of Philosophy. Iowa. Iowa State University. 2002.

[42] M. Ruiz-Dager, J. Paolini-Gomez. Indicadores biológicos de suelos lacustres y aluviales de Venezuela bajo diferentes usos. Parte 2. Evaluación de la calidad de suelos. *Terra Latinoamericana*, 40, 1-11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.28940/TERRA.V40I0.967>.



Nota técnica

Fermentación de semillas de *Theobroma cacao* L. (Malvaceae), sus primeras cuarenta y ocho horas: Oportunidades de estudio

S. Cestari-Abreu^{1*} , F. Aguilera¹ , J. De Almeida¹ , H. Rodríguez¹ , J. Hernández¹ , M. Henríquez¹ .

¹Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Resumen

El propósito del trabajo fue brindar una descripción de los procesos que se producen una vez que ocurre la fermentación de las semillas de cacao. Se identificaron las variables que influyen durante esta etapa y los vacíos de información que conducen al desarrollo de nuevas investigaciones en este campo. La actividad de las levaduras es de especial interés durante las primeras 48 h, dado que la producción de etanol está asociada con los rasgos sensoriales que finalmente presentará el grano. Las variables que más afectan la fermentación alcohólica son la temperatura y el suministro de oxígeno; en este sentido, la recomendación es utilizar contenedores de forma cuadrada y hacer la primera remoción de los granos al finalizar el período de las 48 h. Adicionalmente, se debe considerar un tiempo de espera de las mazorcas para elevar la temperatura y acelerar su ascenso durante los primeros dos días.

Palabras clave: cacao, fermentación, levadura, etanol, tiempo de aguante.



Recibido: 27 de octubre del 2022

Aceptado: 16 de enero del 2023

Publicado: 11 de marzo del 2023

Conflicto de intereses: los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

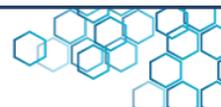
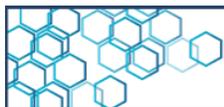
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7271877>

***Autor para correspondencia:**

S. Cestari-Abreu

e-mail:

scestari.cntq@gmail.com



Technical note

Fermentation of *Theobroma cacao* L. (Malvaceae) Seeds, their First Forty Eight Hours: Study of Opportunities

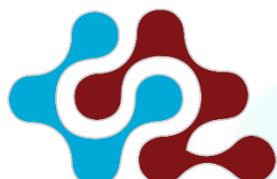
S. Cestari-Abreu^{1*} , F. Aguilera¹ , J. De Almeida¹ , H. Rodríguez¹ , J. Hernández¹ , M. Henríquez¹ .

¹Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e innovación, Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Abstract

The purpose of the work was to provide a description of the processes that occur once the fermentation of cocoa beans occurs. The variables that influence during this stage and the information gaps that lead to the development of new research in this field were identified. Yeast activity is of special interest during the first 48 h since ethanol production is associated with the sensory traits that the grain will finally present. The variables that most affect alcoholic fermentation are temperature and oxygen supply; In this sense, the recommendation is to use square-shaped containers and do the first removal of the grains at the end of the 48 h period. Additionally, a waiting time for the pod should be considered to raise the temperature and accelerate their rise during the first two days.

Keywords: cocoa, fermentation, yeast, ethanol, holding time.



CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Received: October 27, 2022

Accepted: January 16, 2023

Published: August 11, 2023

Conflict of interest: the authors declare that there are no conflicts of interest.

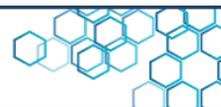
DOI: <https://www.doi.org/10.5281/zenodo.7271877>

***Corresponding author:**

S. Cestari-Abreu

e-mail:

scestari.cntq@gmail.com

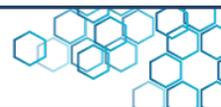
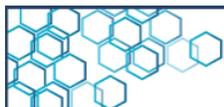


1. Introducción

El grano de *Theobroma cacao* L. (Malvaceae) está definido por la semilla fermentada, seca y con cascarilla [1, 2]. La producción de granos de cacao es un negocio sustancial; el precio, durante junio de 2020, estuvo cerca de los dos mil dólares americanos por tonelada según reporta la Organización Internacional del Cacao (ICCO) [3], dando una idea de la magnitud que puede tener este producto al considerar que, por ejemplo, Costa de Marfil tuvo una producción de más de un millón de toneladas de granos de cacao en el año 2014 como reportan Hoare y col. [4].

La República Bolivariana de Venezuela ha mostrado especial interés en el aprovechamiento de este rubro; la declaración del cacao como género prioritario de la nación [5] y el nacimiento de la Corporación Socialista del Cacao Venezolano S.A. [6], así lo indican. Con el objetivo de ganar mayor protagonismo en el mercado, el refinamiento de la calidad del grano resulta relevante; además de cumplir con las exigencias mínimas de los países importadores, es una ventaja competitiva aumentar la calidad sensorial del grano de cacao. Entre los factores que más influyen en esta variable, resaltan la genética del cultivo elegido, así como, los modos en que son canalizados las actividades de fermentación y secado de los granos [7, 8, 9].

La fermentación es la descomposición microbiana de los carbohidratos contenidos en la pulpa que recubre la semilla de cacao. Los cambios en el pH, el aumento de la temperatura y la penetración de los productos de fermentación de la pulpa en los cotiledones finalmente matan al



embrión [10, 11, 12]. El camino correcto de la fermentación está sujeto a un número de variables; al identificarlas y ajustarlas correctamente, este proceso puede ser mejorado y, en consecuencia, aumentar el valor final del grano de cacao [7, 12, 13].

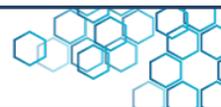
Por lo tanto, el objetivo de esta revisión es ofrecer a los investigadores y productores agrícolas una descripción de los eventos que se originan debido a la fermentación; así como, identificar las variables de mayor impacto y aquellos aspectos que no han sido considerados en el proceso de fermentación.

2. Metodología

Se emplearon las plataformas de publicaciones científicas SciELO, ResearchGate y Dimensions, como se muestra en la Tabla 1, para identificar la literatura relacionada con la fermentación de los granos de cacao a nivel nacional, latinoamericano y mundial.

Tabla 1. Plataformas y ecuaciones de búsqueda empleadas

Plataforma	Ecuación de búsqueda
SciELO	(ab: ((fermentación OR fermentation))) AND (ab: ((cacao OR cocoa)))
ResearchGate	(fermentación OR fermentation) AND (cacao OR cocoa)
Dimensions	(fermentación OR fermentation) AND (cacao OR cocoa)



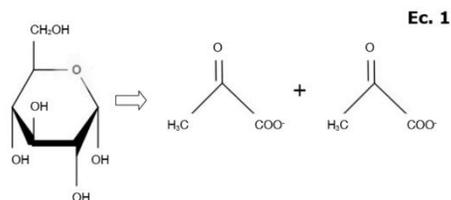
3. Discusión de resultados

3.1 Fenómenos químicos involucrados

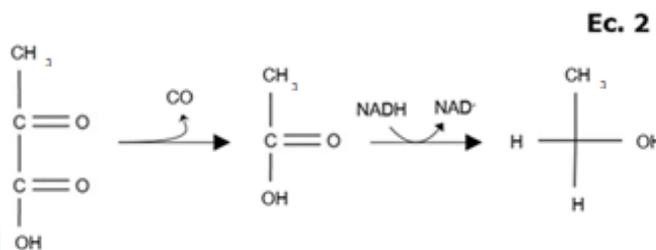
Cuando los cacaocultores abren las mazorcas de cacao, se inicia el proceso de fermentación, las semillas se exponen a una infinidad de microorganismos como consecuencia del contacto con las herramientas de trabajo, las manos o el aire circundante [13, 14]. La microbiota que da inicio a este proceso es característica de cada región geográfica, pero la evidencia científica mundial ha demostrado que las bacterias ácido lácticas y acéticas, junto a las levaduras son las responsables esenciales de la fermentación [10, 11, 12, 15].

El modelo más aceptado indica que las levaduras son las responsables de la producción de alcoholes a causa de la metabolización de azúcares en un entorno casi anaeróbico [12, 16]. Mientras que, las bacterias ácido lácticas metabolizan el ácido cítrico y la fructosa de la pulpa, formando así los ácidos acético y láctico, respectivamente [11, 12].

La fermentación inicia con la transformación del azúcar de la pulpa del grano en alcohol y dióxido de carbono (proceso de glucólisis), donde el pH y la temperatura aumentan. La glucosa se degrada en el citosol, dando lugar a dos moléculas de piruvato mediante la siguiente reacción general mostrada en la Ecuación 1 [13].



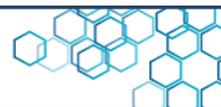
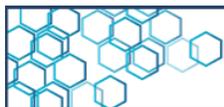
Inmediatamente, bajo condiciones anaeróbicas el piruvato se transforma en alcohol etílico o etanol (fermentación alcohólica) como se observa en la Ecuación 2.



Luego, gracias a la remoción de los granos, se oxigena el entorno y el etanol obtenido se convierte en ácido acético, mediante la oxidación del alcohol por bacterias ácido-acéticas como se observa en la Ecuación 3.



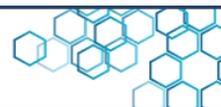
Las reacciones metabólicas descritas conducen a un incremento de la temperatura y reducen los niveles de oxígeno del sistema [11, 14]. Por ello, si este oxidante es administrado de manera adecuada mediante la remoción de los granos, favoreciendo la proliferación de las bacterias ácido acéticas, estas convertirán el ácido láctico y/o etanol a ácido acético [12].



La evidencia sugiere que el ácido acético puede ser precursor de un amplio espectro de ésteres que darán al grano fermentado parte de sus rasgos sensoriales [17, 18]. De acuerdo con lo expuesto, este modelo sostiene que una buena fermentación estará dirigida a la generación de ácido acético; entonces, el identificar las variables que afectan los niveles de esta molécula favorecerá la calidad de la fermentación.

Por otra parte, a medida que la actividad microbiológica transcurre en la pulpa, se difunden al interior de la semilla moléculas solubles en ella, la temperatura aumenta y las sustancias que inhiben la germinación son degradadas [10, 11]; el contacto entre enzimas y sustratos en los cotiledones, y los productos de la fermentación finalmente matan el embrión [11]. Carboxipeptidasas, proteasas aspárticas y aminopeptidasas, son enzimas que están involucradas en la degradación de las proteínas de reserva de los cotiledones del grano y en la fermentación de las semillas de cacao [10, 19].

Las fermentaciones acompañadas de una fuerte acidificación de los cotiledones ($\text{pH} < 5,0$) dan como resultado un pobre potencial de sabor del cacao. Este hecho se debe a la dependencia del pH de las carboxipeptidasas, cuya actividad es óptima en un rango de pH entre 5,0 - 5,5 [10]. Además, estas peptidasas son las responsables principales de la hidrólisis de las proteínas globulinas tipo vicilinas de reserva, cuyos aminoácidos y oligopéptidos resultantes son los precursores que dotarán al cacao de su olor característico y, por lo tanto, en gran parte de la calidad sensorial [10, 19].

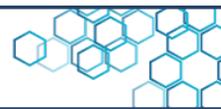


3.2 Aislamiento del sistema y suministro del oxígeno

El análisis de un fenómeno a través de un modelo es importante porque ayuda a comprender el funcionamiento de los sistemas y permite dar sugerencias para mejorar los procesos de producción. Aun cuando estos puedan contener muchos componentes y mostrar numerosas interacciones como puede ocurrir cuando se trata de conjuntos bastante complejos y de gran tamaño [20].

El modelo expuesto por López y Dimick, señala a las levaduras y a las bacterias ácido lácticas como las primeras participantes en este proceso [11, 12, 14]. Respecto a las primeras, algunos autores mencionan, que durante las primeras 48 h de una fermentación, las levaduras presentes en mayor número son *Pichia manshurica*, *Saccharomyces cerevisiae* y *Hanseniaspora opuntiae* [14, 21, 22]. Todas estas especies, pueden producir etanol por medio del metabolismo de azúcares bajo un entorno anaeróbico [23, 24, 25].

Los principales constituyentes de la pulpa se fermentan principalmente en etanol y ácido láctico. Como consecuencia, el microambiente del sustrato de fermentación cambia, lo que permite la actividad de las bacterias aeróbicas obligadas del ácido acético que pueden crecer a través de la oxidación del etanol producido por las levaduras en ácido acético [16]. Por ello, conviene promover la fermentación alcohólica; reacción que es exotérmica [16, 24], ya que, a medida que aumenta la temperatura, las levaduras alcanzarán su máxima capacidad de actividad. La acción de estos microbios disminuye al superar un valor de umbral de temperatura (45 – 50 °C), junto con el pH del entorno

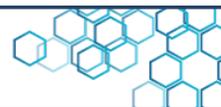
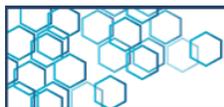


(4,0 - 5,5), el cual resulta tras la producción de etanol y por el metabolismo de las bacterias ácido lácticas, así como por los niveles de oxígeno por debajo de los mínimos exigidos para la vida aeróbica [12, 16, 24].

En este sentido, se debe proporcionar las mejores condiciones para que la producción de etanol sea máxima, el sistema debe intercambiar calor lo menos posible con el entorno y no proveer oxígeno de modo artificial (mediante remociones de los granos) durante las primeras 48 h. Batista afirma que la fermentación anaeróbica tiene una duración de 48 h [14], Hamdouche y col. indican que, en Costa de Marfil, la primera remoción de los granos, ocurre tras finalizar este tiempo [22], lo cual es confirmado por otros autores como Guehi y col.; Tomlins y col., quienes efectuaron fermentaciones de semillas de cacao en Costa de Marfil y Ghana, respectivamente [26, 27].

Es importante señalar que, en África Occidental, en general, prevalece la explotación de la variedad de cacao forastero [28], en consecuencia, la primera remoción a las 48 h debe ocurrir en miembros de esta variedad.

En el caso de las especies de la variedad trinitario, Álvarez y col. determinaron que al limitar a dos el número de remociones, una a las 48 h y otra segunda a las 96 h (como ocurre, tradicionalmente en Costa de Marfil [22]), se obtienen granos con pH intermedios (5,20 - 5,49) según el rango fijado por Jinap y Dimick [8], sin que esto repercuta en el índice de fermentación. Por lo que, para esta variedad es recomendable hacer la primera remoción a 48 h, pues el pH encontrado no fue alto. Además, un nivel alto de pH en los cotiledones es un indicativo de una sobre fermentación de la masa [29].



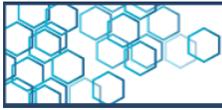
3.3 Dimensiones, materiales y geometría del contenedor

Las dimensiones, el tipo de material y la geometría del contenedor a utilizar, así como la masa de semillas a fermentar, son factores críticos del proceso. El propósito es disminuir la pérdida de calor de la masa de granos en fermentación.

Relativo a la geometría, algunos autores determinaron que un contenedor de forma cuadrada, en comparación a uno rectangular, permite alcanzar una temperatura más alta de la masa en fermentación [30, 31]. De hecho, estos trabajos, junto con el de Nogales y col. [32], señalan que un índice de fermentación mayor puede obtenerse con cajas de forma cuadrada, ya que, se alcanzan mayores temperaturas en la masa de granos fermentante al usar dicho cajón.

En relación con las dimensiones, lo tradicional es el uso de cajas de 100 cm³ [11]; pero, Hernández y col. determinaron que los mejores resultados fueron obtenidos en la caja de 75 cm³, con una masa de 300 kg de semilla, en comparación al de 100 cm³, el cual alojó un peso de 1000 kg de semilla [33]. De los trabajos evaluados, este es el único que comparó el desempeño de cajas cuadradas en distintas dimensiones, lo cual, posiblemente, abre oportunidad para una mayor indagación al respecto.

Acercas del material del contenedor, diversos autores mencionan que el más usual o tradicional para este procedimiento son las cajas de madera [11, 13, 29]. López y Dimick indican que cualquier tipo de madera

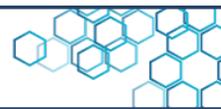


resistente resulta útil [11], Álvarez y col., por ejemplo, nombran a la madera derivada del árbol apamate, *Tabebuia rosea* (Bertol) DC (Bignoniaceae) [29]. Aunque, los contenedores de plástico también han sido evaluados, Álvarez y col. observaron que no existe diferencia significativa en cuanto al índice de fermentación cuando se utiliza en cajas de madera o de plástico [29], pero Guehi y col. señalan que el uso de cajas de plástico arroja un índice de fermentación menor cuando es comparado con los obtenidos con cajas equivalentes de madera [26]. En consecuencia, se debe evaluar el material del contenedor para futuros estudios.

3.4 Tiempo de aguante

El tiempo que hay entre la cosecha y el desgrane de las mazorcas se define como tiempo de aguante [30]. El tiempo de fermentación de las variedades criollo y forastero varía de tres a cuatro días y de seis a siete días, respectivamente. Mientras, Graziani y col. mencionan que, en Cuyagua, estado Aragua (Venezuela), es costumbre un tiempo de aguante de cinco días por parte de los productores [31].

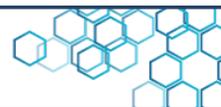
Por otro lado, Torres y col.; Portillo y col. evaluaron la fermentación al usar dos niveles de tiempo de aguante, es decir, cero y cinco días, hallando que un tiempo de aguante de cinco días produce temperaturas más altas en la masa de granos de cacao en fermentación, en comparación a los ensayos asociados a mazorcas que fueron desgranadas el mismo día (cero días) de la cosecha [9, 30].



Un tiempo de aguante mayor a cero, acelera el aumento de la temperatura superior a los 45 °C durante las primeras 20 h [27, 30], lo cual, promueve una mayor actividad enzimática por parte de los microorganismos de interés y resulta de utilidad para reducir la proporción de granos germinados, factor considerado por la norma COVENIN 50:2018 [1], ya que, a mayor velocidad con la cual ocurra el incremento de la temperatura, más rápido se alcanzará la muerte de los embriones [9, 11]. Además, mejora el índice de fermentación, puesto que, al alcanzar temperaturas mayores se favorece el proceso de fermentación y por ende el número de almendras pardas [9, 30].

Además, se observó que a medida que se incrementa el tiempo entre la cosecha y el desgrane aumenta la posibilidad de una sobre fermentación, por lo cual es conveniente reducir el tiempo de fermentación cuando la proporción de mazorcas desgranadas tardíamente sea alta. De ahí que, definir un valor óptimo del tiempo de aguante es un terreno que brinda oportunidades para nuevos proyectos de investigación; pues, a pesar de sus ventajas potenciales, Torres y col. advierten que un tiempo de aguante indebido puede conducir a una fracción mayor de granos negros [9], es decir, sobre-fermentados [1, 9].

Un incremento exagerado y rápido de la temperatura, podría pensarse que conduciría a la muerte también rápida de las levaduras responsables de producir el etanol; sin embargo, algunas de estas levaduras pueden ser termoestables [12, 25]. La tolerancia de una levadura a la temperatura está sujeta a su carga genética [16], en consecuencia, podría utilizarse inóculos artificiales para mejorar los resultados asociados a estos microorganismos si se sospecha que altas

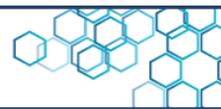


temperaturas inhiben la actividad de las levaduras nativas durante las primeras 48 h fermentación [34, 35].

El retardo del desgrane también influyó sobre las características químicas, obteniéndose un contenido más alto de taninos y acidez total en el cotiledón, así como pH bajos (5,46 - 5,49) [9, 31]. La elevación de la acidez en el cotiledón ha sido atribuida a la absorción de los ácidos producidos por la degradación microbiana de la pulpa, los cuales son difundidos hacia el cotiledón, provocando reacciones de hidrólisis y oxidación de pigmentos [29].

Merece especial mención que los resultados de Graziani y col.; Torres y col. sugieren que la acidez final de los cotiledones guarda una relación positiva con la temperatura del sistema [9, 31]. Hamdouche y col. señalaron que un tiempo de aguante mayor a cero se observan más bandas de ADN de comunidades de bacterias y levaduras. Lo que probablemente significa que la abundancia de especies microbianas aumenta con el tiempo de almacenamiento, ya que, estas comunidades podrían estar presentes en la superficie de las vainas y desarrollarse durante ese tiempo [22].

En resumen, estas evidencias apoyan al modelo de fermentación expuesto y respaldan que debe haber un tiempo de aguante mayor a cero, pues resulta favorecedor para la fermentación y por ende una mejor calidad en el sabor del grano.

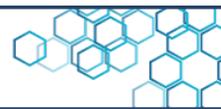


3.5 Acidez final de los cotiledones

Por último, el modelo estudiado sugiere que toda buena fermentación debe conducir a la producción de ácido acético, pero una acidez elevada en el grano fermentado es perjudicial para la calidad [9, 12]. Por ello, los autores recomiendan que, para un grano fermentado y seco, el pH ideal debe estar alrededor de 5,30, ya que, si los granos de cacao tienen un pH alto (5,5 - 5,8) después de la fermentación, se consideran que no presentan un nivel de fermentación adecuado, con un índice de fermentación bajo [8, 17].

Cuando finaliza la fermentación e inicia la labor del secado de los granos, un nuevo contexto bioquímico inicia; a medida que ocurre la deshidratación de la testa, el agua del interior del grano, por efecto osmótico, responde deslizándose hacia la cascarilla, arrastrando trazas de ácidos orgánicos junto a ella; estos, al ubicarse en la testa y al quedar expuestos al efecto de los vientos y de los rayos solares, volatilizan, reduciendo la acidez del grano [11, 32].

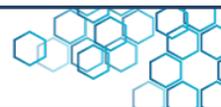
Un exceso de ácido acético en los granos no es deseable, pero también, según el modelo expuesto de fermentación, un aumento de la actividad de las bacterias ácido acéticas es favorable. En consecuencia, para contrarrestar el posible excedente de ácido acético en los granos, hay que regular el procedimiento de secado con el propósito de desprender del grano la mayor fracción posible de este ácido. Jinap y col. determinaron que las muestras de granos de cacao secados al sol y por soplado de aire no tuvieron diferencias significativas con respecto a la acidez, ácidos grasos volátiles, apariencia física y calidad del sabor.



Por lo tanto, el secado por soplado de aire debe practicarse cuando el secado al sol no es posible [8].

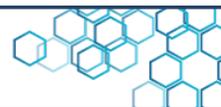
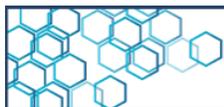
4. Conclusiones

La evidencia descrita en el modelo confirma que los eventos que yacen detrás de la fermentación de semillas de cacao reconoce a las levaduras, así como a las bacterias ácido lácticas y acéticas, como protagonistas principales de este proceso; además, sugiere que toda fermentación bien orientada conduce a una producción de ácido acético. Durante las primeras 48 h, las levaduras, en un entorno deficiente de oxígeno, y temperaturas alrededor de los 45 °C, producirán etanol, el cual es sustrato para la formación de ácido acético por parte de las bacterias ácido acéticas; por lo tanto, conviene estimular la producción de etanol para que la formación de ácido acético sea alta. Para que las levaduras puedan alcanzar máximos de actividad, es necesario que exista el menor intercambio de calor entre los granos fermentantes con el entorno, lo cual puede ser alcanzado haciendo la primera remoción de los granos a las 48 h, y por medio del empleo de contenedores de forma cuadrada. Adicionalmente, un tiempo de aguante superior a cero días ha demostrado ser una táctica apropiada para elevar tanto los máximos de temperatura como la rapidez de ascenso de este último factor durante las primeras 48 h.



5. Referencias

- [1] INSAI. Granos de cacao. Norma COVENIN 50:2018 1ra Revisión, Instituto Nacional de Salud Agrícola Integral (INSAI), Ministerio del Poder Popular para la Agricultura Productiva y Tierras (MPPAPT), Ministerio del Poder Popular para la Alimentación (MINPPAL), Comisión Nacional de Normas Industriales (COVENIN), Fondo de Desarrollo para la Normalización, Calidad, Calidad y Metrología (FODENORCA) 2018.
- [2] N. Dostert, J. Roque, A. Cano, M. La Torre, y M. Weigend. Hoja botánica: cacao. *Theobroma cacao* L. Giacomotti Comunicación Gráficas S.A.C., Lima, Perú, 2012.
- [3] Organización Internacional del Cacao (ICCO). Cocoa Market Review. 2020. <https://www.icco.org/statistics/>.
- [4] A. Hoare, R. King y S. Airey. Cocoa trade, climate change and deforestation. Resource Trade Earth. 2017. <https://resourcetrade.earth/publications/cocoa-trade-climate-change-and-deforestation>.
- [5] Decreto N. 8157. Declaración de cacao de producción nacional como bien de primera necesidad. Gaceta Oficial de Venezuela N 39.665. Caracas, Venezuela, 2011.
- [6] Decreto N. 7471. Creación de la Corporación Socialista del Cacao Venezolano s.a. Gaceta Oficial de Venezuela N 39.441. Caracas, Venezuela, 2010.
- [7] M. Arvelo, D. González, S. Maroto, T. Delgado, y P. Montoya. Manual del cultivo de cacao Buenas prácticas para América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José, Costa Rica, 2017.



[8] S. Jinap, J. Thien, and T. Yap. Effect of Drying on Acidity and Volatile Fatty Acids Content of Cocoa Beans. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 65(1), 67-75, 1994. DOI: <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740650111>

[9] O. Torres, L. Graziani, L. Ortiz, y A. Trujillo. Efecto del tiempo transcurrido entre la cosecha y el desgrane de la mazorca del cacao tipo forastero de Cuyagua sobre características del grano en fermentación. *Agronomía Tropical*, 54(4), 481-490, 2004.

[10] J. Voigt and R. Lieberei. Biochemistry of Cocoa Fermentation. In *Cocoa and Coffee Fermentation*, chapter 5. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2014.

[11] A. López and P. Dimick. Cacao Fermentation. In *Biotechnology: Enzymes, Biomass, Food and Feed*, volumen 9, capítulo 14. Wiley - VCH, 1995.

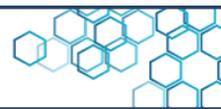
[12] G. Ozturk and G. Young. Food Evolution: The Impact of Society and Science on The Fermentation of Cocoa Beans. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(3), 431-455, 2017. DOI: https://doi.org/10.1111/1541_4337.12264

[13] W. Teneda. Mejoramiento del proceso de fermentación del cacao (*Theobroma cacao* L.), variedad nacional y variedad CCN51. Universidad Internacional de Andalucía, España, 2016.

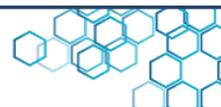
[14] L. Batista. Guía técnica, el cultivo de cacao manejado con técnicas agroecológicas. Centro para el Desarrollo Agropecuario y Forestal, Inc., República Dominicana, 2009.

[15] Z. Papalexandratou, G. Vrancken, K. De Bruyne, P. Vandamme, and L. De Vuyst. Spontaneous Organic Cocoa Bean Box Fermentations in Brazil are Characterized by Restricted Species Diversity of Lactic Acid Bacteria and Acetic Acid Bacteria. *Food Microbiology*, 28(7), 1326-1338, 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fm.2011.06.003>

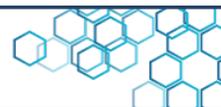
[16] H. Schlegel y C. Zaborosch. Microbiología general. Ediciones Omega, Barcelona, España, 9a edición, 1997.



- [17] J. Rodríguez, H. Escalona, I. Orozco, E. Lugo, and M. Jaramillo. Dynamics of Volatile and Non-volatile Compounds in Cocoa (*Theobroma cacao* L.) During Fermentation and Drying Processes Using Principal Components Analysis. *Food Research International*, 44(1), 255–258, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.10.028>
- [18] V. Barišić, M. Kopjar, A. Jozinović, I. Flanjak, D. Ačkar, B. Miličević, D. Šubarić, S. Jokić, and J. Babić. Review, The Chemistry Behind Chocolate Production. *Molecules*, 24(17), 3163, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules24173163>
- [19] L. Ortiz, H. Maldonado, P. Parra, y L. Graziani. Caracterización electroforética de las globulinas del grano fermentado de tres tipos de cacao. *Interciencia*, 31(6), 441–445, 2006.
- [20] J. Wadsworth. Análisis de sistemas de producción animal, Tomo 2: Las Herramientas Básicas (Estudio FAO Producción y Sanidad Animal 140/2). Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 1997.
- [21] Y. Fernández, T. Balzarini, P. Clapé, P. Evrard, L. De Vuyst, and H. Daniel. The Environmental and Intrinsic Yeast Diversity of Cuban Cocoa Bean Heap Fermentations. *International Journal of Food Microbiology*, 233, 34–43, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2016.06.012>
- [22] Y. Hamdouche, J. Meile, M. Lebrum, T. Guehi, R. Boulanger, C. Teyssier, and D. Montet. Impact of Turning, Pod Storage and Fermentation Time on Microbial Ecology and Volatile Composition of Cocoa Beans. *Food Research International*, 119, 477–491, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.001>
- [23] O. Mezenova, S. Keshtkar, K. Kulaev, S. Danshina, and E. Romiani. The Study of Ethanol Production by New Strain of Yeasts *Hanseniaspora opuntiae* mk460485, Investigation of its Ethanol Production in Presence of Different Carbon and Nitrogen Sources, and Optimal Condition. *Journal of Critical Reviews*, 7(4), 498–506, 2020. DOI: <https://doi.org/10.31838/jcr.07.04.94>



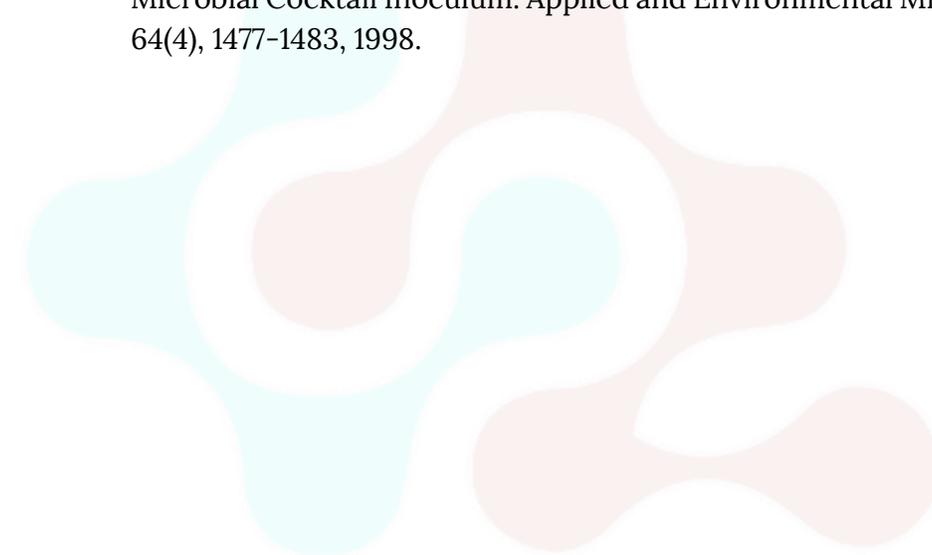
- [24] G. Walker and G. Stewart. Review, *Saccharomyces cerevisiae* in the Production of Fermented Beverages. *Beverages*, 2(30), 1-12, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/beverages2040030>
- [25] N. Chamnipa, S. Thanonkeo, P. Klanrit, y P. Thanonkeo. The Potential of the Newly Isolated Thermotolerant Yeast *Pichia kudriavzevii* rz8-1 for High-Temperature Ethanol Production. *Brazilian Journal of Microbiology*, 49(2), 378-391, 2018.
- [26] T. Guehi, A. Dadie, K. Koffi, S. Dabonne, L. Ban, K. Kedjebo, y G. Nemlin. Performance of Different Fermentation Methods and the Effect of their Duration on the Quality of Raw Cocoa Beans. *International Journal of Food and Technology*, 45(12), 2508-2514, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365.2621.2010.02424.x>
- [27] K. Tomlins, D. Baker, P. Daplyn, and D. Adomako. Effect of Fermentation and Drying Practices on the Chemical and Physical Profiles of Ghana Cocoa. *Food Chemistry*, 46(3), 257-263, 1993. DOI: [https://doi.org/10.1016/0308.8146\(93\)90116-W](https://doi.org/10.1016/0308.8146(93)90116-W)
- [28] M. Quintero y K. Díaz. El mercado mundial de cacao. *Agroalimentaria*, 18, 47-59, 2004.
- [29] C. Álvarez, L. Tovar, H. García, F. Morillo, P. Sánchez, C. Girón y A. de Farías. Evaluación de la calidad comercial del grano de cacao (*Theobroma cacao* L.) usando dos tipos de fermentadores. *Científica UDO Agrícola*, 10(1), 76-87. 2010.
- [30] E. Portillo, L. Graziani, y E. Betancourt. Efecto de los tratamientos post-cosecha sobre la temperatura y el índice de fermentación en la calidad del cacao criollo porcelana (*Theobroma cacao* L.) en el sur del lago de Maracaibo. *Revista de la Facultad de Agronomía*, 22(4), 217- 223, 2005.
- [31] L. Graziani, L. Ortiz, y N. Álvarez. Fermentación del cacao en dos diseños de cajas de madera. *Agronomía Tropical*, 53(2), 175-188, 2003.
- [32] J. Nogales, L. Graziani, y L. Ortiz. Cambios físicos y químicos durante el secado al sol del grano de cacao fermentado en dos diseños de cajones de madera. *Agronomía Tropical*, 56(1), 5-20, 2006.



[33] C. Hernández, P. López, M. Ramírez, D. Ramírez, and J. Caballero. Evaluation of Different Fermentation Processes for Use by Small Cocoa Growers in Mexico. *Food Science & Nutrition*, 4(5), 690-695, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1002%2Ffsn3.333>

[34] N. Nara, C. Lacerda, D. Ribeiro, A. Marques and R. Freitas. The Impact of Yeast Starter Cultures on the Microbial Communities and Volatile Compounds in Cocoa Fermentation and the Resulting Sensory Attributes of Chocolate. *Journal of Food Science and Technology*, 32(2), 1101-1110, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007%2Fs13197-015-2132-5>

[35] R. Freitas. Cocoa Fermentation Conducted with a Defined Microbial Cocktail Inoculum. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(4), 1477-1483, 1998.





“El amor que alberga el corazón de una mujer (Científica)
es fuerza sublime para salvar la causa humana.”

Hugo Chávez.

www.cntq.gob.ve

Síguenos en nuestras redes



@CNTQ_Vzla



Centro Nacional de Tecnología Química



CNTQ