

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINAS A PARTIR DE SAPINDUS SAPONARIA COMO SUSTANCIA ACTIVA EN LA ELABORACIÓN DE ESPUMA EXTINTORA NATURAL DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: MSc. Miguel A. Pérez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Carnero R., Kelly D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2014

Caracas: Octubre, 2014

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Kelly Daniella Carnero Ramírez, titulado:

**“EVALUACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINAS A PARTIR DE
SAPINDUS SAPONARIA COMO SUSTANCIA ACTIVA EN LA
ELABORACIÓN DE ESPUMA EXTINTORA NATURAL DE BAJO
IMPACTO AMBIENTAL”**

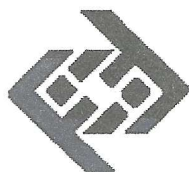
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

Prof. Félix Flores
Jurado

Prof. Francisco Yáñez
Jurado

Dr. Luis García
Tutor Académico

MSc. Miguel A. Pérez
Tutor Industrial



ACTA

MENCIÓN HONORÍFICA

Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniera Química presentado por la bachillera **Kelly Daniella Carnero Ramírez**, CI: **82.282.558** y cuyo título es **“Evaluación del extracto crudo de Sapindus Saponaria como sustancia activa en la elaboración de espuma extintora de bajo impacto ambiental”** consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.

Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

1. La estudiante realizó un desarrollo sistemático para la recolección y el procesamiento del extracto crudo de saponinas a partir del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*) y la preparación de la espuma extintora de incendio de bajo impacto ambiental. Los resultados condujeron a la formulación de espumas con capacidad de extinguir incendios generados por la combustión de hidrocarburos (Ej. gasolina), utilizando en su formulación materia prima nacional en más de un 75%, con la incorporación de gomas exudadas experimentales de árboles autóctonos.
2. Los resultados del Trabajo especial de Grado permiten vislumbrar múltiples usos del extracto de saponinas para su aplicación como materia prima en la industria nacional.
3. Durante la realización del Trabajo Especial de Grado se produjo la integración de conocimientos en Prospección agroforestal, Estadística, Microbiología, Ecotoxicología, Seguridad, Higiene y Ambiente e Ingeniería Química que permitieron consolidar los resultados obtenidos en el Trabajo Especial de Grado.
4. Los resultados del presente Trabajo Especial de Grado permiten la creación de una nueva línea de Investigación relacionada con seguridad industrial, apoyando el desarrollo de tecnología nacional en esta área vital para el país.

Acordado y firmado a los veintitrés días del mes de octubre de dos mil catorce

Felix Flores
Jurado

Francisco Vanez
Jurado

Miguel Ángel Pérez
Tutor industrial

Luis V. García B.
Tutor académico

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que estas líneas, sirvieran para agradecer a todas aquellas instituciones y personas, que colaboraron y fueron un apoyo importante para lograr la realización de este Trabajo Especial de Grado, en especial a la Universidad Central de Venezuela, por ser la institución pilar en enseñanza y guía para la formación de un profesional, al profesor Luis García, tutor académico, por la orientación, ayuda y correcciones pertinentes, al MSc. Miguel Pérez, tutor industrial de este proyecto, por la orientación, atención y supervisión oportuna.

También quiero agradecer a la empresa PDVSA-INTEVEP, a los directivos y al Gerente de Ambiente, Gabriel Giannotta, por la oportunidad y confianza que me dieron al aceptarme como tesista, así como también a todos los trabajadores de la Gerencia de Ambiente, quienes me recibieron con los brazos abiertos, brindándome su apoyo, amistad y colaboración siempre que me surgió alguna duda. Del mismo modo quiero agradecer a la Lic. Leidy Pernía y el Lic. Nihumar Adames, por brindarme su amistad y colaboración, durante el tiempo que trabajé en la Pericia de Efluentes.

Debo agradecer también a Carlos Pereira y Vanessa Hernández, de la Pericia de Ecotoxicología, por su gran apoyo, amabilidad, disponibilidad, ayuda y paciencia, ya que nunca había realizado los procedimientos que se realizan en esta pericia. Además de la Brigada de Bomberos de PDVSA-INTEVEP, quienes ayudaron con la realización de la prueba de extinción, en especial los bomberos Ángel Herrera y Eduardo Delgado, quienes ayudaron personalmente.

Por último, pero no por eso menos importante, quisiera agradecer a mi familia, amigos y personas cercanas, por el apoyo y la paciencia a lo largo de la realización de mis estudios.

A todos ellos, muchas gracias.

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,
la electricidad y la energía atómica.

Esa fuerza es la voluntad."

(Albert Einstein)

Carnero R., Kelly D.

**EVALUACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINAS A PARTIR DE
SAPINDUS SAPONARIA COMO SUSTANCIA ACTIVA EN LA
ELABORACIÓN DE ESPUMA EXTINTORA NATURAL DE BAJO
IMPACTO AMBIENTAL**

Tutor académico: Dr. Luis García. Tutor industrial: MSc. Miguel A. Pérez
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.
2014, 1 pp.

Palabras claves: *Saponinas, Parapara, Extintor, Espuma, Sapindus*

Resumen

El impacto ambiental asociado a la elaboración de una espuma extintora no es ambientalmente amigable ya que este compuesto es elaborado a base de hidrocarburos halogenados que tienen la capacidad de inhibir el fuego, pero producen un gran daño al medio ambiente causado por los productos de descomposición generados luego de su utilización. Por tal motivo, se realizó una espuma extintora con productos naturales, utilizando como sustancia activa extracto crudo de saponina obtenido del fruto de la parapara (*Sapindus Saponaria*). A partir de la extracción Soxhlet del crudo de saponina, se cuantificó la cantidad de extracto que es posible obtener de una muestra de pericarpio de fruto de parapara. Por otro lado, se realizaron una serie de procedimientos para determinar la concentración micelar crítica, índice de espuma y estabilidad del extracto crudo de saponina, luego en base a los resultados obtenidos se realizó la formulación de la espuma extintora natural. Las conclusiones a las que se llegaron, demuestran que la espuma extintora natural es capaz de combatir el fuego de líquidos inflamables de manera similar a la de la espuma comercial AFFF 6%, mezclando mecanismos de enfriamiento y sofocación, separando la fuente de ignición de la superficie de los productos. Finalmente, mediante la realización de pruebas ecotoxicológicas efectuadas con tres bioindicadores, se obtuvo que la espuma extintora comercial AFFF 6% es tóxica para lombrices de tierra y cladóceros de mar, mientras que la espuma extintora natural elaborada solo resultó tóxica para las lombrices de tierra, siendo éste el espumógeno menos perjudicial entre ambos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	18
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.2. ANTECEDENTES	20
1.3. OBJETIVOS	22
1.3.1. Objetivo General.....	22
1.3.2. Objetivos Específicos	22
CAPÍTULO II . MARCO TEÓRICO	23
2.1. ESPUMAS EXTINTORAS.....	23
2.1.1. Tipos	23
2.1.2. Propiedades.....	24
2.1.3. Características.....	25
2.2. IMPACTO AMBIENTAL DE EXTINTORES DE ESPUMA	26
2.3. PARAPARA O JABONCILLO (<i>SAPINDUS SAPONARIA</i>).....	27
2.4. SAPONINA	28
2.4.1. Estructura química.....	29
2.4.2. Extracción	29
2.4.3. Concentración Micelar Crítica (CMC).....	30
2.5. ESPUMAS.....	31
2.5.1. Formación	31
2.5.2. Maduración	31
2.5.3. Espumabilidad y tiempo de vida de la espuma.....	32
2.6. SURFACTANTES Y ADITIVOS.....	32
2.6.1. Iónico y no iónico	33
2.6.2. Dodecanol con dodecilsulfato.....	33

2.6.3. Mezclas aniónicas-catiónicas.....	33
2.7. PARÁMETROS REOLÓGICOS UTILIZADOS PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO DE UN FLUIDO	34
2.7.1. Viscosidad plástica (VP).....	34
2.7.2. Punto cedente (PC)	34
2.7.3. Esfuerzo de gel.....	34
2.8. BIOINDICADORES PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA	35
2.8.1. Lombriz de tierra <i>Eisenia foétida</i> (Annelida, Oligochaeta, Lumbricidae).....	37
2.8.2. Semillas de alfalfa <i>Medicago sativa</i> (Magnoliophyta, Fabaceae)	37
2.8.3. Cladóceros <i>Daphnia magna</i> (Crustacea, Cladocera, Daphnidae).....	38
2.9. CONVENIOS INTERNACIONALES QUE REGULAN LAS FORMULACIONES DE ESPUMAS EXTINTORAS DE INCENDIOS.....	39
2.9.1. Convenio de Estocolmo	39
2.9.2. Convenio de Róterdam y Convenio de Basilea	39
2.9.3. Convenio Ospar	40
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO.....	41
3.1. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA.....	41
3.2. EXTRACCIÓN SOXHLET DEL CRUDO DE SAPONINA	42
3.3. CUANTIFICACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA.....	43
3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA.....	43
3.5. EXTRACCIÓN DEL CRUDO DE SAPONINA	44
3.6. PROCESAMIENTO DE LAS GOMAS	45
3.7. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ESPUMA DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA	46

3.8. ELABORACIÓN DE LA ESPUMA.....	47
3.8.1. Reología.....	47
3.8.2. Pérdida de humedad de la Goma DM.....	48
3.8.3. Densidad del extracto crudo de saponina	48
3.8.4. Densidad de las Gomas.....	49
3.8.5. Preparación de las formulaciones	50
3.9. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LA ESPUMA.....	51
3.9.1. Extracto crudo de saponina.....	51
3.9.2. Espuma extintora natural	51
3.10. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA.....	51
3.10.1. pH	52
3.10.2. Densidad	52
3.10.3. Contenido de sedimentos	53
3.10.4. Viscosidad.....	53
3.10.5. Relación de expansión	54
3.11. PRUEBA DE EXTINCIÓN DE FUEGO.....	54
3.12. PRUEBAS DE ECOTOXICOLOGÍA DE LA ESPUMA EXTINTORA NATURAL.....	55
3.12.1. Lombrices de Tierra (<i>Eiseni Foetida</i>).....	55
3.12.2. Semillas de alfalfa (<i>Medicago Sativa</i>).....	56
3.12.3. Daphnia Magna (<i>Scenedesmus Dimorphus</i>).....	57
3.13. DIAGRAMA DE GANTT	59
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
4.1. CUANTIFICACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA.....	60
4.2. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA	61
4.3. ÍNDICE DE ESPUMA DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA EN COMPARACIÓN CON SURFACTANTES DE REFERENCIA.....	62

4.4.	ELABORACIÓN DE LA ESPUMA.....	63
4.4.1.	Reología de Gomas.....	63
4.4.2.	Pérdida de Humedad de la Goma DM.....	64
4.4.3.	Densidad del extracto crudo de saponina.....	65
4.4.4.	Densidad de las Gomas.....	65
4.4.5.	Formulaciones para la espuma extintora natural.....	66
4.5.	ESTABILIDAD DE LA ESPUMA.....	75
4.5.1.	Extracto crudo de saponina.....	75
4.5.2.	Espuma extintora natural.....	80
4.6.	CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA.....	81
4.7.	PRUEBAS DE ECOTOXICOLOGÍA.....	81
4.8.1.	Lombrices de tierra (<i>Eisenia Foetida</i>).....	82
4.8.2.	Semillas de Alfalfa (<i>Medicago Sativa</i>).....	83
4.8.3.	Daphnia Magna (<i>Scenedesmus Dimorphus</i>).....	85
	CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	87
5.1.	CONCLUSIONES.....	87
5.2.	RECOMENDACIONES.....	88
	CAPÍTULO VI. BIBLIOGRAFÍA.....	89
	APÉNDICE A. Cálculos tipo.....	94
	Cuantificación del extracto crudo de saponina.....	94
	Contenido de sedimentos del concentrado de la espuma extintora natural.....	94
	Relación de expansión del concentrado de la espuma extintora natural.....	94
	APÉNDICE B. Propiedades físico-químicas de Tridol S1 (AFFF).....	95
	APÉNDICE C. Preparación del medio de cultivo para cladóceros.....	95
	APÉNDICE D. Resumen de las condiciones para los bioensayos agudos empleando cladóceros <i>Daphnia Magna</i>	96

APÉNDICE E. Resumen de las condiciones para el bioensayo crónico empleando la especie <i>Medicago Sativa</i>	96
APÉNDICE F. Reportes de toxicidad en lombriz de tierra	97
APÉNDICE G. Reportes de toxicidad en semillas de alfalfa	99
APÉNDICE H. Reportes de toxicidad en cladóceros de mar	100
[ANEXO 1]. Gomas utilizadas en la espuma extintora natural	102
[ANEXO 2]. Parámetros físicos de la bio-saponina PT	103
[ANEXO 3]. Extracción del crudo de saponina.....	105
[ANEXO 4]. Humedad goma DM	106
[ANEXO 5]. Prueba de ecotoxicología con lombriz de tierra	106
[ANEXO 6]. Prueba de ecotoxicología con semillas de alfalfa.....	107
[ANEXO 7]. Prueba de ecotoxicología con cladóceros de mar.....	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fruto de parapara o jaboncillo (<i>Sapindus saponaria</i>)	28
Figura 2. Espuma de parapara o jaboncillo (<i>Sapindus saponaria</i>)	28
Figura 3. Saponina esteroidal.....	29
Figura 4. Efecto de la concentración de surfactante en la tensión superficial	30
Figura 5. Segregación de las burbujas.	32
Figura 6. Drenaje del líquido en la espuma.....	32
Figura 7. Esquema de trabajo.....	41
Figura 8. Extracción Soxhlet.....	42
Figura 9. Tensiómetro Krüss.....	43
Figura 10. Extracción del extracto crudo de saponina	44
Figura 11. Estufa Selecta.....	45
Figura 12. Molino Corona.....	45
Figura 13. Molino Spex	45
Figura 14. Espumómetro de columna Siemens.....	46
Figura 15. Flujómetro AALBORG	46
Figura 16. Viscosímetro Fann	47
Figura 17. Balanza de humedad Mettler Toledo.....	48
Figura 18. Densímetro Anton Paar.....	49
Figura 19. Picnómetro Micromeritics	50
Figura 20. Mezclador homogeneizador Janke Kunkel.....	50
Figura 21. pH-metro Thermo Electron Corporation	52
Figura 22. Hidrómetro.....	52

Figura 23. Centrifuga Eppendorf	53
Figura 24. Esquema de prueba de extinción	55
Figura 25. Método empleado en el ensayo de toxicidad con lombrices de tierra	56
Figura 26. Método empleado en el ensayo de toxicidad con las semillas de alfalfa...	57
Figura 27. Método empleado en el ensayo de toxicidad con cladóceros	58
Figura 28. Plan de actividades	59
Figura 29. Tensión superficial del extracto crudo de saponina en función de su concentración	61
Figura 30. Índice de espuma en función de la concentración	62
Figura 31. Reología de Gomas DM y GP	64
Figura 32. Pérdida de Humedad de Goma DM en función del tiempo.....	64
Figura 33. Densidad del extracto crudo de saponina en función de la concentración	65
Figura 34. Densidad de Gomas DM y GP.....	66
Figura 35. Índice de espuma del primer bloque de formulaciones	67
Figura 36. Índice de espuma del segundo bloque de formulaciones.....	69
Figura 37. Índice de espuma del tercer bloque de formulaciones.....	70
Figura 38. Mezcla de extinción con AFFF 6%	73
Figura 39. Mezcla de extinción con F-B504 Fuente: Elaboración propia	73
Figura 40. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 1% en función del tiempo.....	75
Figura 41. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,9% en función del tiempo.....	76
Figura 42. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,8% en función del tiempo.....	77

Figura 43. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,7% en función del tiempo.....	78
Figura 44. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,6% en función del tiempo.....	79
Figura 45. Altura de la espuma extintora natural en función del tiempo.....	80
Figura 46. Crecimiento promedio de las plántulas de semillas de alfalfa sometidas a concentraciones variables de las espumas extintoras y sus componentes.....	84
Figura 47. Toxicidad de la espuma formadora de película acuosa AFFF 6% en lombrices de tierra.....	97
Figura 48. Toxicidad de la espuma extintora natural en lombrices de tierra	98
Figura 49. Toxicidad del extracto crudo de saponina en lombrices de tierra	98
Figura 50. Toxicidad de la espuma extintora comercial AFFF 6% en semillas de alfalfa.....	99
Figura 51. Toxicidad de la espuma extintora natural en semillas de alfalfa	99
Figura 52. Toxicidad del extracto crudo de saponina en semillas de alfalfa	99
Figura 53. Toxicidad de la goma DM en semillas de alfalfa	100
Figura 54. Toxicidad de la espuma extintora natural en cladóceros de la especie <i>Daphnia magna</i>	100
Figura 55. Toxicidad del extracto crudo de saponina en cladóceros de la especie <i>Daphnia magna</i>	101
Figura 56. Goma GP	102
Figura 57. Goma DM	102
Figura 58. Índice de espuma de la BIO-SAPONINA PT	103
Figura 59. Estabilidad de espuma de la BIO-SAPONINA PT.....	104
Figura 60. Pericarpio del fruto de la Parapara.....	105
Figura 61. Mezcla alcohólica del extracto crudo de saponina	105
Figura 62. Extracto crudo de saponina.....	105

Figura 63. Goma DM utilizada para determinación de humedad	106
Figura 64. Goma DM triturada hasta humedad constante.....	106
Figura 65. Montaje para una muestra a analizar	106
Figura 66. Tubos con lombrices durante el ensayo.....	107
Figura 67. Montaje de una capsula con semillas de alfalfa.....	107
Figura 68. Capsula luego de las 120 horas.....	107
Figura 69. Montaje de recipientes con <i>Daphnia Magna</i>	108

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Unidades dimensionales de los parámetros reológicos de los fluidos	35
Tabla 2. Extracto crudo de saponina.....	60
Tabla 3. Formulaciones de la espuma extintora natural.....	66
Tabla 4. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)	68
Tabla 5. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)	69
Tabla 6. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)	71
Tabla 7. Resultados de la prueba de extinción.....	72
Tabla 8. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)	74
Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de la espuma extintora natural.....	81
Tabla 10. Concentración letal media (CL ₅₀) de las espumas extintoras obtenida con lombrices de tierra.....	82
Tabla 11. Concentración letal media (CL ₅₀) de las espumas extintoras obtenida con semillas de alfalfa.....	83
Tabla 12. Concentración letal media (CL ₅₀) de las espumas extintoras obtenida con cladóceros de la especie <i>Daphnia magna</i>	85
Tabla 13. Preparación de agua dura sintética.....	95
Tabla 14. Condiciones para el bioensayo crónico empleando la especie <i>medicago sativa</i> (continuación).....	97

INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de realizar un agente extintor capaz de combatir el fuego de líquidos inflamables se decidió elaborar una espuma a base del extracto crudo de saponina obtenido del fruto de la parapara (*Sapindus Saponaria*). Actualmente, el impacto ambiental asociado al uso y elaboración de espumas extintoras no es ambientalmente amigable a causa del uso de productos fluorados. En este trabajo se planteó la realización de una espuma extintora con productos naturales para minimizar el impacto ambiental.

En la formulación del concentrado de espuma extintora se encuentran: surfactantes, los cuales poseen la capacidad de formar espuma; gomas, estos componentes hacen que aumente la viscosidad del concentrado; agentes gelificantes, utilizados para lograr esfuerzos de geles en la espuma, ya que juegan un papel importante en el momento de la aplicación del concentrado de espuma.

Como el objetivo principal de este trabajo es elaborar una espuma extintora que produzca el mínimo impacto ambiental posible, en la formulación se utilizaron productos obtenidos naturalmente y la mínima cantidad posible de productos químicos que puedan causar daño al medio ambiente. En este sentido, los productos utilizados fueron: extracto crudo de saponina, gomas naturales, glicerina, butildiglicol, hidróxido de sodio y agua.

Por otro lado, con el propósito de verificar el bajo impacto ambiental de la espuma extintora natural elaborada, se realizaron pruebas de ecotoxicología con 3 especies, (lombrices de tierra, semillas de alfalfa y cladóceros de mar) que son bioindicadores utilizados para la evaluación de la calidad del agua.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Un agente extintor es un producto utilizado para detener el proceso de combustión. Para lograr extinguir un incendio es necesario eliminar o disminuir alguno de los factores de la combustión (comburente, combustible y energía de activación). Entre las principales características necesarias para considerar un agente extintor se encuentran:

- Tener un potencial extintor alto.
- Causar el menor daño ambiental posible.

A diferencia de algunos agentes de extinción tales como: el agua, el polvo químico seco y el dióxido de carbono, una espuma acuosa puede extinguir el fuego originado a partir de un líquido inflamable, combinando mecanismos de enfriamiento y sofocación y separando la fuente de ignición de la superficie de los productos. Esta también puede evitar la re-ignición por un largo periodo de tiempo.

Es por esto, que la espuma es el agente de extinción primario utilizado en todas aquellas zonas potencialmente peligrosas o en aquellas áreas donde se transporta, procesa, almacena o se usan líquidos inflamables como fuente de energía; también forma parte de los recursos utilizados por bomberos para el control de incendios. Las espumas han sido utilizadas durante décadas como una supresión eficiente de incendios, en la protección de recursos militares terrestres y navales, buques y plataformas petroleras para evitar el daño o destrucción por el fuego.

Actualmente existen convenios internacionales ampliamente conocidos, tales como el Convenio de Estocolmo, Convenio de Róterdam, Convenio de Basilea y Convenio OSPAR en los cuales se busca la preservación del medio ambiente, controlando el

uso de productos químicos identificados como “Compuestos Orgánicos Persistentes” (COP), dentro de los cuales está incluido el sulfonato de perfluorooctano por ser un producto de descomposición de otras sustancias altamente tóxicas y persistentes, además de causar daños potenciales al ambiente.

En Venezuela y en otros países, las espumas comúnmente utilizadas para extinguir, utilizan sulfonato de perfluorooctano (PFOS) como base del agente extintor. Por otro lado, PDVSA busca alternativas en el uso de productos que generen bajo impacto ambiental, en vista que en la industria petrolera existe una alta probabilidad de incendios debido a la utilización de compuestos inflamables. Por lo tanto, es de vital importancia el desarrollo de un agente extintor de incendios que combata el fuego de líquidos inflamables y brinde el menor impacto ambiental posible y con ello se ratifica el compromiso ambiental de PDVSA.

En la búsqueda de alternativas que sean ambientalmente amigables, se encontró que el pericarpio del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*) contiene aproximadamente un 30% de saponina, el cual es un surfactante vegetal capaz de formar espuma. En tal sentido, en este trabajo se evaluó el extracto crudo de saponina a partir del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*) como sustancia activa en la elaboración de una espuma extintora natural de bajo impacto ambiental.

1.2. ANTECEDENTES

Gates (1903). Patentó un método para la extinción de incendios. Propuso un recipiente que contiene una solución de jabón de amonio con bórax disuelto o sulfato de amonio conectado a un cilindro con amoníaco, nitrógeno o dióxido de carbono bajo presión. El recipiente está dispuesto de una tubería a la salida que se conecta con una tubería flexible hacia una cámara que se abre formando una boquilla con orificios en la parte inferior; otra tubería flexible conduce el gas desde un contenedor hacia una cámara adyacente a la boquilla, el espumógeno pasa por la boquilla con el propósito de mantenerla llena y el gas pasa a través de los orificios para crear una gran cantidad de espuma que se proyecta en dirección a la zona a ser protegida.

Ratzer (1956). Estudió la efectividad de la extinción de un incendio en un tanque de nafta de 35 pies de diámetro con espuma generada a partir de dos soluciones, una que contenía bicarbonato de sodio junto con saponina y otra que contenía sulfato de aluminio. Las soluciones se transportaban por separado con bombas individuales hacia una cámara de mezclado, una vez que estas sustancias entraban en contacto reaccionaban produciendo burbujas por el dióxido de carbono resultante, estas burbujas eran estabilizadas con la saponina, luego la solución resultante se dirigía en dirección al tanque produciendo continua reacción de las soluciones y una extinción completa del fuego.

Meyer (1997). Estudió el uso de saponina triterpenoide en las formulaciones de espumas contra incendios y comparó su eficiencia con la espuma formadora de película acuosa (AFFF). Obtuvo que al añadir saponina a la formulación del concentrado de espuma se mejora la resistencia al calor, también su uso podría reemplazar parte de los agentes tensoactivos y por último la concentración a la cual obtuvieron mejores resultados se encuentra entre 0,3% y 1,0%.

En base a los resultados satisfactorios obtenidos en esta investigación y la anterior se infiere la posibilidad del uso de la saponina como sustancia base para la elaboración de una espuma extintora natural.

Adams y Simmons (1999). Evaluaron los productos químicos utilizados en espumas de lucha contra incendios, y presentaron un resumen que puede constituir una base para la evaluación del impacto de los retardantes de fuego y espumas en ecosistemas australianos. Concluyeron que, no hubo efectos adversos de espumas en los vertebrados terrestres, y que los retardantes de largo plazo plantean riesgos a sólo dos especies de aves (pájaro de plumaje azul y el pavo salvaje) y una especie de mamíferos (conejo). Por otro lado, aplicaciones accidentales y derrames de retardantes de fuego en arroyos conducen a la muerte de peces. Del mismo modo, el uso generalizado y cada vez mayor de retardantes de fuego y espumas contra incendios, causa impactos negativos en general a invertebrados acuáticos.

Balog y Tureková (2010). Estudiaron las espumas extintoras de incendios utilizadas por los departamentos de bomberos, sobre su alto efecto extintor, pero también su impacto sobre el medio ambiente. El espumógeno utilizado comúnmente es la AFFF (espuma formadora de película acuosa), del estudio de biodegradabilidad, se obtuvo que posee poca capacidad de degradarse biológicamente debido a la muy pequeña proporción de sustancias degradables. Incluso a concentraciones bajas, este tipo de espumógeno exhibe una toxicidad significativa.

En virtud de los resultados obtenidos en los dos estudios anteriores, en este trabajo se utilizaron productos obtenidos naturalmente y la mínima cantidad posible de productos químicos que puedan resultar contaminantes.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la factibilidad del uso del extracto crudo de saponina proveniente del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*), como sustancia activa en la elaboración de espuma extintora natural de bajo impacto ambiental.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Extraer la saponina del pericarpio del fruto de la parapara, por extracción soxhlet con etanol.
- Cuantificar el extracto crudo de saponina.
- Determinar la Concentración Micelar Crítica (CMC) del extracto crudo de saponina.
- Determinar el índice de espuma del extracto crudo de saponina y comparar los resultados con varias sustancias de referencia.
- Elaborar la espuma y caracterizarla según la Norma NFPA 11.
- Realizar la prueba de extinción de fuego de la espuma elaborada y caracterizada, según norma correspondiente.
- Determinar la estabilidad de espuma de la espuma extintora natural elaborada y comparar resultados con sustancias de referencia.
- Realizar pruebas de ecotoxicología para evaluar la toxicidad de la espuma extintora natural elaborada.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ESPUMAS EXTINTORAS

Las espumas extintoras, son un agregado de burbujas llenas de aire que se forman a partir de soluciones acuosas de inferior densidad que los líquidos inflamables, se utilizan principalmente para formar una manta flotante cohesiva sobre líquidos inflamables y combustibles, previene o extingue el fuego por exclusión de aire y refrigeración del combustible (National Fire Protection Association, 2000). Agentes extintores de polvo químico seco y dióxido de carbono son eficaces en líquidos inflamables. Sin embargo, la espuma es el único agente capaz de suprimir los vapores y proporcionar una prueba visible de seguridad.

Las espumas contra incendios consisten en una masa de burbujas rellenas de gas a partir de soluciones acuosas de agentes espumantes de distintas fórmulas. Su aglomeración se logra mediante el agua a la cual se le adiciona el concentrado espumante, formándose la solución de espuma, a esta solución, se le adiciona aire, obteniendo la espuma (NFPA, 2000). Antes de examinar los tipos de espuma, es importante entender los siguientes términos:

- Concentrado espumante. Sustancia líquida compuesta por surfactantes, viscosificantes, estabilizantes, gelificantes y biocidas.
- Solución de espuma. Es una mezcla obtenida cuando al concentrado espumante se le añade agua.
- Espuma formada. Se obtiene mediante la adición de aire a la solución de espuma mediante arrastre o agitación mecánica.

2.1.1. Tipos

Conociendo la naturaleza y aplicación de agentes de formación de espuma particulares, es posible preparar la espuma al momento de una acción inmediata, en

cuanto a un fuego particular. Los espumantes se dividen en los siguientes grupos (Orlíková y Štroch, 2002):

Espuma Sintética (S)

Espuma lograda con concentrados sintéticos (detergentes) generalmente destinadas a expansiones tipo media/alta expansión.

Espuma de Proteína (P)

Una de las primeras espumas, es producida por la hidrólisis de proteínas, material animal, pezuña y cuerno. Estabilizadores e inhibidores se agregan para prevenir la corrosión, resistir la descomposición bacteriana y control de viscosidad.

Espuma de Fluoroproteína (FP)

Espuma lograda a base de un concentrado espumante compuesto de proteína polimerizada y agentes tensoactivos fluorados.

Espuma Formadora de Película Acuosa (AFFF)

Espuma que trabaja con una película polimérica que se extiende fuera del manto extinguiendo el fuego y sellando el combustible.

2.1.2. Propiedades

La espuma de aire mecánico se prepara al momento de la intervención con una mezcla compuesta por agua y una solución que hace espuma con aire atmosférico. La concentración del espumógeno en el agua por lo general oscila de 1% a 6% (Coneva, 2002). A continuación se presenta las propiedades físicas y químicas de las espumas contra incendios:

Relación de expansión

Cociente del volumen de espuma producida y el volumen de líquido, de la espuma producida. Este número indica cuántas veces el volumen de espuma es más grande que el volumen de solución de espuma.

Estabilidad

Capacidad relativa de la espuma terminada de resistir al colapso espontáneo o ruptura debido a factores externos como calor, reacción química, agitación mecánica o factores climáticos.

pH

Líquido de reacción, es decir, indica que tan ácido, neutro o básico es el concentrado de espuma. Por consiguiente, para impedir la corrosión de las tuberías o los tanques de espuma de los vehículos de salvamento, el concentrado de espuma debe ser lo más neutro posible y el valor pH debería estar comprendido entre 6 y 8,5.

Viscosidad

Grado de fluidez de la espuma. Se trata de la capacidad de la espuma para esparcirse o adherirse. La medida de viscosidad de un concentrado de espuma para la temperatura más baja no debería exceder los 2 m²/s.

Contenido de sedimentos

La formación de sedimentos podría influir en la eficacia del sistema de producción de espuma o impedir la eficacia de la extensión de un incendio. En los ensayos por métodos centrifugos las espumas no deberían contener más del 0,5% de sedimentos.

Tiempo de drenaje 25%

Momento en que la espuma libera un 25% de solución de espumante, dada en minutos. La velocidad de conversión es un factor determinante de la calidad y estabilidad de la espuma.

2.1.3. Características

Ningún producto de espuma posee el mismo rendimiento para todas las clases de fuego. Cada tipo de espuma se destaca en diferentes funciones; Sin embargo, a menudo disminuye el rendimiento en otras áreas.

- **Caída**

Velocidad a la que la espuma se extiende por toda la superficie de un combustible. La caída rápida se logra al permitir que la solución contenida en las burbujas se propague rápidamente por toda la superficie del combustible.

- **Resistencia al calor**

Capacidad de una burbuja de espuma para soportar el choque de llama directa o ponerse en contacto con superficies de temperatura elevada, con poca o ninguna destrucción a la burbuja de la espuma.

- **Tolerancia de combustible**

Capacidad de la espuma para entrar en contacto con el combustible y resurgir con poca o ninguna facilidad la estructura de la burbuja.

- **Supresión de Vapor**

Capacidad de la manta de espuma para suprimir los vapores inflamables y evitar su liberación.

- **Tolerancia del alcohol**

Capacidad de la manta de espuma para crear una barrera entre el combustible y la espuma, evitando así la absorción del agua de las burbujas de espuma polimérica.

2.2. IMPACTO AMBIENTAL DE EXTINTORES DE ESPUMA

Los peces y organismos acuáticos están altamente amenazados por la aplicación de espumas contra incendios. En comparación con las preparaciones y sustancias químicas, la toxicidad de los espumógenos es baja, aunque exhiben algunos problemas debido a la toxicidad secundaria resultante de la larga biodegradabilidad de los productos de descomposición en el medio ambiente.

El uso de las espumas formadoras de película acuosa para extinguir incendios de hidrocarburos combustibles y su uso repetido, lleva la AFFF contaminada a aguas subterráneas. Las formulaciones de agentes AFFF incluyen surfactantes fluorados,

que son una clase importante de productos químicos especiales que tienen propiedades físico-químicas que las diferencian de los tensoactivos de hidrocarburos.

Los incendios de combustibles hidrocarburos representan una grave amenaza a la vida y propiedad. Para permitir una rápida, eficaz y eficiente respuesta se necesitan agentes extintores para evitar daños y re-encendido. La AFFF se desarrolló en 1960 como herramienta importante para extinción de incendios que involucran combustibles líquidos (gasolina y queroseno) (NFPA, 2000).

Hoy en día existen muchos tipos de espumas contra incendios, que tienen diferentes propiedades físicas y de extinción, cada una de ellas con sus ventajas y desventajas. Modernas espumas contra incendios pueden ser consideradas como buenas desde el punto de vista de características físicas, pero en los últimos años el tema del impacto ambiental al usar agentes extintores a base de compuestos fluorados, ha hecho que se ponga mayor atención en las propiedades ecotoxicológicas. Entre las espumas a estudiar que podrían tener bajo impacto ambiental se encuentra la obtenida a partir del extracto crudo de la saponina, proveniente de la parapara (*Sapindus saponaria*).

2.3. PARAPARA O JABONCILLO (*SAPINDUS SAPONARIA*)

La parapara, también conocida como Parapara de Ortiz o Jaboncillo, es un árbol de 8 hasta 15 metros de alto, con tronco recto; ramas horizontales y ascendentes, copa densa e irregular. Posee corteza externa lisa, de color pardo grisáceo a pardo amarillento, la corteza interna es de color crema rosado, quebradiza y amarga; el grosor total de la corteza es de 12 a 15 mm.

El fruto es una drupa globosa, de 1 a 1,5 cm de diámetro, color castaño claro al madurar. Generalmente se les encuentra solitarias o raramente de 2 a 3 juntas (Figura 1). En su interior contiene una semilla negra redonda recubierta por una sustancia viscosa, pegajosa de color amarillento, que al frotarla con agua produce abundante espuma, ocasionada por el alto contenido de saponina, aproximadamente el 30%

(Pennington y Sarukhán, 1968). Antiguamente era usado como jabón para lavar la ropa (Figura 2), dándole el nombre común de jaboncillo.



Figura 1. Fruto de parapara o jaboncillo (*Sapindus saponaria*). Fuente: (Flores, 2009)



Figura 2. Espuma de parapara o jaboncillo (*Sapindus saponaria*). Fuente: (Jiménez, 2012)

El árbol de parapara es originario de América tropical, se distribuye desde el sur de Estados Unidos, Centroamérica, Venezuela, Ecuador, Perú, Colombia y Brasil. Ha sido introducida además a los trópicos del viejo mundo, a las islas Filipinas, parte de Oceanía y el Oeste de India (botanical-online, 1999). En Venezuela se encuentra distribuida entre los estados Amazonas, Anzoátegui, Aragua, Barinas, Bolívar, Carabobo, Delta Amacuro, Distrito Capital, Falcón, Guárico, Mérida, Miranda, Monagas, Nueva Esparta, Portuguesa, Sucre, Táchira, Trujillo, Yaracuy y Zulia; desde el nivel del mar hasta 2800 msnm (Acevedo, 2003), en zonas de vida correspondientes a bosque seco tropical o muy seco tropical (Veillon, 1994).

2.4. SAPONINA

Son metabolitos secundarios de alto y bajo peso molecular que contienen un tetraciclo esteroideal o una aglicona triterpenoide pentaciclo con una o más cadenas de glucósidos (Vincken, Heng, de Groot y Gruppen, 2007). Tradicionalmente, se han utilizado como detergentes, plaguicidas y molusquicidas, además como agentes surfactantes que forman espuma (Pelah, Abramovich, Markus, y Wiesman, 2002).

La presencia de saponina ha sido reconocida en más de 100 familias de plantas cultivadas y silvestres, en animales marinos y algunas bacterias. Sin embargo, se encuentran en algunas fuentes marinas como estrellas de mar y pepino de mar (Rajput, Hu, Xiao y Arijó, 2007).

2.4.1. Estructura química

Las saponinas o saponósidos son heterósidos compuestos de dos partes: una cadena glucósida soluble en agua y una estructura generalmente triterpénica o esteroídica liposoluble (aglicona).

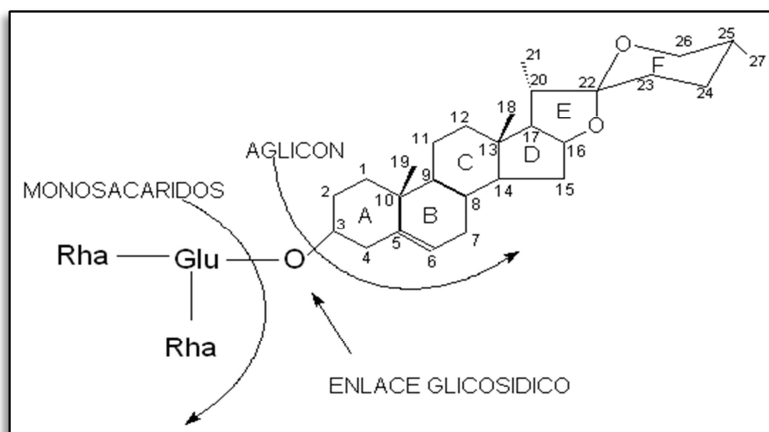


Figura 3. Saponina esteroidal
Fuente: (Hata, Reguero, de García, Buitrago, y Álvarez, 2003)

2.4.2. Extracción

Debido a la capacidad de ciertas saponinas para facilitar la formación de espuma/emulsiones, se debe tener cuidado durante la extracción y en los pasos de purificación. La saponina se extrae generalmente con una mezcla de agua y etanol, tras lo cual el etanol se elimina por evaporación y la saponina es extraída de la fase del agua en 1-butanol (Madl, Sterk, Mittelbach, y Rechberger, 2006). Debido a la presencia de un lípido-soluble (aglicona) y cadenas de glucósidos solubles en agua en su estructura, las saponinas son sustancias tensoactivas. En soluciones acuosas, forman micelas cuando la concentración alcanza un nivel crítico.

2.4.3. Concentración Micelar Crítica (CMC)

La concentración micelar crítica es la mínima concentración de un agente surfactante a la cual es capaz de formar micelas. Estas micelas se producen cuando la parte hidrofóbica del surfactante, es incapaz de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, produciendo un aumento de la energía libre del sistema. Una manera de aliviar este aumento, es aislar la región hidrofóbica interaccionando con otras superficies para asociarse a otros compuestos hidrofóbicos o formar micelas en las que la región lipofílica se sitúa en el centro y la hidrofílica hacia fuera, formando los puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. Cuanto menor sea la CMC, más eficiente es el surfactante en cuestión (Iustman y López, 2009).

En la Figura 4, se puede observar (a, b y c) la ubicación de los surfactantes en la interfase y la formación de micelas a medida que aumenta la concentración del agente tensoactivo.

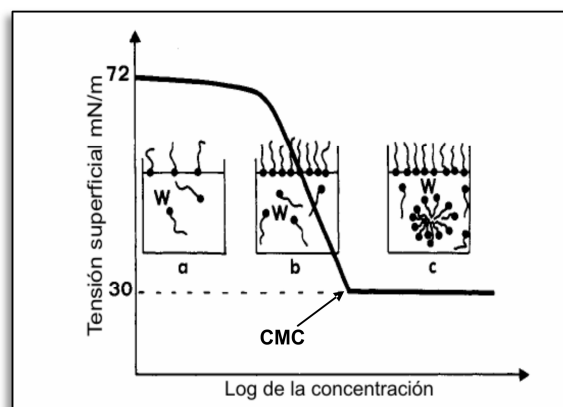


Figura 4. Efecto de la concentración de surfactante en la tensión superficial

Fuente: (Iustman y López, 2009)

La formación de micelas mixtas entre surfactantes y otros compuestos hidrofóbicos como los hidrocarburos favorecen la dispersión del mismo en medio acuoso aumentando la biodisponibilidad y por consiguiente la posibilidad de degradación.

Esta concentración proporciona el valor máximo de espumabilidad, en éste punto el surfactante es más eficaz. Para el estudio de la efectividad de un surfactante, se

analiza la variación de la concentración de surfactante en función de la tensión superficial y la variación de la misma con respecto a la espumabilidad (Hiemenz y Rajagopalan, 1997).

2.5. ESPUMAS

Hoy en día son diversos los campos en los que se utilizan las espumas, algunos de gran importancia como la flotación de minerales, en alimentos o en el petróleo. Se les utiliza frecuentemente por su textura y sus propiedades reológicas que combinan aquellas propiedades de un fluido y un sólido con una densidad extremadamente baja a un costo por general ventajoso con respecto a otras alternativas.

2.5.1. Formación

Existen dos métodos para formar espumas. En el primero el gas previamente disuelto en un líquido se libera por cambio físico por lo general por un descenso de la presión o un aumento de la temperatura. En el segundo caso un aparato mecánico permite introducir burbujas de gas en el seno del líquido, por lo general con agitación violenta o burbujeo (Iglesias, Anderez, Forgiarini y Salager, 1995).

2.5.2. Maduración

Una vez que la espuma se forma, súbitamente ésta sufre una degradación más o menos lenta, a una escala de tiempo de algunos minutos a algunas horas, en su transcurso entran en juego diferentes mecanismos.

Segregación de burbujas y drenaje gravitacional del líquido

Durante los primeros instantes se produce una segregación de las burbujas del hecho que el empuje es más fuerte sobre las burbujas grandes que sobre las pequeñas (Figura 5). El arreglo relativo de las burbujas no se puede hacer fácilmente hasta que la espuma contenga una proporción volumétrica de líquido mínimo en el orden del 15% al 20%. El drenaje gravitacional del líquido hacia abajo se produce durante toda la vida de la espuma, pero es evidente que es más importante en la espuma húmeda (Figura 6).

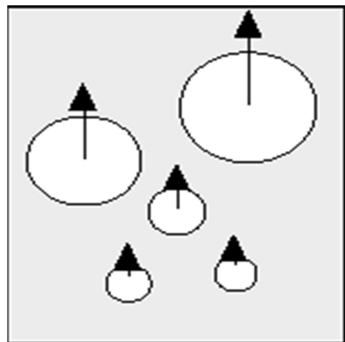


Figura 5. Segregación de las burbujas.
Fuente: (Iglesias y otros, 1995).

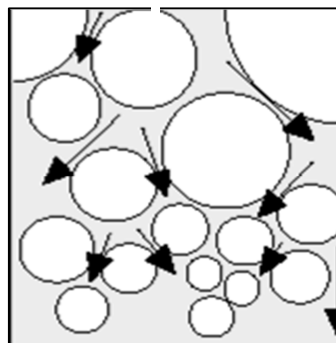


Figura 6. Drenaje del líquido en la espuma.
Fuente: (Iglesias y otros, 1995)

2.5.3. Espumabilidad y tiempo de vida de la espuma

Un líquido puro no produce espuma, ya que no presenta variación de tensión superficial. Por el contrario, si la concentración de soluto es relativamente grande, las capas superficiales están compuestas casi exclusivamente de moléculas de sustancia activa y no hay tampoco formación considerable de espuma (Schramm, Stasiuk y Marangoni, 2003). Debe haber una diferencia de tensión superficial entre la solución y la capa superficial, mientras mayor sea esta diferencia más consistencia y estabilidad tendrá la espuma.

Estudios realizados, para evaluar la espumabilidad y estabilidad de la espuma, tienen como método el análisis, verter una solución de surfactante en una columna cilíndrica, donde aire comprimido seco es suministrado desde la parte inferior por una bomba recíproca. La altura de espuma de la columna es registrada inmediatamente después de la supresión de suministro de aire. El volumen de líquido es medido con una escala graduada fijada en la columna teniendo en cuenta la relación entre el volumen inicial y la altura correspondiente (Treter, Peixoto, Ortega y Canto, 2010).

2.6. SURFACTANTES Y ADITIVOS

Estos productos son utilizados para buscar una sinergia de propiedades, como cuando se quiere a la vez obtener mucha espuma y que sea estable. A continuación se considera el efecto de los tensoactivos y de los aditivos, es decir, sustancias que se

agregan en pequeñas cantidades y que modifican considerablemente el comportamiento de la espuma.

2.6.1. Iónico y no iónico

Se puede obtener una muy buena espuma con surfactantes aniónicos tal como el dodecilsulfonato de sodio o los jabones de ácidos grasos. Se puede decir de manera general que los surfactantes aniónicos hidrosolubles con cadena alquil lineal, son mejores espumantes que los surfactantes no iónicos. Esto se le atribuye al hecho que ellos son solubles en agua y migran rápidamente hacia la superficie para formar una capa relativamente coherente (por combinación de las atracciones repulsivas entre las cabezas polares y la cohesión lipofílica entre las cadenas) (Iglesias y otros, 1995).

2.6.2. Dodecanol con dodecilsulfato

El n-dodecanol es una impureza del dodecilsulfato de sodio. Una solución al 0,1% de dodecilsulfato muy puro produce una espuma que desaparece al comienzo de una hora, y la adición del 0,001% de dodecanol (sea una milésima de la cantidad del surfactante principal) prolonga la persistencia de la espuma más allá de diez horas (Iglesias y otros, 1995).

El dodecanol posee la misma cadena alquil lineal que el dodecilsulfato, lo que produce una excelente cohesión del lado del grupo lipófilo. En cambio, el grupo hidrófilo del dodecanol es un grupo hidroxilo (-OH) que no posee carga y puede entonces colocarse “entre” los grupos sulfatos sin ser empujado. Al estar intercalados los grupos sulfatos e hidróxidos se permite aumentar la adsorción y por ello la cohesión. Esto permite también reducir el valor de la tensión superficial. Todos estos efectos convergen para mejorar la espumabilidad y estabilidad de manera muy apreciable (Iglesias y otros, 1995).

2.6.3. Mezclas aniónicas-catiónicas

Ciertos productos espumantes comerciales contienen una baja proporción (5%-10% del surfactante total) de surfactante catiónico cuaternario de tipo alquiltrimetilamonio,

combinado con un alquilsulfato de igual cadena, en general R=C₁₂-C₁₄ para mantener una buena solubilidad en el agua (Iglesias y otros, 1995).

2.7. PARÁMETROS REOLÓGICOS UTILIZADOS PARA EVALUAR EL COMPORTAMIENTO DE UN FLUIDO

Las mediciones prácticas de los parámetros reológicos (viscosidad plástica, punto cedente y esfuerzo de gel) para evaluar a los fluidos con el modelo reológico de Bingham, se realizan con la ayuda de viscosímetros rotacionales. Este modelo se dedica al estudio de la deformación y escurrimiento de una sustancia, como también de su elasticidad, viscosidad y plasticidad.

2.7.1. Viscosidad plástica (VP)

Representa la viscosidad de un fluido cuando se extrapola a una velocidad o tasa de corte infinita sobre la base del modelo de Bingham. La medición de la viscosidad plástica se realiza con ayuda del viscosímetro, la cual viene dada por la diferencia entre la lectura del dial a una tasa de corte de 600 r/min y la lectura del dial a una tasa de corte de 300 r/min.

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad \text{Ec. 1}$$

2.7.2. Punto cedente (PC)

Es el esfuerzo cortante mínimo requerido para que se dé la deformación del fluido. Representa el valor del esfuerzo de corte para una velocidad de deformación igual a cero. Este parámetro permite conocer la capacidad de sustentaciones y arrastre de sólidos de los espumógenos. Se determina restándole a la viscosidad plástica la lectura del dial a la tasa de corte de 300 r/min.

$$PC = L_{300} - VP \quad \text{Ec. 2}$$

2.7.3. Esfuerzo de gel

Representa el esfuerzo de corte medido a la tasa de corte más baja (3 r/min), después de que el fluido ha estado en reposo por un tiempo determinado. Este tiempo de

reposito está estandarizado a 10 s y 10 min. Por lo tanto, se tendrán dos esfuerzos de geles, uno a los 10 s y otro a los 10 min.

Las unidades de medición para los parámetros reológicos aplicados a los fluidos, se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1. Unidades dimensionales de los parámetros reológicos de los fluidos

Parámetro	Unidad
Viscosidad plástica (VP)	mPa.s o cP
Punto cedente (PC)	Pa o lb/100 pie ²
Esfuerzo de gel (Gel)	Pa o lb/100 pie ²

Fuente: Elaboración propia

2.8. BIOINDICADORES PARA LA EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL AGUA

Desde hace unos años, se ha incrementado exponencialmente el uso del agua con los consecuentes problemas de contaminación. La contaminación tiene diferentes connotaciones pero cuando ésta afecta a los cuerpos de agua dulce, se generan efectos adversos a la biota presente en el sitio y sobre la salud de las personas que la consumen (Pérez, 1999). Por otra parte, el entendimiento del origen de los contaminantes, su tratamiento y su efecto en los ecosistemas acuáticos, es, hoy en día, una parte importante de la interpretación de la ecología acuática.

El uso de estas sustancias químicas de manera indiscriminada e irresponsable acarrea problemas a diferentes organismos y a sus poblaciones. Esto ocurre desde el proceso químico de la manufactura de sustancias que generan residuos tóxicos hasta el uso y la aplicación de los agroquímicos con la consecuente afectación de la integridad de los atributos ecológicos de los sistemas naturales (Pérez y Roldán, 1978).

En la actualidad, se han desarrollado diversas técnicas para evaluar los efectos que traen consigo las variadas actividades antropogénicas con potencial de generar

impactos sobre la salud humana y el ecosistema. Entre los diferentes instrumentos de evaluación están los análisis de riesgo ecológico y ambiental y el uso de indicadores biológicos para monitorear la salud o la integridad de los ecosistemas acuáticos y terrestres.

La característica fundamental que debe poseer un indicador biológico es que reaccione con elevada sensibilidad a los cambios que se producen en el ambiente (Capó, 2002).

Una especie seleccionada como bioindicador debe permitir extender la interpretación de los resultados ecotoxicológicos obtenidos a partir de ella al mayor número de especies posibles, e incluso al conjunto del ecosistema. Por tanto, según Tataruch y Kierdorf (2003), cualquier especie que sea empleada como bioindicadora debe poseer las siguientes características:

- Representatividad espacial: las especies deben habitar una extensión geográfica lo suficientemente amplia, que permita realizar comparaciones a gran escala. Así, habrá que hacer investigaciones previas para determinar si las condiciones ecológicas influyen de alguna manera en el contenido o efecto del tóxico.
- Disponibilidad, accesibilidad e idoneidad experimental: tanto el tamaño como el número de individuos debe ser suficiente para realizar los análisis en el laboratorio. Además, debe ser posible su manipulación bajo condiciones de laboratorio sin afectar su capacidad de respuesta.
- Representatividad ecológica: debe existir una correlación entre el contenido del contaminante en el animal y la concentración efectiva de este agente en la cadena trófica y, por tanto, en el ecosistema.
- Sensibilidad: la población debe ser tolerante a los contaminantes estudiados y, al mismo tiempo, sensibles a los mismos en caso de requerirse el estudio a

niveles crónicos. La especie debe acumular el contaminante sin morir ni verse alterada su reproducción.

- Longevidad de la especie: en el caso que se quiera estudiar el efecto de toxicidad a largo plazo.
- Reproducibilidad en la captura de individuos: los procedimientos de captura de individuos deben ser estandarizados para que sea posible la comparación con otros estudios que empleen las mismas especies.

Muy pocas especies cumplen con estos requisitos, por lo que, al final, se hace necesario escoger aquellas especies que al menos reúnan el mayor número posible de estos. Por esta razón y con la finalidad de evaluar el impacto ambiental que pueda ocasionar la utilización de una espuma extintora natural realizada a partir del extracto crudo de saponina obtenido del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*), a continuación se presentan los 3 bioindicadores utilizados para evaluar las propiedades ecotoxicológicas del producto.

2.8.1. Lombriz de tierra *Eisenia foétida* (Annelida, Oligochaeta, Lumbricidae)

Los bioensayos con lombrices de tierra son herramientas útiles para evaluar la toxicidad de contaminantes sobre los organismos del suelo. Particularmente, esta especie se ha utilizado para evaluar efectos agudos de contaminantes debido a su amplia distribución y a sus respuestas reproducibles, lo que hace de estos organismos un excelente bioindicador para medir los riesgos ambientales en ecosistemas terrestres (Ramírez y Mendoza, 2008).

2.8.2. Semillas de alfalfa *Medicago sativa* (Magnoliophyta, Fabaceae)

La alfalfa, cuyo nombre científico es *Medicago sativa*, es una planta utilizada como forraje y de alto valor alimenticio, que pertenece al grupo de las leguminosas. Tiene un ciclo vital de entre cinco y doce años, dependiendo de la variedad utilizada y del clima; en condiciones benignas puede llegar a veinte años. Llega a alcanzar una altura de 1 m, desarrollando densas agrupaciones de pequeñas flores púrpuras. Sus raíces

suelen ser muy profundas, pudiendo medir hasta 4,5 m (Zamora y García, 2008).

2.8.3. Cladóceros *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera, Daphnidae)

Son conocidas genéricamente como “pulgas de agua” o cladóceros, los cuales son componentes habituales del zooplancton de cuerpos naturales de agua dulce, presas, charcas temporales y estanques con fertilización orgánica. Son especies que se reproducen sexual y asexualmente, siendo esta última modalidad reproductiva una característica importante en la implementación de cultivos controlados de laboratorio.

Se tiene bien documentado que la reproducción asexual, que se realiza mediante partenogénesis, se presenta principalmente cuando las condiciones de desarrollo son las adecuadas, produciéndose entonces camadas exclusivamente de hembras, que pueden a su vez alcanzar la fase reproductiva y continuar reproduciéndose de manera asexual mientras persistan condiciones favorables de alimentación, baja densidad poblacional y los principales factores ambientales y de calidad química del agua sean los adecuados (Martínez, 2008).

Cuando alguno de estos factores se tornan adversos, entonces parte de la progenie estará constituida por machos que al crecer pueden dar lugar a la reproducción sexual al fecundar a las hembras, dando como consecuencia la formación de una estructura de resistencia conocida como efipio, que contiene uno o dos embriones en estado latente y que mantienen la diapausa hasta que se propician condiciones ambientales adecuadas para que se reinicie el desarrollo embrionario y emerjan juveniles que pueden dar inicio a un nuevo ciclo de reproducción asexual. Todas estas especies son filtradoras, consumiendo una diversidad de partículas que incluyen diferentes especies de microalgas, así como materia orgánica en suspensión, por lo que se les considera componentes importantes en los ecosistemas acuáticos al permitir el flujo energético entre los productores primarios y órdenes superiores de consumidores, en las tramas tróficas de los sitios donde se distribuyen (Martínez, 2008).

2.9. CONVENIOS INTERNACIONALES QUE REGULAN LAS FORMULACIONES DE ESPUMAS EXTINTORAS DE INCENDIOS

Los surfactantes fluorados se han estado utilizando durante muchos años en las espumas anti-incendios en las que se requería alta eficacia. Los concentrados de espuma (espumógenos) AFFF (Aqueous Film Forming Foam, siglas en inglés) contienen entre 2 - 10 % de compuestos perfluorados y se comercializan habitualmente al 1 - 3 - 6 %.

2.9.1. Convenio de Estocolmo

El Convenio de Estocolmo regula las obligaciones para reducir o eliminar la producción y utilización de determinados plaguicidas y productos químicos industriales que hayan sido identificados como “contaminantes orgánicos persistentes” (COP). Este Convenio, adoptado en mayo de 2001, y con entrada en vigor en España en mayo de 2004, especifica también, las obligaciones relativas a la importación y exportación de esas sustancias (CNR COP, 2012).

Actualmente se están desarrollando alternativas al uso de agentes para el tratamiento de superficies a base de PFOS (Sulfonato de Perfluorooctano), en espumas ignífugas. Esas alternativas son: agentes para el tratamiento de superficies a base de hidrocarburos y espumas ignífugas que no contengan flúor.

Conforme a esta normativa, los PFOS no podrán comercializarse o utilizarse como sustancia o componentes de preparados en concentraciones iguales o superiores al 0,005 % en masa. No obstante, las espumas anti-incendios comercializadas antes del 27 de diciembre de 2006 podían ser utilizadas hasta el 27 de junio de 2011 (CNR COP, 2012).

2.9.2. Convenio de Róterdam y Convenio de Basilea

Estos convenios se coordinan para el desarrollo del enfoque estratégico respecto a la Gestión Internacional de Sustancias Químicas (SAIM, acrónimo en inglés), en el marco de las Naciones Unidas para eliminar la producción, comercialización y uso de

COP, producidos de forma deliberada (CNRCOP, 2012). La finalidad primordial de SAIM consiste en que para 2020, los productos químicos se utilicen y se produzcan de manera que se reduzcan al mínimo los efectos adversos que puedan tener en la salud humana y en el medio ambiente.

En la Cuarta Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo, se logró la coordinación entre los Convenios de Basilea, Róterdam y Estocolmo, referente los COP, sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional y en la Octava Conferencia de las Partes del Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación.

2.9.3. Convenio Ospar

Este convenio abarca una lista que incluye sustancias de posible preocupación, fue adoptada en 2002, la lista OSPAR es una lista dinámica de trabajo y se revisa con regularidad a medida que se obtiene nueva información sobre las sustancias. En este momento hay 315 sustancias que podrían merecer una acción por OSPAR, debido a su persistencia, bioacumulación y toxicidad (Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, 2012).

El convenio OSPAR incluye acciones y medidas para la protección de la biodiversidad marina. Para este convenio las sustancias peligrosas, son sustancias PBT (persistentes, bioacumulables y tóxicas), o de preocupación equivalente, por ejemplo las que interfieren con el sistema hormonal de los organismos.

CAPÍTULO III
MARCO METODOLÓGICO

3.1. ESQUEMA DE LA METODOLOGÍA



Figura 7. Esquema de trabajo
Fuente: Elaboración propia

3.2. EXTRACCIÓN SOXHLET DEL CRUDO DE SAPONINA

Con la finalidad de cuantificar la cantidad de extracto crudo de saponina que es posible obtener a través de la extracción soxhlet a partir de la drupa de la parapara se empleó un equipo soxhlet con balón aforado de 250 ml, acoplado a un sistema de recirculación de agua de refrigeración, dedales de celulosa de 22x80 Marca Whatman y manta de calentamiento (Figura 8).

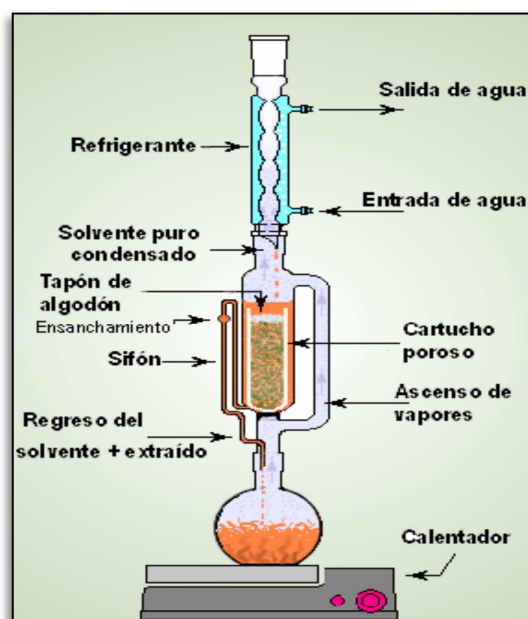


Figura 8. Extracción Soxhlet

Fuente: Núñez, Briceño, Mata, Rivas y Joseph (1996)

Este proceso consistió en pesar una muestra de 50 g de pericarpio del fruto de la parapara y colocarlo dentro del dedal de celulosa, luego este dedal fue tapado y colocado dentro del equipo soxhlet. Posteriormente se añadieron 125 mL de etanol y perlas de ebullición, tras lo cual se encendió la manta de calentamiento hasta lograr la ebullición del etanol (80 °C aproximadamente). El proceso concluyó cuando la solución alcohólica se tornó de color amarillento o cuando al cambiar el balón la solución alcohólica era incolora. Finalmente se roto-evaporó la solución alcohólica obtenida para secar el extracto y continuar con la cuantificación del extracto crudo de saponina obtenido.

3.3. CUANTIFICACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA

La cuantificación del extracto crudo de saponina se llevó a cabo mediante cálculos matemáticos, por medio del promedio y la desviación de los resultados obtenidos de la extracción soxhlet. A continuación se plantea la ecuación con la cual se calculó el porcentaje de extracto crudo de saponina.

$$\% \text{ ECS} = \frac{Pt - Pv}{Pm} * 100\% \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

% ECS: Porcentaje de extracto crudo de saponina (Adimensional)

Pt: Peso del balón aforado con el extracto rota evaporado (g)

Pv: Peso del balón vacío (g)

Pm: Peso de muestra de drupa (g)

3.4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA

La CMC se determinó con la finalidad de conocer a partir de cual concentración el surfactante comienza a formar micelas. Para determinar la CMC del extracto crudo de saponina, fue necesario determinar la variación de la tensión superficial de soluciones de saponina preparadas a diferentes concentraciones (0,001-0,2)g/L.



Figura 9. Tensiómetro Krüss
Fuente. Elaboración propia

Las medidas de tensión superficial se llevaron a cabo empleando un tensiómetro Marca Krüss, Modelo K10-ST mediante el método de placa (Wilhelmy plate). Lo primero que se realizó fue preparar cada una de las soluciones y estabilizarlas a 25 °C así como la temperatura de funcionamiento del equipo que previamente se calibró, cada solución se colocó en el equipo y se presionó RUN cuando la placa metálica tocó la superficie del líquido. Finalmente se esperó que el valor de la tensión superficial se mantuviera constante.

Una vez que se tuvo la tensión superficial de cada solución de extracto crudo de saponina se realizó un gráfico de la tensión superficial en función de la concentración, donde el valor de concentración micelar crítica se obtiene en el punto en el cual se forma un cambio brusco de la pendiente de la curva.

3.5. EXTRACCIÓN DEL CRUDO DE SAPONINA

Esta extracción se realizó con la finalidad de extraer el crudo de saponina que se utilizó para la elaboración de la espuma extintora natural. Para esta extracción se necesitaron: 5 kg de pericarpio del fruto de la parapara bien picadas o cortadas, cuñetes de plástico, mezclador con su propela y suficiente etanol para que todas las drupas queden cubiertas en los cuñetes (Figura 10). La velocidad de mezclado fue tal que no se generaran salpicaduras ni sobre saltos de la solución alcohólica.



Figura 10. Extracción del extracto crudo de saponina
Fuente. Elaboración propia

La extracción se realizó colocando el pericarpio del fruto de la parapara en un cuñete, al cual se le añadió etanol hasta que todo el pericarpio quedara cubierto, luego se tapó el cuñete y se colocó el mezclador a 350 rpm durante 72 horas. Una vez transcurrido el tiempo se retiró la solución alcohólica rica en saponina y se colocó en otro cuñete, en este cuñete se colocaron 5 kg adicionales de pericarpio y se colocó el mezclador durante 72 horas. Al pericarpio que pasó por su primera extracción se le colocó etanol nuevo y en este cuñete se fue colocando todo el pericarpio que pasó por su primera extracción. Finalmente, las soluciones ricas en saponina se colocaron en bandejas bajo la campana de extracción para evaporar el etanol y formar la pasta del extracto crudo de saponina.

3.6. PROCESAMIENTO DE LAS GOMAS

Entre los componentes de una espuma extintora se encuentran las sustancias viscosificantes como lo son las gomas. Para la realización de la espuma extintora natural se utilizaron las gomas DM y GP, las cuales se obtuvieron de exudados de la corteza de árboles autóctonos.



Figura 11. Estufa Selecta
Fuente: Elaboración propia

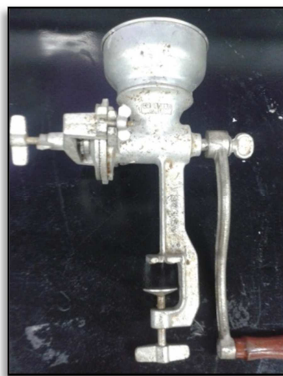


Figura 12. Molino Corona
Fuente: Elaboración propia



Figura 13. Molino Spex
Fuente: Elaboración propia

Para procesar las gomas se comenzó cortándolas en trozos medianos (2 cm aproximadamente), luego se secaron para retirarles la mayor cantidad de humedad posible en una estufa Marca Selecta, Modelo Digitronic 2000 (Figura 11) a 50°C, posteriormente se trituraron en un molino manual Marca Corona (Figura 12). Este

procedimiento se repitió hasta obtener un tamaño de partícula que le permitiera a las gomas DM y GP ser pulverizadas (1 mm aproximadamente) en un molino industrial Marca Spex Modelo 8510 (Figura 13). Finalmente las gomas se pulverizan hasta obtenerlas en forma de polvo (150 μm aproximadamente).

3.7. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE ESPUMA DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA

La determinación del índice de espuma se llevó a cabo con un espumómetro, el cual constó de una columna de plexiglás Siemens (Figura 14), con un micro filtro en el fondo, el cual estuvo dispuesto para distribuir uniformemente el aire que entraba por el fondo. La columna del espumómetro recibía aire proveniente de la línea de aire del compresor del Laboratorio de Manejo de Efluentes, el cual era enviado a la columna a través de un flujómetro, Marca AALBORG, Modelo GFM37 (Figura 15), a un flujo de $(0,80 \pm 0,01)$ L/min.



Figura 14. Espumómetro de columna Siemens
Fuente: Elaboración propia



Figura 15. Flujómetro AALBORG
Fuente: Elaboración propia

Se comenzó preparando soluciones de 100 mL de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 y 1,0% de los surfactantes Lauril Sulfato de Sodio, Tween 80, Tritón X-100 y extracto crudo de saponina. Luego cada solución se colocó en el espumómetro, se midió la altura del líquido y suministró aire durante 20 s. finalmente se midió la altura del líquido y la altura de la espuma una vez suprimido el suministro de aire, las alturas se midieron durante 7 horas seguidas y luego tras haber transcurrido 24 horas.

3.8. ELABORACIÓN DE LA ESPUMA

Para llevar a cabo la elaboración de la espuma fue necesario determinar ciertas propiedades como densidad, viscosidad, reología y humedad, de los compuestos a utilizar para la formulación de la espuma extintora natural.

Entre las propiedades que se evaluaron se encuentra la reología de las Gomas DM y GP, este ensayo también abarcó la determinación de la capacidad de formación de geles que poseen las gomas.

3.8.1. Reología

Con la finalidad de determinar la viscosidad y el esfuerzo de gel de las Gomas DM y GP se realizó un estudio reológico, para lo cual fue necesario preparar soluciones de 100 mL de las gomas. Las concentraciones a evaluar para la Goma DM fueron 1,0; 1,5 y 2,0% y para la Goma GP 1,0; 3,0; y 6,0%. Además se evaluó la reología de la AFFF 6% con la finalidad de realizar comparaciones. Este estudio se realizó en un viscosímetro Marca Fann, Modelo 35A (Figura 16).



Figura 16. Viscosímetro Fann
Fuente: Elaboración propia

3.8.2. Pérdida de humedad de la Goma DM

Con la finalidad de determinar la cantidad de agua que contiene la Goma DM, se evaluó la pérdida de humedad a partir de un trozo del exudado del árbol con un tamaño de 2,5cm x 1,5cm x 1,0cm aproximadamente (Anexo 4), el cual fue secado a 50°C en una balanza de humedad Marca Mettler Toledo, Modelo LJ16 Moisture Analyzer.



Figura 17. Balanza de humedad Mettler Toledo
Fuente: Elaboración propia

El proceso de secado de la Goma DM se llevó a cabo de la siguiente manera: el trozo de goma se secó a 50°C hasta que la humedad se mantuviera constante, luego se trituraba con un mortero y se secaba nuevamente hasta que la humedad se mantuviera constante. Este proceso se repitió hasta que la humedad no variara al seguir triturando el trozo de goma analizado.

3.8.3. Densidad del extracto crudo de saponina

Para la realización de la espuma extintora natural, fue necesario conocer la densidad de los compuestos a utilizar con la finalidad de establecer el porcentaje en volumen necesario de cada uno de ellos ya que a temperatura ambiente algunos son sólidos (gomas y extracto crudo de saponina) y otros líquidos (butildiglicol y glicerina).



Figura 18. Densímetro Anton Paar
Fuente: Elaboración propia

Para determinar la densidad del extracto crudo de saponina, se realizaron diluciones de 2, 4, 6, 8, 12 y 18% respectivamente, luego se determinó la densidad de cada dilución en un densímetro para líquidos Marca Anton Paar, Modelo mPDS 2000 V3 (Figura 18). Este proceso consistió en introducir 2 mL de cada solución en la entrada del equipo, la cual pasaba por el capilar que estaba dentro del densímetro, luego el equipo daba como resultado la densidad de la solución inyectada en la pantalla digital.

3.8.4. Densidad de las Gomas

Al igual que en el caso anterior, fue necesario determinar la densidad de las Gomas DM y GP con la finalidad de determinar la cantidad exacta a utilizar de cada una de ellas en la formulación de la espuma extintora natural. Para determinar la densidad de estos sólidos pulverizados se utilizó un picnómetro digital para sólidos Marca Micromeritics Modelo AccuPyc 1330 a una temperatura de 25°C (Figura 19).



Figura 19. Pícnometro Micromeritics
Fuente: Elaboración propia

3.8.5. Preparación de las formulaciones

Para la elaboración de la espuma extintora natural, se utilizó un esquema de selección de la cantidad de aditivos a ser añadidos, de manera de dejar fijo un componente, mientras que se iban variando los otros. Entre los componentes que se utilizaron para la formulación de la espuma extintora natural se encuentran: goma DM, goma GP, glicerina, butildiglicol, extracto crudo de saponina, agua y aditivo (surfactante anfótero).

Adicionalmente, se empleó como guía de referencia la patente de la espuma AFFF 6% PF7682 (Meyer, 2000). Para mezclar todos los componentes antes mencionados, se empleará el Mezclador homogeneizador, Marca Janke Kunkel, Modelo Ultra-Turrax T25 (Figura 20).



Figura 20. Mezclador homogeneizador Janke Kunkel
Fuente: Elaboración propia

3.9. DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LA ESPUMA

Para la determinación de la estabilidad de la espuma, se empleó el mismo procedimiento esquemático que el utilizado para determinar el índice de espuma, variando únicamente la utilización de los datos recolectados, es decir, en este caso se graficó la altura de la espuma en cada caso en función del tiempo.

3.9.1. Extracto crudo de saponina

Para evaluar la estabilidad de la espuma del extracto crudo de saponina, se realizó una curva por cada concentración analizada (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8; 0,9 y 1,0%) donde se graficó la altura de la espuma en función del tiempo. Se utilizaron los surfactantes de referencia Lauril Sulfato de Sodio, Tritón X-100 y Tween 80 con la finalidad de realizar las respectivas comparaciones.

3.9.2. Espuma extintora natural

Se determinó realizando un gráfico de la altura de la espuma en función del tiempo con el fin de evaluar el comportamiento de la espuma en cuanto a su resistencia al colapso o decaimiento.

Para evaluar el comportamiento de la espuma extintora natural elaborada se realizó una comparación con la espuma extintora comercial AFFF 6%. Cabe destacar que esta curva se realizó con los concentrados de las espumas diluidas al 3% ya que a esta concentración se realizó la prueba de extinción.

3.10. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA

Para caracterizar la espuma se llevaron a cabo una serie de procedimientos con los cuales se midieron y determinaron las propiedades del concentrado de espuma obtenida a partir del extracto crudo de saponina de la drupa de la parapara, siguiendo los lineamientos establecidos por entes internacionales reguladores como JOIFF y las normas NFPA 11 e ISO 7203.

3.10.1. pH

Se llevó a cabo con un pH-metro, Marca Thermo Electron Corporation, Modelo Orion 330 (Figura 21), analizando muestras de 100 mL del espumógeno obtenido, a base de extracto crudo de saponina proveniente de la drupa de la parapara.



Figura 21. pH-metro Thermo Electron Corporation
Fuente: Elaboración propia

3.10.2. Densidad

Para la determinación de la densidad del espumógeno obtenido, a base de extracto crudo de saponina, proveniente de la drupa de la parapara, se utilizó un Hidrómetro Marca ERTCO (Figura 22), analizando muestras de 100 mL.



Figura 22. Hidrómetro
Fuente: Elaboración propia

3.10.3. Contenido de sedimentos

Para determinar el contenido de sedimentos presentes en la formulación de la espuma extintora natural, se empleó una centrifuga Marca Eppendorf, Modelo 5810 R (Figura 23), analizando 5 muestras del concentrado.



Figura 23. Centrifuga Eppendorf
Fuente: Elaboración propia

Esta prueba comenzó pesando los recipientes vacíos de la centrifuga, luego se vertió el concentrado de la espuma extintora natural en los recipientes de la centrifuga y después se centrifugó a una velocidad de 10000 rpm durante 30 min. Finalmente se pesó el centrifugado que quedó adherido en las paredes de los recipientes, para cuantificar la cantidad de sólidos no disueltos se calculó la diferencia del peso de los recipientes antes y después de centrifugar y se dividió entre la cantidad de concentrado de espuma extintora natural que fue centrifugada.

3.10.4. Viscosidad

La medición de la viscosidad se llevó a cabo utilizando el mismo viscosímetro usado para determinar reología (Figura 16). Según el funcionamiento de este equipo, la viscosidad dinámica puede obtenerse directamente a la lectura de 300 rpm.

3.10.5. Relación de expansión

Para determinar la relación de expansión se vertieron 100 mL de la solución de la espuma extintora natural al 3% en el espumómetro Siemens, donde se determinó la relación existente entre el volumen final de la espuma y el volumen de la solución de la espuma extintora natural.

3.11. PRUEBA DE EXTINCIÓN DE FUEGO

Para la realización de la prueba de extinción, se contó con la ayuda del personal de bomberos de la Brigada de Incendios de PDVSA-Intevep, quienes realizaron esta prueba, rigiéndose tanto por la metodología descrita por esta misma institución, así como el protocolo dado por las normas JOIFF, NFPA y la ISO 7203-1, referentes a espumas extintoras.

Se necesitó un área extensa con ventilación adecuada; boquilla tipo pulverizador UNI-86; inductor Marca PROPAC; camión de bomberos de PDVSA-Intevep, para suministrar el agua a presión; cacerola de acero 40 cm de diámetro, con 20 cm de pared lateral; gasolina de octanaje 91 u otro hidrocarburo; antorcha, para el encendido y un cronómetro, para registrar el tiempo.

La prueba de extinción se realizó de la siguiente manera: agua a una presión de 30 psi proveniente del camión de incendios forestales, marca Mercedes Benz, modelo UNIMOG, fue enviada al inductor y por efecto Venturi absorbió entre 1 - 3% del espumógeno formando la solución de espuma que luego se dirigió hacia la boquilla de media expansión la cual permitió el paso de aire ambiental, obteniendo la espuma que se dirigió en dirección al fuego a combatir (Figura 24).

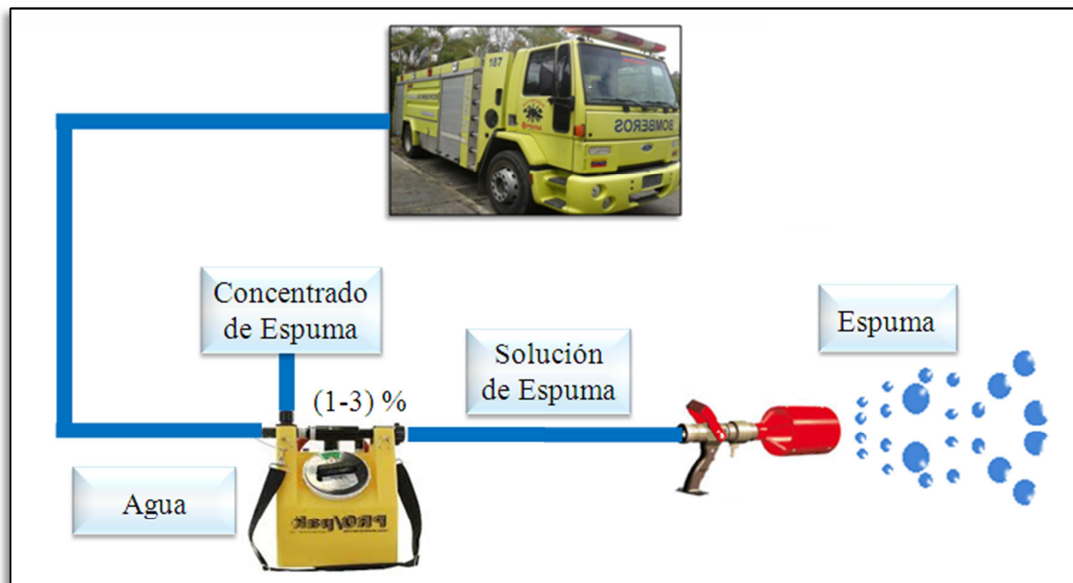


Figura 24. Esquema de prueba de extinción
Fuente: Elaboración propia

3.12. PRUEBAS DE ECOTOXICOLOGÍA DE LA ESPUMA EXTINTORA NATURAL

Con la finalidad de evaluar como afecta la espuma extintora natural en el ecosistema, se realizaron pruebas de ecotoxicología en 2 especies terrestres (Lombrices y Semillas de Alfalfa) y en 1 especie marina (Daphnias Magna).

3.12.1. Lombrices de Tierra (*Eiseni Foetida*)

El bioensayo consistió en exponer a las lombrices a diferentes concentraciones de la muestra en un papel de filtro impregnado, a fin de identificar que toxicidad presenta la sustancia de prueba con el bioindicador. En cada tubo de ensayo de 10 ml, se colocó un filtro de papel impregnado con la muestra a las concentraciones correspondientes y un individuo.

Luego, se mantuvieron los tubos en oscuridad y a temperatura ambiente durante 96 h para que ocurriera la absorción de la muestra por contacto con el tegumento. Las concentraciones evaluadas fueron 0, 1, 3, 10, 30 y 100 %. Al finalizar el ensayo, se contaron los individuos vivos y muertos para hacer el cálculo de CL_{50} (Figura 25).

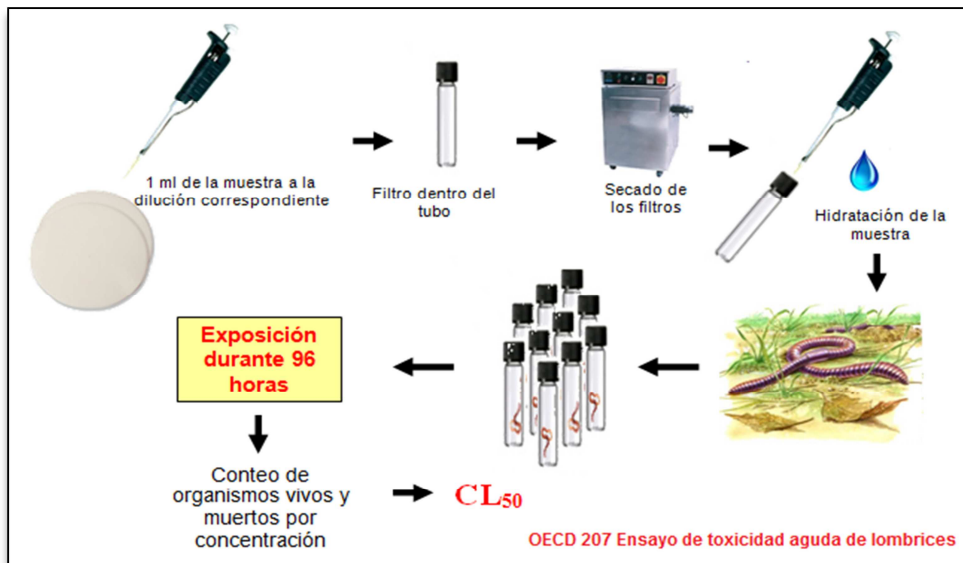


Figura 25. Método empleado en el ensayo de toxicidad con lombrices de tierra
Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

En este ensayo se estimó la concentración letal a la cual muere el 50% de la población analizada (CL₅₀) mediante los ajustes de Spearman-Kärber y Probit, incluidos en los programas: TSK versión 1.5 (Environmental Protection Agency, 1993) y el LC₅₀ versión 2.5 (Stephan, 1977). Para este tipo de bioindicador terrestre se incluye una escala de toxicidad relativa con fines comparativos, donde una muestra se considera tóxica cuando el valor de CL₅₀ es inferior al 75%.

3.12.2. Semillas de alfalfa (*Medicago Sativa*)

En el caso de los bioensayos con semillas de alfalfa, se utilizó suelo del Instituto Nacional de Investigaciones Agropecuarias (INIA), ubicado en Santa Bárbara, estado Monagas. El mismo fue seleccionado por presentar características favorables para el crecimiento de las semillas de alfalfa (*Medicago sativa*), tales como, una capacidad moderada de retención de humedad, fertilidad baja, pH bajo, buen drenaje y capacidad de intercambio aniónico y catiónico de baja a moderada (FONAIAP, 1990).



Figura 26. Método empleado en el ensayo de toxicidad con las semillas de alfalfa
Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

El bioensayo consistió en la exposición de semillas a un rango de concentraciones de la muestra durante un período de 120 ± 2 h según el método propuesto por la ASTM E1963-98 (ASTM, 1998) y OECD 208 (OECD, 2003). Fueron preparadas tres (3) cápsulas de Petri con 60 g de sustrato por cada concentración. Las concentraciones utilizadas fueron: 0 (grupo control), 1, 3, 10, 30 y 100% de la muestra diluida en agua destilada, para 75 semillas por concentración (Figura 26). Al finalizar el ensayo, se contaron las semillas germinadas a cada concentración y se calculó la concentración que causa la inhibición del 50 % de semillas expuestas (CE₅₀).

3.12.3. *Daphnia Magna* (*Scenedesmus Dimorphus*)

Se realizó el ensayo de toxicidad aguda mediante la estimación de la mortalidad de cladóceros de la especie *Daphnia magna* según la norma OECD 202 (OECD, 2004). Este método consistió en exponer neonatos con un máximo de 24 horas de nacidos a diferentes concentraciones de la fracción soluble de las sustancias de prueba, bajo condiciones controladas de laboratorio, durante 48 ± 2 horas.

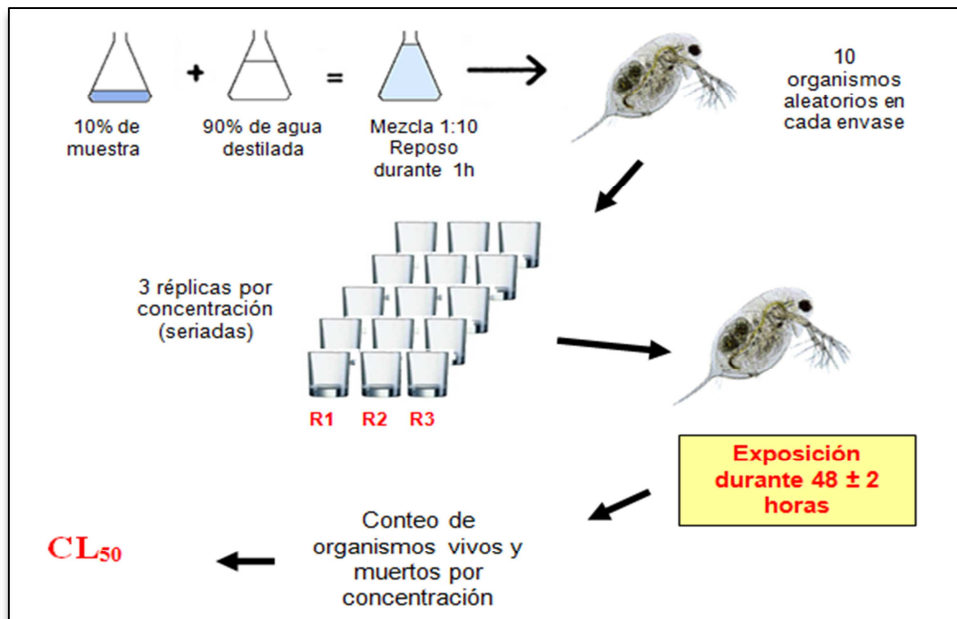


Figura 27. Método empleado en el ensayo de toxicidad con cladóceros
Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

Antes de verter la sustancia de prueba en cada envase, se debió asegurar que estén previamente identificados con el nombre del tóxico a evaluar y la concentración a la cual se encontraba. Se prepararon tres envases por concentración y para el grupo control y se colocaron diez neonatos en cada envase.

Durante el bioensayo, los envases de prueba se cubrieron con papel plástico transparente para evitar la contaminación y reducir la evaporación de las soluciones de exposición. Las concentraciones evaluadas fueron 0 (control), 1, 3, 10, 30 y 100%. Al finalizar el ensayo, se contaron los individuos vivos y muertos para hacer el cálculo de CL₅₀ (Figura 27).

3.13. DIAGRAMA DE GANTT

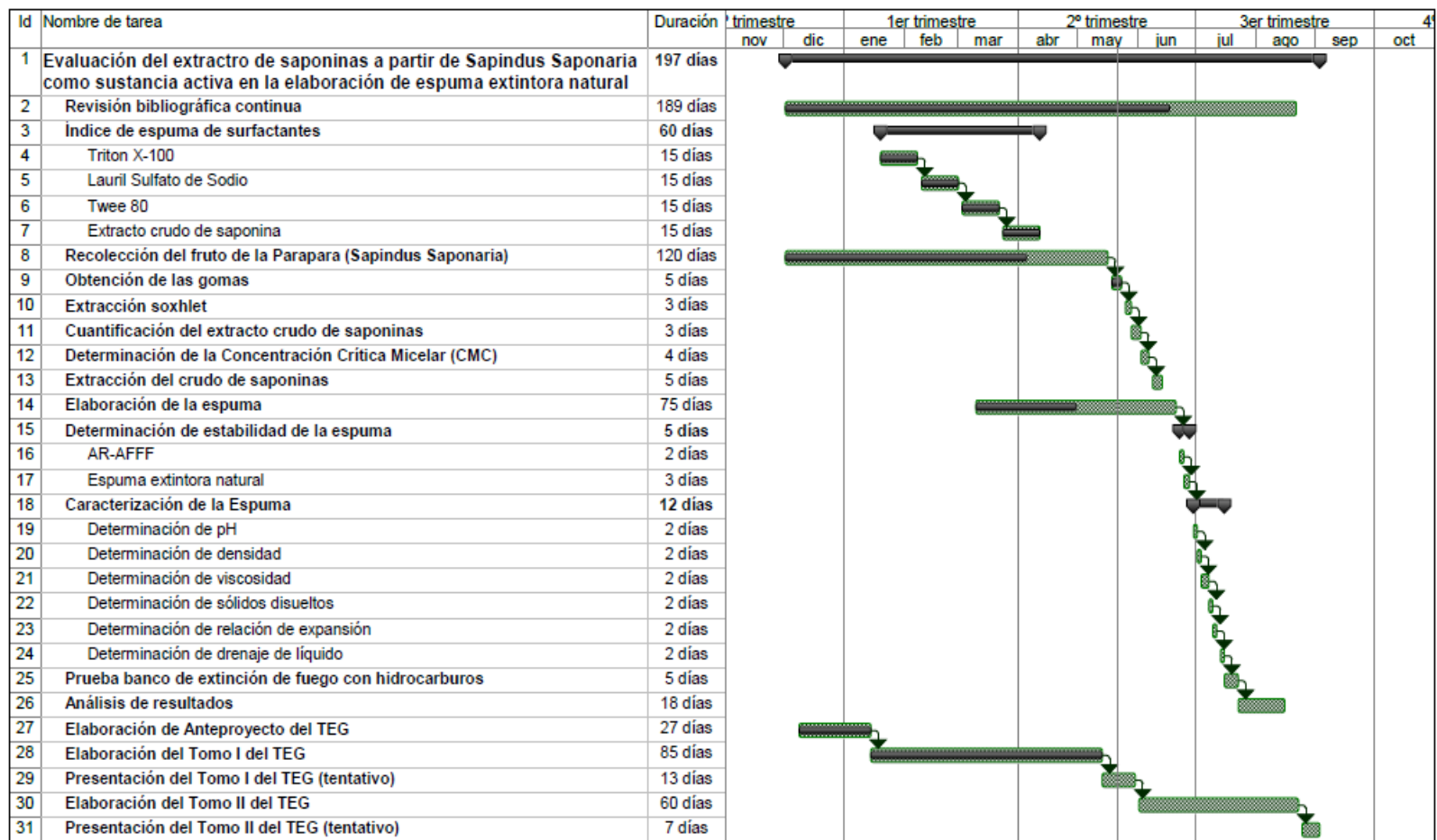


Figura 28. Plan de actividades
Fuente: Elaboración propia

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. CUANTIFICACIÓN DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA

Los resultados obtenidos producto de la extracción del crudo de saponina a partir del fruto de la parapara se encuentran en la Tabla 2. Se obtuvo un promedio de extracción del crudo de saponina del 40,85 %, cabe destacar que según la revisión bibliográfica realizada el porcentaje de saponina presente en el fruto de la parapara (*Sapindus Saponaria*) es del 30 % aproximadamente.

Tabla 2. Extracto crudo de saponina

Muestra	Peso del extracto (g)	Extracto crudo de saponina (%)
Drupa 1	7,00	33,59 %
Drupa 2	9,25	44,37 %
Drupa 3	9,25	44,58 %

Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, es importante resaltar que la extracción realizada en este trabajo abarca la saponina junto con los azúcares asociados a ella, es decir, no se realiza la purificación de la misma para separarla de la fase de agua, en tal sentido, se esperaría que la cantidad de saponina concentrada en la extracción realizada sea menor que la obtenida en la extracción ya que en este caso no se realizaron procesos exhaustivos de purificación y separación de la misma.

Finalmente, se obtiene el 40,85% como porcentaje aproximado que se puede extraer de una muestra de pericarpio de fruto de Parapara (*Sapindus saponaria*) bajo las mismas condiciones de extracción. Para fines de la realización de la espuma extintora natural, se utilizará un porcentaje de extracción de crudo de saponina del 35% ya que se emplea otro tipo de extracción que se explica más adelante, donde no existe la influencia de la temperatura y por lo tanto el rendimiento de la extracción es menor.

4.2. CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC) DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA

En la Figura 29 se presenta la evolución de la tensión superficial en función de la concentración del extracto crudo de saponina, donde se puede observar una disminución de la tensión superficial a medida que aumenta la concentración del extracto crudo de saponina como consecuencia de la adsorción de moléculas lipofílicas del surfactante en la superficie aire-agua, evidenciando actividad superficial cuando la curva presenta un cambio de pendiente hasta lograr un comportamiento constante ya que en ese punto se alcanza la CMC.

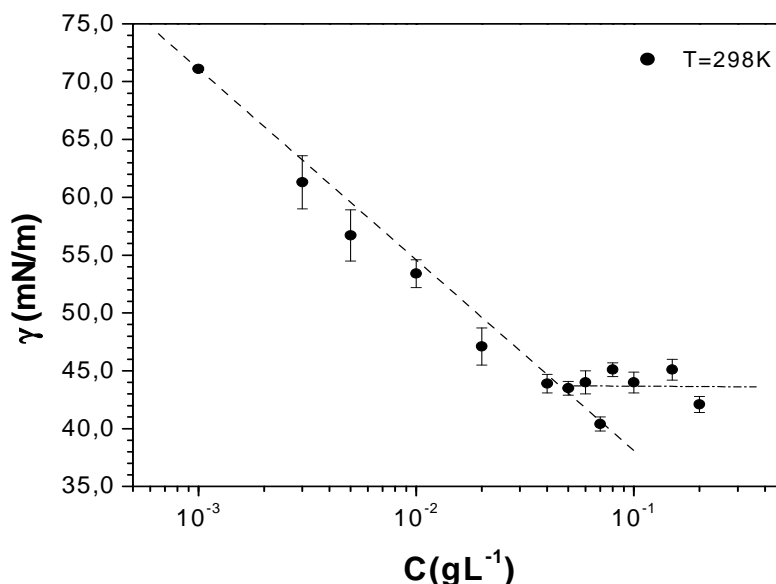


Figura 29. Tensión superficial del extracto crudo de saponina en función de su concentración
Fuente: (Rivas y Rodríguez, 2012)

Adicionalmente, se observa un comportamiento lineal de la curva, lo que indica saturación de la superficie de la interfase aire-agua, en consecuencia las moléculas adicionales que se añadan al sistema tendrán que pasar a formar parte del seno del fluido. En esta condición la interacción agua-surfactante es poco favorable debido a las cadenas lipofílicas que contiene no son afines al agua. En este punto, el surfactante comienza a formar agregados para lograr una configuración más favorable

(de mínima energía), las micelas, y esto ocurre cuando la concentración del surfactante es de 0,075 g/L aproximadamente.

Este valor es diferente al reportado para la Saponina Cruda Ginseng, donde obtienen un valor de 0,13 g/L (Kuy y Hong, 1984) y para Saponina ultra pura Quillaja, donde la concentración es 0,75g/L (Skurtys y Aguilera, 2009). En consecuencia, el valor de la Concentración Micelar Crítica depende de la planta a la cual se le extraiga la saponina y de las impurezas que contenga. La saponina utilizada en los experimentos aquí reportados no fue sometida a exhaustivos procesos de purificación después de su extracción, en tal sentido se le llama extracto crudo de saponina.

4.3. ÍNDICE DE ESPUMA DEL EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA EN COMPARACIÓN CON SURFACTANTES DE REFERENCIA

En la Figura 30 se puede observar el comportamiento del índice de espuma del extracto crudo de saponina en comparación con los surfactantes de referencia Lauril Sulfato de Sodio (surfactante aniónico), Tritón X-100 (surfactante catiónico) y Tween 80 (surfactante no-iónico).

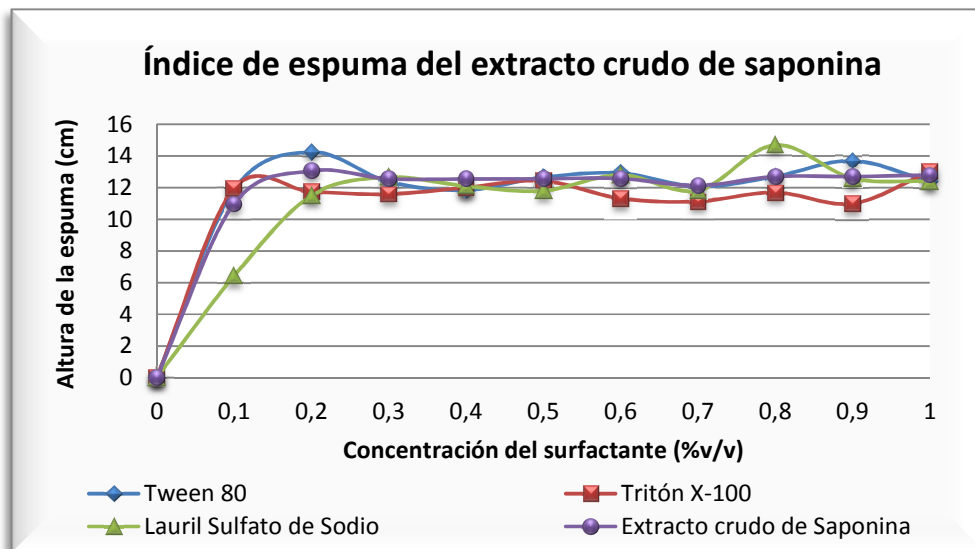


Figura 30. Índice de espuma en función de la concentración
Fuente: Elaboración propia

El comportamiento en conjunto es muy similar, teniendo en cuenta que la oscilación máxima y mínima es 15 cm y 11 cm respectivamente. Como el extracto crudo de saponina es un surfactante no iónico (Salager, 1998), se comparó principalmente con el surfactante Tween 80, de lo cual se obtuvo un error en la oscilación máxima de 8,35% y en la oscilación mínima de 7,51%, por lo que es posible decir que ambos surfactantes poseen la misma capacidad de formación de espuma.

También se observa de manera general que la capacidad de formación de espuma del extracto crudo de saponina es similar a los surfactantes de referencia Tritón X-100 y Lauril Sulfato de Sodio, ya que en la mayoría de los puntos evaluados la altura de espuma del extracto crudo de saponina se encuentra muy cercana a los surfactantes de referencia a pesar de que en este caso la extracción no se realizó con procesos exhaustivos de purificación de la saponina.

En cuanto a manufactura se piensa que la extracción de crudo de saponina sea mucho más económica que la adquisición de los surfactantes de referencia mencionados anteriormente ya que es obtenida naturalmente y el único reactivo necesario es el etanol, el cual puede ser recuperado durante el proceso de extracción reduciendo aún más los costos.

4.4. ELABORACIÓN DE LA ESPUMA

4.4.1. Reología de Gomas

Para fines de la espuma extintora natural, los geles representan la capacidad que tiene la goma para evitar ser arrastrada por la presión del agua ejercida por el venturi sin que se mezcle bien o pueda formar la espuma, además de brindar mayor viscosidad. En la Figura 31 se puede observar que la goma con el comportamiento de mayor similitud al de la espuma comercial AFFF es la Goma DM, comprendida entre las concentraciones de 1,0% y 1,5%. Además, se puede observar que la goma con mayor capacidad de formación de geles (barras) es la DM 2,0%, en base a estos resultados se tuvo una idea de las concentraciones de las gomas a utilizar para comenzar con la formulación de la espuma extintora natural.

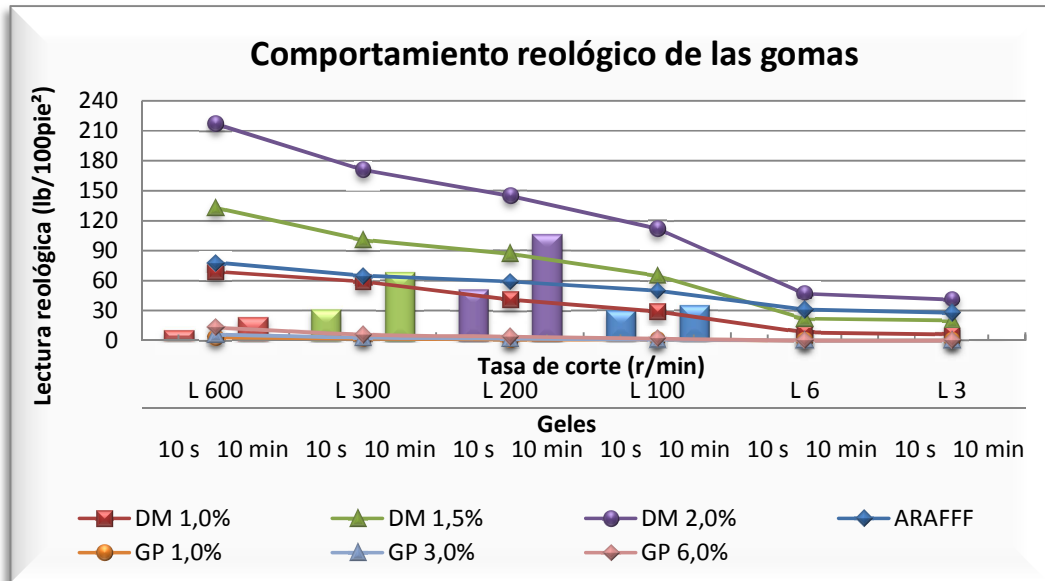


Figura 31. Reología de Gomas DM y GP
Fuente: Elaboración propia

4.4.2. Pérdida de Humedad de la Goma DM

Luego de 35 horas de secado y trituración de la goma hasta obtener un comportamiento de la humedad constante, se obtuvo que la Goma DM posee una humedad del 35% aproximadamente (Figura 32).

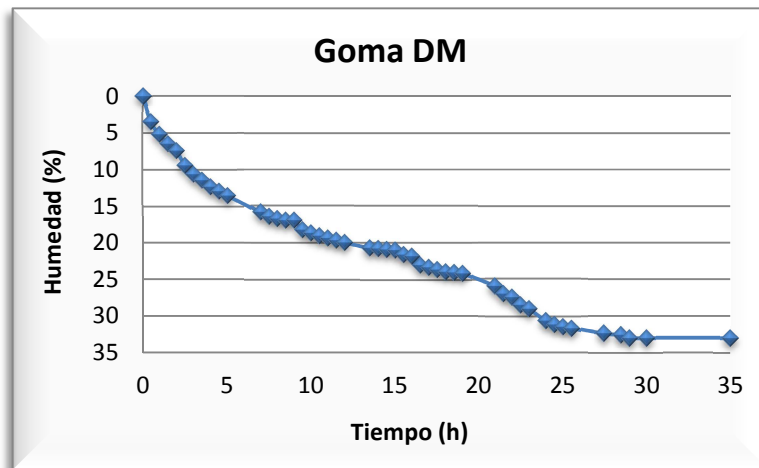


Figura 32. Pérdida de Humedad de Goma DM en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

4.4.3. Densidad del extracto crudo de saponina

Para la realización de la espuma extintora natural, se utilizó una concentración del extracto crudo de saponina del 17% aproximadamente, con lo cual se obtuvo una densidad aproximada según el gráfico obtenido de 1,017 g/mL (Figura 33), éste valor se utilizó en las relaciones matemáticas utilizadas para la formulación de la espuma extintora natural.

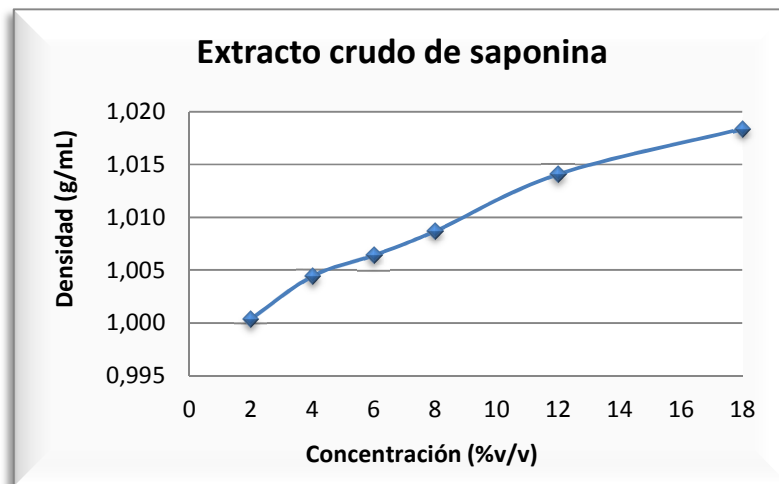


Figura 33. Densidad del extracto crudo de saponina en función de la concentración
Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, según las referencias las densidades del Butildiglicol y la Glicerina son 0,901 g/mL (OPPAC, 2011) y 1,260 g/mL (OPPAC, 2011) respectivamente.

4.4.4. Densidad de las Gomas

En la Figura 34, se puede observar que en el caso de la Goma DM la densidad obtenida fue de 1,5357 g/mL y que para la Goma GP se obtuvo una densidad de 1,5226 g/mL. Cabe destacar que el ensayo se realizó con tres repeticiones automáticas del equipo, por lo que el valor reportado representa el promedio obtenido en los tres ensayos.

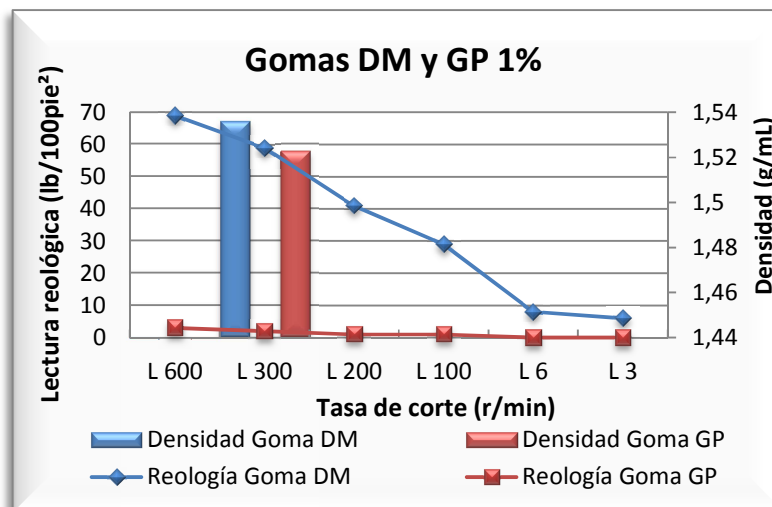


Figura 34. Densidad de Gomas DM y GP
Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, es importante resaltar que a pesar de que ambas gomas tienen densidades similares sus viscosidades son muy diferentes, de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio reológico, esto se debe a la estructura que posee cada compuesto.

4.4.5. Formulaciones para la espuma extintora natural

A continuación se presentan las primeras formulaciones de la espuma extintora natural realizada a partir del extracto crudo de saponina y otros compuestos.

Tabla 3. Formulaciones de la espuma extintora natural

	Goma DM (g)	Agua destilada (mL)	Propilenglicol (mL)	Butildiglicol (mL)	Extracto crudo de saponina (g)
F-01	1,5	46,0	2,0	2,0	1,5
F-02	3,0	43,0	2,0	2,0	1,5
F-03	3,0	43,0	4,0	-	1,5
F-04	3,0	43,0	-	4,0	1,5
F-05	3,0	45,0	-	-	1,5
F-06	3,0	48,0	-	-	3,0

Fuente: Elaboración propia

La evaluación del índice de espuma se realizó en un espumómetro con un diámetro de 7,0 cm, por lo que las alturas reportadas a continuación están parametrizadas en base al mismo equipo.

En las formulaciones anteriores (Tabla 3) se obtuvieron índices de espuma de 7,94 cm en el caso de la formulación F-01 y 2,66 cm en la formulación F-02. Como en la segunda formulación se obtuvo un índice de espuma mucho menor que en la anterior no se evaluaron las siguientes 2 formulaciones (F-03 y F-04) debido a que ambas contenían en doble de la cantidad de Goma DM, lo que le impidió formar la espuma a causa de la alta viscosidad observada impidiendo el paso del aire a través del seno del líquido. Por consiguiente se continuaron evaluando las demás formulaciones, obteniendo índices de espuma de 3,86 cm en la formulación F-05 y 4,20 cm en la formulación F-06, todos estos resultados se graficaron y se muestran en la Figura 38 mostrada a continuación.

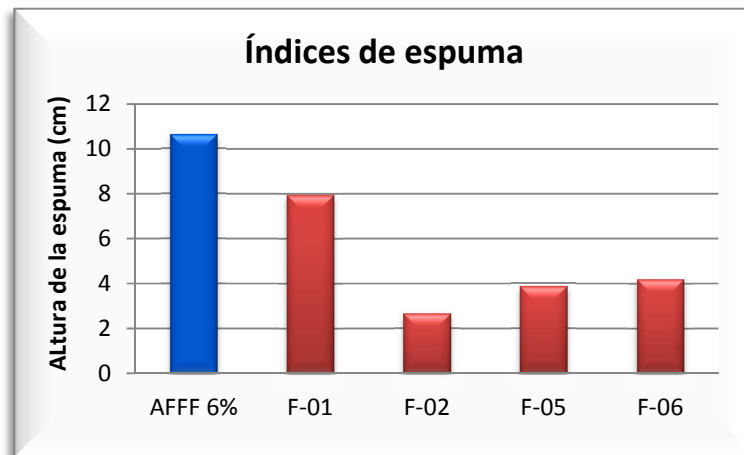


Figura 35. Índice de espuma del primer bloque de formulaciones
Fuente: Elaboración propia

En la figura anterior se observa que el máximo índice de espuma se obtuvo en la formulación F-01, pero a pesar de ser el mejor resultado obtenido entre las formulaciones realizadas no es suficiente como para considerarla como la formulación final ya que no se acerca al resultado obtenido al hacer el mismo ensayo con el concentrado espumante AFFF 6% (10,62 cm), por lo cual se realizaron

formulaciones adicionales (Tabla 4) con la finalidad de optimizar el comportamiento de la formulación F-01.

Tabla 4. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)

	Goma DM (g)	Agua destilada (mL)	Propilenglicol (mL)	Butildiglicol (mL)	Extracto crudo de saponina (g)
F-01A	1,5	44,0	1,0	2,0	1,5
F-01B	1,0	44,5	1,0	2,0	1,5
F-01C	1,0	43,5	1,0	3,0	1,5
F-01D	1,0	43,0	1,0	3,0	2,0
F-01E	1,3	42,7	1,0	3,0	2,0

Fuente: Elaboración propia

Con estas nuevas formulaciones se obtuvieron índices de espuma de 10,34 cm en el caso de la formulación F-01A; 10,94 en el caso de la F-01B y 9,57 en el caso de la F-01C. La formulación F-01C alcanzó un índice de 9,57 cm, pero se desplomó casi inmediatamente después de la formación de espuma, lo que indica que un exceso del contenido de Butildiglicol del 50%, impide la estabilidad de la espuma.

En el caso de la formulación F-01D, se aumentó la cantidad el extracto crudo de saponina con lo cual el índice de espuma alcanzado fue de 9,8 cm, en tal sentido, la cantidad de extracto crudo de saponina adicionado no fue significativa como para lograr una mayor formación y estabilidad de la espuma. Finalmente, se tiene la formulación F-01E, con un índice de espuma de 9,31 cm resultado del aumento de la goma DM. Igual que en el caso anterior, todos estos resultados se graficaron y se muestran a continuación en la Figura 36.

En base a los resultados obtenidos anteriormente, se sabe que un descenso en la cantidad de propilenglicol y la goma DM, favorece la formación de la espuma respecto a la formulación F-01, ya que la reducción de estos compuestos reduce la viscosidad de la formulación, brindando mayor estabilidad de la misma y facilitando el paso del aire por el seno del líquido formando mayor cantidad de espuma.

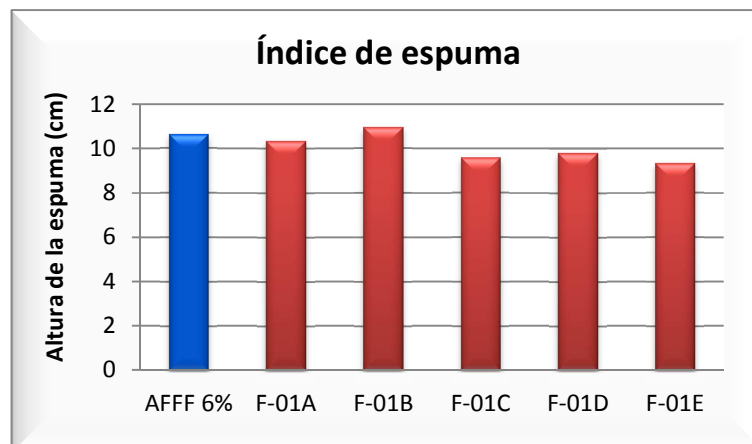


Figura 36. Índice de espuma del segundo bloque de formulaciones
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 36 se puede observar que la formulación que alcanzó el máximo índice de espuma fue la F-01B, pero a pesar de superar el índice de espuma de la AFFF en un 3%, no se considera que sea la formulación ideal ya que el rango de diferencia entre ambas es muy pequeña, es decir, sus índices son similares, por lo que se realizaron más formulaciones (Tabla 5) con la finalidad de optimizar la formulación F-01B.

Tabla 5. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)

	Goma DM (g)	Agua destilada (mL)	Propilenglicol (mL)	Butildiglicol (mL)	Extracto crudo de saponina (g)
F-01B1	1,0	44,0	1,0	2,0	2,0
F-01B2	1,0	43,0	1,0	3,0	2,0
F-01B3	1,0	41,0	1,0	3,0	4,0
F-01B4	1,0	42,0	1,0	2,0	4,0
F-01B5	1,5	40,5	1,0	3,0	4,0

Fuente: Elaboración propia

Finalmente, en estas últimas formulaciones se obtuvieron índices de espuma de 10,86 cm en el caso de F-01B1 y 10,22 cm para la formulación F-01B2, esta última espuma produjo la reducción del índice de espuma a consecuencia del aumento de

Butildiglicol. En la formulación F-01B3 se obtuvo un índice de espuma de 11,60 cm; en la F-01B4 11,64 cm y se finaliza con la F-01B5 que produjo un índice de espuma de 10,46 cm. La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 37.

Comparando las formulaciones F-01D y F-01B3, se observa que ambas espumas tienen la misma cantidad de cada componente a diferencia de la cantidad de extracto crudo de saponina ya que en la formulación F-01B3 se duplica la cantidad de extracto crudo de saponina logrando un aumento del índice de espuma del 20% aproximadamente.

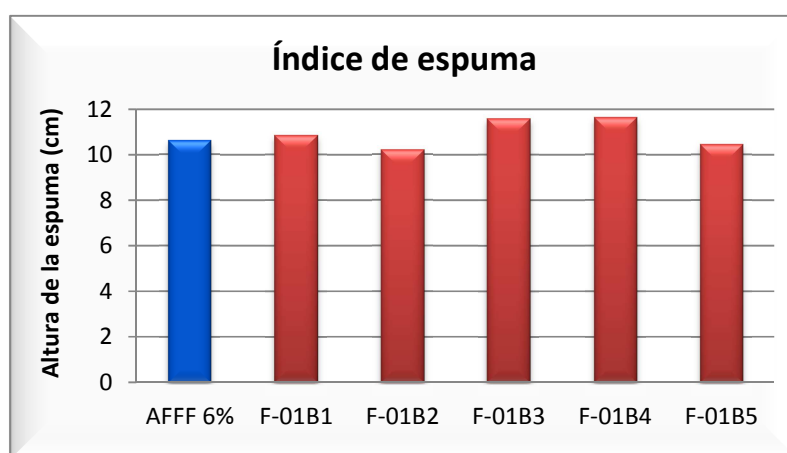


Figura 37. Índice de espuma del tercer bloque de formulaciones
Fuente: Elaboración propia

De la figura anterior se obtiene que el máximo índice de espuma lo otorga la formulación F-01B4 resultando 10% mayor a la espuma comercial AFFF 6%, por lo cual se toma como la formulación base para la realización de la espuma extintora natural.

Cabe destacar que se realizó un cambio en los componentes a utilizar, es decir, se reemplazó el Propilenglicol por Glicerina, este cambio se hizo ya que al evaluar la textura de la espuma formada se obtuvo que le hacía falta mayor apariencia viscoelástica, la cual fue brindada por este nuevo componente. Además, la glicerina se obtiene con mayor facilidad ya que es un subproducto de la producción de detergente, el cual es producido a nivel nacional.

Adicionalmente, se añadió la Goma GP, ya que como se pudo observar en su comportamiento reológico esta goma no posee una viscosidad tan alta como la Goma DM, pero si ayuda a formar mayor cantidad de espuma ya que se pudo evidenciar al mezclarla con agua. Por lo tanto, la concentración de la goma en la formulación de la espuma extintora natural se dividió entre las Gomas DM y GP.

Una vez establecida la formulación base y los componentes a utilizar, a continuación se presentan las formulaciones finales de la espuma extintora natural en la Tabla 6.

Tabla 6. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)

	F-01B4	F-B401	F-B402	F-B403	F-B404
Goma DM	1,31%	1,25%	1,25%	2,66%	1,33%
Goma GP	-	0,15%	0,15%	2,96%	1,48%
Agua destilada	84,7%	72,6%	71,6%	66,58%	83,3%
Glicerina	2,03%	4,00%	4,00%	3,72%	1,86%
Butildiglicol	4,03%	6,00%	7,00%	6,65%	3,32%
Extracto crudo de saponina	7,93%	16,0%	16,0%	17,43%	8,71%

Fuente: Elaboración propia

La Tabla 6 comienza con la conversión de la formulación F-01B4 a porcentajes con la finalidad de facilitar la comparación de las formulaciones. En la formulación F-B401, se aumentaron las cantidades de butildiglicol y extracto crudo de saponina a 50 y 100% respectivamente, ya que comparando con las formulaciones F-01B1 y F-01B3 las modificaciones son iguales generando un aumento de índice de espuma en un 10% aproximadamente. El porcentaje de goma DM se distribuyó entre las goma DM y GP y el aumento de glicerina se hizo con la finalidad de aumentar la viscoelasticidad característica de la espuma comercial AFFF 6%.

Con la formulación F-B401 se hizo la prueba de espumabilidad, de lo que resultó buena capacidad de formación de espuma, pero como la mezcla tenía una apariencia más viscosa que la espuma comercial AFFF 6% se aumentó de 6 a 7% la

concentración de Butildiglicol para ayudar a disolver la mezcla con las gomas obteniendo la formulación F-B402.

Esta última formulación se escaló para preparar 10 L de concentrado de espuma para la realización de la prueba de extinción, pero al observar durante la preparación que el escalamiento no se cumplía satisfactoriamente, ya que la viscosidad no era la misma que la presente en la formulación F-B402, se decidió aumentar la concentración de las gomas hasta que la viscosidad y la capacidad de formación de espuma fuera la obtenida en la formulación F-B402, obteniendo la formulación F-B403.

Una vez preparados los 10 L de espuma extintora natural, se realizó la prueba de extinción, de lo cual se obtuvo que la espuma formadora de película acuosa (AFFF 6%) y la espuma extintora natural F-B403 tuvieron tiempos de extinción similares (Tabla 7).

Tabla 7. Resultados de la prueba de extinción

Muestra	Tiempo de Extinción (s)	Temperatura del Aire (°C)
AFFF 6%	15	23
F-B403	20	23
F-B404	20	23

Fuente: Elaboración propia

Cabe destacar que el tiempo de extinción de la AFFF 6% (15 segundos) es menor que el de la espuma extintora natural F-B503 (20 segundos), pero la cantidad de espumógeno utilizado para la extinción del incendio es el mismo (2 litros). Al observar la cantidad de espuma formada al utilizar la formulación F-B403, se decidió diluirla en vista de que su viscosidad en comparación con la AFFF 6% era 50% mayor aproximadamente.

En vista de que el colchón de espuma resultante de la extinción no fue el esperado (1 cm aproximadamente) se realizó otra formulación que constaba de 50% F-B403 y 50% agua obteniendo una nueva formulación F-B404, con mayor cantidad de agua

que le permitiera al concentrado formar espuma con mayor facilidad ya que la formulación estaba más espesa de lo esperado. Cabe destacar que esta prueba se realizó 1 semana después de la preparación de la F-B403, por lo que cabe la posibilidad que las gomas adsorbieron una mayor cantidad de agua durante ese tiempo aumentando la viscosidad de la mezcla.

Al diluir la formulación se obtuvo la F-B404, con la cual se realizó otra prueba en la cual el tiempo de extinción se mantuvo en 20 segundos (Tabla 7) utilizando igual cantidad de concentrado que en los casos anteriores (2 litros). Se logró mejor formación de espuma y burbujas pequeñas, las cuales sellaron la superficie del líquido inflamable. La capa de espuma formada se mejoró ya que se pudo observar un mejor colchón de espuma (3 cm aproximadamente) permitiendo una mayor supresión del vapor del combustible que en el caso anterior.

Por otro lado se observó que al retirar una fracción de la mezcla resultante después de la extinción, la nueva formulación F-B404 brinda una mayor prueba visible de seguridad luego de la extinción, ya que ésta produjo una interfase compuesta por el extracto crudo de saponina y sus demás componentes como se puede observar en la Figuras 39.



Figura 38. Mezcla de extinción con AFFF 6%
Fuente: Elaboración propia



Figura 39. Mezcla de extinción con F-B504
Fuente: Elaboración propia

En las figuras anteriores se puede observar que el líquido contenido en el fondo del recipiente es agua en su mayoría, en el caso de la Figura 38 se observa la interfase compuesta por la película acuosa formada por la AFFF 6%, en el caso de la Figura 39 se observa que la formulación F-B404 formó una interface de 100 mL compuesta del extracto crudo de saponina, la cual brinda una mayor separación entre el combustible y el agua.

Tabla 8. Formulaciones de la espuma extintora natural (Continuación)

	F-B405	F-B406	F-B407
Goma DM	2,00%	1,14%	1,14%
Goma GP	2,22%	1,27%	1,26%
Agua Destilada	74,94%	85,66%	85,5%
Glicerina	2,79%	1,60%	1,59%
Butildiglicol	4,99%	2,85%	2,84%
Extracto crudo de saponina	13,09%	7,48%	7,46%
Hidróxido de Sodio al 40%	-	-	0,21%

Fuente: Elaboración propia

Luego de realizar la prueba de extinción se fusionaron las formulaciones F-B403 y F-B404, obteniendo la formulación F-B405 con la cual se realizaron las pruebas de ecotoxicología. En vista que con la obtención de la formulación F-B405 se produjo un aumento de la concentración de las gomas DM y GP, se procedió a reducir la concentración de las mismas aumentando la cantidad de agua, por lo que se diluyó la formulación al 75% obteniendo la formulación F-B406.

Con la formulación anterior, se realizó una prueba de expansión con la finalidad de observar solo la capacidad de formación de espuma. De esta prueba se obtuvo una mejor capacidad de formación de espuma con respecto a la formulación F-B504.

Por otro lado, Al realizar la caracterización de la formulación F-B406, se obtuvo que poseía pH = 4,01 por lo que se le añadió NaOH al 40% para aumentar el pH de manera de hacerlo neutro y lograr que este dentro del intervalo permitido para concentrados de espuma extintora.

4.5. ESTABILIDAD DE LA ESPUMA

4.5.1. Extracto crudo de saponina

En la Figura 40, se puede observar que el surfactante con mayor estabilidad es el extracto crudo de saponina, seguido de Tritón X-100, Lauril Sulfato de Sodio y Tween 80; ya que alcanzó la estabilidad de la espuma a las 7 horas del ensayo pero conservando aún 2 cm de espuma aproximadamente. Lo que se podría traducir en un colchón de espuma más duradero al momento de la extinción de un incendio, brindando mayor seguridad al momento de su utilización.

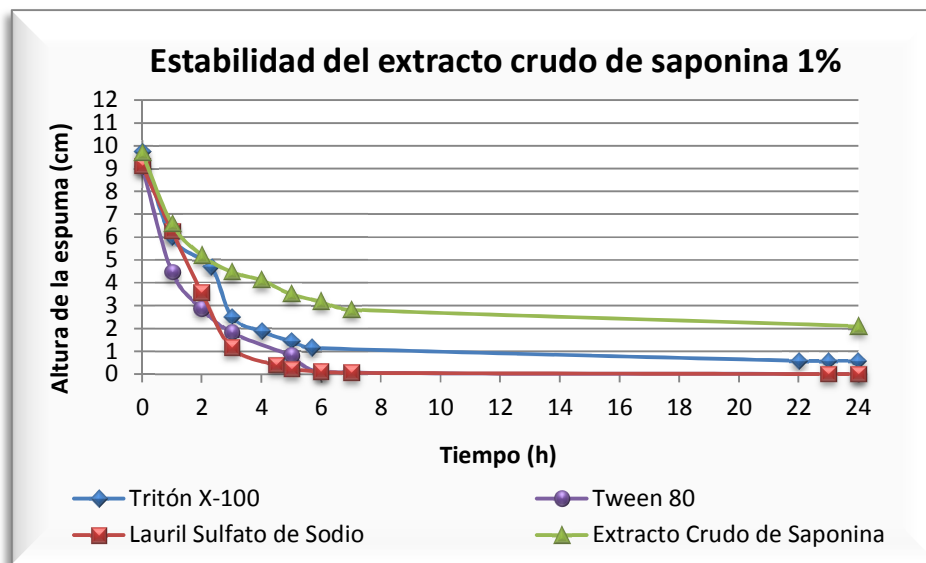


Figura 40. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 1% en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

Estos resultados concuerdan con lo reportado en la bibliografía ya que a la concentración de 1%, la Bio-Saponina PT (Bio-Botica, 2004) evidencia una mejor resistencia a la ruptura de las burbujas de espuma al transcurrir el tiempo en

comparación con otros surfactantes como Tween 80 y Lauril Sulfato de Sodio [ANEXO 2].

En virtud de la estabilidad que posee la espuma del extracto crudo de saponina, se puede decir que este surfactante natural podría resultar un buen agente formador de espuma durante la formulación de la espuma extintora natural.

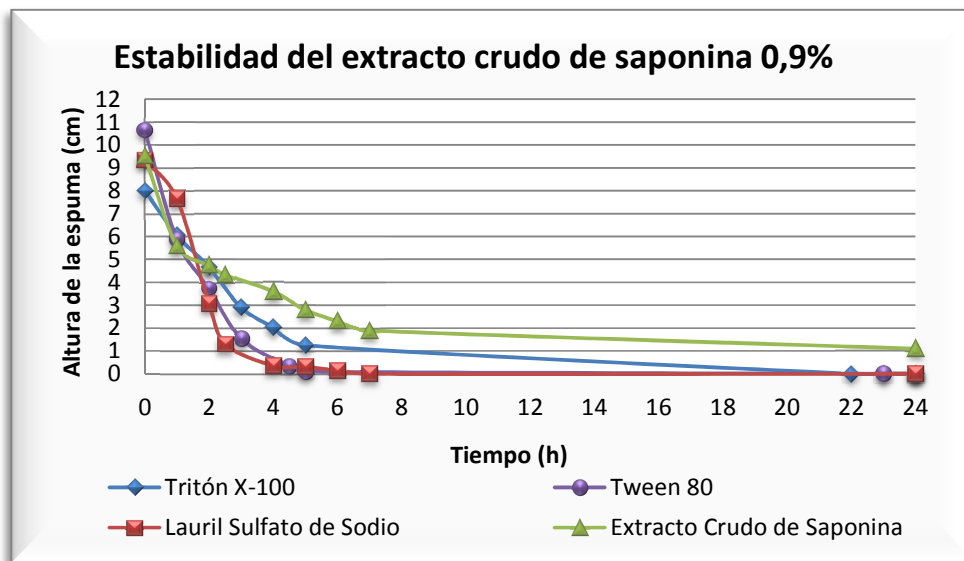


Figura 41. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,9% en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

El comportamiento de estabilidad de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,9% es similar que en el caso anterior, estando por encima de los surfactantes de referencia Tritón X-100, Lauril Sulfato de Sodio y Tween 80. A esta concentración el extracto crudo de saponina conserva 1 cm espuma aproximadamente luego de 24 horas del ensayo (Figura 41).

A la concentración de 0,9%, el extracto crudo de saponina sigue teniendo una mejor capacidad de resistencia de degradación de la espuma en comparación con los surfactante de referencia con los cuales se realizó la comparación (Figura 42).

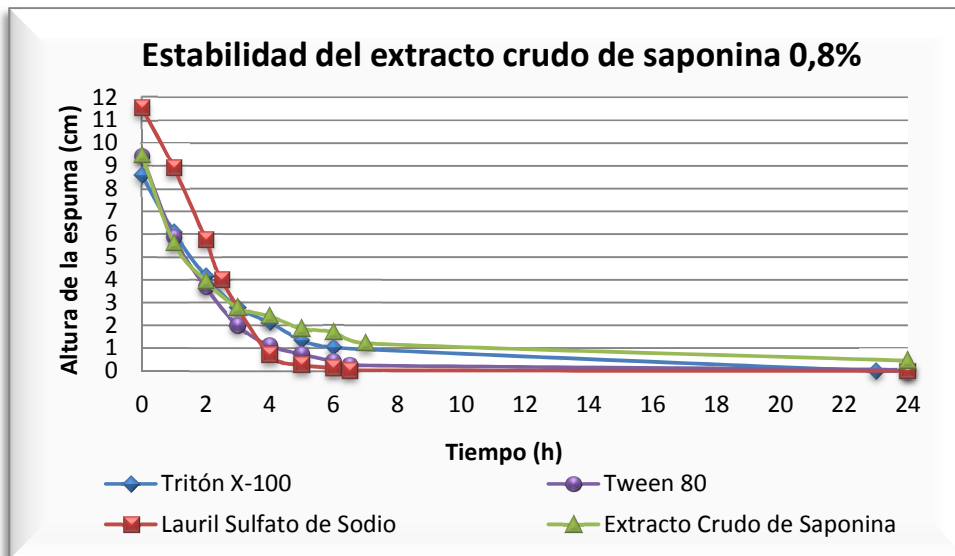


Figura 42. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,8% en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

Para una concentración de 0,8% del extracto crudo de saponina la estabilidad de la espuma es mejor que el resto de los surfactantes de referencia ya que en la mayoría de los puntos evaluados la altura de la espuma del surfactante natural es mayor.

A esta concentración, es el extracto crudo de saponina quien posee mayor resistencia a la ruptura de las burbujas de la espuma en comparación con los surfactantes de referencia antes mencionados.

Cabe destacar que en este punto, el comportamiento del surfactante natural comienza a tener semejanza con los demás surfactantes ya que la espuma decae con mayor rapidez en el transcurso del tiempo.

A continuación se sigue evaluando la estabilidad de la espuma del extracto crudo de saponina a concentraciones más bajas con la finalidad de discutir su comportamiento.

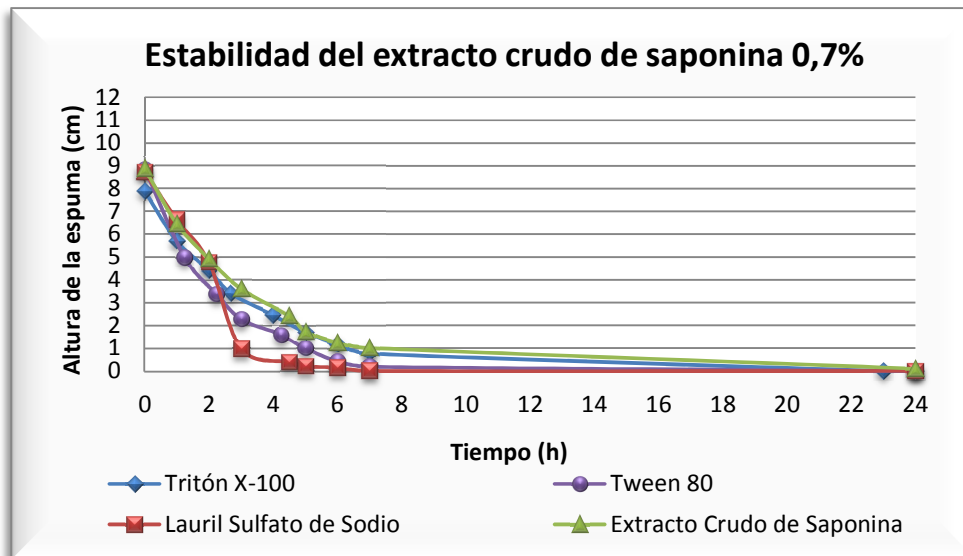


Figura 43. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,7% en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 43 se observa el comportamiento de la estabilidad de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,7%, para esta concentración el extracto crudo de saponina presenta un comportamiento similar al de los surfactantes de referencia solapándose con el Tritón X-100.

A esta concentración, podría decirse que el extracto crudo de saponina presenta la misma estabilidad de espuma que los surfactantes Tritón X-100, Lauril Sulfato de Sodio y Tween 80.

Se esperaría que a concentraciones menores este surfactante natural conserve este comportamiento o disminuya la resistencia al colapso de las burbujas de espuma y se torne en desventaja con respecto a los otros surfactantes.

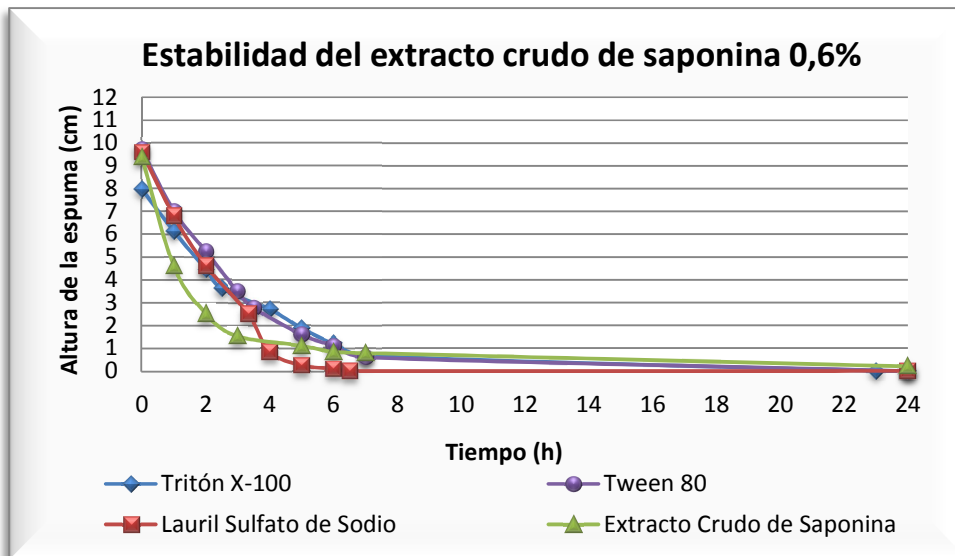


Figura 44. Altura de la espuma del extracto crudo de saponina al 0,6% en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

Para una concentración de 0,6% del extracto crudo de saponina se observa que el comportamiento de la estabilidad de la espuma del surfactante natural decae, estando por debajo de los surfactantes de referencia (Figura 44).

A medida que transcurre el tiempo la altura de la espuma del extracto crudo de saponina disminuye en mayor medida en comparación a cuando la concentración de este surfactante natural era mayor.

En este punto, el extracto crudo de saponina es el surfactante con menor capacidad de resistir el colapso de las burbujas de aire, por lo que se convierte en el surfactante más ineficiente.

4.5.2. Espuma extintora natural

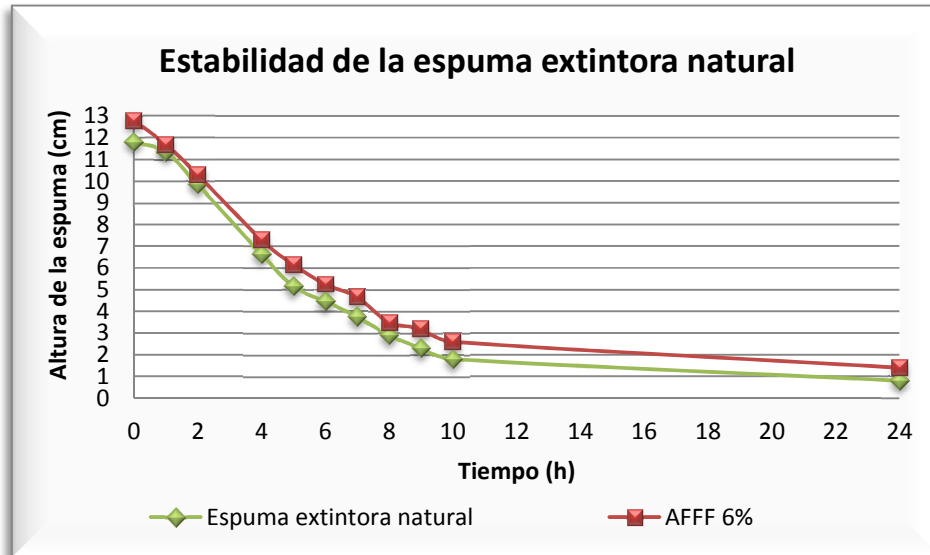


Figura 45. Altura de la espuma extintora natural en función del tiempo
Fuente: Elaboración propia

En la Figura 45 se tiene el comportamiento de estabilidad de la espuma extintora comercial en comparación con la espuma comercial AFFF 6%, se puede apreciar que la espuma comercial posee mayor estabilidad de espuma que la formulación elaborada. Cabe destacar que a pesar de que la espuma extintora natural presenta un decaimiento mayor de las burbujas de aire formadas no es tan diferente al de la espuma comercial AFFF 6% ya que ambas curvas son cercanas entre sí.

Adicionalmente, se puede apreciar que la espuma comercial AFFF 6% tiene un índice mayor de espuma de aproximadamente 1 cm, pero a pesar de esto el comportamiento de ambas espumas es muy similar desde este punto de vista.

Finalmente tras haber transcurrido 24 horas, se puede observar que ambas espumas aún conservan una pequeña capa a consecuencia de los surfactantes que contiene cada una, la espuma extintora natural tiene 0,6 cm menos de espuma que la AFFF 6%, pero en líneas generales el comportamiento de ambas es similar.

4.6. CARACTERIZACIÓN DE LA ESPUMA

Tabla 9. Propiedades fisicoquímicas de la espuma extintora natural

Descripción	Resultados
Apariencia	Líquido marrón oscuro
Gravedad específica a 20°C	1,030
pH a 25°C	6,57
Contenido de sedimentos	0,48
Viscosidad (cP) a 25°C	61
Relación de expansión (mL/mL)	6 : 1

Fuente: Elaboración propia

Los resultados obtenidos al evaluar las propiedades físicas y químicas de la espuma extintora natural formulada se obtuvo que son similares a los reportados para el concentrado de espuma extintora comercial Tridol S1 (AFFF 6%) (ANGUS FIRE, 2008).

La densidad de la espuma extintora natural se encuentra dentro del rango permitido para Tridol S1 (Apéndice 2), del mismo modo el pH se encuentra dentro del rango de neutralidad permitido, debido a que fue necesario ajustarlo con NaOH ya que anteriormente poseía un pH de 4,85.

La cantidad de sólidos no disueltos que se obtuvieron luego del análisis con centrifuga es 4% menor a la correspondiente a Tridol S1, lo que significa que está por debajo del límite establecido de sedimentos que se pudiesen formar luego de su formulación.

4.7. PRUEBAS DE ECOTOXICOLOGÍA

Con la finalidad de evaluar la ecotoxicidad inherente al uso de la espuma extintora natural al extinguir un incendio, se realizan ensayos biológicos para determinar los

efectos sobre los organismos vivos y su ambiente. Las sustancias a analizar fueron: AFFF 6%, espuma extintora natural F-B505, extracto crudo de saponina y goma DM.

4.8.1. Lombrices de tierra (*Eisenia Foetida*)

Con base en los resultados obtenidos a partir de la exposición de las lombrices de tierra a la espuma comercial AFFF 6%, la espuma extintora natural F-B505 y el extracto crudo de saponina, se obtuvo toxicidad de estos productos (Tabla 10), estableciendo como criterio que sustancias con valores de CL_{50} menores al 75% se consideran tóxicas.

Tabla 10. Concentración letal media (CL_{50}) de las espumas extintoras obtenida con lombrices de tierra

Muestra	Método	CL_{50}	Condición
AFFF 6%	Spearman Karber	59,69%	Tóxico
	Probit	62,13%	Tóxico
F-B405	Spearman Karber	8,68%	Tóxico
	Probit	4,80%	Tóxico
Extracto crudo de saponina	Spearman Karber	16,21%	Tóxico
	Probit	12,79%	Tóxico
Goma DM	-	>100%	No tóxico

Fuente: Elaboración propia

Al comparar los resultados obtenidos para las dos espumas, se observa que la espuma extintora natural posee mayor toxicidad que la AFFF 6%, posiblemente debido a que la saponina es un insecticida natural que altera la tensión superficial del agua (Chaieb, 2010), disminuyendo la posibilidad de que los organismos vivos puedan absorber el oxígeno presente en el agua y por ende, causando su asfixia.

Lo mencionado anteriormente se constata al realizar los ensayos de toxicidad separando el extracto crudo de saponina y la goma DM, obteniendo toxicidad para el

extracto y no para la goma, lo cual sugiere que el primer componente le confiere esta propiedad a la espuma extintora natural.

Por lo tanto, se recomienda el tratamiento de los desechos resultantes de una extinción con la finalidad de reducir el posible daño que se podría causar al utilizar una espuma extintora natural realizada a base de extracto crudo de saponina. También se recomienda probar la efectividad de la espuma como agente extintor con una concentración menor del extracto crudo de saponina. Cabe destacar que la prioridad de la realización de este trabajo se basa en la generación de productos propios en el país.

4.8.2. Semillas de Alfalfa (*Medicago Sativa*)

En cuanto a los resultados obtenidos con las semillas de alfalfa, se observa que las 4 sustancias analizadas no presentan toxicidad para estos organismos de acuerdo a la escala relativa donde una sustancia es considerada tóxica cuando el valor de CL_{50} es inferior al 75% (Tabla 11), lo cual indica su inocuidad en plantas terrestres.

Tabla 11. Concentración letal media (CL_{50}) de las espumas extintoras obtenida con semillas de alfalfa

Muestra	CL_{50}	Condición
AFFF 6%	>100%	No tóxico
F-B405	>100%	No tóxico
Extracto crudo de saponina	>100%	No tóxico
Goma DM	>100%	No tóxico

Fuente: Elaboración propia

Por otro lado, se realizó un estudio sobre el crecimiento de las plántulas de alfalfa para observar cómo estas sustancias afectan su desarrollo.

Para ello, se estimó la longitud de las plántulas que germinaron a las diferentes concentraciones de las 4 sustancias y para saber si existe un efecto sobre el crecimiento a una concentración dada, se realizaron análisis de varianza de un factor

(ANOVA) y se aplicó la prueba *a posteriori* de Dunnet para estimar si existen diferencias significativas entre alguna de las concentraciones y el grupo control. Asimismo, se realizaron pruebas estadísticas de Shapiro-Wilks y Barlett mediante la herramienta estadística TOXSTAT para garantizar el cumplimiento de los siguientes supuestos:

- Independencia de las observaciones.
- Distribución normal de los residuales.
- Homogeneidad de las varianzas.

A partir del ANOVA, se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($F = 5.337$; $P \geq 0,05$) entre las concentraciones de la espuma extintora natural seleccionadas y el grupo control. En tal sentido, se observa que la espuma extintora natural favorece el crecimiento de la planta a lo largo de todas las concentraciones estudiadas con respecto al control, obteniéndose mayores longitudes de las plántulas a 10% y 30% de la sustancia de prueba (Figura 46).

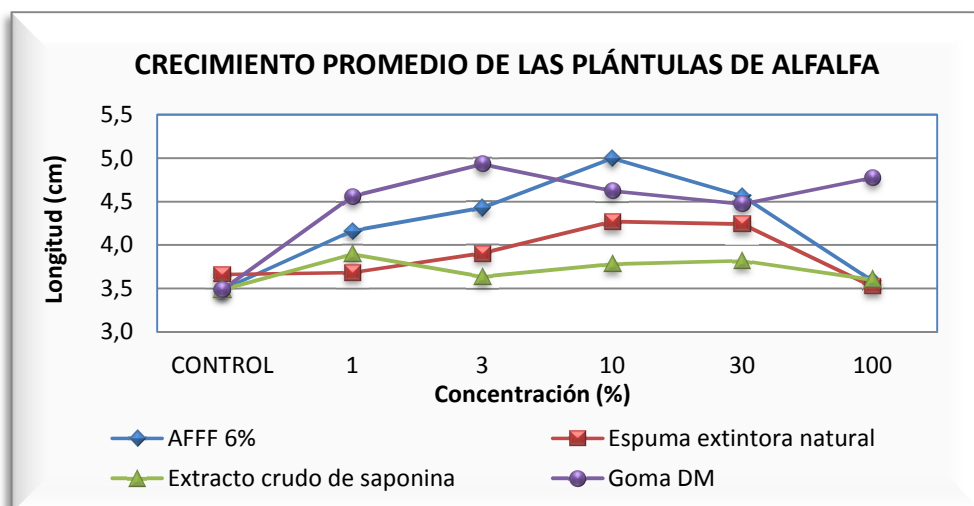


Figura 46. Crecimiento promedio de las plántulas de semillas de alfalfa sometidas a concentraciones variables de las espumas extintoras y sus componentes
Fuente: Elaboración propia

Para la espuma extintora comercial AFFF 6%, se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($F = 18,266$; $P \geq 0,05$), observándose el mismo efecto

sobre el crecimiento de las plántulas observado con la espuma extintora natural. Este fenómeno es conocido como hormesis, en el cual se observa un crecimiento positivo sobre el bioindicador a medida que aumenta la concentración. Este efecto es mayor a una concentración del 10% y el crecimiento de las plántulas sometidas a la espuma comercial fue superior a la de la espuma natural.

El ensayo con el extracto crudo de saponina no indicó diferencias estadísticamente significativas con respecto a las concentraciones seleccionadas y el grupo control ($F = 1,333$; $P < 0,05$). Sin embargo, en la Figura 54, se observa que la sustancia favorece el crecimiento de la planta de alfalfa.

Finalmente, se encontraron diferencias estadísticamente significativas en la evaluación con la goma DM ($F = 11,320$; $P \geq 0,05$), obteniéndose el mismo efecto descrito para ambas espumas.

4.8.3. *Daphnia Magna* (*Scenedesmus Dimorphus*)

En las pruebas con cladóceros de la especie *Daphnia magna*, se obtuvieron valores de CL_{50} superiores a 1.000 mg/l para la espuma extintora natural, extracto crudo de saponina y goma DM, lo cual demuestra su escasa toxicidad para los bioindicadores representativos este eslabón (GESAMP, 2002).

Tabla 12. Concentración letal media (CL_{50}) de las espumas extintoras obtenida con cladóceros de la especie *Daphnia magna*

Muestra	24 h	48 h	Condición
	CL_{50} (mg/l)	CL_{50} (mg/l)	
AFFF 6%	1.780	<1.000	Tóxico
F-B405	60.090	54.770	No tóxico
Extracto crudo de saponina	50.540	220710	No tóxico
Goma DM	>100.000	>100.000	No tóxico

Fuente: Elaboración propia

Estos resultados indican que una disposición inadecuada o derrames accidentales de la espuma extintora natural en ecosistemas acuáticos, no genera impactos a corto plazo sobre estos tipos de organismos, sin embargo, siempre es recomendable establecer criterios para asegurar un manejo seguro y eficiente de este material, a pesar que no se dilucida un riesgo potencial sobre estos ecosistemas. Sin embargo, la espuma comercial AFFF 6%, tiene un valor de CL_{50} inferior a 1.000 mg/l al exponer los cladóceros a la sustancia durante 48 horas, por lo que se considera tóxica de acuerdo al criterio GESAMP.

La diferencia de los resultados obtenidos entre bioindicadores se debe a que cada uno de éstos tiene mecanismos distintos para absorber las sustancias disueltas en el medio o partículas que se encuentren en el agua o en el suelo y los bioindicadores terrestres y acuáticos reaccionan diferente ante un agente extraño. Por lo tanto, es recomendable hacer ajustes en la formulación de los productos que presentaron toxicidad o establecer procedimientos de manejo seguro para evitar efectos negativos sobre el ambiente.

Por otro lado, es importante mencionar que estos ensayos son agudos, por lo tanto, sólo reflejan su efecto a corto plazo, específicamente sobre la mortalidad de los bioindicadores. En el caso que se desee conocer sus efectos a largo plazo, es recomendable realizar ensayos crónicos a tiempos más prologados que permitan estudiar los factores fisiológicos de los bioindicadores que son alterados por estos productos.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. CONCLUSIONES

- El extracto crudo de saponina obtenido del pericarpio del fruto de la parapara (*Sapindus saponaria*) fue en promedio 40,85%.
- La concentración micelar crítica (CMC) del extracto crudo de saponina fue de 0,075 g/L, siendo menor a lo reportado por la literatura para saponinas de otras especies de árboles.
- La formulación a la cual se obtuvo el mayor índice de espuma fue la F-B404, constituida principalmente por 1,3% Goma DM; 1,5% Goma GP y 8,7% Extracto crudo de saponinas.
- La espuma extintora natural logró resultados satisfactorios en la prueba de extinción de fuego al compararla con la espuma comercial AFFF 6%.
- La eficiencia de la extinción de ambos espumógenos medidas en función del tiempo y del volumen del concentrado de espumas son similares, la misma se encuentra entre 15-20 segundos y ambos con un gasto de 2 litros de concentrado.
- La espuma extintora natural, se comportó como una espuma de baja expansión.
- Las pruebas ecotoxicológicas mostraron que la espuma extintora natural presentó toxicidad únicamente en lombrices de tierra. Por el contrario, la espuma comercial AFFF 6%, presentó toxicidad tanto para lombrices de tierra como para las *Daphnias magna*. En consecuencia, la espuma extintora natural presenta menor toxicidad entre los bioindicadores utilizados.

5.2. RECOMENDACIONES

Con la finalidad de realizar trabajos posteriores en los cuales se desee elaborar una espuma extintora natural mejorada a base del extracto crudo de saponina, se recomienda:

- Utilizar o diseñar un equipo de extracción que permita extraer eficientemente el crudo de saponinas y logre recuperar la mayor cantidad de etanol posible.
- Añadir un surfactante anfotérico y un gelificante que permita una mayor expansión y consistencia de la espuma.
- Realizar ensayos crónicos de ecotoxicidad a tiempos más prologados, con la finalidad de estudiar los efectos sobre los organismos a largo plazo.

CAPÍTULO V

BIBLIOGRAFÍA

- Acevedo, P. (2003). Sapindaceae. Caracas: Nuevo catálogo de la flora vascular de Venezuela.
- Adams, R., y Simmons, D. (1999). Ecological Effects of Fire Fighting Foams and Retardants. Australian Bushfire Conference, 1-8.
- AMERICAN SOCIETY OF TEST AND MATERIALS (ASTM). (1998). Standard guide for conducting terrestrial plant toxicity tests E1963-93.
- ANGUS FIRE. (2008). Tridol S1. Inglaterra: UTC Fire & Security.
- Balog, K. y Tureková, I. (2010). The enviromental impacts of fire-fighting foams. Research papers, 111-120.
- Bio-Botica. (2004). BIO-SAPONINS. The natural surface active agent. Consultado el 2014 de Enero de 15, de <http://www.botanical-online.com/monografias/sapindussaponaria.htm>
- Botanical-online. (1999). Jaboncillo (*Sapindus saponaria*). Consultado el 2014 de Enero de 15, de <http://www.botanical-online.com/monografias/sapindussaponaria.htm>
- Capó, M. (2002). Principios de Ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente. Madrid: Mc Graw-Hill Profesional.
- Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. (2012). Espumas anti-incendios que contengan PFOS o sustancias relacionadas. Madrid: Parque científico Tecnológico.
- Chaieb, I. (2010). Saponins as Insecticides: a Review. Tunisian Journal of Plant Protection 5, 39-50.
- Coneva, I. (2002). Fire Engineering Proceedings 1st International Conference. Zvolen: Techniká univerzita.
- Environmental Protection Agency. (1993). Trimmer Spearman-Karber (TSK) program version 1.5. EPA, Ecological Monitoring Research Division . Ohio, EUA: EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory.

- Field, J., y Place, B. (2012). Identification of Novel Fluorochemicals in Aqueous Film-Forming Foams used by the US military. *Environmental Science & Technology*, 7120-7127.
- Flores, A. (2009). Detergente ecológico y económico. Consultado el 6 de Enero de 2014, de Ladyverd: <http://www.ladyverd.es/detergente-ecologico-y-economico-la-nuez-de-lavado>
- Fondo Internacional de Investigaciones Agropecuarias (FONAIAP). (1999). Estudio agroecológico del Campo Experimental Santa Bárbara. Estado Monagas. Estación Experimental Monagas. Ministerio del Ambiente y Los Recursos Naturales Renovables. Maturin.
- Gates, E. (1903). Method of extinguishing fires. Patente US 749374 A.
- Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection (GESAMP). (2002). The revised GESAMP Hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships. Londres: REPORTE N° 64.
- Hata, Y., y otros (2003). Evaluación del contenido de sapogeninas en variedades nativas de ñame (*Dioscoreas* sp.), provenientes de la colección de la Universidad de Córdoba. *Revisión Colombiana Ciencias Químico-Farmacéutica*, 149-57.
- Hernández, V., y Pereira, C. (2010). Bioensayos de toxicidad aguda. Los Teques: Informe Técnico PDVSA-INTEVEP.
- Hiemenz, P. C., y Rajagopalan, R. (1997). Principles of colloid and surface chemistry. New York: Marcel Dekker.
- Iglesias y otros (1995). A new method to estimate the stability of short-life foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 167-174.
- Iustman, L. J. R. y López, N. I. (2009). Los biosurfactantes y la industria petrolera. *Química viva*, 7-9.
- Jiménez, A. (2012). Jaboncillo. Consultado el 6 de Enero de 2014, de <http://8metros2.wordpress.com/2012/11/28/que-diablos-es-jaboncillo>
- JOIFF, (2010). Guideline on foam. Consultado el 10 de Enero de 2014, de <http://www.joiff.com>
- Kuy, S., y Hong, N. (1984). Surface activity of crude ginseng saponin. *Archives of Pharmacal Research*, 109-113.

- Madl, T. y otros (2006). Tandem Mass Spectrometric Analysis of a Complex Triterpene Saponin Mixture of *Chenopodium quinoa*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 795-806.
- Martínez, J. (2008). Ensayo de toxicidad aguda con cladóceros de la familia Daphnidae. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Meyer, D. J. (2000). Patente nº 6.051.154. Mittagong, Australia.
- National Fire Protection Association. (2000). Espumas. Tipos, características y conceptos de aplicación. EE.UU: Manual de Espumas Chemguard.
- Núñez, G. y otros (1996). Flow characteristics of concentrated emulsions of very viscous oil in water. *Journal of rheology*, 405-423.
- Oil Technics. (2008). User manual foam test kit. EE.UU.
- Oleszek, W. A. (2002). Chromatographic determination of plant saponins. *Journal of Chromatography A*, 147-162.
- Organization for the Economical Cooperation and Development (OECD). (2003). Terrestrial plant test 208: Seedling emergence and seedling growth test. Paris: OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 208.
- Organization for the Economical Cooperation and Development (OECD). (2004). *Daphnia* sp. acute immobilization test. OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 202.
- Orlíková, K., y Štroch, P. (2002). *Hasiva klasická a moderní*. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství.
- Pelah, D. y otros (2002). The use of commercial saponin from *Quillaja saponaria* bark as a natural larvicidal agent against *Aedes aegypti* and *Culex pipiens*. *Journal of ethnopharmacology*, 407-409.
- Pennington, T. y Sarukhán, J. (1968). *Árboles tropicales de Mexico*. Mexico: Texto Científico Universitario.
- Pereira, C., Valerio, K., y García, J. (2013). Estrategias para garantizar el suministro continuo de la tecnología BIODOIL® como base de fluido de perforación. Los Teques: Informe Técnico PDVSA-INTEVEP.
- Pérez, G. (1999). Los macroinvertebrados y su valor como indicadores de la calidad del agua. *Academia Colombiana de Ciencia*, 375-387.

- Pérez, G., y Roldán, G. (1978). Niveles de contaminación por detergentes y su influencia en las comunidades bentónicas del río Rionegro (Antioquia). *Actualidad biológica*, 27-36.
- Rajput, Z. I. y otros (2007). Adjuvant effects of saponins on animal immune responses. *Journal of Zhejiang University Science B*, 153-161.
- Ramírez, P., y Mendoza, A. (2008). Ensayos toxicológicos para la evaluación. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
- Ratzer, A. F. (1956). History and development of foam as a fire extinguishing medium. *Industrial & Engineering Chemistry*, 2013-2016.
- Salager, J. (1998). Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Merida: Cuaderno FIRP S210A.
- Schramm, L. L., Stasiuk, E. N., y Marangoni, D. G. (2003). Surfactants and their applications. *Annual Reports Section " C"(Physical Chemistry)*, 3-48.
- Skurtys O., Aguilera JM. (2009). Formation of O/W macroemulsions with a circular microfluidic device using saponin and potato starch. *Food Hydrocolloids*, 1810-1817.
- Stephan, C. (1977). Methods for calculating and LC50. En J. Hamelink, y F. Meyer, *American Society Testing and Materials. Aquatic toxicology and hazard evaluation*. Philadelphia: ASTM STP 534.
- Tataruch, F., y Kierdorf, H. (2003). Mammals as bioindicators. *Bioindicators and Biomonitoring: principles, concepts and applications*, 737-772.
- Treter, J. y otros (2010). Foam-forming properties of *Ilex paraguariensis* (mate) saponin: foamability and foam lifetime analysis by Weibull equation. *Química Nova*, 1440-1443.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1993). Trimmer Spearman-Kärber (TSK) program version 1.5. EPA, Ecological Monitoring Research Division. Ohio: EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA). (2002). Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms. Pennsylvania: EPA – 821-R-02-013.
- Veillon, J. (1994). *Especies forestales autóctonas de los bosques naturales de Venezuela*, 2da ed. Mérida: Instituto Forestal Latinoamericano.

Vincken, J. P., y otros (2007). Saponins, classification and occurrence in the plant kingdom. *Phytochemistry*, 275-297.

Zamora, E., y García, J. (2008). Fitotoxicidad agua de rios impregnados con fluidos base aceite mineral, empleando semillas comerciales de *Lactuca sativa*, *Medicago sativa* y *Cucumis sativus*, en condiciones de laboratorio. Los Teques: Informe Técnico N° INT-12096, PDVSA-INTEVEP.

APÉNDICE A. Cálculos tipo

Cuantificación del extracto crudo de saponina

$$\%ECS = \frac{111,71g - 104,71g}{20,84g} * 100\% = 33,50\%$$

Contenido de sedimentos del concentrado de la espuma extintora natural

$$SND = \frac{P_t - P_c}{P_t} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

SND : Sólidos no disueltos (adimensional)

P_t : Peso total de la espuma extintora natural (g)

P_c : Peso de centrifugado adherido en los recipientes (g)

$$SND = \frac{703,04 g - 364,53 g}{703,04 g} = 0,48$$

Relación de expansión del concentrado de la espuma extintora natural

$$RE = \frac{V_e}{V_s} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde:

RE : Relación de expansión (adimensional)

V_e : Volumen de espuma producida (mL)

V_s : Volumen de la solución del concentrado de la espuma extintora natural (mL)

$$RE = \frac{535,5 mL}{100 mL} = 5,35 \sim 6 : 1$$

APÉNDICE B. Propiedades físico-químicas de Tridol S1 (AFFF)

Descripción	Resultados
Apariencia	Líquido marrón oscuro
Gravedad específica a 20°C	1,025 – 1,045
pH a 20°C	6,5 – 8,0
Contenido de sedimentos	0,5
Viscosidad (cP) a 25°C	65
Relación de expansión (mL/mL)	7 : 1
Tiempo de drenaje 25% (min)	3

Fuente: (ANGUS FIRE, 2008)

APÉNDICE C. Preparación del medio de cultivo para cladóceros

Aunque los cultivos de *Daphnia* se pueden hacer en algunas aguas de consumo, aguas de pozos y superficiales, se recomienda su cultivo en agua dura sintética. Para ello, se agregan los siguientes reactivos en un litro de agua destilada o desionizada.

Tabla 1. Preparación de agua dura sintética

Reactivos	Masa (mg)
NaHCO ₃	192
CaSO ₄ . 2H ₂ O	120
MgSO ₄	120
KCl	8

Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

Una vez disueltas las sales, el medio debe ser fuertemente aireado durante varias horas antes de ser utilizado. El pH debe ser ajustado entre 7,0 y 8,6 (Lewis y Weber 1985) con ácido clorhídrico o hidróxido de sodio. Si el pH está dentro de este rango no necesita ser ajustado.

**APÉNDICE D. Resumen de las condiciones para los bioensayos agudos
empleando cladóceros *Daphnia Magna***

Parámetros	Condición
Temperatura	25 ± 2 °C
Tipo de luz	Iluminación del laboratorio
Fotoperiodo	11:13 h (luz: oscuridad)
Envases prueba	Envases de plástico de 150ml
Volumen de exposición	100 ml
Edad de los organismos	Neonatos de 24 horas de nacidos
N° de organismos por envase	10
N° de réplica por concentración	3
Agua de dilución	Agua dura
Duración del bioensayo	48 ± 2 horas
Tipo de ensayo	Estático sin renovación
Efecto medido	Mortalidad
Parámetros fisicoquímicos	Temperatura, pH, salinidad

Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

**APÉNDICE E. Resumen de las condiciones para el bioensayo crónico
empleando la especie *Medicago Sativa***

Parámetros	Condiciones
Temperatura	24 ± 2 °C
Luz	Oscuridad
Fotoperiodo	Bajo condiciones de oscuridad
Envases prueba	Cápsulas de Petri
Volumen de exposición	60 g
N° de organismos por envase	25 semillas
N° de réplica por concentración	3

Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

Tabla 2. Condiciones para el bioensayo crónico empleando la especie *medicago sativa* (continuación)

Parámetros	Condiciones
Medio de dilución	Suelo Santa Bárbara
Duración del bioensayo	120 horas
Tipo de ensayo	Crónico
Efecto medido	Tasa de germinación

Fuente: (Hernández y Pereira, 2010)

APÉNDICE F. Reportes de toxicidad en lombriz de tierra

```

DATE: 08-07-14          TEST NUMBER: 2          DURATION: 96 h
TOXICANT : Espuma formadora de película acuosa
SPECIES: Eisenia foetida

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
            (%)                Exposed
            .00                10         0
            10.00              10         0
            30.00              10         1
            100.00             10         8

SPEARMAN-KARBER TRIM:                20.00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  LC50:                59.69
                           95% LOWER CONFIDENCE: 44.88
                           95% UPPER CONFIDENCE: 79.40
    
```

SUMMARY OF LC50 CALCULATIONS					
Method	W	LC50	95% Confidence Lower	Limits Upper	Slope
Binomial		60.79	30.00	0.00	--N/A--
Moving Average *		60.79	40.28	103.73	--N/A--
Probit		62.13	38.86	103.48	4.09
Logit		57.74	32.05	129.98	4.91

Figura 1. Toxicidad de la espuma formadora de película acuosa AFFF 6% en lombrices de tierra
Fuente: Elaboración propia

```

DATE: 08-07-14 TEST NUMBER: 3 DURATION: 96 h
TOXICANT : Espuma natural
SPECIES: Eisenia foetida

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
            (x)              Exposed
            .00                10          0
            1.00               10          0
            3.00               10          1
            10.00              10          5
            30.00              10          10

SPEARMAN-KARBER TRIM: .00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES: LC50: 8.68
                           95% LOWER CONFIDENCE: 5.68
                           95% UPPER CONFIDENCE: 13.27

```

SUMMARY OF LC50 CALCULATIONS					
Method	W	LC50	95% Confidence Lower	95% Confidence Upper	Slope
Binomial		5.00	3.00	10.00	--N/A--
Moving Average		4.83	3.59	6.84	--N/A--
Probit		4.80	3.80	6.41	6.98
Logit		4.87	3.28	9.15	5.83

Figura 2. Toxicidad de la espuma extintora natural en lombrices de tierra
Fuente: Elaboración propia

```

DATE: 11-07-14 TEST NUMBER: 1 DURATION: 96 h
TOXICANT : Extracto crudo de saponina
SPECIES: Eisenia foetida

RAW DATA: Concentration      Number      Mortalities
            (x)              Exposed
            .00                10          1
            3.00               10          0
            10.00              10          3
            30.00              10          10
            100.00             10          10

SPEARMAN-KARBER TRIM: .00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES: LC50: 12.79
                           95% LOWER CONFIDENCE: 9.28
                           95% UPPER CONFIDENCE: 17.63

NOTE: MORTALITY PROPORTIONS WERE NOT MONOTONICALLY INCREASING.
      ADJUSTMENTS WERE MADE PRIOR TO SPEARMAN-KARBER ESTIMATION.

```

SUMMARY OF LC50 CALCULATIONS					
Method	W	LC50	95% Confidence Lower	95% Confidence Upper	Slope
Results NOT corrected for Spontaneous Mortality					
Binomial		12.85	3.00	30.00	--N/A--
Moving Average		*****	*****	*****	--N/A--
Probit		*****	*****	*****	0.00
Logit		14.24	7.49	28.48	4.35

Figura 3. Toxicidad del extracto crudo de saponina en lombrices de tierra
Fuente: Elaboración propia


```

GOMA DM
File: GOMA DM          Transform: NO TRANSFORMATION
DUNNS MULTIPLE COMPARISON - KRUSKAL-WALLIS - TABLE 2 OF 2
-----
GROUP  IDENTIFICATION  TRANSFORMED  ORIGINAL  GROUP
      MEAN             MEAN          0 0 0 0 0
      1 5 2 4 6 3
1      CONTROL          3.486        3.486  \
5      30%              4.472        4.472  * \
2      1%               4.560        4.560  * . \
4      10%              4.622        4.622  * . . \
6      100%             4.774        4.774  * . . . \
3      3%               4.932        4.932  * . . . . \
-----
* = significant difference (p=0.05)          . = no significant difference
Table q value (0.05,6) = 2.936              SE = 17.340

```

Figura 7. Toxicidad de la goma DM en semillas de alfalfa
Fuente: Elaboración propia

APÉNDICE H. Reportes de toxicidad en cladóceros de mar

```

DATE: 25/08/14          TEST NUMBER:          DURATION: 48 H
TOXICANT : ESPUMA EXTINTORA NATURAL
SPECIES : DAPHNIA MAGNA

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
            (%)                Exposed
            .00                 30          0
            1.00                 30          0
            3.00                 30          0
            10.00                30          0
            30.00                30          0
            100.00               30          30

SPEARMAN-KARBER TRIM: .00%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  LC50: 54.77
                              95% CONFIDENCE LIMITS
                              ARE NOT RELIABLE.

```

SUMMARY OF LC50 CALCULATIONS					
Method	W	LC50	95% Confidence Limits Lower	95% Confidence Limits Upper	Slope
Binomial		54.77	30.00	100.00	--N/A--
Moving Average		*****	*****	*****	--N/A--
Probit	*	46.15	0.00	Infinity	1.80
Logit		65.54	0.00	Infinity	2.24

Figura 8. Toxicidad de la espuma extintora natural en cladóceros de la especie *Daphnia magna*
Fuente: Elaboración propia


```

DATE: 02/09/14          TEST NUMBER:          DURATION: 48 H
TOXICANT :  EXTRACTO CRUDO DE SAPONINA
SPECIES:  DAPHNIA MAGNA

RAW DATA:  Concentration      Number      Mortalities
-----  -----  (%)      Exposed
          .00              30          0
          3.00             30          1
          30.00            30         13
          60.00            30         28
          100.00           30         30

SPEARMAN-KARBER TRIM:          3.33%

SPEARMAN-KARBER ESTIMATES:  LC50:          22.71
                          95% LOWER CONFIDENCE: 16.72
                          95% UPPER CONFIDENCE: 30.84

```

SUMMARY OF LC50 CALCULATIONS					
Method	W	LC50	95% Confidence Lower	Limits Upper	Slope
Binomial		32.49	3.00	60.00	--N/A--
Moving Average	*	23.05	16.94	31.88	--N/A--
Probit	*	23.91	0.00	Infinity	2.83
Logit		26.83	0.00	Infinity	4.58

Figura 9. Toxicidad del extracto crudo de saponina en cladóceros de la especie *Daphnia magna*
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 1]. Gomas utilizadas en la espuma extintora natural



Figura 10. Goma GP
Fuente: Elaboración propia



Figura 11. Goma DM
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 2]. Parámetros físicos de la bio-saponina PT

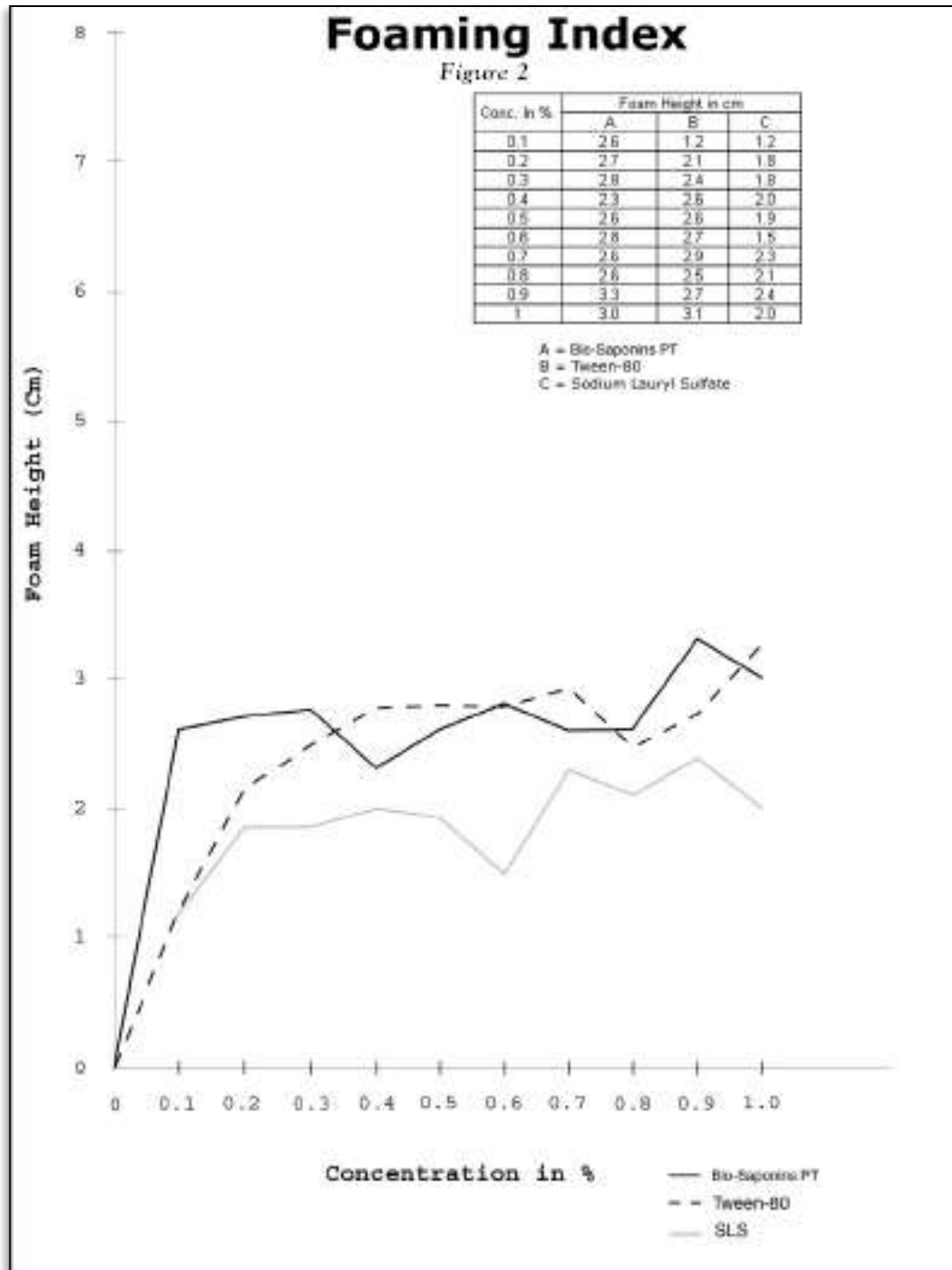


Figura 12. Índice de espuma de la BIO-SAPONINA PT
Fuente: (Bio-Botica, 2004)

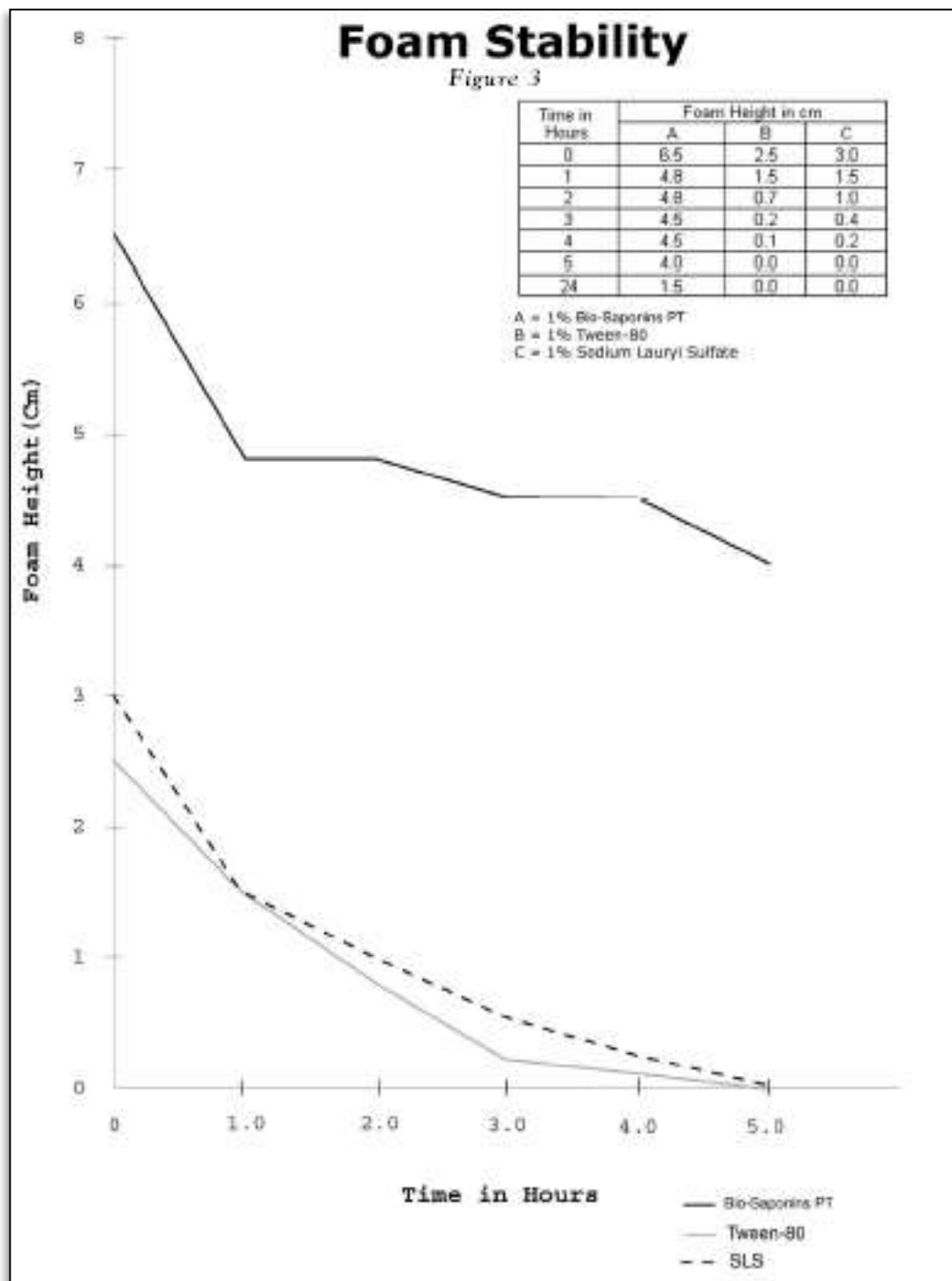


Figura 13. Estabilidad de espuma de la BIO-SAPONINA PT
 Fuente: (Bio-Botica, 2004)

[ANEXO 3]. Extracción del crudo de saponina



Figura 14. Pericarpio del fruto de la Parapara
Fuente: Elaboración propia



Figura 15. Mezcla alcohólica del extracto crudo de saponina
Fuente: Elaboración propia



Figura 16. Extracto crudo de saponina
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 4]. Humedad goma DM



Figura 17. Goma DM utilizada para determinación de humedad
Fuente: Elaboración propia



Figura 18. Goma DM triturada hasta humedad constante
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 5]. Prueba de ecotoxicología con lombriz de tierra



Figura 19. Montaje para una muestra a analizar
Fuente: Elaboración propia



Figura 20. Tubos con lombrices durante el ensayo
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 6]. Prueba de ecotoxicología con semillas de alfalfa



Figura 21. Montaje de una capsula con semillas de alfalfa
Fuente: Elaboración propia



Figura 22. Capsula luego de las 120 horas
Fuente: Elaboración propia

[ANEXO 7]. Prueba de ecotoxicología con cladóceros de mar

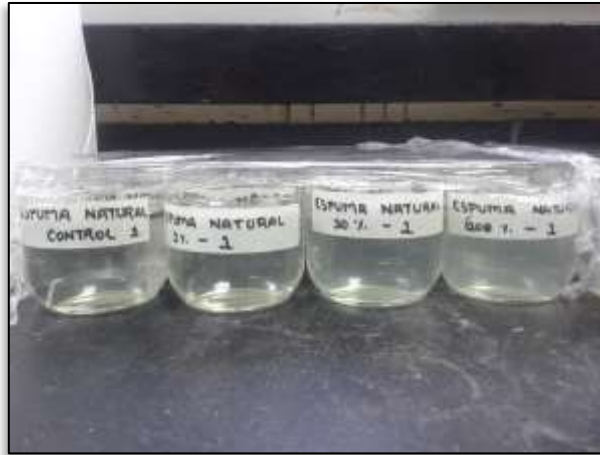


Figura 23. Montaje de recipientes con *Daphnia Magna*
Fuente: Elaboración propia