

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 84 N° 3
JULIO - SETIEMBRE 2018



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2018 – marzo 2020)

Presidente	: MSc. Graciela Untiveros Bermúdez
Vice-Presidente	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Tesorero	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
Secretaria	: Quím. Claudia Cecilia Villanueva Huerta
Director Administrativo	: Mg. Neptalí Ale Borja
Director Biblioteca	: Mg. Julio Reynaldo Ruiz Quiroz
Vocales	: Ing. Richard Hernández Morán MSc. Christian Jacinto Hernández Mg. Lía Elis Concepción Gamarra Lic. Norma Cuizano Vargas Q.F. Mario Bolarte Arteaga Ing. Quím. Hernán Zapata Gamarra

Comisión de Economía y Finanzas

Presidenta: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: MSc. Luz Castañeda Pérez

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

**UNIÓN DE CERVECERÍAS BACKUS Y JHONSTON S.A.A.
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA – UNMSM**

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 – 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón

Miembros : Julio Santiago Contreras

Lisveth Flores Del Pino

Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

Comité Consultivo

Alarcón Cavero, Hugo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Caramatin Soriano, María

Universidad de Talca, Chile

Dávalos Prado, Juan

Consejo Superior de Investigaciones

Científicas de España

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. Mayor de San Marcos – Perú

De La Cruz Azabache, Mario

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Gamboa Fuentes, Nadia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur – Perú

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Lon Kan Prado, Elena

Universidad Le Cordon Bleu

Muñoz Jáuregui, Ana

Universidad San Ignacio de Loyola

Picasso Escobar, Gino

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of North Carolina, USA

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Sun Kou, María del Rosario

Dpto. Ciencias, Sec. Química PUCP

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Sede: Av. Nicolás de Araníbar 696 Santa Beatriz – Lima 01

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N° 95-1567

Vol 84

JULIO - SETIEMBRE 2018

N° 3

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 84 – Nº 3 – 2018)

257

Editorial

Trabajos Originales

259

- Caracterización e incorporación de nanopartículas industriales de SiO₂ en cemento Portland tipo 1, por Ana María Osorio Anaya, Francisco Dueñas Morales, Pablo Aquino Granados, Sheyla Chero Osorio y Rosalina Condemarín Vargas.

272

- Determinación de las propiedades de transporte de iones cobre y níquel en una membrana de intercambio catiónico, por Levi Zuta y Alex Pilco.

- Monocapas auto-ensambladas de alquenos en superficies hidrogenadas de Silicio (100), por Yris Del Pilar Obregón Rodríguez y César R. Mayor Sánchez.

280

- Estudio teórico de las propiedades electrónicas en 4-X-1,2-benzoquinonas sustituidas, por Ronald Ruiz, Hélder Lezama y Rodolfo Pumachagua.

296

- Residuos sólidos domiciliarios: caracterización y estimación energética para la ciudad de Chimbote, por Serapio A. Quillos Ruiz, Nelver J. Escalante Espinoza, Daniel A. Sánchez Vaca, Luis G. Quevedo Novoa y Ronal A. De La Cruz Araujo.

306

- Eficiencia de un sedimentador laminar y convencional para eliminar sólidos, por Tania E. Guerrero Vejarano, Juan C. Salazar Álvarez y José L. Paredes Salazar.

313

- Determinación de los parámetros de procesamiento que maximicen el rendimiento y la estabilidad del néctar de Ungurahui (*Oenocarpus bataua*, C. Martius), por María Cecilia Fuentes Gómez y Américo Guevara Pérez.

324

- Composición química y compuestos bioactivos de treinta accesiones de kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.), por Ruth Chamorro Gómez, Ritva Repo Carrasco, Karina Ccapa Ramírez y Fredy Quispe Jacobo.

339

- Síntesis y caracterización de un macromonomero de 2-ciclopropil-2-oxazolina, por Carlos Rubén Suárez Gavidía y Juan Carlos Rueda Sánchez.

325

- Comprobación de los efectos de bloqueadores solares comerciales usando ensayos basados en la sobrevivencia de células de levadura a irradiación UV, por Raquel Merino Urteaga, Sandy Nelly Mansilla García, Luis Gabriel Gutiérrez Mesías, Ana Akemi Kitazono Sugahara.

364

Informaciones

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.
Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como, los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las "Instrucciones para los autores", la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

Los artículos de investigación son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

Las comunicaciones cortas son trabajos cuya extensión no debe ser mayor a 4 páginas a espacio simple, escritas bajo las mismas características que un artículo de investigación. Están referidos a trabajos cortos concluidos, pero en los que hay urgencia en su publicación.

Las cartas al editor son comunicaciones que brindan la oportunidad para discutir, criticar o ampliar algunos puntos sobre los trabajos publicados en la Revista. Su extensión no debe exceder una hoja a espacio simple.

Los trabajos de revisión se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

Los artículos de enseñanza de la química son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad.

Las notas informativas corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (disco compacto o al correo electrónico sqperu@gmail.com) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/. 120,00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 150,00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110,00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/. 30,00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15,00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/. 30,00.

Si alguna parte del trabajo, y a pedido de los autores, necesitara ser impreso a color, asumirán el 100 % del exceso del costo señalado por la imprenta.

The publication of each work is subject to payment of the following ones:

When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/. 120,00

When all the authors are not partners: S/. 200,00

If among the authors there are partners and non partners: S/. 150,00

If the authors reside abroad US \$ 110,00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15,00 for each author in excess.

Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico sqperu@gmail.com

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 1½, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción “justificar”). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y *List of Journals Indexed in Index Medicus*, (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

ACTUALIDAD. LAS LEYES EN EL PERÚ QUE SE RIGEN SOBRE LOS PLÁSTICOS

Son 200 millones de bolsas de plástico anuales las que se distribuyen solamente en los supermercados del Perú, formando parte de las 336 000 toneladas métricas de residuos de este material que se acumulan en el territorio. El año 2016, a nivel nacional, se generó 7 005 576 toneladas de residuos sólidos municipales urbanos, de las cuales solo se recicló el 1,9 % del total de residuos sólidos re-aprovechables (plástico, vidrio, cartón, entre otros). Bajo este marco, el Ministerio del Ambiente (MINAM) publicó, en diciembre del 2017, el Reglamento de la Ley de Gestión Integral de Residuos Sólidos, que entre sus objetivos busca minimizar la generación de residuos sólidos en el origen (viviendas, empresas, industrias, comercios, entre otros), así como promover su recuperación y valorización a través de procesos como el reciclaje de plásticos, metales, vidrios y otros, y la conversión de residuos orgánicos en compost, lo cual impulsará una industria moderna del reciclaje, incluyendo a los pequeños recicladores en esta cadena de valor.

La organización VIDA, instituto para la protección del medio ambiente, que viene realizando limpiezas de playas desde 1990, manifiesta que en este periodo se han recogido en el país más de seis mil toneladas de basura en el mar y ecosistemas acuáticos continentales, de las cuales más del 50 % estaba conformado por material plástico (el 9,12 % corresponde a poliestireno expandido), siendo los más comunes los pedazos de plásticos y de tecnopor no mayores a 2,5 cm.

El 5 de noviembre del 2018 se promulgó el Decreto Supremo N° 013-2018- MINAM que aprueba la reducción del plástico de un solo uso y promueve el consumo responsable del plástico en las entidades del Poder Ejecutivo.

A partir de la entrada en vigencia de la presente ley se prohibiría:

- a) La adquisición, uso, ingreso o comercialización, según corresponda, de bolsas de base polimérica; sorbetes de base polimérica tales como pajitas, pitillos, popotes cañitas; y recipientes o envases de poliestireno expandido para bebidas y alimentos de consumo humano, en las Áreas Naturales Protegidas, así como en las entidades de la administración estatal.
- b) La entrega de bolsas o envoltorios de base polimérica en publicidad impresa; diarios, revistas u otros formatos de prensa escrita; recibos de cobro de servicios sean públicos o privados; y toda información dirigida a los consumidores, usuarios o ciudadanos en general.

En el plazo de ciento ochenta días, contados desde la vigencia de la presente ley, se prohibiría:

- a) El uso de recipientes o envases y vasos de poliestireno expandido (tecnopor) para alimentos y bebidas de consumo humano.
- b) La fabricación, importación, distribución, entrega, comercialización y consumo de bolsas de base polimérica, cuya dimensión tenga un área menor a novecientos centímetros cuadrados (900 cm²) y aquellas cuyo espesor sea menor a 50 micras.
- c) La fabricación, importación, distribución, entrega, comercialización y consumo de bolsas de base polimérica que incluyen aditivos que catalizan la fragmentación de dichos materiales en microfragmentos o plástico fragmentable.
- d) La entrega de sorbetes de base polimérica tales como pajitas, pitillos, popotes cañitas, entre otros similares.

A partir del 28 de julio de 2021 se prohíbe:

- a) La fabricación, importación, distribución, entrega y consumo, bajo cualquier modalidad, de todo tipo de bolsas de base polimérica.
- b) La fabricación, importación, distribución, entrega y consumo de platos, vasos y otros utensilios de vajilla de base polimérica, para alimentos y bebidas de consumo humano.
- c) La importación de la materia prima necesaria para la elaboración de los bienes y productos señalados en los literales precedentes.

No estarían comprendidos en los alcances de la presente ley, el uso de bolsas de base polimérica para contener o trasladar alimentos a granel o alimentos de origen animal, así como aquellas que por razones de asepsia o inocuidad son utilizadas para contener alimentos o insumos húmedos elaborados o pre-elaborados, de conformidad con las normas aplicables sobre la materia y cuando sea necesario por razones de limpieza, higiene o salud.

Por otro lado, se establece que el Ministerio del Ambiente implementa un registro de fabricantes, importadores y distribuidores de bolsas de base polimérica; también se establecería que estos importadores, fabricantes y distribuidores deben incorporar un mensaje ambiental e información orientadora para el consumidor, en un espacio no menor al 10 % del área de una de sus caras. Las sanciones incluyen multas, decomisos, clausura temporal o definitiva del establecimiento comercial infractor, entre otros. Además, se establecerá un impuesto a las bolsas de plástico y envases de un solo uso, por unidad adquirida, que se aplicará de manera gradual: desde S/ 0,10 en el 2019, incrementándose anualmente de 10 céntimos hasta llegar a S/ 0,50 en el 2023 y los años subsiguientes.

Según sostuvo la Ministra del Ambiente (MINAM), Dra. Fabiola Martha Muñoz Dodero, el Decreto Supremo N° 013-2018-MINAM, ayudará a promover el turismo responsable en el país, quien además manifestó, que el dispositivo legal será de aplicación progresiva a nivel de entidades del Poder Ejecutivo. En ese sentido, indicó que hacia el 2021 se deberá reducir al 100 % el plástico de un solo uso y que el tecnopor (poliestireno expandido) esté fuera del mercado.

Según el Ing. Jesús Salazar, Presidente del Comité de Plásticos de la Sociedad Nacional de Industrias, *“el impuesto puede reemplazar la prohibición total, este es positivo en la medida en que sirva para fomentar un tema de cultura del reciclaje o que vaya más allá de la generación de un nuevo ingreso para el Estado”*, cabe resaltar que el proyecto no advierte que la prohibición absoluta podría generar efectos adversos debido a la posibilidad de que un posible sustituto al plástico podría ser incluso más contaminante. *“Si se prohíbe, se ven directamente impactados los que se dedican a la fabricación de bolsas, que no son menos de 100 empresas en el país y generalmente son pequeñas”*, el sector incluye 58 mil puestos directos de trabajo, que a su vez impactan en 220 mil puestos, y representa en la actualidad el 0,43 % del PBI nacional.

Actualmente, el plástico es una necesidad vigente que late en todo aspecto del desarrollo tecnológico e industrial y estamos en la era del mismo nombre; por lo tanto, es de vital importancia disponer de profesionales especialistas idóneos en Ciencias de Materiales (disciplina multidisciplinaria) que permitan encontrar rutas innovadoras o transferencia en tecnológicas prioritarias para establecer una economía verde, cíclica y eficiente, que permita mantener la vida y el equilibrio con la naturaleza.

Quím. Aldo Javier Guzmán Duxtan

Docente de la Facultad de Química e Ing. Química
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Fuente:

<http://www.congreso.gob.pe/comisiones2018/PueblosAndinosEcologia/ExpedientesProley/?K=%2019825>

CARACTERIZACIÓN E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS INDUSTRIALES DE SiO_2 EN CEMENTO PORTLAND TIPO 1

Ana María Osorio Anaya^a, Francisco Dueñas Morales^a, Pablo Aquino Granados^a,
Sheyla Chero Osorio^a, Rosalina Condemarin Vargas^b

RESUMEN

A través del presente estudio se evaluó el tamaño de nanopartículas industriales de dióxido de silicio (NPs- SiO_2) y su influencia en propiedades mecánicas de resistencia a la compresión en muestras de cemento Portland tipo 1 tras su incorporación en un 4 % en peso para la formación de morteros, según la norma ASTM C 109. A través de la caracterización realizada por DR-X se observa que las NPs- SiO_2 presentan un tamaño aproximado de $12,1\text{nm} \pm 0,3\text{nm}$ y son amorfas. Para las mediciones por TEM se determinó que presentan tamaños entre 10 a 20 nm, en tanto que el tamaño hidrodinámico medido por DLS fue de $11,6\text{nm} \pm 0,7\text{nm}$. En cuanto a la adición del 4 % w de NPs- SiO_2 en muestras de cemento Portland tipo 1, se obtuvo incrementos de resistencias a la compresión en promedio de $20,82\text{ kgf/cm}^2$ al término de 28 días, en comparación con cementos del mismo tipo sin adición de nanopartículas de sílice.

Palabras clave: nanopartículas de dióxido de silicio, nanocemento, resistencia a la compresión, caracterización de nanopartículas de sílice.

CHARACTERIZATION AND INCORPORATION OF INDUSTRIAL SiO_2 NANOPARTICLES IN TYPE 1 PORTLAND CEMENT

ABSTRACT

In this research, it was evaluated the size of industrial silicon dioxide nanoparticles (NPs- SiO_2), and their influence on mechanical properties such as compression resistance in samples of type 1 Portland cement after their incorporation (4% by weight) in the formation of mortars, according to ASTM C 109. Through the characterization performed by DR-X technique, it was observed that NPs- SiO_2 showed an approximate size of $12,1\text{nm} \pm 0,3\text{nm}$ besides their amorphous nature. Using TEM analysis, measured sizes were between 10 to 20 nm, whereas the hydrodynamic size measured by DLS technique was $11,6\text{nm} \pm 0,7\text{nm}$.

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima - Perú Email: aosorioana@gmail.com

^b Clariant Perú S.A., Av. los Frutales Nro. 245 Asc. Montecristo. Ate – Lima, Perú

Because of the addition of 4% wt. of NPs-SiO₂ in samples of type 1 Portland cement, an increase of compressive strength of 20,82 kgf/cm² was obtained after 28 days, compared with samples of type 1 Portland cement without addition of silica nanoparticles.

Key words: Silicon dioxide nanoparticles, nanocement, compression resistance, characterization of silice nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

Debido a las actuales exigencias del mercado, en cuanto al desempeño de los materiales de construcción, se han venido realizando numerosas investigaciones, enfocándose la mayoría de estas al cemento Portland; tanto a nivel industrial como a nivel laboratorio con el objetivo de mejorar sus propiedades, sobre todo mecánicas. Desde realizar moliendas más finas de cemento¹, enriquecer las fases alita (C₃S) y belita (C₂S) en su estructura, hasta la adición de minerales activos como escorias de alto horno, puzolanas, cenizas volantes, entre otros², todos estos materiales han sido ensayados para plantear formulaciones, principalmente para aumentar las resistencias mecánicas a la compresión del nuevo cemento; pero sin que esto afecte negativamente otras propiedades.

En Noruega, en la década de los 40, con motivo de solucionar el problema de los desechos sólidos provenientes de las captaciones atmosféricas de industrias de ferrosilicios; se caracterizaron y se determinó que estos poseen un elevado porcentaje de dióxido de sílice (SiO₂), siendo este polvo microsílíce, que es extremadamente fino, cien veces más fino que el cemento³. En el cemento, la microsílíce puede ser usada de dos formas: como parte de la mezcla para mejorar las propiedades del concreto fresco y seco o como un reemplazo parcial del cemento mejorando la durabilidad, la resistencia a la corrosión y ataque químico y reduciendo su eflorescencia y permeabilidad⁴.

Asimismo, como en el caso de la microsílíce, las nanopartículas han sido aplicadas en muchos campos para fabricar nuevos materiales con funciones novedosas en propiedades como las eléctricas y las mecánicas, llegando a elaborar materiales tan cotidianos como el hormigón, es por esto que ya existen empresas en el mundo que dentro de su catálogo de productos ofrecen cementos adicionados con nanopartículas, buscando generar hormigones de alto desempeño. Se espera que con un mejor entendimiento de las propiedades del hormigón a escala nanométrica se puedan fabricar cementos más resistentes, durables y de forma más sostenible, ambientalmente hablando⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Se tomó como referencia el trabajo realizado anteriormente por los mismos autores⁶ donde se determinó el 4,0 % como porcentaje en peso óptimo de adición de nanopartículas en muestras de cemento Portland tipo 1, proporcionadas por la empresa UNACEM. Las nanopartículas

fueron introducidas como solución en el 60 % del agua utilizada para formular los morteros y pastas; pero a diferencia de las pruebas preliminares citadas anteriormente, donde se utilizó un equipo sonicador para su dispersión, la homogenización de las nanopartículas para el presente estudio fue realizada bajo agitación magnética durante un tiempo de 30 minutos; obteniéndose una solución más dispersa, que no gelificaba rápidamente en contacto con el cemento y arena. Se usó un cemento Portland Tipo I con una superficie específica (Blaine) de 3 400 cm^2/g y un retenido en malla Talyer #325 menor al 7,0 %. Para la caracterización de las nanopartículas de SiO_2 , de procedencia de la empresa española Avanzare, antes de su incorporación al cemento, se emplearon diferentes técnicas instrumentales.

Caracterización por Difracción de Rayos-X (DRX)

La composición mineralógica de las nanopartículas de SiO_2 (NPs- SiO_2) se realizó por difracción de rayos X (DRX). La semi-cuantificación fue determinada empleando el método de Rietveld. El análisis se llevó a cabo empleando el Difractómetro de Rayos X, marca Bruker, modelo D4, el cual emplea una fuente de $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda=1,54060\text{\AA}$. El rango de la medida fue realizada de 5 a 70° (2θ), con un paso de 0,1 grados y un tiempo de 5 segundos por paso, con un tiempo total aproximado de 30 min.

Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La distribución del tamaño de partícula se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la marca JEOL, modelo JEM-2100HT. Todas las mediciones TEM se realizaron con una suspensión de 100 mg/L. Para cada medición, 1 ml de la solución coloidal se colocó sobre una rejilla de cobre recubierta de carbono y se dejó secar durante 5 min.

Caracterización por dispersión dinámica de luz (DLS)

Los diámetros hidrodinámicos de las nanopartículas de SiO_2 dispersados en agua desionizada, fueron caracterizados por dispersión dinámica de luz (DLS) usando el analizador de tamaño de nanopartículas NICOMP 380 de la marca PARTICLE SIZING SYSTEMS. Este instrumento emplea un láser a 12 mW de He-Ne, que opera a 632,8nm con el ángulo de medición ajustado 90° . La muestra fue medida a temperatura de 25°C .

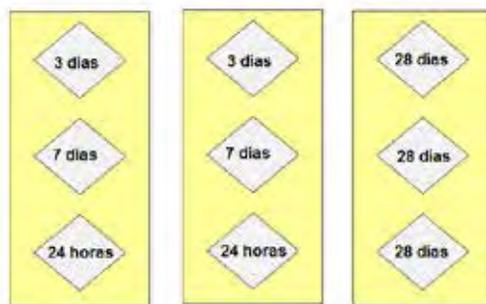
Ensayo de la resistencias a la compresión

El objetivo de este ensayo es determinar la evolución de la resistencia de morteros a la compresión con respecto al tiempo. Se prepararon tres morteros cuya mezcla se realizó según lo indicado en la normas americanas⁷, la cual indica que para su formación debemos usar una relación agua-cemento (A/C) de 0,485. Para fines de esta investigación, minimizando la formación de aglomeraciones formadas por las nanopartículas en agua, y basados en experiencias propias anteriores; se incrementó el peso del agua a 384 gramos; obteniendo una A/C de 0,520. Así, se prepararon dos morteros testigos, uno con una A/C de 0,485 (ONPs-0,485) y otro de 0,520 (ONPs-0,520) y el tercero, un mortero adicionado con el 4,0 % de nanopartículas cuya A/C fue de 0,520 (4NPs-0,520). Se siguieron las proporciones indicadas en la tabla 1.

Tabla 1. Pesos de cemento, agua y arena para la formación de morteros de cemento Portland Tipo 1

Código de Mortero	Relación A/C	Cemento (g)	Arena (g)	Agua (g)	NP-SiO ₂ (g)
0NPs-0,485	0,485	740,0	2 350,0	359,0	0,0
0NPs-0,520	0,520	740,0	2 350,0	384,0	0,0
4NPs-0,520	0,520	710,4	2 350,0	384,0	29,6

Estas cantidades se llevaron a un mezclador estándar, cuyas dimensiones están también especificadas en norma⁸. Una vez acabado el proceso de mezclado, se midió la fluidez de esta mezcla, en una mesa de caídas⁹; luego se juntó la mezcla y se volvió a introducir al recipiente del mezclador que se encenderá a velocidad media durante 30 segundos. La mezcla se depositó en moldes metálicos de 9 cubos de 5 centímetros de lado. La compactación para la formación de estos cubos se realizó en una mesa vibratoria validada según norma. Estos cubos estuvieron en una cámara húmeda durante 24 horas, después de este tiempo se desencofraron los cubos y se retiraron 2 para las pruebas de compresión, 2 se quedaron durante 3 días, 2 durante 7 días y 3 durante 28 días (ver distribución en moldes mostrada en la figura 1), dentro de una cámara con solución de cal para su curado. Al cabo del tiempo de espera, todos los cubos serán sometidos a la prueba de compresión, con una prensa hidráulica. Luego estos morteros fueron compactados haciendo uso de una prensa que somete a estos morteros a presiones hasta que se detecte en su estructura señales de fractura. Se realizaron dos ensayos, y por cada ensayo se evaluaron cada una de las tres relaciones A/C, haciendo un total de 54 mediciones.

**Figura 1.** Distribución de especímenes para su compactación

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por Difracción de Rayos-X

La figura 2 muestra el difractograma de las nanopartículas de óxido de silicio (NPs-SiO₂) en el cual se aprecia la presencia de un pico ancho de reflexión que se debe al pequeño tamaño y la estructura interna incompleta. Este típico pico, claramente es asignado a la sílice amorfa, como se informó en otra referencia¹⁰⁻¹². Por tanto las NPs-SiO₂ al ser amorfas son ventajosas para la reacción cementosa.

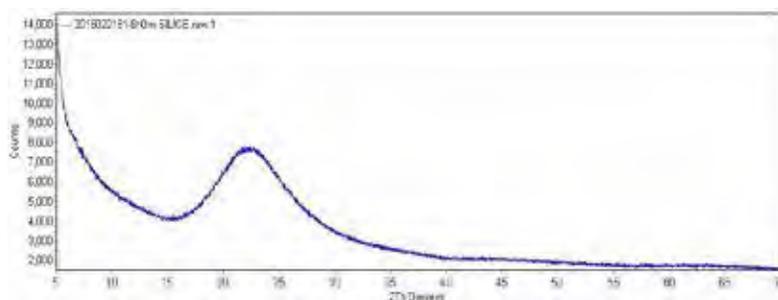


Figura 2. Difractograma de nanopartículas de SiO₂ Avanzare (España)

Respecto a la caracterización del tamaño de las Nps-SiO₂ por DR-X, se tomó como base la ecuación 1, llamada ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = 0,8\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{Ec. 1})$$

Para medir el tamaño de las partículas se toman los siguientes datos:

λ : Longitud de onda de Rayos-X = 1,54184 Å

θ : Ángulo de difracción = 26,6°

β : Ancho de línea tomado en la mitad de la altura del pico de difracción

β : = 5 Å.

Reemplazando los datos en la ecuación 1, se obtuvo un promedio de tamaño de nanopartícula de SiO₂, de aproximadamente de 12,1nm ± 0,3nm.

Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes por TEM de las nanopartículas de óxido de silicio se muestran en la figura 3, se registra una escala de magnificación de 50 nm.

A partir de imágenes de TEM se observa que las nanopartículas se encuentran aglomeradas, lo cual dificulta su medición; sin embargo, la morfología irregular corresponde a su estado amorfo, verificado a través de la medición por DR-X.

A través de TEM se midió alrededor de 80 nanopartículas empleando la escala de la microfotografía y, posterior a ello, se encontró que las nanopartículas presentan tamaños entre 10-20 nm, lo cual suele verificarse a través de tratamientos estadísticos¹³.

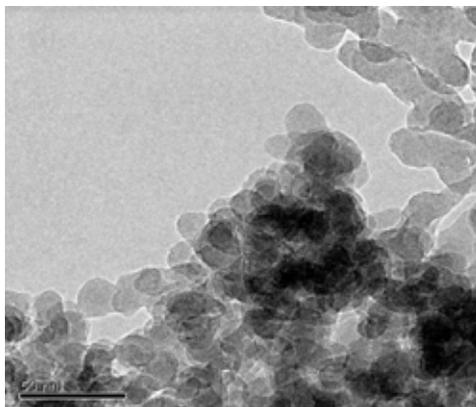


Figura 3. Imagen TEM de la nanopartículas de óxido de silicio.

Caracterización por dispersión dinámica de luz (DLS)

Las distribuciones del tamaño hidrodinámico de las nanopartículas de sílice se muestran en la figura 4 A, B y C y en la tabla 2.

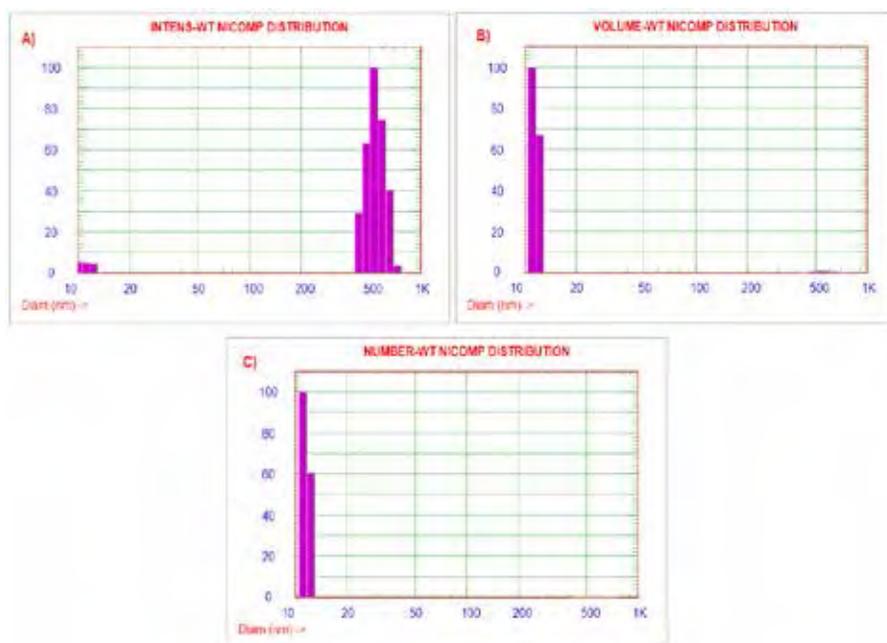


Figura 3. Distribución del tamaño de partícula de las nanopartículas de SiO_2 , A) Intensidad, B) Volumen y C) Número

Tabla 2. Tamaño hidrodinámico de la NPs-SiO₂

Pico	Diámetro	Desviación Estándar
1	11,6 nm	0,7 nm
2	551,8 nm	67,1 nm

Los datos del tamaño hidrodinámico obtenidos en las nanopartículas de sílice se indican en la tabla 3. A partir de los datos de tamaño de partícula (tabla 2), se entiende que el tamaño de partícula es de $11,6 \pm 0,7$ nm. La presencia de partículas más grandes (> 500 nm) en las muestras puede ser debido a un tratamiento de sonicado prolongado de una hora, lo que hace que se incremente la temperatura. Se informó que la temperatura alta hará que la aglomeración se produzca más fácilmente^{14,15}.

Resultados de prueba de resistencia a la compresión

Se registraron los siguientes valores de resistencia a la compresión a través de los días, para los ensayos de 24 horas, 3 y 7 días se rompieron 2 cubos, para los de 28 días se rompieron 3.

Tabla 3. Resultados de resistencia a la compresión - Ensayo 1 (MPa)

Código	1Rot 24h	2Rot 24h	1Rot 3d	2Rot 3d	1Rot 7d	2Rot 7d	1Rot 28d	2Rot 28d	3Rot 28d
0NpS-0,485	16,0	15,8	25,2	26,7	31,3	30,4	37,1	36,6	35,8
0NpS-0,520	13,9	13,6	22,8	23,4	28,2	27,8	33,1	34,2	32,6
4NpS-0,520	15,8	15,4	27,2	28,7	34,5	34,0	39,9	40,0	40,8

Tabla 4. Resultados de resistencia a la compresión - Ensayo 2 (MPa)

Código	1Rot 24h	2Rot 24h	1Rot 3d	2Rot 3d	1Rot 7d	2Rot 7d	1Rot 28d	2Rot 28d	3Rot 28d
0NpS-0,485	15,4	15,6	26,2	26,2	30,5	30,1	37,5	36,8	36,6
0NpS-0,520	13,0	13,5	22,2	23,0	28,8	27,5	33,9	34,8	32,0
4NpS-0,520	16,3	15,2	27,5	28,9	34,1	34,3	40,2	40,3	41,2

Para determinar el aumento en la evolución de resistencias, su comparación y el tratamiento estadístico se requiere trabajar con los promedios que son presentados en las tablas 5 y 6. Los datos de MPa se convirtieron a kgf/cm², empleando el factor de conversión igual a 10,197.

Tabla 5. Resultados promedios de resistencia a la compresión - Ensayo 1 (kgf/cm²)

Código	24h	%Aum.	3d	%Aum	7d	%Aum.	28d	%Aum
0%NpS-0,485	162	-13,58	265	7,55	315	10,79	372	10,22
0%NpS-0,520	140	13,57	236	20,76	286	22,03	340	20,59
4%NpS-0,520	159		285		349		410	

Tabla 6. Resultados promedios de resistencia a la compresión - Ensayo 2 (kgf/cm²)

Código	24h	%Aum.	3d	%Aum.	7d	%Aum.	28d	%Aum.
0%NpS-0,485	158	1,90	267	7,87	309	12,94	377	9,81
0%NpS-0,520	135	19,26	230	25,22	287	21,60	342	21,05
4%NpS-0,520	161		288		349		414	

Tabla 7. Resultados promedios de resistencia a la compresión de ambos ensayos (kgf/cm²)

Código	24h	%Aum.	3d	%Aum.	7d	%Aum.	28d	%Aum.
0%NpS-0,485	160	-13,75	266	12,40	312	-8,01	375	-9,06
0%NpS-0,520	138	16,36	233	23,17	287	21,60	341	20,82
4%NpS-0,520	160		287		349		412	

Adicional al ensayo de medición de resistencia mecánica a la compresión hasta los 28 días, se realizaron mediciones de las mismas por duplicado a los 60 días de preparado el mortero, dando como resultados promedios incluidos en los gráficos de la figura 5 y 6.

Como se puede observar, a través de los gráficos 5 y 6, con respecto a ambos ensayos, la tendencia del cemento con nanosilice incorporado al 4 % w, aumenta notablemente en cuanto a la resistencia a la compresión y más aún tiene tendencia a aumentar dicha propiedad mecánica conforme transcurre el tiempo, lo cual nos sugiere que las muestras de cemento Portland tipo 1 con NPs- SiO₂ son más resistentes a la compresión en comparación con muestras de cemento sin presencia de nanosilice.

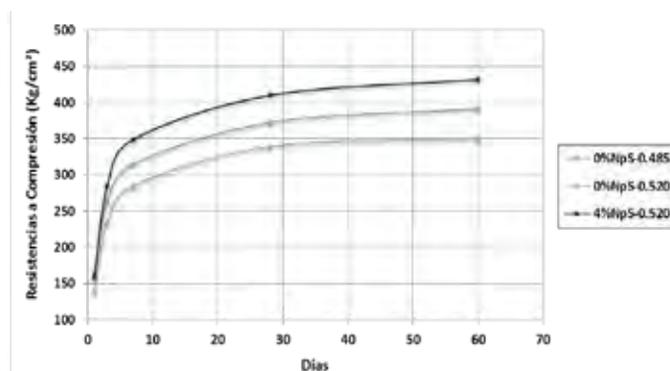


Figura 5. Evolución de resistencias promedio con respecto al tiempo del Ensayo 1

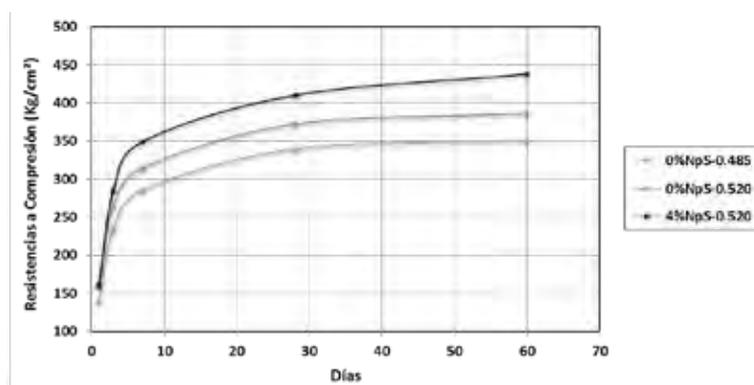


Figura 6. Evolución de resistencias promedio con respecto al tiempo del Ensayo 2

Como se aprecia en la tabla 11 de resultados promedios de ambos ensayos, al final de los 60 días las resistencias han aumentado en 23,93 %, con respecto al cemento sin adición de A/C de 0,520. La mayor concentración de fases mineralógicas C_3S y C_2S hace que el desarrollo de resistencias, tanto tempranas como tardías, se vea beneficiado.

Tratamiento estadístico

Para cubos de un mismo ensayo:

Primero realizamos el tratamiento estadístico a los cubos de morteros. Los valores límite de diferencia entre dos cubos de un mismo ensayo es de 7,6 %, según la norma ASTM C 109 (**Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)**); de no cumplir con este valor establecido, el par de cubos deben de ser desestimados para posteriores cálculos. En este caso serán los cubos rotos a 24 horas, 3 días y 7 días, para quienes se evaluarán los porcentajes de diferencias a través de la ecuación 2 cuyos resultados se registran en las tablas 8 y 9.

$$\% \text{ Dif.} = \frac{1\text{Rot} - 2\text{Rot}}{1\text{Rot}} \times 100 \quad (\text{Ec. 2})$$

Tabla 8. Límite permisivo entre dos cubos del mismo ensayo - Ensayo 1

Código	1Rot 24h	2Rot 24h	% difer.	1Rot 3d	2Rot 3d	% difer.	1Rot 7d	2Rot 7d	% difer.
0%NpS-0,485	16	15,8	1,25	25,2	26,7	5,62	31,3	30,4	2,88
0%NpS-0,520	13,9	13,6	2,16	22,8	23,4	2,56	28,2	27,8	1,42
4%NpS-0,520	15,8	15,4	2,53	27,2	28,7	5,23	34,5	34,0	1,45

Tabla 9. Límite permisivo entre dos cubos del mismo ensayo - Ensayo 2

Código	1Rot 24h	2Rot 24h	% difer.	1Rot 3d	2Rot 3d	% difer.	1Rot 7d	2Rot 7d	% difer.
0%NpS-0,485	15,4	15,6	1,28	26,2	26,2	0,00	30,5	30,1	1,31
0%NpS-0,520	13,0	13,5	3,70	22,2	23,0	3,48	28,8	27,5	4,51
4%NpS-0,520	16,3	15,2	6,75	27,5	28,9	4,84	34,1	34,3	0,58

En el caso del tratamiento estadístico, para el juego de tres cubos a los 28 días, la norma establece que la diferencia entre los valores más alejados de los tres valores debe ser menor o igual a 8,7 %. Este análisis se realiza a través de la ecuación 3, cuyos resultados se registran en las tablas 10 y 11.

$$\% \text{ Dif.} = \frac{\text{Rot}_{\text{máx}} - \text{Rot}_{\text{mín}}}{\text{Rot}_{\text{máx}}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Tabla 10. Límite permisivo entre tres cubos del mismo ensayo - Ensayo 1

Código	1Rot28d	2Rot28d	3Rot28d	% diferencia
0%NpS-0,485	37,1	36,6	35,8	3,50
0%NpS-0,520	33,1	34,2	32,6	4,68
4%NpS-0,520	39,9	40,0	40,8	2,21

Tabla 11. Límite permisivo entre tres cubos del mismo ensayo - Ensayo 2

Código	1Rot28d	2Rot28d	3Rot28d	% diferencia
0NpS-0,485	37,5	36,8	36,6	2,40
0NpS-0,520	33,9	34,8	32,0	8,05
4NpS-0,520	40,2	40,3	41,2	2,43

Después del tratamiento estadístico se puede decir que ninguno de los cubos ensayados incumple los límites impuestos por la norma para la diferencia de resultados entre ellos. Este tratamiento estadístico nos ayuda a comprobar la homogeneidad en los cubos con adición de nanopartículas, infiriendo que las fases se concretaron en todo el mortero por igual.

CONCLUSIONES

Las NPs-SiO₂ presentaron una ancha banda de absorción en el difractograma a un ángulo (2 θ) entre 15-40° típico de SiO₂ amorfa y se encuentran agregadas severamente. El tamaño promedio de partícula fue de 12,1nm \pm 0,3 nm medida por DR-X, en tanto que por TEM se registra su tamaño entre 10 y 20 nm, mientras que el tamaño hidrodinámico determinado por DLS fue de 11,6 nm \pm 0,7nm.

Al incorporar nanopartículas de SiO₂ en un 4 % en peso a muestras de cemento Portland N°1, según las normas ASTM 109, resultaron con un incremento de 20,82 % para la medición realizada a los 28 días y para la medición a los 60 días se logró incrementar alrededor de 23,93 %, lo cual es alentador, porque a medida que transcurre el tiempo los cementos conteniendo nanopartículas de sílice incrementan notablemente esta importante propiedad, que los hace aptos como materiales de construcción de infraestructuras especiales.

AGRADECIMIENTO

A INNOVATE PERÚ, convenio N° 134-FINCYT-IA-2013. Al Vicerrectorado de Investigación Proyecto CON-CON N° 160701061. A la empresa cementera UNACEM, en particular al Ing. Víctor Hugo Cisneros Mori, Gerente Central de UNACEM, al Ing. Rubén Leoncio Gilvonio Alegría por su constante apoyo en la realización del presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mollamahmutoghi M, Avci E. Effectiveness of Microfine Portland Cement Grouting on the Strength and Permeability of Medium to Fine Sands. *Period Polytech Civ.* 2015; 59 (3): 319–326.
2. Blanco A. *Tecnología de cementos*. Oviedo: Universidad de Oviedo; 1995.
3. Microsilice o humo de sílice. [Internet]. Arqhys; 2016 [accesado 30 oct 2016]. Disponible en: www.arqhys.com
4. Allauca L, Amen H, Lung J. *Uso de Sílice en hormigones de Alto Desempeño*. Guayaquil: Escuela Superior Politécnica del Litoral; 2010.
5. Tobón J. *Portland Cement Blended with Nanoparticles*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia; 2006.
6. A. Osorio et al. “Caracterización por DRX y DLS de nanopartículas industriales de SiO₂ para su incorporación en cemento Portland tipo I”. artículo presentado al XXII COLAEIQ, Medellín Colombia, 2016.
7. ASTM C 109-15, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). West Conshohocken, PA, USA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM; 2015.

8. ASTM C 305-14, Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. West Conshohocken, PA, USA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM; 2014.
9. ASTM C 230-14, Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement. West Conshohocken, PA, USA: Annual Book of ASTM Standards, ASTM; 2014.
10. Musić S, Filipović-Vinceković N, Sekovanić L. *Braz J Chem Eng.* 2011; 28 (01); 89 – 94.
11. Singh LP, Agarwal SK, Bhattacharyya SK, Sharma U, Ahalawat S. Preparation of Silica Nanoparticles and Its Beneficial Role in Cementitious Materials. *Nanomater Nanotechnol.* 2011; 1: 44–51.
12. Stanley R, Samson A. Effect of Surfactants on the Wet Chemical Synthesis of Silica Nanoparticles. *Int J Appl Sci Eng.* 2014; 12: 9 – 21.
13. Huseynova E, Garibova A, Mehdiyevab R. TEM and SEM study of nano SiO₂ particles exposed to influence of neutron flux. *J Mater Res Technol.* 2016; 5(3): 213-218.
14. Kolšek A, Radulović V, Trkov A, Snoj L. Using TRIGA Mark II research reactor for irradiation with thermal neutrons. *Nucl Eng Des.* 2015; 283: 155–161
15. Rahman I, Padavettan V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *J Nanomater.* 2012 Feb 27; 2012: 132424. doi: 10.1155/2012/132424.

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE IONES COBRE Y NÍQUEL EN UNA MEMBRANA DE INTERCAMBIO CATIONICO

Leví Zuta^(a), Alex Pilco^{(a)*}

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de una membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 utilizando cronopotenciometría. La fracción del área conductora de la membrana fue calculada en una solución acuosa de KCl a 0,025 M, obteniéndose un valor aproximado de 0,904, siendo dicho valor correspondiente a una membrana homogénea de intercambio iónico. Los números de transporte de los iones cobre y níquel en la membrana de intercambio catiónico fueron 0,966 y 0,923, respectivamente.

Palabras clave: Membrana de intercambio catiónico, área conductora de la membrana, cronopotenciometría, número de transporte, polarización por concentración.

ABSTRACT

The objective of this research was to study the transport properties of copper and nickel through the fumasep FKB-PK-130 cation exchange membrane using chronopotentiometry. The membrane's conductive area was calculated in an aqueous solution of KCl 0.025 M, obtaining an value of 0.904, corresponding to a homogenous ion exchange membrane. The transport numbers of copper and nickel ions in the cation exchange membrane were measured as 0.966 and 0.923, respectively.

Key words: Cation exchange membrane, conductive membrane area, chronopotentiometry, transport number, concentration polarization.

INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis¹ es una tecnología que permite la separación de iones utilizando membranas de intercambio. Esta tecnología ha demostrado ser eficaz en el tratamiento de efluentes de metales pesados provenientes de los diferentes procesos químicos^{2,3}.

^(a) Laboratorio N° 11 de Fisicoquímica, Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú.

* apilco@uni.edu.pe

Para la viabilidad técnica de los procesos de electrodiálisis, es necesario conocer el comportamiento electroquímico de las membranas de intercambio iónico, su estabilidad, conductividad, selectividad, número de transporte y los fenómenos de transporte asociados, como la densidad de corriente límite^{4,5}. Estas propiedades dependen del material y de la estructura de las membranas, así como de las características del electrolito en la celda de electrodiálisis⁶.

Una celda de electrodiálisis está condicionada a trabajar a valores de densidades de corrientes por debajo de la densidad de corriente límite; esto a fin de evitar problemas operacionales¹ como la precipitación de sales inorgánicas, destrucción de la membrana y el incremento del consumo de energía debido a la polarización por concentración en las caras adyacentes de las membranas de intercambio iónico.

La cronopotenciometría es una poderosa técnica de caracterización electroquímica que permite obtener información sobre: la heterogeneidad de la membrana⁷, el número de transporte de los iones a través de la membrana^{4,5}, el espesor de la capa límite de difusión^{8,9} y la densidad de corriente límite⁴.

En el presente trabajo se pretende determinar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de una membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 por cronopotenciometría. Primero, se determinará la fracción de área conductora de la membrana por cronopotenciometría, utilizando una solución de KCl a 0,025 M. Posteriormente, la densidad de corriente límite en el área conductora de la membrana y el número de transporte de los cationes a través de la membrana serán calculados para soluciones de CuSO₄ y NiSO₄ a 0,025 M.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Membrana de intercambio catiónico

Una membrana de intercambio catiónico (MIC) se define como un polímero con grupos de intercambio iónico de cargas negativas (generalmente grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$) que permiten el paso de los cationes de una solución electrolítica mientras que excluyen el paso de los aniones¹⁰.

Tipos de membrana de intercambio catiónico

Las MIC pueden ser homogéneas o heterogéneas según su estructura. Mientras que las membranas homogéneas de intercambio catiónico tienen a sus grupos de intercambio unidos directamente a la estructura polimérica base, las membranas heterogéneas son producidas por fusión y prensado seco de resinas de intercambio iónico con polímeros granulados¹⁰; debido a esto, las membranas homogéneas tienen mejores propiedades electroquímicas (como baja resistencia o alta selectividad) comparadas a las membranas heterogéneas, pero serán menos resistentes a esfuerzos mecánicos⁸.

Aunque una MIC homogénea hace referencia de un polímero químicamente homogéneo, se ha reconocido que hay micro-heterogeneidad en la distribución del grupo de intercambio iónico y en la red polimérica estructural⁷⁻¹¹; debido a esto, se deben considerar fases inertes no conductoras en la superficie de la membrana, es decir, solo una fracción ϵ del área total de la membrana será conductora.

Número de transporte y permselectividad de la membrana

El número de transporte de un ion se define como la fracción de corriente transportada por este respecto a la corriente total. En una MIC los grupos de intercambio favorecen el transporte de los cationes por el principio de exclusión de Donnan¹², debido a esto, el número de transporte de un catión en la MIC será mayor que el número de transporte de ese catión en el seno de la solución.

Para indicar la selectividad de una MIC se utiliza el término permselectividad (P), la que se relaciona con los números de transporte de un ion según la Ec.1:

$$P = \frac{T_m - t_s}{1 - t_s} \text{ (Ec. 1)}$$

donde T_m es el número de transporte del catión en la membrana y t_s es el número de transporte del catión en la solución.

Polarización de una membrana de intercambio iónico

Cuando se hace pasar cierta corriente (I) a través de una MIC, aparecen pequeños gradientes de concentración en la vecindad de la solución adyacente a las caras de la membrana debido a que el valor del número de transporte del catión dentro de una membrana de intercambio catiónico (T_m) es mayor que el número de transporte del mismo en el seno de la solución (t_s).

A medida que la corriente aumenta, los gradientes de concentración aumentan, reduciéndose la concentración en la superficie de la membrana correspondiente al compartimiento del diluido ($C_y=0$) mientras que la concentración en el seno de la solución a una distancia δ ($C_y=\delta$) de la superficie de la membrana permanece constante (figura 1), donde δ es el espesor de la capa límite de difusión.

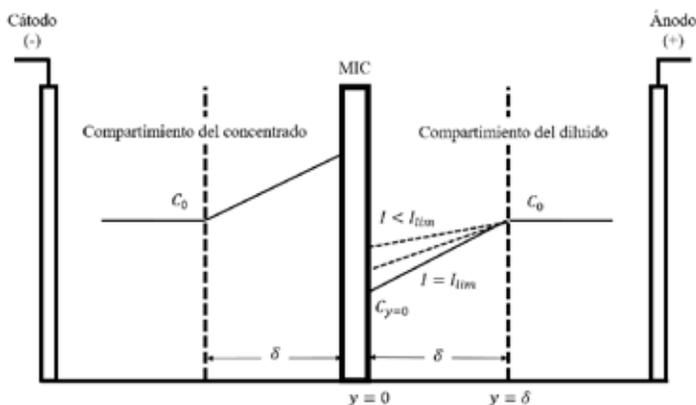


Figura 1. Gradientes de concentración formados en la superficie de la MIC.

Cuando el gradiente de concentración alcanza un valor máximo, es decir, la concentración de la solución adyacente a la membrana ($C_y=0$) tiende a cero, la resistencia al paso de la corriente aumenta y comienza a manifestarse el fenómeno de polarización por concentración. Al valor de la corriente que ocurre este fenómeno, se le denomina corriente límite (I_{lim}). Al dividir el valor de I_{lim} entre el área de la membrana (A) se obtiene el valor de la densidad de corriente límite (I_{lim}). Al dividir I_{lim} entre la fracción de área conductora de la membrana (ε) se obtiene la densidad de corriente límite en la región conductora (I_{lim}^*), que según la ecuación (Ec.2):

$$i_{lim}^* = \frac{I_{lim}}{A \varepsilon} = \frac{i_{lim}}{\varepsilon} = \frac{z C_0 F D}{\delta (T_m - t_s)} \quad (Ec. 2)$$

donde z es la carga del catión, C_0 es la concentración de la solución inicial, F es la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de la sal.

Curva corriente-voltaje

Una curva corriente-voltaje (CCV) indica la relación entre la corriente a través de una membrana y la correspondiente caída de potencial (figura 2). Esta curva provee información sobre: la resistencia del sistema en el transporte iónico, la influencia de la naturaleza de la membrana en la densidad de corriente límite y el espesor de la capa límite de difusión.

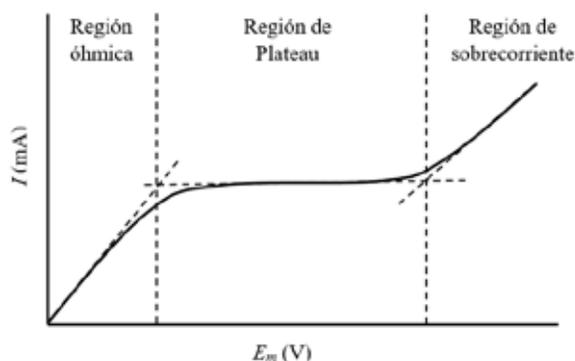


Figura 2. Típica CCV que indica la relación entre la corriente a través de una membrana y la correspondiente caída de potencial.

En la CCV se pueden distinguir tres regiones: óhmica, *Plateau* y sobrecorriente. En la región óhmica, existe una relación lineal entre la corriente y la caída del potencial en la membrana, se manifiesta cuando la corriente está por debajo de la corriente límite. En esta región, la difusión del electrolito se incrementa en el tiempo alcanzando una velocidad que compensa la diferencia en los flujos de migración en la membrana y en la solución. En la región de *Plateau*, la caída del potencial aumenta significativamente con el poco incremento de la corriente, esta región se manifiesta como consecuencia de la polarización por concentración al alcanzar la corriente límite. En la región de sobrecorriente ocurre un nuevo incremento de la corriente respecto a la caída de potencial atribuido a los fenómenos de convección (electroconvección y convección gravitacional) y disociación del agua, que facilitan la alimentación de iones de la solución a la superficie de la membrana, provocando la reducción de la polarización.

Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es un método electroquímico utilizado para estudiar los fenómenos de transporte cerca de la superficie de las membranas de intercambio iónico^{4,5}. Este método consiste en aplicar un pulso de corriente continua y medir las variaciones de la caída de potencial de la membrana (E_m) en el tiempo (t). Los valores obtenidos son registrados en un gráfico $t - E_m$ denominado cronopotenciograma.

Durante las mediciones de cronopotenciometría, la concentración de la solución en la superficie de la membrana del compartimiento del diluido decrece en el tiempo. Al aplicar corrientes mayores a la corriente límite, la concentración en la superficie de la membrana alcanzará el valor de cero luego de un intervalo de tiempo denominado tiempo de transición (τ).

La figura 3 muestra un cronopotenciograma típico obtenido por encima de la corriente límite. En este cronopotenciograma se pueden distinguir diferentes regiones debido a las caídas de potencial de la membrana en el tiempo: cuando un valor de corriente es aplicado, luego de un incremento instantáneo de la caída de potencial en la membrana debido a la resistencia óhmica del sistema (región 1), un lento incremento en la caída del potencial de membrana puede ser apreciado (región 2). Cuando la concentración del electrolito cae a cero en la superficie de la membrana, la caída de potencial de membrana se incrementa rápidamente (región 3). El punto en donde este incremento ocurre es el tiempo de transición (τ), el cual puede obtenerse en el cronopotenciograma como el valor máximo de la derivada de la caída de potencial en la membrana con respecto al tiempo. Luego del punto de inflexión se observa una disminución de la velocidad de incremento en la caída del potencial debido a los fenómenos de convección. Pasado cierto intervalo de tiempo, se alcanzará un valor de potencial de membrana estable (región 4).

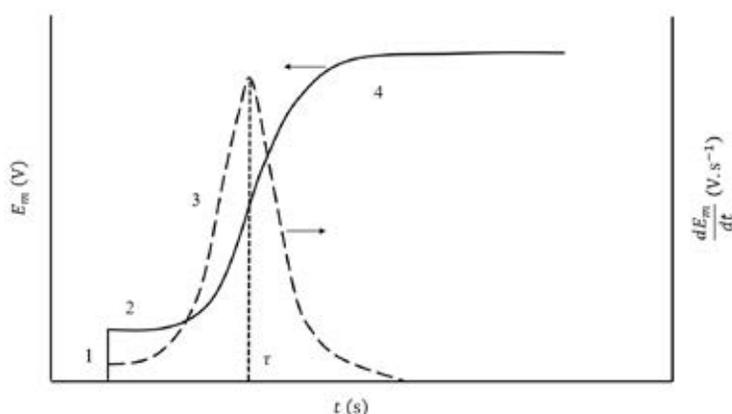


Figura 3. Cronopotenciograma y tiempo de transición.

El tiempo de transición se relaciona con el número de transporte del catión a través de la membrana según la ecuación de Sand (Ec.3):

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2 \quad (\text{Ec. 3})$$

donde τ es el tiempo de transición, i es la densidad de corriente aplicada.

Para obtener la fracción de área conductora de la membrana se introduce el término ε^2 en la Ec. 3, resultando la ecuación modificada de Sand (Ec. 4), obtenida para un proceso de difusión semiinfinita, asumiendo la ausencia de convección natural o forzada⁷.

$$\tau = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \left(\frac{C_0}{i} \right)^2 \quad (\text{Ec. 4})$$

De la Ec. 4, se observa una correlación lineal $(C_0/i)^2 - \tau$ cuya *pendiente* se muestra en la Ec. 5.

$$\text{pendiente} = \frac{\tau}{\left(\frac{C_0}{i} \right)^2} = \frac{\varepsilon^2 \pi D}{4} \left(\frac{z F}{T_m - t_s} \right)^2 \quad (\text{Ec. 5})$$

PARTE EXPERIMENTAL

Membranas

Para realizar el presente estudio se utilizó una membrana de intercambio catiónico (MIC) fumasep FKB-PK-130 y una membrana de intercambio aniónico (MIA) fumasep FAB-PK-130. Las principales características de la MIC se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Características y propiedades de la MIC.

MIC fumasep	
Tipo	FKB-PK-130 reforzado
Selectividad ¹ , %	98
Resistencia al área, $\Omega \cdot \text{cm}^2$	3,27
Espesor en forma seca, μm	126-140
Capacidad de intercambio iónico, meq/g	0,9

¹ Medido en una celda de concentración de KCl 0,1/0,5 M.

Fuente: fumasep FKB-PK-130 technical data sheet

Cronopotenciometría

La celda de estudio consta de tres compartimentos; cada uno con capacidad volumétrica de 130 ml.

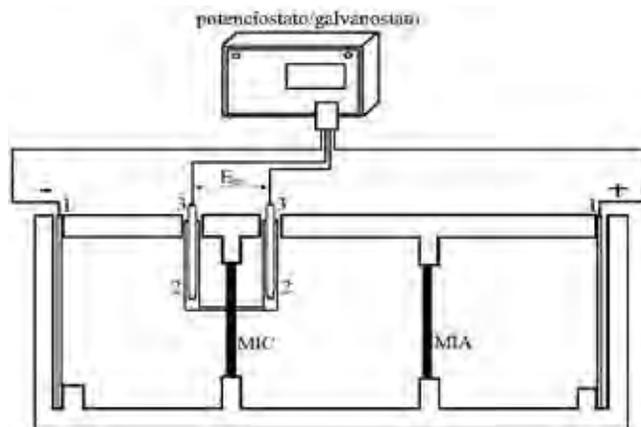


Figura 4. Esquema de la celda para cronopotenciometría: (1) electrodos de grafito, (2) capilares de Luggin, (3) Electrodos de referencia Ag/AgCl.

En los extremos de la celda se ubican dos electrodos de grafito utilizados como cátodo y ánodo. Entre cada compartimento se ubican las membranas de intercambio catiónica y aniónica, cada una con un área (A) de $3,14 \text{ cm}^2$. Para medir la diferencia de potencial en las caras adyacentes de la membrana catiónica se utilizaron dos electrodos de referencia de Ag/AgCl contenidos en capilares de Luggin. Para la aplicación de la corriente (I) y para la medición de la caída de potencial en la MIC (E_m) se utilizó un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT128N. La configuración de la celda utilizada en este estudio se muestra a detalle en la figura 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la fracción de área conductora de la membrana

Antes de estudiar las propiedades de transporte de los iones divalentes a través de la membrana de intercambio catiónico, se evaluó la fracción de área conductora de la membrana (ϵ) por cronopotenciometría.

La cronopotenciometría se realizó para una solución de KCl $0,025 \text{ M}$, aplicando corrientes entre $1,5\text{-}12 \text{ mA}$ durante un tiempo de 120 s . La figura 5 muestra una típica CCV obtenida de los cronopotenciogramas de KCl $0,025 \text{ M}$. Cada punto de esta curva representa un estado estable de la caída del potencial de la membrana correspondiente a la corriente aplicada. En dicha CCV se muestra el valor de corriente límite igual a 6 mA .

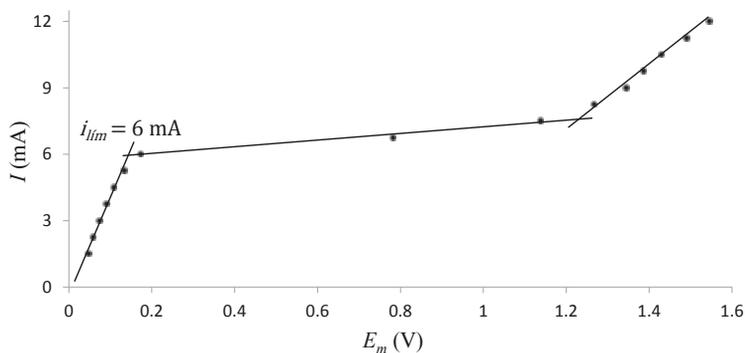


Figura 5. CCV para una solución de KCl 0,025 M, aplicando corrientes entre 1,5-12 mA

La figura 6 muestra los cronopotenciogramas obtenidos para corrientes mayores a la corriente límite, de estos cronopotenciogramas se obtienen tiempos de transición bien definidos para el KCl a 0,025 M.

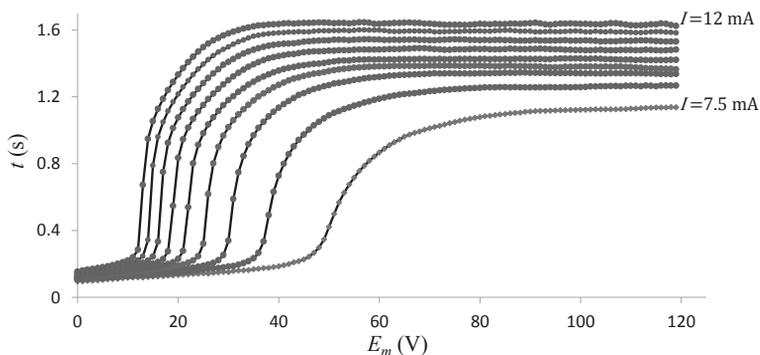


Figura 6. Cronopotenciogramas de KCl 0,025 M a corrientes mayores a la corriente límite.

Grificando los tiempos de transición (τ) en función de $(C_0/i)^2$ se obtiene la recta de *pendiente* igual a 0,4782 s.(mol.L⁻¹.A⁻¹.cm²)⁻² (figura 7).

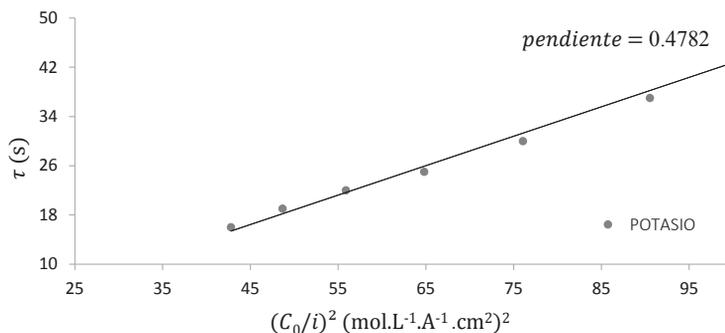


Figura 7. Pendiente de la recta $(C_0/i)^2$ - τ para una solución de KCl a 0,025 M.

El coeficiente de difusión del KCl se determinó utilizando la ecuación de Nernst-Einstein, teniendo datos de la conductividad equivalente de los iones a dilución infinita (λ_i). El número de transporte de los cationes K^+ en la solución también fue determinado utilizando datos de $\lambda_i^{(13)}$. El valor del número de transporte de los cationes K^+ en la membrana se calcularon de la Ec.1, utilizando el valor de la permselectividad de la membrana (P) de la tabla 1. Considerando el valor del coeficiente de difusión del KCl igual a $1.994 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, el número de transporte de los cationes K^+ en la solución igual a 0,491 y el número de transporte de los cationes K^+ en la membrana igual a 0,989 en la Ec. 3, se obtuvo el valor de la pendiente de la recta $(C_0/i)^2 - \tau$ igual a $0,5433 \text{ s} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-2}$.

La diferencia de la pendiente obtenida de la cronopotenciometría con la pendiente calculada de la Ec. 3 demuestra un comportamiento no ideal en el transporte de los cationes en la membrana. Los valores de los tiempos de transición en la membrana estudiada son menores que los tiempos de transición para una membrana completamente homogénea, esto evidencia que no toda la región de la membrana será conductora.

Considerando la pendiente igual a $0,4782 \text{ s} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2)^{-2}$ en la ecuación modificada de Sand (Ec. 5), se obtuvo el valor de la fracción del área conductora de la membrana (ϵ) igual a 0,904.

Choi⁽⁷⁾ determinó que las MIC homogéneas Neosepta CMX y Selemion CMV tienen un ϵ igual a 0,93 y 0,95, respectivamente, por lo tanto, el valor obtenido de ϵ igual a 0,904 para la membrana estudiada parece razonable considerando que es una membrana homogénea.

Determinación de los números de transporte de Cu^{2+} y Ni^{2+} través de la MIC

Una vez determinada la fracción de área conductora de membrana (ϵ), los números de transporte de los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} en la membrana fueron determinados por cronopotenciometría en soluciones acuosas de CuSO_4 y NiSO_4 , ambas a la concentración de 0,025 M.

Los valores de los coeficientes de difusión del CuSO_4 y NiSO_4 así como los números de transporte de cada catión en la solución se determinaron de la misma manera descrita anteriormente para el KCl. Estos valores son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de transporte del CuSO_4 y NiSO_4 a 0.025M a través de la MIC fumasep MKB-PK-130.

Sal	$D \times 10^5$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	t_s	pendiente s. ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^2$) ⁻²	T_m	I_{lim} (mA)	i_{lim}^* ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)
CuSO_4	0,855	0,401	0,6394	0,966	7,2	2,54
NiSO_4	0,816	0,383	0,6680	0,923	7,4	2,61

La figura 8 muestra la CCV de cada catión divalente. Los valores de corriente límite obtenidos de la CCV son mostrados en la tabla 2; observándose que la corriente límite del níquel es mayor que la del cobre. La densidad de corriente límite es mayor para el níquel (2,61 mA/cm²) que para el cobre (2,54 mA/cm²).

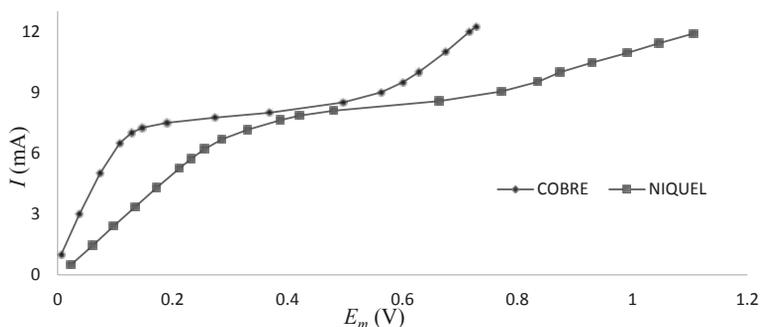


Figura 8. CCV para los cationes Cu^{2+} y Ni^{2+} en soluciones de CuSO_4 y NiSO_4 a 0,025 M.

Los cronopotenciogramas proporcionan tiempos de transición (τ) bien definidos para cada catión. De las rectas $(C_0/i)^2 - \tau$ para el Cu^{2+} y Ni^{2+} (figura 9) se obtuvieron los valores de *pendiente* iguales a 0,6394 y 0,6680 s.(mol.L⁻¹.A⁻¹.cm²)⁻², respectivamente (tabla 2).

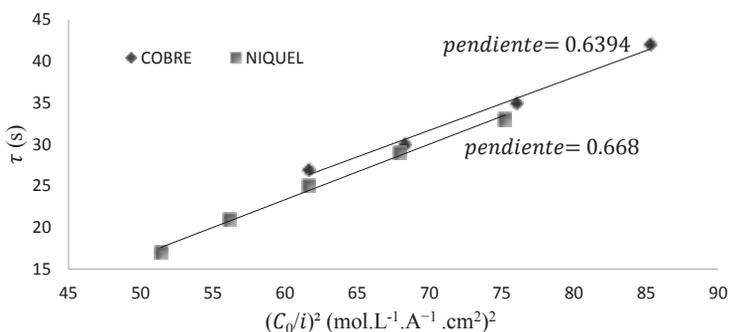


Figura 8. Rectas $(C_0/i)^2 - \tau$ y sus *pendientes* para soluciones de CuSO_4 y NiSO_4 a 0,025 M.

El número de transporte de cada catión en la membrana fue calculado mediante la ecuación modificada de Sand (*Ec. 5*) con los valores mostrados en la tabla 2; observándose que el número de transporte en la membrana obtenido para el cobre (0,966) es mayor que para el níquel (0,923). Esto indica mayor selectividad de la MIC fumasep MKB-PK-130 al paso de los iones cobre.

CONCLUSIONES

En el presente estudio fue posible determinar la fracción de área conductora de la membrana de intercambio catiónico fumasep FKB-PK-130 por cronopotenciometría, utilizando una solución KCl a 0,025 M.

A partir de la fracción de área conductora de la membrana fue posible determinar las propiedades de transporte de los iones cobre y níquel a través de la membrana, como son la densidad de corriente límite en el área conductora y número de transporte.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería por el financiamiento otorgado, así como a la investigadora Tatiane Benvenuti del Laboratorio de Corrosión, Protección y Reciclaje de Materiales de la Universidad Federal de Río Grande do Sul- Brasil, por el apoyo brindado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination*. 2010;264(3):268–88.
2. Sadrzadeh M, Razmi A, Mohammadi T. Separation of different ions from wastewater at various operating conditions using electrodialysis. *Sep Purif Technol*. 2007;54(2):147–56.
3. Benvenuti T, Krapf RS, Rodrigues MAS, Bernardes AM, Zoppas-Ferreira J. Recovery of nickel and water from nickel electroplating wastewater by electrodialysis. *Sep Purif Technol*. 2014;129:106–12.
4. Marder L, Ortega Navarro EM, Pérez-Herranz V, Bernardes AM, Ferreira JZ. Evaluation of transition metals transport properties through a cation exchange membrane by chronopotentiometry. *J Memb Sci*. 2006;284(1–2):267–75.
5. Marder L, Ortega Navarro EM, Pérez-Herranz V, Bernardes AM, Ferreira JZ. Chronopotentiometric study on the effect of boric acid in the nickel transport properties through a cation-exchange membrane. *Desalination*. 2009;249(1):348–52.
6. Nikonenko V, Zabolotsky V, Larchet C, Auclair B, Pourcelly G. Mathematical description of ion transport in membrane systems. *Desalination*. 2002;147(1–3):369–74.
7. Choi J-H, Kim S-H, Moon S-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties. *J Colloid Interface Sci*. 2001;241(1):120–6.
8. Mareev SA, Butylskii DY, Pismenskaya ND, Nikonenko V V. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment. *J Memb Sci*. 2016;500:171–9.

9. Larchet C, Nouri S, Nikonenko V. Application of chronopotentiometry to study the diffusion layer thickness adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection. *Desalination*. 2006;200(1-3):146-8.
10. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective. *J Memb Sci*. 2005;263(1-2):1-29.
11. Martí-Calatayud MC, Buzzi DC, García-Gabaldón M, Bernardes AM, Tenorio JAS, Pérez-Herranz V. Ion transport through homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in single salt and multicomponent electrolyte solutions. *J Memb Sci*. 2014;466:45-57.
12. Donnan FG. Theory of membrane equilibria and membrane potentials in the presence of non-dialysing electrolytes. A contribution to physical-chemical physiology. *J Memb Sci*. 1995;100(1):45-55.
13. Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, 2003-2004. *Handb Chem Phys*. 2003;53:2616.

MONOCAPAS AUTO-ENSAMBLADAS DE ALQUENOS EN SUPERFICIES HIDROGENADAS DE SILICIO (100)

Yris Del Pilar Obregón Rodríguez^a, César R. Mayor Sánchez^b

RESUMEN

La preparación en la formación de monocapas auto-ensambladas en las superficies de silicio nos ha permitido el avance tecnológico de nuevos materiales semiconductores orgánicos, obteniéndose dispositivos que sobresalen por sus propiedades eléctricas a escala nanométrica¹. Para esta investigación, se consideró la reacción entre alquenos y la superficie hidrogenada de Si (100) para formar monocapas orgánicas auto-ensambladas². Las moléculas orgánicas de alquenos que se utilizaron fueron 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno, los cuales resaltan para el proceso de funcionalización de estas películas orgánicas. Para el tratamiento de la superficie de silicio se tomó en cuenta una previa reacción de hidrogenación^{3,4}, obteniéndose grupos funcionales Si-H en la superficie. Respecto a la reacción de formación de la monocapa orgánica, el sustrato de silicio de superficie hidrogenada reaccionó con cada uno de los alquenos⁵ mencionados a 220oC por 2 horas. Las técnicas experimentales usadas como la técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*), la medición del ángulo de contacto entre gotas de agua y el sustrato, y el step potential nos verifican la presencia de la superficie hidrogenada y las monocapas orgánicas auto-ensambladas en la superficie.

Palabras clave: Monocapa auto-ensamblada, superficie hidrogenada, alquenos, microscopía de fuerza atómica.

SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS OF ALKENES ON HYDROGEN-TERMINATED SILICON (100) SURFACES

ABSTRACT

The preparation in the formation of self-assembled monolayers on silicon surfaces has allowed us the technological advancement of new organic semiconductor materials, obtaining devices that stand out for their electrical properties at the nanometric scale¹.

For this investigation, the reaction between alkenes and hydrogenated surface of Si (100) was considered to form self-assembled organic monolayers². The organic molecules of alkenes used were 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene and 1-octadecene, which stand

^a Facultad de Ciencias e Ingeniería – Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Perú, yares2605@gmail.com

^b Facultad de Ingeniería Industrial - Mecánica (FIME), Universidad Tecnológica del Perú (UTP).

out for the functionalization process of these organic films. For the treatment of the silicon surface, a previous hydrogenation^{3,4} reaction was considered, obtaining Si-H functional groups on the surface. Regarding, the formation reaction of the organic monolayer, the silicon substrate of the hydrogenated surface reacted with each of the alkenes⁵ at 220°C for 2 hours. The experimental techniques used as the AFM (Atomic Force Microscopy) technique, the measurement of the contact angle between water droplets and the substrate, and the potential step verify the presence of the hydrogenated surface and the self-assembled organic monolayers on the surface.

Key words: Self-assembled monolayer, hydrogen-terminated surface, alkenes, atomic force microscopy.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de investigación realza el gran interés por el estudio en la preparación de monocapas orgánicas auto-ensambladas sobre silicio con fines aplicativos en sistemas electroquímicos de reconocimiento molecular y tecnológico, ya que en estos últimos años han sido ampliamente investigadas y desarrolladas^{2,6}.

A partir del año 1970, la fabricación de sensores químicos con tecnología microelectrónica ha sido una mejor alternativa frente a los clásicos métodos de detección de laboratorio. El crecimiento tecnológico logró la integración de dos tecnologías: la tecnología microelectrónica para la fabricación de circuitos integrados y la tecnología de materiales selectivos a iones para la fabricación de ISE's (Ion-selective electrodes), teniendo como única herramienta de estudio el silicio en el área de la microelectrónica^{3,4,7}.

El silicio como componente de la electrónica y computadoras, unidos literalmente a materiales orgánicos y biológicos crearía un nexo entre el mundo electrónico y el mundo biológico en sus inicios^{2,8,9}.

A principios de la segunda mitad del siglo pasado se empezó la investigación en la electrónica molecular logrando una gran explotación por su potencial tecnológico en el estudio de los materiales semiconductores orgánicos en dispositivos electrónicos³ de gran competencia en comparación a las prestaciones de algunos dispositivos tradicionales con semiconductores inorgánicos⁶.

Hoy, la llamada electrónica orgánica se enfoca en esta clase de estructuras moleculares desarrolladas tanto en el campo tecnológico como en el científico, basándose en la alteración de las propiedades eléctricas de nuevos materiales semiconductores orgánicos a escala nanométrica y la miniaturización de dispositivos electrónicos de nueva generación¹.

Para, finalmente, diseñar sustratos modificados con monocapas auto-ensambladas que ofrecen diversas alternativas de preparar dispositivos particulares para el estudio de distintos

procesos fisicoquímicos, como destacan los fenómenos de transferencia electrónica a distancias controladas de la interfase^{2,9}.

PARTE EXPERIMENTAL

Tratamiento preliminar de la superficie de silicio

Se colocó una pieza de silicio de aproximadamente 1 x 1 cm² en una solución de H₂O₂ al 20 % y NH₄OH (5:1), a 80°C, con agitación constante durante 30 minutos. Luego, la pieza de silicio fue enjuagada con abundante agua destilada. Nuevamente, la pieza de silicio fue llevada a una solución del 10 % de HF por 45 segundos para luego ser enjuagada con abundante agua destilada. Por último, la pieza fue llevada a una solución de H₂O₂ al 30 % y H₂SO₄ (1:2) por 2 horas a 80°C para luego ser nuevamente enjuagada con abundante agua destilada por 5 minutos⁵.

Preparación de monocapas con alquenos

La preparación de las monocapas se realizó con alquenos (dodeceno, C₁₂; tetradeceno, C₁₄; hexadeceno, C₁₆ y octadeceno, C₁₈). Para esto se procedió a la pasivación de la pieza de silicio usando una solución de HF al 2 % por un tiempo de 2 minutos.

Luego, la pieza de silicio fue llevada a un tubo de ensayo con 20 ml de 1-alqueno (C₁₂, C₁₄, C₁₆ y C₁₈), previamente desoxigenada, haciendo burbujear nitrógeno por espacio de 1 hora, y se colocó el tubo de ensayo en un baño de aceite entre 200°C - 220°C por 2 horas haciendo burbujear nitrógeno constantemente para evitar la presencia de oxígeno durante la formación de la monocapa^{2,5,9}. Finalmente, la pieza de silicio es secada con nitrógeno.

Técnicas de caracterización de monocapas con alquenos

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para cerciorarnos de la formación de monocapas orgánicas en el sustrato de silicio, se realizó en primera instancia la verificación de la elección de un buen tratamiento de pasivación en las muestras de superficie de silicio con el registro de imágenes topográficas por AFM para los casos de muestras de SiO₂ (óxido de silicio) y superficie de silicio hidrogenadas (Si-H) libre de óxidos, es decir, antes y después de la pasivación. Esta evaluación se realizó de manera cualitativa^{3,8}.

Las imágenes fueron obtenidas con el equipo EasyScan 2 del fabricante Nanosurf®, en modo de contacto con resolución de 256 x 256 píxel, sistema de piezo barrido de 5 x 5 mm² y sonda tipo ultralever de 600 nm de diámetro. Estos ensayos fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), siendo las mejores imágenes obtenidas usando el equipo mencionado.

Ángulo de contacto. La medición del ángulo de contacto es otra de las técnicas para determinar la presencia de monocapas sobre sustratos sólidos que consiste en analizar las características hidrofóbicas o hidrofílicas de las mismas⁵.

Para este ensayo se empleó 0,3 ml de agua destilada sobre la superficie con la monocapa orgánica auto-ensamblada, del cual se midió el ángulo de contacto respecto al sustrato. De tales mediciones del ángulo de contacto se obtuvieron imágenes fotografiadas de las gotas que se realizaron tanto en el Laboratorio 2 de Química (PUCP) como en el Laboratorio de Materiales Nanoestructurados (UNI).

Respuesta electroquímica (step potential). Para estas mediciones de respuesta electroquímica, se logró montar las muestras de silicio en una celda de tres electrodos y se les aplicó potenciales del tipo escalón^{6,10}. Para esta evaluación se realizó antes la aplicación del voltaje escalón, en la cual se mantuvo el voltaje de circuito abierto (VOC) por 10 segundos (para un primer tiempo). Luego se aplicó un voltaje escalón de -0,5V de amplitud por un intervalo de 10 segundos (para un segundo tiempo), al cabo de los cuales, el sistema regresa a la condición de voltaje VOC, generando curvas de corriente por los sustratos de silicio con diferentes cadenas carbonadas de alquenos (monocapas orgánicas auto-ensambladas). Para este estudio se contó también con la colaboración del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados (UNI).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El análisis cualitativo de la imagen de la figura 1 nos detalla un sustrato uniforme y parcialmente liso de la misma tonalidad en la totalidad de la superficie.

En esta imagen se presume la presencia del SiO₂ (óxido de silicio) adherida a la superficie, sin ningún tipo de tratamiento de pasivación.

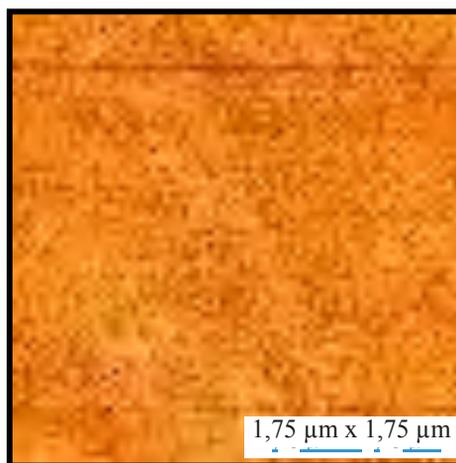


Figura 1. Superficie no tratada (SiO₂).

El análisis cualitativo de la imagen de la figura 2 nos muestra una superficie densamente granulada, con mayor rugosidad y de tonalidad más clara que la imagen anterior.

Se puede predecir la adhesión del hidrógeno en la superficie de silicio (Si-H) libre de óxidos presentes en el sustrato debido al tratamiento de pasivación

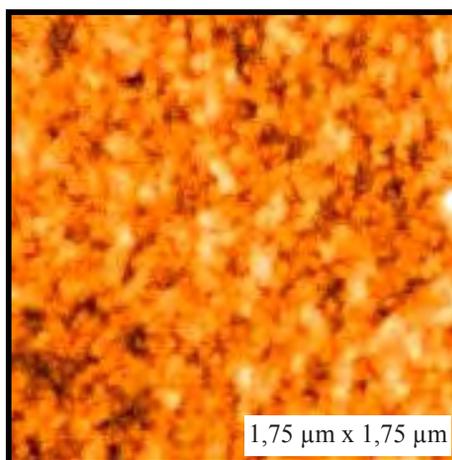


Figura 2. Superficie hidrogenada Si-H (libre de óxido).

Ángulo de contacto

A continuación, se mostrarán las micrografías de las imágenes tomadas y analizadas en este estudio:

La figura 3 muestra la microfotografía de las gotas de agua destilada sobre el sustrato de silicio sin tratamiento (se presume la presencia del óxido de silicio natural, SiO_2), con un ángulo de $48,3^\circ$; cuyo ángulo es tomado de la tangente del borde del lado derecho con respecto a la base de la superficie de silicio.

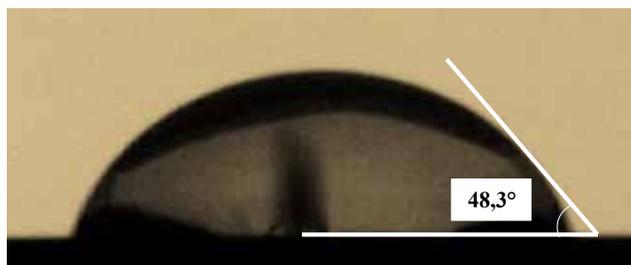


Figura 3. Ángulo de contacto de una superficie no pasivada (SiO_2).

La microfotografía de la figura 4 muestra la gota de agua destilada sobre la superficie de silicio hidrogenado (Si-H). Se observa claramente que la superficie de silicio pasivada es altamente hidrofílica con un ángulo de contacto de $11,0^\circ$ (medido del lado derecho), esto debido a la presencia de las fuerzas intermoleculares entre adsorbato y el sustrato.

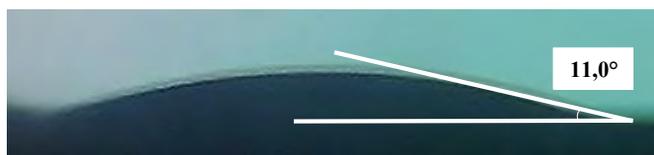


Figura 4. Ángulo de contacto de una superficie hidrogenada (Si-H).

La microfotografía presentada en la figura 5 muestra la alta hidrofobicidad presente entre el adsorbato (agua destilada) y el sustrato (monocapa auto-ensamblada del alqueno 1-dodeceno), con un ángulo de contacto de $87,6^\circ$.

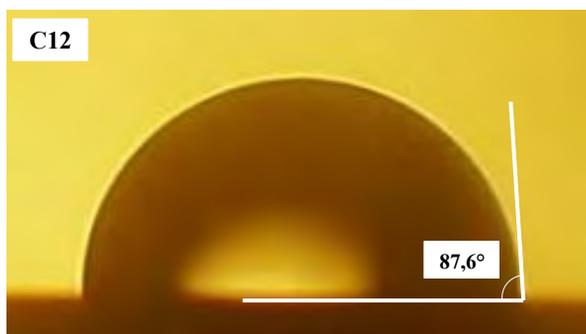


Figura 5. Ángulo de contacto de una monocapa orgánica sobre silicio (silicio dodecano).

La microfotografía de la figura 6 muestra claramente la hidrofobicidad presente entre el adsorbato (agua destilada) y el sustrato (monocapa auto-ensamblada del alqueno 1-tetradeceno), con un ángulo de contacto de $93,6^\circ$.

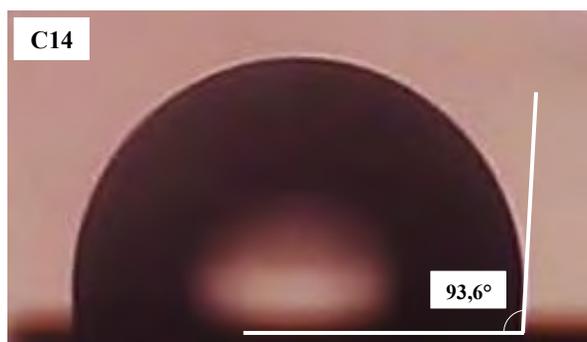


Figura 6. Ángulo de contacto de una monocapa orgánica sobre silicio (silicio tetradecano).

La microfotografía presentada en la figura 7 señala la alta hidrofobicidad con un ángulo de contacto de $87,6^\circ$ entre el adsorbato (agua destilada) y el sustrato (monocapa auto-ensamblada del alqueno 1-hexadeceno).



Figura 7. Ángulo de contacto de una monocapa orgánica sobre silicio (silicio hexadecano).

La microfotografía de la figura 8 señala claramente la hidrofobicidad con un ángulo de contacto de $87,4^\circ$ entre el adsorbato (agua destilada) y el sustrato (monocapa auto-ensamblada del alqueno 1-octadeceno).



Figura 8. Ángulo de contacto de una monocapa orgánica sobre silicio (silicio octadecano).

Las microfotografías que corresponden a los sustratos de silicio con alquenos (monocapas orgánicas auto-ensambladas) muestran un comportamiento hidrofóbico, lo que indica alta hidrofobicidad (entre la cadena alquílica auto-ensamblada sobre la superficie de silicio y el agua), posiblemente debido a la ausencia de interacciones por puente de hidrógeno, presentando ángulos de contacto entre $87,4^\circ$ - $93,6^\circ$.

Es importante notar que no se puede establecer una diferencia sistemática entre ángulo de contacto y número de carbonos de los alquenos, probablemente estas diferencias están dentro del límite de incertidumbre del instrumento.

Respuesta electroquímica (step potential)

Las curvas de corriente que se generaron por la medición de sustratos de silicio con diferentes cadenas carbonadas de alquenos (monocapas orgánicas auto-ensambladas) se pueden visualizar en la figura 9.

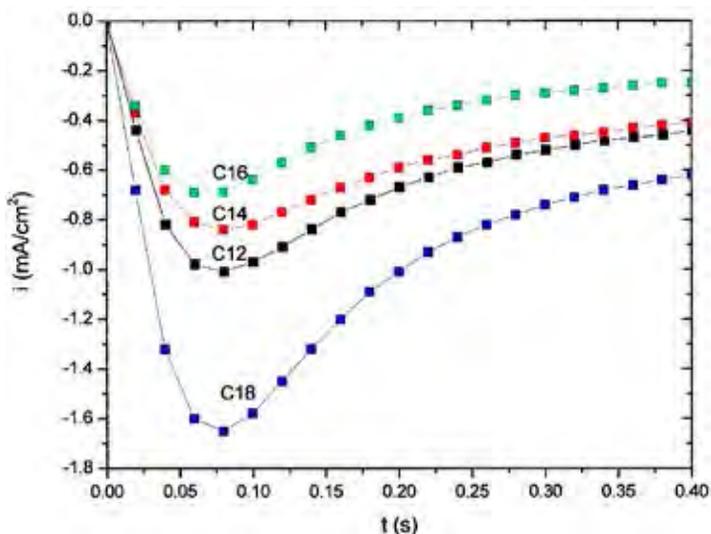


Figura 9. Respuesta de corriente ante el voltaje escalón para sustratos con monocapas de diferentes alquenos.

De los resultados obtenidos experimentalmente, se puede observar que en los diagramas de corriente existe una evidente disminución de flujo de corriente en valor absoluto conforme aumenta el número de carbonos en la cadena desde C_{12} - C_{16} (figura 9), verificando un buen empaquetamiento de las moléculas orgánicas en el sustrato.

Sin embargo, esta tendencia se rompe en el caso del 1-octadeceno, cuyo valor mínimo debió ser menor que el del 1-hexadeceno. Una de las razones para lo anterior sería las imperfecciones físicas del sustrato que son un impedimento para que el adsorbato se adhiriera en la superficie como también su baja densidad de empaquetamiento en el sustrato debido al mayor número de carbonos en la cadena.

En esta investigación también se consideró, inicialmente, la posibilidad de caracterizar las monocapas auto-ensambladas de alquenos usando la técnica de Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).

En las pruebas preliminares de esta investigación se hicieron lecturas en IR (con el equipo Perkin Elemer FTIR - 1600, usando un cristal de Si para ATR) con otros compuestos orgánicos como bromuros alquílicos y compuestos aromáticos como fenol y anilina, en superficies de silicio hidrogenada, generando resultados con un éxito parcial (no contundente).

Como se sabe, la técnica de FTIR es una herramienta útil para la investigación de especies funcionalizadas y no funcionalizadas de una superficie químicamente modificada. Asimismo, esta herramienta de trabajo cuenta con acoplamientos como también de ciertas condiciones particulares¹¹⁻¹³. Sin embargo, los ensayos experimentales preliminares que realizamos mostraron baja intensidad en las regiones de estiramiento (como C-H) y no mostraron una clara presencia de los grupos funcionales en la superficie de silicio.

Quizás la poca estabilidad de la monocapa y/o la exposición a la atmósfera, a la cual está sometida el sustrato para su lectura, causó esta variante en la región espectral como se registra también en los artículos reportados por el grupo de Linford⁴, Sieval¹⁴ y por la investigadora Meng Li¹³.

Cabe resaltar que los resultados obtenidos por la técnica de FTIR en otras investigaciones de referencia^{11,12,15}, sí han sido de utilidad para este tipo de investigación; sin embargo, hay que mencionar que los equipos que usaron esos grupos de investigación han sido muy sofisticados, obteniendo ellos resultados útiles en la caracterización de las monocapas autoensambladas en los sustratos.

CONCLUSIONES

- Se verifica que el buen tratamiento de pasivación que se aplica a los sustratos de óxido de silicio natural nos resulta una superficie de silicio libre de óxidos, es decir, una superficie de silicio apta para ser unida covalentemente al hidrógeno (formación de Si-H).
- Se ha comprobado por las técnicas del ángulo de contacto y step potential, la presencia de monocapas alquílicas con una activación térmica menor a 220°C y en condiciones de protección atmosférica menos rigurosas que las reportadas por Sieval y colaboradores¹⁴.
- Los resultados de las imágenes topográficas por AFM muestran que las superficies pasivadas con hidruros (Si-H), libres de óxidos están preparadas para el autoensamblaje con las moléculas orgánicas.
- Se ha verificado la presencia de la monocapa orgánica en la superficie de silicio bajo la técnica del step potential (comportamiento electroquímico) y la técnica del ángulo de contacto (comportamiento hidrofóbico).

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el apoyo brindado para este trabajo de investigación al doctor Abel Gutarra del Laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Facultad de Ciencias (UNI), como también, al doctor José Solís del Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica - Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. Más Montoya, “Síntesis de Nuevos Sistemas Heteroacénicos y Estudio de sus Propiedades como Semiconductores Orgánicos para su Aplicación en Electrónica Molecular”, tesis doctoral para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Murcia, 2015.
2. A.B. Sieval, R. Linke, G. Heij, G. Meijer, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, **2001**, 17(24), 7554.
3. T. Ishizaki, N. Saito, L. Sunhyung, K. Ishida, T. Osamu, *Langmuir*, **2006**, 22(24), 9962–9966.
4. M.R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, Ch. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(11), 3145–3155.
5. A.B. Sieval, V. Vleeming, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, **1999**, 15(23), 8288–8291.
6. D.A. Gamero, “Desarrollo de electrodos modificados con matrices de sílice para posibles aplicaciones en sensores y biosensores electroquímicos”, tesis doctoral para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Alicante, 2014.
7. P. Thissen, O. Seitz, Y.J. Chabal, *Progress in Surface Science*, **2012**, 87(9-12), 272-290.
8. B. Honeyman, M. Bedzyk, M. Hersam, H. Jin, C.R. Kinser, *Nanoscape*, **2005**, 2(1), 89–95.
9. A. Salomon, T. Böcking, J. J. Gooding, D. Cahen, *Nano Letters*, **2006**, 6(12), 2873–2876.
10. P. Fernández, “Materiales carbonosos de distinta índole para el almacenamiento y la conversión electroquímica de energía”, tesis doctoral para optar el título de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Nacional de la Plata UNLP, 2011.
11. J. Kim. *Probing Organic Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Silicon by FTIR with Single Reflectance ATR*, PIKE technologies.
12. A.B. Sieval, R. Opitz, H. Maas, M. Schoeman, G. Meijer, F. Vergeldt, *et. al.*, *Langmuir*, **2000**, 16(26), 10359-10368.
13. M. Li, “Modification of silicon by self-assembled monolayers for application in nano-electronics and biology”, tesis doctoral para optar el título de Doctor en Física y Astronomía, Universidad de Nueva Jersey, 2007.
14. A.B. Sieval, A.L. Demirel, J.W.M. Nissink, M.R. Linford, J.H. van der Maas, W.H. de Jeu *et. al.*, *Langmuir*, **1998**, 14(7), 1759-1768.
15. J.H. Song, M.J. Sailor, *Inorganic Chemistry*, **1998**, 37(13), 3355-3360.

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS EN 4-X-1,2-BENZOQUINONAS SUSTITUIDAS

Ronald Ruíz¹, Hélder Lezama¹, Rodolfo Pumachagua^{1*}

RESUMEN

En este trabajo se analiza descriptores globales como la dureza, electronegatividad, nucleofilia y potencial químico, e índices de reactividad local. Utilizamos la Teoría del Funcional de Densidad (DFT) a un nivel de cálculo B3LYP/6-31G. Con los índices de reactividad local se analiza el carácter nucleófilo/electrófilo por efecto de grupos sustituyentes sobre el sistema 1,2-benzoquinona. Con los descriptores globales de reactividad, se obtiene relaciones de correlación aceptables así como el efecto de los grupos sustituyentes sobre el espectro Uv-vis.

Palabras claves: Índice de *Fukui*, benzoquinona, descriptores globales, espectro Uv-visible.

THEORETICAL STUDY TO THE ELECTRONIC PROPERTIES IN 4-X-1,2-BENZOQUINONES SUBSTITUTED

ABSTRACT

This paper discusses global descriptors such as hardness, electronegativity, nucleofilia and chemical potential and local reactivity indexes. We use the method of the density functional (DFT) to a level of calculation B3LYP/6-31G. With local reactivity indexes analyzed the nucleophile/electrophile character by the effect of substituents on the system 1,2-benzoquinone. With global descriptors of reactivity, we obtained acceptable correlations as well as the effect of substituents on the Uv-vis spectrum groups.

Key words: *Fukui* index, benzoquinone, global descriptors, spectra Uv-visible.

INTRODUCCIÓN

Las quinonas han sido conocidas desde la antigüedad por sus propiedades tintóreas. Se conoce una diversidad de moléculas con núcleo quinona, alrededor de unos 200 aislados de la naturaleza¹, que tienen múltiples funciones; sin embargo, pocas han sido las investigaciones

¹Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemática, Laboratorio de Química Teórica, Jr. Chepén s/n (El Agustino) Perú. rpumachagua@gmail.com

conducentes al establecimiento de un inventario nacional de los productos naturales propios amparados con estudios experimentales, teórico-experimentales o puramente teóricos.

El objetivo de la química cuántica es resolver los problemas de la química, donde predice propiedades que son difíciles de obtener por medios experimentales, como la reactividad, estados de transición, propiedades ópticas entre otras. Uno de los métodos más utilizados para calcular las propiedades electrónicas es la Teoría del Funcional de Densidad (DFT).

FUNDAMENTO TEÓRICO

El primer teorema de *Hohenberg-Kohn*² afirma que la densidad electrónica, $\rho(r)$, se determina por el potencial externo del núcleo, $v(r)$. La normalización de la densidad electrónica determina el número total de electrones, N:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (I)$$

N y $v(r)$ determinan el Hamiltoniano molecular, H_{op} dentro de la aproximación de *Born-Oppenheimer*, despreciando los efectos relativistas. Conceptos químicos como la electronegatividad y dureza, fueron desarrolladas dentro del DFT Conceptual propuestos por *Parr* y colaboradores³. La electronegatividad (x), es el negativo del potencial químico, definido por un sistema de N electrones con energía total E y potencial externo $v(\vec{r})$.

$$x = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})} \quad (II)$$

Observamos que el potencial químico (μ), describe los cambios en la energía electrónica con respecto al número de electrones que está asociado con la capacidad de transferencia de carga del sistema en su estado fundamental.

La dureza (η), está definida como la segunda derivada correspondiente, y se muestra a continuación:

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(\vec{r})} \quad (III)$$

La blandura (S) es el recíproco de la dureza; $S = 1/\eta$.

Una función de onda de N partículas necesita solo de N y $v(\vec{r})$ para su descripción total. Mientras x y η miden la respuesta del sistema cuando N varía, siendo $v(\vec{r})$ constante. El comportamiento del sistema por un cambio en $v(\vec{r})$ con N fijo, es dado por la función de respuesta de densidad lineal; esto se logra con funciones basadas en la densidad electrónica como en el DFT. La respuesta lineal de la nube electrónica de un sistema por efecto de un campo eléctrico externo débil es medida en términos de la polarizabilidad del dipolo eléctrico estático.

Si ϵ_{HOMO} y la ϵ_{LUMO} son las energías de los orbitales del más alto ocupado y el más bajo desocupado respectivamente, tanto el HOMO como el LUMO son denominados orbitales frontera que intervienen en la reactividad de sistemas moleculares; entonces se escribe una ecuación usando el teorema de *Koopman*⁴:

$$\chi = -\frac{\epsilon_{HOMO^+} - \epsilon_{LUMO}}{2} \approx -\mu \quad (IV)$$

$$\eta = \epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO} \quad (V)$$

Estas también se relacionan con la energía de ionización y la afinidad electrónica, respectivamente. El índice de nucleofilia, (N), para un sistema dado, se define entonces como:

$$N = \epsilon_{HOMO(Nu)} - \epsilon_{HOMO(TCE)} \quad (VI)$$

donde, $\epsilon_{HOMO(Nu)}$ es la energía del HOMO del nucleófilo, y $\epsilon_{HOMO(TCE)}$ corresponde a la energía del HOMO del tetracianoetileno (TCE) tomado como el valor de referencia⁵.

Respecto al índice de electrofilia (ω), considerado una medida del poder electrofílico³, tenemos:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (VII)$$

La función de Fukui es el más importante índice local de reactividad. Se define como:

$$f(\vec{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \left(\frac{\delta \mu}{\delta v(\vec{r})} \right)_N \quad (VIII)$$

Debido a la discontinuidad en la pendiente de la curva de $\rho(\vec{r})$ versus N, tres funciones de Fukui (f_{κ}^{α} , $\alpha = +, -, 0$) pueden ser reemplazados por las densidades electrónicas que se asocian, por la población electrónica respectiva (q_{κ}) como cargas de Mulliken^{6,7}:

a. Para un ataque nucleofílico:

$$f_{\kappa}^{+} = q_{\kappa}(N + 1) - q_{\kappa}(N) \quad (IX)$$

b. Para un ataque electrofílico:

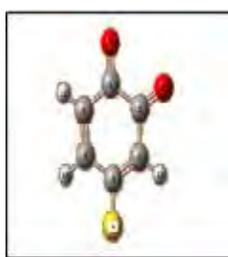
$$f_{\kappa}^{-} = q_{\kappa}(N) - q_{\kappa}(N - 1) \quad (X)$$

Para la determinación de propiedades como la polarizabilidad y energías de excitación, solo se requiere el conocimiento del resultado de la densidad de respuesta lineal⁸ en donde se da la propiedad de un cambio en el potencial externo cuando está fijo el número de electrones. En la década de los cuarenta los químicos *R. B. Woodward* y *L. F. Fieser* desarrollaron una relación en las transiciones electrónicas en dienos conjugados, para estas reglas se usan ciertos términos en las transiciones electrónicas⁹.

ASPECTOS COMPUTACIONALES

Los cálculos fueron obtenidos usando el programa GAUSSIAN09. Con respecto a los índices de Fukui, las estructuras se optimizaron empleando las funciones base: 6-31G mediante el funcional B3LYP. Todas las frecuencias vibracionales del oscilador armónico de las respectivas estructuras resultaron positivas, confirmando los mínimos de energía de la estructura optimizada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



Sistema	Sustituyente X	Nombre IUPAC
a	-CHO	4-Formil-1,2-benzoquinona
b	-NH ₂	4-Amino-1,2-benzoquinona
c	-NH(CH ₃)	4-Metilamino-1,2-benzoquinona
d	-N(CH ₃) ₂	4-Dimetilamino-1,2-benzoquinona
e	-CN	4-Ciano-1,2-benzoquinona
f	-OH	4-Hidroxi-1,2-benzoquinona
g	-CH ₃	4-Metil-1,2-benzoquinona
h	-OCH ₃	4-Metoxi-1,2-benzoquinona
i	-NO ₂	4-Nitro-1,2-benzoquinona

Figura 1. Sistemas de derivados: 4-X-1,2 benzoquinona.

Índices de reactividad local en derivados de o-benzoquinona.

Tabla 1. Índices de Fukui electrofílico en derivados de o-benzoquinona. B3LYP/6-31G.

Sistema	a	b	c	d	e	f	g	h	i	Bz
C1	0,031647	0,014338	0,013848	0,012305	0,036774	0,016005	0,038047	0,013042	0,033805	0,035507
C2	0,033635	0,008955	0,007933	0,008735	0,029811	0,010200	0,027818	0,009340	0,034455	0,035506
C3	0,048623	0,123142	0,123697	0,115945	0,046580	0,124130	0,044496	0,113735	0,047525	0,039928
C4	-0,000462	0,006510	0,004905	0,004447	0,024932	0,027797	0,007727	0,036065	0,019121	0,034192
C5	0,041252	0,023651	0,020542	0,015840	0,045125	0,034010	0,038137	0,021257	0,047370	0,034193
C6	0,030698	0,047779	0,041345	0,039779	0,036088	0,067690	0,036969	0,061204	0,034257	0,039927
O7	0,172427	0,102290	0,092624	0,087280	0,195986	0,116142	0,185110	0,108212	0,195875	0,205741
O8	0,163434	0,158177	0,153205	0,144528	0,195574	0,149697	0,212411	0,142654	0,174264	0,205746

Tabla 2. Índices de Fukui nucleofílico en derivados de o-benzoquinona. B3LYP/6-31G.

Sistema	a	b	c	d	e	f	g	h	i	Bz
C1	0,035920	0,059276	0,058642	0,055886	0,041412	0,057213	0,053454	0,052652	0,033614	0,050718
C2	0,050700	0,032090	0,033618	0,033752	0,048552	0,041499	0,048292	0,038735	0,044559	0,050718
C3	0,056030	0,050112	0,046586	0,041452	0,056885	0,051360	0,047954	0,048744	0,065863	0,045064
C4	0,004012	0,006756	0,011171	0,015839	0,031089	0,031763	-0,000568	0,029961	0,026666	0,02737
C5	0,030577	0,050899	0,050705	0,052640	0,030598	0,045124	0,038647	0,052636	0,027624	0,02737
C6	0,038935	0,041994	0,040041	0,041107	0,042867	0,040301	0,041300	0,045333	0,040169	0,045064
O7	0,142744	0,161025	0,157590	0,154063	0,148000	0,162834	0,159040	0,159665	0,136701	0,162025
O8	0,149740	0,141765	0,136289	0,133674	0,151159	0,151973	0,156624	0,148057	0,144393	0,162025

(a) (b) (c) (d)

Figura 2. Regiones de densidad electrónica para la molécula "d": (a) Homo y (b) LUMO.

Regiones de densidad electrónica para la molécula "i": (c) Homo y (d) LUMO.

Las moléculas estudiadas están representadas en la figura 1. La tabla 1 muestra los valores de la función de Fukui para un ataque electrofílico (f_k^-). Los sustituyentes: $-NH_2$, $-NH(CH_3)$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-CH_3$ y $-OCH_3$ son grupos dadores, que convierten al O8 como el sitio de mayor densidad electrónica, por la deslocalización electrónica en la nube π generada por el sustituyente^{10,11}. Para los sistemas con sustituyentes atractores: $-CHO$, $-CN$ y $-NO_2$, el O7 tiene la mayor densidad electrónica por efecto mesomérico, debido a la absorción de

densidad electrónica del sustituyente desde la nube π del anillo, específicamente de los carbonos: C3 y C4.

Cabe notar que la diferencia de valores del índice entre O7 y O8 es despreciable en un sistema sin grupo sustituyente (Bz). Sin embargo, el efecto de un sustituyente atractor genera una diferencia mínima entre estos oxígenos, mientras que con grupos dadores es mayor.

Por otro lado, se observa al C3 como el sitio de mayor densidad electrónica en el anillo tanto en sistemas con sustituyentes dadores como atractores, debido a que este carbono se encuentra en la ruta de deslocalización electrónica, adquiriendo una carga negativa parcial. Los valores de la función de Fukui del C3 son mayores en sistemas con sustituyentes dadores que con atractores.

La tabla 2 muestra los valores de la función de *Fukui* para un ataque nucleofílico (f_k^+). Observamos que el O7 y O8 es el sitio de menor densidad electrónica, cuando se tiene en el sistema un sustituyente dador y atractor, respectivamente. Además, el sitio electrófilo es el C3 cuando tiene un sustituyente atractor, mientras que el C1 corresponde cuando tiene un sustituyente dador.

La figura 2 muestra regiones de densidad electrónica de los orbitales HOMO y LUMO para los sistemas “d” e “i”, con sustituyente dador y atractor, respectivamente. La figura 2(a) muestra el HOMO del sistema “d” para un ataque electrofílico, se presenta la región de mayor densidad electrónica en los carbonos: C2, C3 y C4, así como en los átomos de oxígeno. En la figura 2(b) se muestra el orbital LUMO para un ataque nucleofílico, los carbonos: C1, C2, C3 y C6 aceptan electrones. En la figura 2(c) se observa el orbital HOMO del sistema “i” para un ataque electrofílico, la mayor densidad electrónica se encuentra entre los átomos de oxígeno en contraste con la figura 2(d) que corresponde al orbital LUMO del sistema “i” para un ataque nucleofílico.

Estudio de la reactividad global en derivados de o-benzoquinona.

Tabla 3. Índices globales de reactividad en derivados de o-Bz. B3LYP/6-31G

Sistema	HOMO (ev)	LUMO (ev)	$n(ev)$.	χ	$\omega (ev)$.	$N (ev)$.
a	-7,3822	-4,4458	2,9364	0,2173	0,0693	1,7364
b	-6,2894	-3,2542	3,0352	0,1754	0,0467	2,8292
c	-6,1522	-3,1432	3,0090	0,1708	0,0439	2,9663
d	-5,9446	-3,1372	2,8074	0,1669	0,0391	3,1739
e	-7,5906	-4,5729	3,0177	0,2235	0,0754	1,5279
f	-6,9112	-3,6863	3,2248	0,1947	0,0611	2,2074
g	-6,8603	-3,6877	3,1726	0,1938	0,0596	2,2583
h	-6,7446	-3,6654	3,0792	0,1913	0,0563	2,3739
i	-7,7667	-4,8869	2,8798	0,2325	0,0778	1,3519
Bz	-7,0148	-3,8774	3,1375	0,2001	0,0628	2,1037

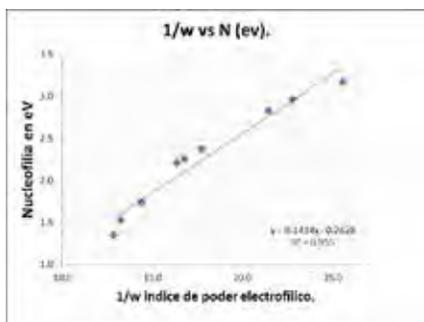


Figura 3. Índice de poder electrofílico vs. nucleofilia.

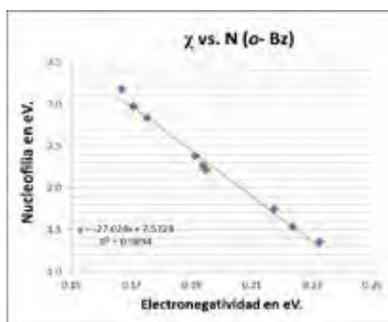


Figura 4. Electronegatividad vs. nucleofilia.

En la tabla 3 se tiene los descriptores globales de reactividad con sustituyentes dadores: “b”, “c”, “d”, “f”, “g” y “h” y sustituyentes atractores: “a”, “e” e “i”. La dureza, η , determina la reactividad del sistema, observamos que se ordena así: “f” > “g” > “h” > “b” > “c” > “d”. En los sistemas: “b”, “c” y “d” la dureza disminuye por la sustitución de grupos metilos por hidrógenos, este factor influye en mayor grado que la naturaleza del sustituyente¹².

El grupo -OH incrementa la dureza del sistema, mientras más electronegativo es el átomo en el sustituyente dador, más estable es el sistema, aun sobre el par de electrones libres del nitrógeno en sistemas con sustituyente amino. Este comportamiento por grupos sustituyentes fue observado en otros estudios sobre la dureza en compuesto aromáticos¹³. El sistema “d” tiene el valor más bajo de dureza, disminuyendo más el “band gap” de energía.

La nucleofilia (N) es la inversa del índice de electrofilia¹⁴, tiene una relación proporcional con la nucleofilia teórica. En la figura 3 se observa que en todos los sistemas el valor de la nucleofilia y la inversa del índice de electrofilia, ω , muestra una proporcionalidad entre los valores. Mayr y colaboradores¹⁵ propusieron escalas de electrofilia/nucleofilia en reacciones químicas de indoles con diversos tipos de sustituyentes, obteniendo dependencia lineal semejante con los índices de reactividad teórico realizado en este trabajo.

Una molécula con alto carácter nucleófilo tiene el potencial químico (μ) más alto, que corresponde al valor más bajo de electronegatividad (χ). Los valores de la tabla 3 muestran que el más bajo en electronegatividad tiene el valor más alto en nucleofilia. En la figura 4 se nota la relación inversamente proporcional entre la nucleofilia y la electronegatividad.

La tabla 4 tiene valores de transición electrónica para los sistemas *o*-benzoquinona sustituidas. Los sistemas con sustituyente atractor experimentan transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y poseen menor energía de transición y mayor longitud de onda. El efecto contrario se obtiene en sistemas con sustituyente dador donde ocurre una transición $\pi \rightarrow \pi^*$.

Las figuras: 5, 6 y 7 permiten analizar el aumento y la disminución de la energía de transición por efecto del grupo sustituyente respecto al sistema *o*-benzoquinona sin sustituir. La molécula *o*-benzoquinona presenta dos bandas de absorción donde la más intensa está próxima a 400

nm¹⁶. El sistema atractor “i” presenta solo una banda intensa en el barrido, similar a los sistemas: “a” y “e”, con una longitud de onda cercana a 400 nm. En el sistema dador “g” la banda cercana a 400 nm disminuye en intensidad respecto a o-Bz, similar a los sistemas: “b”, “c” y “d”.

Estudio del análisis espectroscópico en derivados de *o*-benzoquinona.

Tabla 4. Estados excitados en derivados de *o*-benzoquinona. TDDFT B3LYP/6-31G.

Sistema	Oscilador	Estado excitado	Orbital ocupado	Orbital vacío	E (ev)	λ (nm)
a	0,0399	4	34	36	3,0149	411,23
b	0,1237	4	29	33	4,7292	262,17
c	0,1703	4	33	37	4,5465	272,70
d	0,1762	4	37	41	4,3192	287,06
e	0,0954	4	31	35	4,5836	270,49
f	0,1137	4	29	33	4,8526	255,50
g	0,0743	4	29	33	5,0730	244,40
h	0,1531	4	33	37	4,6725	265,35
i	0,0330	4	38	40	2,9862	415,19
Bz	0,0490	3	27	29	3,0844	401,97

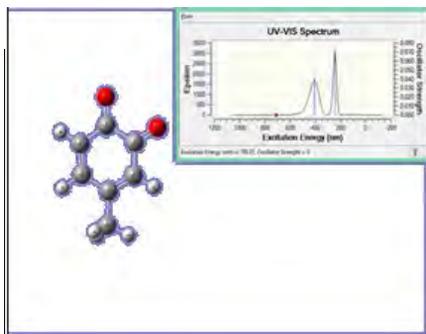


Figura 5. Espectro UV-visible del sistema “g”

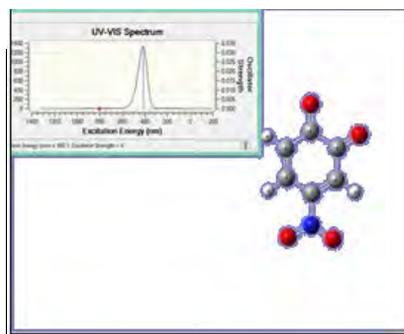


Figura 6. Espectro UV-visible del sistema “i”.

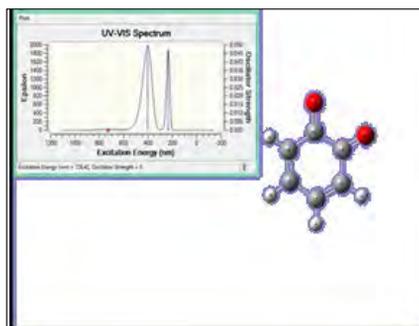


Figura 7. Espectro UV-visible del sistema *o*-Bz.

CONCLUSIONES

Los cálculos realizados con la Teoría del Funcional de Densidad (DFT), a un nivel B3LYP/6-31G describen satisfactoriamente las propiedades de reactividad en *o*-benzoquinonas monosustituidas. Los valores de los índices de *Fukui*, para un ataque electrofílico y/o nucleofílico, cuando se tiene variados sustituyentes: dador y atractor, concuerdan con los resultados experimentales. Además, la Teoría del Funcional de Densidad dependiente del Tiempo (TDFT), es una buena herramienta en la discusión de las transiciones electrónicas cuando se analiza el efecto de grupos sustituyentes sobre el espectro Uv-visible.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. William Tiznado Vásquez de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, por brindarnos soporte computacional.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.H. Thomson, "Naturally Occurring Quinones". Segunda edición. Academic Press Inc. (London) LTD. 1971, 93-197.
2. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B*, 1964; **136**: 864-871.
3. Parr, R.G. & Yang, W., Density-functional theory of atoms and molecules. New York: Oxford University Press. 1989.
4. Koopmans, T.A., About the allocation of wave functions and own values to the single electrons of an atom. *Physical*, 1933; **1**: 104-113.
5. Patricia Pérez, Luis Domingo, Mario Duque-Noreña & Eduardo Chamorro. A condensed-to-atom nucleophilicity index. An application to the director effects on the electrophilic aromatic substitutions. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2008; **895**: 86-91.
6. Mulliken, R. S., A new electroaffinity scale; together with data on valence states on valence ionization potentials and electron affinity. *J. Chem. Phys.*, 1934; **2**: 782-793.
7. Pratim Kumar Chattaraj, Utpal Sarkar, Debesh Ranjan Roy (2005). Electrophilicity Index. *Chem. Rev.*, 2006; **106**: 2065-2091.
8. Runge, Erich & Gross, E. K. U., Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters*, 1984; **52**: 997-1000.
9. Woodward, Robert Burns, Structure and the Absorption Spectra of α , β -Unsaturated Ketones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941; **63**: 1123-1126.
10. H. Szatyzowicz, T. M. Krygowski, M. Palusiak, J. Poater & M. Solá. Routes of π -electron delocalization in 4-substituted-1,2-benzoquinone. *J. Org. Chem.*, 2011; **76**: 550-556.
11. John Vinokur, Reactions of Substituted Quinones. Department of Chemistry. McGill University. Montreal Canada. 1972.

12. Chang-Guo Zhan, Jeffrey A. Nichols & David A. Dixon. Ionization potential, electron affinity, electronegativity, hardness, and electron excitation energy: Molecular properties from density functional theory orbital energies. *J. Phys. Chem. A*, 2003; **107**: 4184-4195.
13. Nancy Montes, Angelina Hormaza. Comparación de los Índices Locales de Reactividad Fukui de una Serie de Aldehídos. *Rev Soc Quím Perú*, 2008; **74**: 247-251.
14. José L. Gásquez, Andrés Cedillo & Alberto Vela. Electrodonating and electroaccepting powers. *J. Phys. Chem. A*, 2007; **111**: 1966-1970.
15. S. Lakhdar, M. Westermaier, F. Terrier, R. Goumont, T. Boubaker, A. R. Ofial & H. Mayr, Nucleophilic reactivities of indoles. *J. Org. Chem.*, 2006; **71**: 9088-9095.
16. Jerome W. Sidman, The electronic spectra and structure of the quinones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956; **78**: 4567-4572.

RESIDUOS SÓLIDOS DOMICILIARIOS: CARACTERIZACIÓN Y ESTIMACIÓN ENERGÉTICA PARA LA CIUDAD DE CHIMBOTE

Serapio A. Quillos Ruiz^{a*}, Nelver J. Escalante Espinoza^a, Daniel A. Sánchez Vaca^a,
Luis G. Quevedo Novoa^b, Ronal A. De La Cruz Araujo^a

RESUMEN

El manejo y la disposición final de los Residuos Sólidos Domiciliarios (RSD) presentan desafíos y, a la vez, oportunidades para los países en vías de desarrollo y con poco progreso científico-tecnológico en este ámbito. En este trabajo se evaluó la caracterización de los RSD para realizar la estimación del potencial energético contenido en los Residuos Sólidos Orgánicos Domiciliarios (RSOD) de la ciudad de Chimbote. La muestra de estudio consistió en 60 viviendas, distribuidas en tres niveles socioeconómicos, tal como establece la metodología estadística del Ministerio del Ambiente del Perú. Así, entonces, se obtuvo una generación per cápita de RSD de 0,425 *kg/hab./día*, donde los RSOD representan el 69,03 % (0,297 *kg/hab./día*) de los RSD. Basado en estos resultados, el total de los RSOD alcanza el 69,8 *Tn/día*. Finalmente, se realizó una evaluación para estimar la recuperación energética contenida en los RSOD a través de la incineración, obteniéndose una generación de 15,33 *MW* al año 2017, situación que representaría un aumento del 8 % durante la década 2017-27. Al recuperar la energía contenida en los RSOD se puede contribuir a la reducción del consumo de combustibles fósiles, así como también a la disminución del impacto ambiental, evitando principalmente las emisiones de metano.

Palabras clave: residuo sólido domiciliario, energía renovable, metano, biogás

SOLID DOMICILIARY RESIDUES: CHARACTERIZATION AND ENERGY ESTIMATION FOR THE CITY OF CHIMBOTE

ABSTRACT

The management and final disposal of Residential Solid Waste (RSD) present challenges and, at the same time, opportunities for the developing countries, and with little scientific-technological progress in this area. In this work, the characterization of the RSD was evaluated to estimate the energy potential contained in the Residential Solid Organic Residues (RSOD) of the city of Chimbote. The study sample consisted of 60 dwellings, distributed into three

^{a*} Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional del Santa. Nuevo Chimbote. Ancash, Perú. Código postal 02710. squillos@uns.edu.pe

^b Escuela Profesional de Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional de Trujillo. Trujillo. Perú. Código postal 13007.

socioeconomic levels, as established by the statistical methodology of the Ministry of the Environment of Peru. Thus, a per capita generation of RSD of 0.425 *kg/person/day* was obtained, where the RSOD represent 69.03 % (0.297 *kg/person/day*) of the RSD. Based on these results, the total of the RSOD reaches 69.8 tons/day. Finally, an evaluation was carried out to estimate the energy recovery contained in the RSOD through incineration, obtaining a generation of 15.33 *MW* by 2017, a situation that would represent an increase of 8 % during the decade 2017-27. Recovering the energy contained in the RSOD can contribute to the reduction of the fossil fuel consumption, as well as the reduction of the environmental impact therein, mainly avoiding methane emissions.

Key words: Residential solid waste, renewable energy, methane, biogas.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la fuente principal para la obtención de energía es a partir de los combustibles convencionales como el petróleo, carbón y gas natural. En consecuencia, sus reservas son altamente explotadas, generando una elevación en sus precios, un posible agotamiento, vulnerabilidad del suministro y un incremento del calentamiento global causado por las emisiones de CO₂ debido al alto consumo de los mismos¹. Además, el continuo crecimiento de la población mundial incrementa la demanda energética a niveles no proyectados en el pasado². Esto obliga a buscar nuevas fuentes de generación de energía, las cuales se encontrarían en el desarrollo de las energías renovables^{2,3}. La tecnología necesaria para el aprovechamiento de estas últimas se encuentra en pleno desarrollo, pero aún presenta problemas financieros para su implementación³. Los estudios indican que estas formas de generación cada vez se vuelven más eficientes, económicas y autosostenibles para las diversas necesidades (confort, transporte, cocina, industria y electricidad)¹.

El Programa Especial para el Aprovechamiento de Energías Renovables (PEAER)⁴ de México, señala las principales áreas para un sistema energético sostenible y establece que el mayor potencial teórico se encuentra en la energía solar, eólica, recursos geotérmicos y la biomasa. Esta última está compuesta por bagazo de caña, licor negro y biogás, el cual se encuentra conformado por lodos residuales, residuos agropecuarios, residuos industriales y residuos sólidos municipales (RSM). Los RSM son la mayor fuente de producción de biogás y la segunda fuente de generación eléctrica de la biomasa⁴. Por lo tanto, los RSM son una fuente potencial de energía renovable.

En los países sudamericanos los procesos de recolección, tratamiento, aprovechamiento y disposición final de los RSM son realizados con tecnologías inadecuadas, pues la participación de los sectores informales es muy frecuente debido a que representa su principal sustento económico³.

La ciudad de Chiclayo representa uno de los puntos más críticos con RSM en el Perú, debido a que su disposición final es un botadero a cielo abierto, albergando animales carroñeros

que son una fuente de transmisión de enfermedades para la población cercana. El botadero municipal se ubica entre los límites urbanos de Chimbote y Coishco, con un área de 16 hectáreas, donde son depositados 1 060,23 *Tn* semanalmente. La generación diaria *per cápita* (en adelante referido sólo como generación *per cápita* o GPC) de RSM fue de 0,64 kg/hab./día al año 2015, que es cercana al promedio nacional⁵.

Los RSM son un grave problema de contaminación que afecta el medio ambiente y la vida humana. Por esta razón, para la optimización de la recuperación energética desde los residuos se debe tener una adecuada caracterización para cada una de las fuentes que contribuyen a estos RSM, tales como residuos sólidos domiciliarios (RSD), residuos sólidos comerciales, residuos sólidos agrícolas, etc⁶. Adicionalmente, otro factor es el estudio de la relación entre el nivel de vida (clasificación socioeconómica) y el promedio de residuos generados por cada persona⁷.

Los esfuerzos por resolver el problema actual son pocos. Sólo se conoce una institución que desea invertir en los RSM con el fin de obtener productos a través del reciclaje. Del mismo modo, se tendría el efecto contaminante porque lo que se puede reciclar típicamente es menos del 50%³. Para aprovechar de alguna forma la fracción de RSD que no se puede reciclar (principalmente componente orgánico), se deben evaluar dos aspectos básicos: la cantidad que se genera y su contenido energético⁶. El grado de aprovechamiento de este contenido energético depende del proceso de conversión de la energía química contenida en la basura a energía útil; esos procesos son, por ejemplo, los de tipo biológico y los de tipo térmico⁶.

La caracterización de la composición de los RSD nos permite determinar la cantidad de residuos sólidos orgánicos domiciliarios (RSOD) que serán convertidos a biogás por fermentación anaeróbica o por incineración para generar energía útil y así poder determinar su potencial energético⁶. Al conocer la caracterización de los RSD se puede establecer el mercado de reciclaje y el potencial energético⁵. Además, es necesario aclarar que las fuentes de RSD forman la mayor parte de RSM y son más homogéneas en generación *per cápita* comparadas con otras fuentes que son fluctuantes según el rubro (por ejemplo, hoteles, industrias o mercados)⁵. Es importante mencionar además que la disposición de los RSM se presenta como un problema político y tecnológico, debido a falta de decisión para establecer el relleno sanitario en el lugar apropiado, donde se debe complementar con un marco legal proporcionado por las entidades involucradas (MINAM, Sigersol, municipalidades)³. También se requiere estudios consistentes de los RSM para tener claro los conceptos de generación *per cápita* y caracterización de residuos. De esta manera, poder desarrollar proyectos destinados a corregir las ineficiencias en el manejo y disposición final de los RSM, con el objetivo de que a mediano y a largo plazo se pueda establecer programas educativos ambientales³.

SIGERSOL reporta, a través de su portal web, la caracterización de los RSM de la ciudad de Chimbote, de los años 2011 al 2015, en base a la ley N° 1278 Ley de Gestión Integral de Residuos Sólidos y su Reglamento N° 174-2017-MINAM, pero no expone de manera explícita la metodología usada. Esto indica que es necesario tener la información actualizada y, sobre todo, particularizada para los RSD⁵.

En la presente investigación se ha realizado la caracterización de los RSD de la ciudad de Chimbote, para luego realizar una estimación del potencial energético contenido en los RSOD. Para esto se ha determinado la población actual, con la cual se ha obtenido el tamaño de la muestra (cantidad de viviendas). Se ha calculado la generación *per cápita* diaria global (evaluada por una semana); así como el porcentaje de cada uno de los componentes de los RSD. Con la información previa y las propiedades físico-químicas de los RSOD, hemos realizado una estimación energética para la década 2017-27.

Este artículo está organizado como sigue. En la sección de materiales y métodos se describe la metodología seguida para caracterizar los RSD y realizar la estimación energética de los RSOD. En la sección de resultados mostramos la caracterización realizada en una semana y los valores promedio de GPC, así como valoración porcentual de energía a obtener. Resumimos nuestros principales hallazgos en la sección de conclusiones.

MATERIALES Y MÉTODOS

Zona de estudio

La ciudad de Chimbote está situada en la costa norte del Perú (9°05'07" S, 78°34'41" O) y tiene una superficie de 1 467 km² (figura 1). En el año 2007 tenía una población de 215 817 habitantes, con una tasa de crecimiento de 0,8 % anual, reportado por el Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI) del Perú; la población urbana comprende el 96,13 % y la rural el 3,87 %, contando con un total de 49 903 viviendas al año 2007⁸. Es la ciudad de mayor superficie de la provincia del Santa (46,2 %); ha tenido un rápido crecimiento demográfico y económico dado por el desarrollo de la pesca, la cual contribuye con el 18,1 del PBI sectorial (3,3 PBI nacional) y es una de las 10 ciudades más importantes del país. Pero, a la vez, con alta contaminación, por no tener implementada una gestión aceptable para los RSM que genera⁸.

Tamaño de muestra

La proyección de la población para un año requerido se determina en función de la ecuación⁹

$$P_F = P_i(1+r)^t \quad (1)$$

donde P_F es la población final proyectada, P_i representa la población inicial del último censo nacional, r es la tasa de crecimiento anual inter censal y t es el número de años que se desea proyectar a la población, a partir de la población inicial.



Figura 1. Mapa de la ciudad de Chimbote (Fuente: mapa tomado con autorización de la Municipalidad Provincial del Santa)

Para la caracterización de los RSD se usa una metodología en función del procedimiento estadístico, donde la muestra representativa de viviendas es obtenida por la siguiente ecuación⁹:

$$n = \frac{Z_{1-\alpha/2}^2 N \sigma^2}{(N-1) E^2 + Z_{1-\alpha/2}^2 \sigma^2} \quad (2)$$

siendo n es el tamaño de la muestra, N el número de viviendas de la ciudad (49 903)⁸, σ la desviación estándar (0,250 kg/hab./día) esperada⁹, es decir, en cuánto se espera que varíe la GPC de los RSD. $Z_{1-\alpha/2}$ representa el nivel de confianza (1,96), se considera este valor para obtener un confianza del 95 % en los valores de generación de RSD. E es el error permisible del 10 % la estimación de la GPC nacional de RSM (0,70 kg/hab./día)¹⁰, resultando $E = 0,07$ kg/hab./día⁹. La toma de muestras se realiza cumpliendo con los procedimientos y lineamientos internacionales aceptados por la legislación ambiental peruana⁹. La aplicación del método de análisis de residuos sólidos y la metodología para el desarrollo del estudio, determina la eficiencia de separación y permite la recuperación de los RSD generados⁹, que comprenden: papel y cartón, plásticos, madera, textil, orgánicos, metales, vidrio y otros. Al año 2017 Chimbote tuvo una población de 238 396 habitantes obtenida mediante la ecuación (1) y el tamaño de la muestra (cantidad de viviendas) se calculó usando la ecuación (2), adicionando un 15 % para las muestras no consistentes⁹. La cantidad de muestras resultantes fue 60 y se repartió en tres estratos socioeconómicos alto (A), medio (B y C) y bajo (D)^{8,9} representando cada estrato, por su porcentaje de contribución al total⁹. Esto en cumplimiento a lo establecido por la norma nacional y que es de aplicación frecuente en la literatura revisada⁹. Como es recomendado en las normas, la tarea de caracterización es realizada durante ocho días consecutivos en las viviendas seleccionadas aleatoriamente en cada estrato, descartando la data del primer día y siendo útil solo los datos de siete días⁹. En la tabla 1 se evidencia la

distribución de muestras por niveles socioeconómicos^{9,10}. En esta se observa que la mayoría de viviendas fueron seleccionadas en el estrato socioeconómico bajo (D) debido a que es el estrato mayoritario de la ciudad (43,5 %).

Tabla 1. Distribución de las muestras de RSD en los tres niveles socioeconómicos.

Estrato socioeconómico	Población (%)	N° de muestras
Alto <i>A</i>	24,1	14
Medio <i>BC</i>	32,4	19
Bajo <i>D</i>	43,5	27
Total		60

Para calcular la GPC de cada domicilio y por estratos socioeconómicos utilizamos las ecuaciones:

$$GPC_i = 1/7N_h \sum_{p=1}^{p=7} mRSD_p \quad (3)$$

$$GPC_e = 1/N_v \sum_{i=1}^{i=N_v} GPC_i \quad (4)$$

donde GPC_i representa GPC en $kg/hab./día$ de RSD por vivienda sin importar el estrato socioeconómico, $mRSD_p$ representa la masa de los residuos de la vivienda (en kg) para el día p , N_h representa el número de habitantes de la vivienda; GPC_e es el resultado del *per cápita* del estrato socioeconómico, para el número de viviendas (muestras), N_v , correspondientes al estrato e ($e=A, BC, D$) según la tabla 1.

Finalmente, para evaluar la generación *per cápita* de la ciudad de Chimbote, GPC_d , usamos la ecuación:

$$GPC_d = \sum_{e=1}^{e=3} GPC_e Po_e \quad (5)$$

donde la GPC_d se mide en $kg/hab./día$ y Po_e es el porcentaje poblacional del estrato. La ecuación (5) determina la GPC de los RSD de Chimbote. De la misma forma las ecuaciones (3), (4) y (5) determinan los *per cápita* de los RSOD, utilizando solamente los componentes orgánicos en lugar del total.

La labor de campo comprendió la recolección de los residuos de las viviendas seleccionadas en forma aleatoria para cada estrato socioeconómico, luego los residuos son llevados al laboratorio para la caracterización y pesado de cada componente en la balanza electrónica marca *Aro* de 5 kg de capacidad. Realizándose seguidamente la evaluación de las características físico-químicas de los residuos tal como se describe a continuación.

Análisis físico-químico

En el Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad Nacional del Santa (UNS), se determinó el poder calorífico superior (*PCS*) de los RSOD, donde se pesó 1g de muestra seca (pulverizada

y homogénea), llevándose en forma de pastilla al crisol de la bomba calorimétrica marca *PARR*, modelo 3115, adicionando el oxígeno a 18 atm para la combustión de la muestra. Para calcular el poder calorífico inferior (*PCI*) usamos la relación¹¹.

$$PCI = PCS - \frac{w}{100} 600 \quad (6)$$

Donde ambos el *PCS* y el *PCI* están en *kJ/kg* y *w* es la humedad en (%). Se tomó 10 muestras independientes provenientes de los diferentes estratos y los valores promedio obtenidos se reportan en la sección de resultados.

Potencial energético

Los RSOD son una fuente de energía, la cual se puede obtener por incineración o digestión anaeróbica, principalmente. En la figura 2 representamos los dos procesos principales de transformación de los RSOD a energía útil.

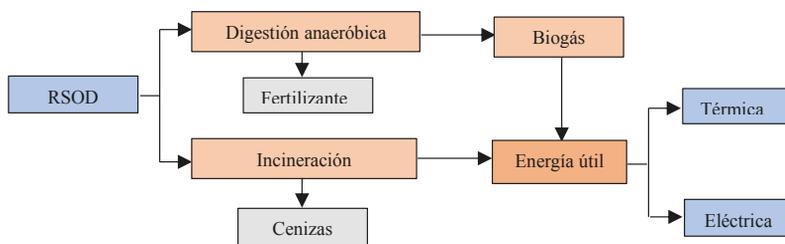


Figura 2. Procesos para la transformación de los RSOD a energía útil

La producción de energía secundaria de los RSOD se realiza por medio de procesos tecnológicos que permiten transformarla a energía útil (térmica o eléctrica), lo cual se viene aplicando en ciudades medias y grandes metrópolis como sucede en Europa, Asia y Estados Unidos. Esto se presenta como una opción de aprovechamiento de energía renovable¹². Entonces, es necesario determinar el potencial energético en *MW* para tener una estimación del recurso renovable en los próximos años de los RSD y RSOD utilizando las mejores tecnologías disponibles¹². Para este fin utilizamos las relaciones:

$$GD = (GPC_{org})(P_F) \quad (7)$$

$$Pe = (PCI)(GD) \quad (8)$$

donde *GD* es la generación diaria de RSOD en *kg/día* de la ciudad, GPC_{org} es la generación *per cápita* de los residuos orgánicos domiciliarios en *kg/hab./día*. El *Pe* es el potencial energético en *kJ/día*. Para la generación de energía útil por incineración usando el método de cogeneración se puede producir energía eléctrica con eficiencia de aprovechamiento que está entre 20-30 % y energía térmica de alrededor de 50 % con pérdidas del proceso que varían entre 20-25 %¹³.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los RSD

La caracterización diaria de RSD de la ciudad de Chimbote se muestra en la figura 3. En esta, la generación diaria *per cápita* de RSD, GPC_d , y la generación diaria *per cápita* de RSOD, GPC_{org} , durante los siete días de estudio se muestran en las figuras 3a y 3b, respectivamente. En la figura se observa los cambios diarios del promedio de GPC al igual que los cambios en sus desviaciones estándar, pero estas fluctuaciones no tienen tendencia notable a crecer o a disminuir. Esto implica que las muestras diarias son estadísticamente independientes entre sí, justificando la obtención de un promedio semanal. La desviación estándar máxima obtenida para GPC_d fue de 0,241 kg/hab./día (ver día 6 en figura 3a) y para GPC_{org} fue de 0,203 kg/hab./día (ver día 5 en figura 3b). Estas desviaciones obtenidas son menores a la asumida (0,250 kg/hab./día) para calcular el tamaño de la muestra, indicando que no es necesario recalcular el tamaño de esta para actualizar la caracterización. Estas desviaciones estándar están en el rango observado, por ejemplo, en el distrito de Ate en Lima ($\sim 0,318$ kg/hab./día)¹⁴.

Es importante notar que la GPC_{org} representa más del 50 % de la GPC_d (figura 3), indicando el alto contenido de componente orgánico que se puede aprovechar para generar energía útil. Porcentajes más detallados de cada uno de los componentes de los RSD son mostrados más adelante como valores promedio de los siete días de caracterización.

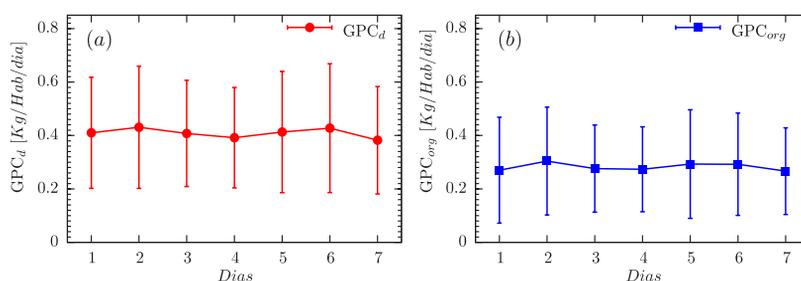


Figura 3. Caracterización diaria de RSD para la ciudad de Chimbote para el año 2017. (a) Generación *per cápita* total de RSD, GPC_d , y (b) generación *per cápita* de RSOD, GPC_{org} , contenidos en los RSD.

La tabla 2 muestra la producción *per cápita* ponderada, GPC_d , con ponderación dada por la contribución porcentual de cada estrato socioeconómico, Po_e , para la ciudad de Chimbote. Estos resultados son valores promedio de los siete días de caracterización. El estrato A con nivel socioeconómico alto muestra una mayor generación *per cápita* (0,532 kg/hab./día) respecto a los otros, pero como su contribución porcentual es menor respecto a los estratos medio BC y bajo D, el promedio *per cápita* global ($GPC_d=0,425$ kg/hab./día) es predominado por el estrato medio ($GPC_{BC} = 0,429$ kg/hab./día). Esto indica que el aumento de la GPC_d depende principalmente del nivel socioeconómico medio, mientras que la distribución porcentual de estratos no cambia. Los resultados son cercanos a los reportados para el distrito

de Ate, Lima, con per cápita por estratos de 0,530 0,710 y 0,665 *kg/hab./día* en los niveles *A*, *B* y *C*, respectivamente¹⁴. Estos resultados son ligeramente mayores a los que hemos obtenido y se justifican por tener un mejor nivel socioeconómico. Esto confirma que los residuos aumentan con la calidad de vida⁷.

Tabla 1. Generación *per cápita* ponderada de residuos sólidos domiciliarios de Chimbote.

Estrato Socioeconómico		GPC_e (<i>kg/hab./día</i>)	Po_e (%)	GPC_d (<i>kg/hab./día</i>)
Alto	<i>A</i>	0,532	24,10	
Medio	<i>BC</i>	0,429	32,40	0,425
Bajo	<i>D</i>	0,363	43,50	

El GPC_d mostrado en la tabla 2 está por encima de los reportados para los distritos de Pachacámac (0,37 *kg/hab./día*), Punta Negra (0,26 *kg/hab./día*); pero cercanos a los de Lurigancho (0,44 *kg/hab./día*), Puente Piedra (0,49 *kg/hab./día*) y Santa Rosa (0,47 *kg/hab./día*); pero mucho menores que en los distritos de San Miguel (1,23 *kg/hab./día*), Santiago de Surco (1,15 *kg/hab./día*) y otros distritos de la ciudad de Lima de mayor poder adquisitivo, como reporta el Sistema Nacional de Información Ambiental (SINIA) del Perú. Esta comparación refuerza lo enunciado anteriormente.

El promedio per cápita nacional es de 0,7 *kg/hab./día*¹⁰. Chimbote se encuentra en un valor menor al nacional pero superior a los valores reportados para Amazonas (0,3 *kg/hab./día*) y Huancavelica (0,2 *kg/hab./día*)¹⁰. Indicando todavía un alto grado de generación de RSD.

La tabla 3 muestra por separado la generación *per cápita* del componente en mayor porcentaje contenido en los RSD, nos referimos al componente orgánico (RSOD). Esta muestra que los RSOD representan un 69 % ($100\% GPC_{org} / GPC_d$) de los RSD. Una distribución detallada de los componentes del RSD se reporta en la tabla 4.

Tabla 3. Generación *per cápita* de residuos sólidos orgánicos domiciliarios de Chimbote.

Estrato Socioeconómico		$GPC_{e,org}$ (<i>kg/hab./día</i>)	Po_e (%)	GPC_{org} (<i>kg/hab./día</i>)
Alto	<i>A</i>	0,374	24,10	
Medio	<i>BC</i>	0,315	32,40	0,293
Bajo	<i>D</i>	0,233	43,50	

Tabla 4. Caracterización de los RSD

N°	Subproducto	%
1	Orgánico	69,03
2	Papel y cartón	12,70
3	Plásticos	10,58
4	Madera	0,23
5	Textil	0,47
6	Metales	1,18
7	Vidrio	2,82
8	Otros	2,99
		100,00

En la tabla 4 se observa que los RSOD representan el 69 % del total de RSD. El material potencialmente reciclable (papel y cartón, plásticos, madera, textil, metales y vidrio) representa el 28 % y el 3 % es material no reciclable y no orgánico (denominado como “otros” en la tabla 4). A nivel nacional, estos porcentajes son: 55 % material orgánico, 20 % materiales reciclables y 25 % materiales no reciclables¹⁵; pero incluye residuos sólidos de otras fuentes que en total forman los RSM. El elevado porcentaje de componente orgánico lo atribuimos a que solo estamos caracterizando los residuos sólidos domiciliarios, donde el material orgánico es el principal componente (restos de alimentos, frutas y plantas). Este valor alto de componente orgánico es similar a lo reportado para el distrito de Ate en Lima (60,58%)¹⁴ y Limoncocha en Ecuador (73%)¹¹. Además, es comparable con altos porcentajes reportados para otros países en los cuales el componente orgánico puede superar el 70 % de los RSM^{2,3}. Por consiguiente, es importante conocer el porcentaje del RSOD, para lo cual se requiere realizar la caracterización con bastante precisión, de esta manera determinar la estimación del aprovechamiento de la energía. La ciudad de Chimbote cuenta con una fracción orgánica de ~70 %, que es altamente representativa y atractiva para proyectos de inversión con objetivos de recuperación energética y al cuidado del medio ambiente.

Estimación del aprovechamiento energético de los RSOD

Se requiere aprovechar los RSOD aplicando la recuperación de energía contenida en los residuos, proceso conocido como basura a energía o *Waste to Energy* (WTE)^{2,12}. Solamente usamos el componente orgánico porque los otros elementos energéticos son aprovechados para el reciclaje, cuya actividad es sustento para las familias de bajo recursos y además regulada por la ley peruana No 29419. En la tabla 5 tenemos las propiedades físico-químicas promedio de los RSOD para 10 muestras independientes.

Tabla 5. Poder calorífico superior (*PCS*) y poder calorífico inferior (*PCI*) de los RSOD. Se muestra valores promedio evaluados para 10 muestras independientes.

<i>PCS</i> (kJ/kg)	<i>PCI</i> (kJ/kg)	Humedad (%)	Densidad (g/ml)
19 414	18 956	76,258	1,031

Los valores de *PCS* y *PCI* de los RSOD son superiores al valor recomendado (13 000 kJ/kg) para lograr una eficiencia energética de ~30% en un incinerador de residuos para producir electricidad y de ~50% para aprovechar como energía térmica¹¹. La generación nacional de RSM es en promedio 22 390 Tn/día (Año 2015), que se recogen en las municipalidades del país¹⁰. Al año 2017 la cantidad de RSD obtenida para la ciudad de Chimbote resultó en 101,13 Tn-RSD/día calculadas usando la GPC_d mostrado en la tabla 2 y usando la ecuación 7. Este total diario de RSD de la ciudad de Chimbote corresponde al 0,5 % del promedio nacional. De la misma forma, aplicamos las ecuaciones 1, 7 y 8 para obtener los resultados mostrados en la tabla 6. En esta tabla, se observa que al 2017 se puede obtener 15,33 MW de potencia de generación (*PG*) usando los RSOD.

La WTE que se puede estimar para los próximos años (2017-2027), depende de los factores que afecten a la generación *per cápita* de RSOD. Estos factores son el aumento de la

población, calidad de vida y gestión de los residuos, principalmente. Aclaramos que para los próximos años solamente podemos realizar una estimación, debido a que el periodo de evaluación no es suficiente para realizar una proyección.

Tabla 6. Potencial energético (*PE*) y potencia de generación (*PG*) de los RSOD estimada para el año 2017

Población (hab.)	GPC_{org} (kg/hab./día)	RSOD (kg/día)	<i>PE</i> (MJ/día)	<i>PG</i> (MW)
238 394	0,293	69 849,44	1 324 141	15,33

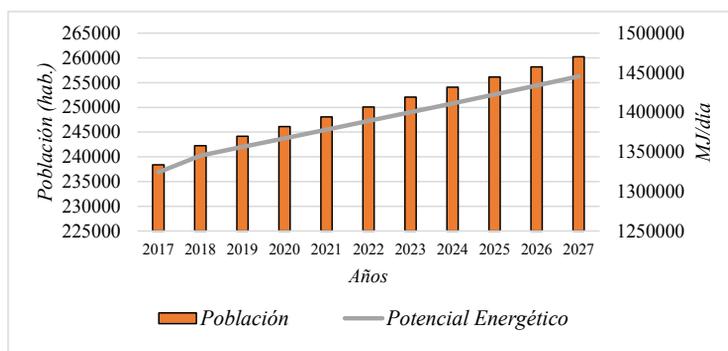


Figura 4. Estimación energética de los RSOD, desde el año 2017 hasta el año 2027, para la ciudad de Chimbote. Las barras verticales representan la cantidad de habitantes para cada año, mientras que la línea continua representa el potencial energético en *MJ/día*.

En la figura 4 se muestra la estimación del potencial energético evaluado con el incremento poblacional (según ecuación 1) y asumiendo un valor constante de generación *per cápita* ($GPC_{org} = 0,293 \text{ kg/hab./día}$). Además, mostramos el crecimiento poblacional, el cual es el factor que causa el incremento del potencial energético. Se observa que a 10 años el potencial energético puede aumentar desde $1\,324\,141 \text{ MJ/día}$ ($15,33 \text{ MW}$) hasta $1\,433\,968 \text{ MJ/día}$ ($16,60 \text{ MW}$), lo que representa un incremento de 8 % respecto al potencial actual (al 2017). Obviamente, este valor puede ser modificado si cambia la generación *per cápita* de la ciudad. Pensando en aprovechar la energía obtenida por incineración y utilizando cogeneración, la figura 5 muestra la variación para la energía térmica y eléctrica estimada para 10 años. En esta se muestra que mediante la cogeneración se ofertaría una potencia de generación térmica de $7,66 \text{ MW}$ y eléctrica de $4,60 \text{ MW}$ al 2017, ambas con un incremento leve pero continuo hasta alcanzar un 8 % de incremento dentro de 10 años. La primera opción de WTE lo tiene la incineración, cuya tecnología está más desarrollada que otros métodos; además reduce grandemente el volumen inicial y en el futuro permitiría procesar los residuos reciclables de ser el caso². Estimaciones similares se podrían realizar en caso de usar el método de digestión anaeróbica (figura 2) para generar biogás. El estudio de este método está fuera del alcance de este trabajo. El lector interesado podría revisar los modelos europeos y americanos para realizar una estimación energética razonable con este método².

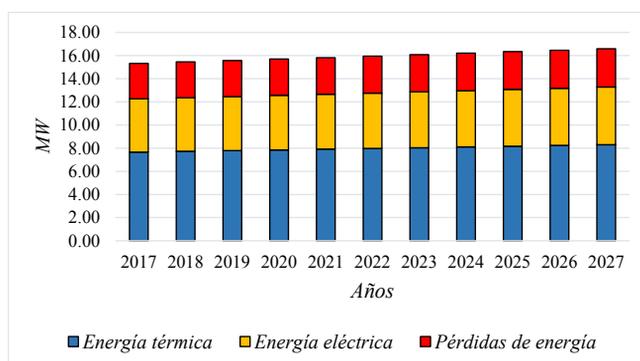


Figura 5. Estimación energética de generación de los RSOD para la ciudad de Chimbote usando cogeneración. Las barras azules representan el estimado de energía térmica que se produciría (50 % del PE), las amarillas la energía eléctrica (30 % del PE) mientras las rojas representan el estimado de las pérdidas que siempre estarían presentes (20 % del PE).

El proceso de incineración se ha desarrollado bastante a diferencia de la digestión anaeróbica, la cual tiene como producto intermedio el biogás, para luego llegar a la combustión. Pero en ambos procesos persiste el problema de la polución, porque toda combustión genera emisiones de CO_2 , causantes del efecto invernadero, cuando la combustión es completa. En la combustión incompleta, produce además emisiones de CO, que afectan al ser humano y, en caso extremo, causar la muerte. Una importante ventaja de ambos procesos es que evitan las emisiones de metano (gas de efecto invernadero) y permiten la recuperación energética, dando utilidad a los residuos domiciliarios considerados inútiles.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha caracterizado los residuos sólidos domiciliarios de la ciudad de Chimbote y se ha estimado la energía que se podría recuperar del componente orgánico contenido en estos. Nuestras muestras fueron separadas por componentes como típicamente se hace en otras ciudades y/o países, tales como materia orgánica, papel y cartón, metales, plásticos, madera, textiles, vidrio y otros. Se obtuvo una alta producción *per cápita* del componente orgánico (69,03 % en peso de los RSD) respecto al promedio nacional (55 % en peso de los RSM)¹⁵, resultados cercanos a los obtenidos por otras ciudades.

Los plásticos, juntos con el papel y cartón, son los otros componentes que presentan un alto porcentaje (~12 %), mientras que los demás componentes no superan el 10 % de la generación *per cápita* global, que resultó en 0,425 kg/hab./día. Claramente, si evaluáramos otros RSM tales como provenientes de restaurantes, mercados, industrias metalmecánicas, hoteles, etc., obtendríamos diferentes composiciones. Esto muestra una necesidad apremiante de tener una caracterización específica de los RSD y actualizada para cada ciudad del Perú, de tal manera que se pueda realizar una estimación más razonable del potencial energético nacional proveniente de estos residuos.

En nuestros países en vías de desarrollo la recuperación “energética” del papel, cartón, plásticos, metales y vidrio se realiza a través del reciclaje, el cual es sustento de vida de una población considerable. Por lo tanto, la estimación energética realizada ha sido solamente en base al componente orgánico, RSOD. La generación de energía usando los RSOD, al año 2017, resultó en 15,33 *MW* aproximadamente y se estimó que aumentaría a 16,60 *MW* en 10 años (incremento de 8 %). De ser implementada la generación de energía a partir de los RSOD a través de la incineración, esta representaría aproximadamente el 8,66 % (al 2017) de la producción energética por biomasa en el Perú¹⁵.

El beneficio de transformar los RSOD en energía, va a permitir reemplazar porcentualmente el uso de los combustibles fósiles. Asimismo, se evitaría las enfermedades de efecto biológico por el inadecuado manejo de estos. Además, se disminuiría las emisiones de metano al medio ambiente y se aumentaría la vida útil de los botaderos municipales al disminuir la cantidad de residuos depositados.

AGRADECIMIENTOS

A la UNS, por su apoyo a través del Fondo Especial de Desarrollo Universitario (FEDU) para la ejecución de esta investigación. A los estudiantes del curso de Ingeniería Ambiental de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UNS, por contribuir en la recolección de los RSD, en especial a André Rodríguez Baltazar, Encarnación Ocaña Sánchez y a Luis Cabanillas Castillejo. Expresamos también nuestro agradecimiento al Organismo de Evaluación y Fiscalización Ambiental (OEFA) – Chimbote, en especial al Ing. Edwin Flores Castillo, por sus fructíferas discusiones en el análisis de los resultados. Agradecemos también al Laboratorio de Físicoquímica de la UNS por contribuir con las mediciones del poder calorífico de los RSOD.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Romero Salvador A. Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* 2010; 104(2): 331-345.
- 2 Kumar A., Samadder S.R. A review on technology options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Management.* 2017; 69: 407-422.
- 3 Vásquez O.C. Gestión de los residuos sólidos municipales en la ciudad del Gran Santiago de Chile: Desafíos y oportunidades. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 2011; 27(4): 347-355.
- 4 PEAER. Plan Nacional de Desarrollo 2013-2018: El programa especial para el aprovechamiento de energías renovables. Estados Unidos Mexicanos. [Consultado el 17 de noviembre del 2017]. Disponible en: <https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/249/PEAER-2014.pdf>.
- 5 MINAM-Sigersol. Sistema de información para la gestión de residuos sólidos: *Informe anuario* 2011-2015.

- 6 Arvizu Fernández J.L. La basura como recurso energético: situación actual y prospectiva en México. *Rev. Ing. Civil*. 2011; 496: 36-44.
- 7 Topanou N., Domeizel M, Fatombi J., Josse R.G., Aminou T. Characterization of household solid waste in the town of Abomey-Calavi in Benin. *Journal of Environmental Protection*. 2011; 2(6): 692-699.
- 8 Miyashiro L., Mazuelos G., Toledo E., Vega R. Estudio de mercado de la vivienda social en la ciudad de Chimbote. *Fondo Mi Vivienda*. 2009; 74 pp.
- 9 MINAM. Guía metodológica para el desarrollo del Estudio de Caracterización para Residuos Sólidos Municipales (EC-RSM). [Consultado el 18 de diciembre del 2017]. Disponible en: <http://redrrss.minam.gob.pe/material/20150302182233.pdf>.
- 10 Registro Nacional de Municipalidades 2016. Informe técnico 2. [Consultado el 14 de febrero del 2018]. Disponible en: <https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/boletines/informe-tecnico-n-2-registro-nacional-de-municipalidades-2016.pdf>.
- 11 Oviedo J., Coral K., Cifrian E., Andrés A. Valorización energética de los RSU de la parroquia Limoncocha-reserva biológica ecuador. 2015-2016. *VII Simposio de Iberoamericano en Ingeniería de Residuos*. 13-14 de julio de 2017. Santander-España. 745-750.
- 12 Tugov A.N. Experience of Using Municipal Solid Waste in the Energy Industry (An Overview). *Thermal Engineering*. 2015; 62(12): 853-851.
- 13 Romero Salvador A. La incineradora de residuos: ¿está justificado el rechazo social? *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* 2010; 104(1): 175-187.
- 14 Municipalidad de Ate. Estudio de caracterización de residuos sólidos domiciliarios del distrito de Ate. *ECI, IPES*. 2011. 84 pp.
- 15 MINEM. Anuario ejecutivo de electricidad 2014. Dirección de Estudios y Promoción Eléctrica. [Consultado el 23 de febrero del 2018]: http://www.minem.gob.pe/_publicaSector.php?idSector=6.

EFICIENCIA DE UN SEDIMENTADOR LAMINAR Y CONVENCIONAL PARA ELIMINAR SÓLIDOS

Tania E. Guerrero Vejarano^{1*}, Juan C. Salazar Álvarez², José L. Paredes Salazar³

RESUMEN

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo determinar la eficiencia del sedimentador laminar y convencional para eliminar diferentes concentraciones de sólidos en suspensión, para ello se tomaron en cuenta diferentes parámetros fisicoquímicos (temperatura, pH, turbiedad, oxígeno disuelto y residuo seco).

Para determinar los parámetros fisicoquímicos se prepararon muestras de agua a diferentes concentraciones (1, 2 y 3 %) de sólidos, las cuales se analizaron a la entrada y salida de los sedimentadores, en tratamientos con coagulante y sin coagulante, con tres repeticiones a cada tratamiento. Para determinar cuál de los sedimentadores fue más eficiente, se realizó el análisis de varianza y prueba de Tukey de los factores evaluados (tipo de sedimentador, coagulante y concentración de sólidos), obteniéndose como resultado diferencias significativas entre ambos sedimentadores con respecto al tipo de concentración y según el tratamiento con coagulante o sin coagulante, llegando a la conclusión que el sedimentador laminar tiene una eficiencia de 93,85 %, siendo más eficiente que el convencional con una eficiencia de 78,00 %, en la concentración del 2 % de sólidos utilizando coagulante.

Palabras clave: sedimentación, eficiencia, sólidos sedimentables, floculación, sedimentador laminar, sedimentador convencional

ABSTRACT

The objective of this research was to determine the efficiency of the laminar and conventional sedimentation system to eliminate different concentrations of suspended solids, for which different physicochemical parameters were taken into account (temperature, pH, turbidity, dissolved oxygen and dry residue).

To determine the physicochemical parameters, water samples were prepared at different concentrations (1, 2 and 3%) of solids, which were analyzed at the inlet and outlet of the settler, in treatments with coagulant and without coagulant, with three repetitions at each treatment. To determine which of the sedimentation was more efficient, analysis of variance and Tukey test of the evaluated factors (type of settler, coagulant and concentration of solids) were performed, obtaining as a result significant differences between both settlings with

¹ Universidad Nacional Agraria de la Selva - Carretera Centra km 1,21 Tingo María, Perú. tania.guerrero@unas.edu.pe

² CONSEGESA S.A.

³ Universidad Nacional Agraria de la Selva

respect to the type of concentration and according to the treatment with coagulant or without coagulant, reaching the conclusion that the laminar settler has an efficiency of 93.85%, being more efficient than the conventional one with an efficiency of 78.00%, in the concentration of 2% of solids using coagulant.

Key words: sedimentation, efficiency, sedimentable solids, flocculation, laminar sedimentation, conventional sedimentation

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por sólidos disueltos y en suspensión es el problema más común que afecta a las aguas residuales. El agua es importante para la salud humana, la purificación del agua es esencial para conservarla. El tratamiento de aguas residuales consiste en una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen como fin eliminar los contaminantes físicos, químicos y biológicos presentes en el agua provenientes del uso humano, esta situación se ha mejorado utilizando tratamientos básicos, entre ellos sedimentación y floculación, donde la calidad del efluente referido a los sólidos en suspensión o la turbidez depende del diseño de los sedimentadores¹. Se evidencian estudios en la velocidad de sedimentación en flóculos de aluminio y de hierro con una gravedad específica de aproximadamente 1,002, un tamaño de partícula tan grande como 1 mm y una velocidad de sedimentación a 10°C de aproximadamente 0,8 mm/s, el tiempo de sedimentación de diversos tipos de floculantes como las sales de aluminio y férrico oscila entre 10 y 40 min², esto depende de muchos factores: tipo de impureza, temperatura y pH. La turbiedad es originada por las partículas en suspensión o coloides (arcillas, limo, tierra finamente dividida, etc.). Elevados niveles de turbidez pueden proteger a los microorganismos de los efectos de la desinfección, estimular la proliferación de bacterias y aumentar la demanda de cloro³. Los procesos que más afectan la eficiencia de los sedimentadores en la remoción de la turbidez del fluido y en la calidad del agua obtenida es el proceso de coagulación y floculación, ya que una adecuada selección del coagulante y una eficiente dosificación del mismo, genera una mayor cantidad de formación de partículas grandes en el floculador para posteriormente ser eliminadas en el sedimentador⁴. También hay reportes sobre diseño de sedimentadores, sin embargo no hay reportes sobre la comparación de la eficiencia de sedimentadores que son ampliamente utilizados en los procesos de tratamiento, hay diversos tipos de sedimentadores y clarificadores y no hay evidencias sobre la eficiencia en los procesos de remoción de sólidos disueltos y en suspensión, es precisamente donde se enfoca el presente estudio en determinar la eficiencia del sedimentador laminar y convencional para eliminar diferentes concentraciones de sólidos en suspensión.

PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó dos sedimentadores (convencional y laminar) diseñados y construidos según las especificaciones de la CEPIS. Simuló agua de río, se preparó en el laboratorio de tratamiento de aguas residuales, agua con tierra colectada del Bosque Reservado de la UNAS. Se utilizó como coagulante sulfato de aluminio y para regular el pH hidróxido de calcio. Para determinar la turbiedad se usó cloruro férrico, se adquirió de Merck. Asimismo, se usó una balanza analítica modelo Te214s-0ce de SARTORIUS, termómetro Lanceta HG, peachimetro de mesa marca ATC, espectrofotómetro UV Visible Thermo Scientific Modelo 2000, estufa MEMMERT modelo Be 20.

METODOLOGÍA

Diseño de los sedimentadores: La metodología aplicada es de la CEPIS5

Diseño del sedimentador convencional (CEPIS/OPS), Para el diseño del sedimentador convencional, se tuvo que trabajar con caudales constantes.

a. Zona de sedimentación

- Volumen del sedimentador (V): 50 L = 0,05 m³, Calculamos el caudal (Q)

$$V = Q \times T_0$$

$$Q = \frac{V}{T_0}$$

Donde:

V = Volumen del sedimentador (m³)

Q = Caudal (m³/s)

T₀ = Tiempo de retención (s)

$$Q = \frac{0,05 \text{ m}^3 \times 1 \text{ h}}{1,5 \text{ h} \times 3600 \text{ s}} = 9,25 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$Q = 9,25 \text{ mL/s}$$

- Área del sedimentador (A):

Se deberá cumplir con la siguiente relación:

$$L = 6 \times H \quad (1)$$

$$5 < \frac{L}{H} < 25 \quad (2)$$

$$2 < \frac{L}{B} < 5 \quad (3)$$

Por tanto:

$$A = \frac{V}{H}$$

Donde:

L = Largo (m)

H = Profundidad (m)

B = Ancho (m)

A = Área (m²)

$$A = \frac{0,05 \text{ m}^3}{0,18 \text{ m}}$$

$$A = 0,2777 \text{ m}^2$$

De (1) Si: H = 0,18 m

Por lo tanto: L = 6 x 0,18 L = 1,08 m

De (2) $5 < \frac{L}{H} < 25$

$$5 < \frac{1,08}{0,18} < 25$$

$$\frac{1,08}{0,18} = 6$$

$$B = \frac{\text{Área}}{L} = \frac{0,2777 \text{ m}^2}{1,08 \text{ m}} = 0,2572 \text{ m}$$

De (3) $2 < \frac{1,08}{0,2572} < 5$

$$\frac{1,08}{0,2572} = 4,1999$$

Las dimensiones del sedimentador son:

$$V = 0,05 \text{ m}^3$$

$$L = 1,08 \text{ m}$$

$$H = 0,18 \text{ m}$$

$$B = 0,252 \text{ m}$$

- Velocidad horizontal (V_H): (Arboleda, 2000) recomienda que la velocidad horizontal o de arrastre debe ser menor a 0,55 cm/s.

$$V_H = \frac{Q}{BH}$$

$$V_H = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{0,2572 \text{ m} \times 0,18 \text{ m}}$$

$$V_H = 0,01998 \text{ cm/s}$$

Donde:

VH = Velocidad horizontal

Q = Caudal (m^3)

B = Ancho (m)

H = Profundidad (m)

- b. Zona de Entrada: En esta zona se debe cumplir con los siguientes criterios:
- Gradiente $\leq 20 \text{ s}^{-1}$ o el gradiente de la última cámara.
 - Velocidad de paso (0,1 – 0,3) m/s.
 - Ubicación de orificios superiores (1/5 – 1/6) H desde la superficie del agua. Los inferiores de (1/4 – 1/5) H.
 - Pared o cortina difusora se ubicará a (0,7 – 1) m a partir de la pared externa del sedimentador.
 - Área total de orificio (ATO)

$$AT_o = \frac{Q_D}{V_P}$$

$$AT_o = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{4,90 \times 10^{-3} \text{ m/s}}$$

$$AT_o = 0,00189 \text{ m}^2$$

- Número o cantidad de orificios (No) Se consideraron 24 orificios en la placa de 25,72 cm x 18 cm
- El diámetro de orificios debe ser asumido respecto al siguiente intervalo (3 – 6) in. Se tomará un diámetro de 4 in (0,01 m).
- Área de cada orificio (Ao)

$$A_o = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi(0,01)^2}{4}$$

$$A_o = 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

- Área total de orificios (AT_o)

$$N_o = \frac{AT_o}{A_o}$$

$$AT_o = N_o \times A_o = 24 \times 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$AT_o = 188 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

- Velocidad de paso (V_P)

$$AT_o = \frac{Q_D}{V_P}$$

$$V_P = \frac{Q_D}{AT_o} = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{188,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2}$$

$$V_P = 4,90 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

Diseño del sedimentador laminar

a. Dimensionamiento de las tuberías de distribución

- Caudal (Q): Se realizó la prueba a un caudal determinado.

$$Q = 9,25 \text{ mL/s}$$

$$Q = 9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$$

- Tubería de distribución de flujo de 1,08 m con 12 orificios en cada tubería de 1 cm de diámetro con espaciado proporcional.
- Cálculo del área del orificio (A_0)

$$A_0 = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{\pi(0,01)^2}{4}$$

$$A_0 = 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

- Área total de orificios (AT_0)

$$N_0 = \frac{AT_0}{A_0}$$

$$AT_0 = N_0 \times A_0 = 24 \times 7,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

$$AT_0 = 188,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

Donde:

N_0 = Número de orificios.

AT_0 = Área total de orificios.

A_0 = Área de cada orificio.

- Velocidad de paso (VP)

$$AT_0 = \frac{Q_D}{V_p}$$

$$V_p = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{188,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2}$$

$$V_p = 4,90 \times 10^{-3} \text{ m/s}$$

b. Dimensionamiento del sedimentador laminar

- Datos: Se realizó una separación entre placas (e') de 0,05 m. El espesor de las placas (e) fue de 6 mm, y el ángulo de inclinación (θ) fue de 60° .
- Cálculo del espaciado entre placas (d)

$$d = e' \times \sin \theta - e$$

$$d = 0,05 \text{ m} \times \sin 60^\circ - 0,006 \text{ m}$$

$$d = 0,0373 \text{ m}$$

- Longitud del módulo de placas (L)

$$L = 0,06 \text{ m}$$

Cálculo de la longitud útil (Lu)

$$Lu = L - e' \times \cos \theta = 0,06 - 0,05 (\cos 60^\circ)$$

$$Lu = 0,0350 \text{ m}$$

Cálculo de la longitud relativa del módulo de placas (L)

$$L = \frac{Lu}{d} = \frac{0,0350 \text{ m}}{0,0373 \text{ m}}$$

$$L = 0,94$$

- Cálculo del coeficiente del módulo de placas (f)

Sea la eficiencia (S): S = 1

La velocidad de sedimentación de partículas (VS)

$$V_S = \frac{Q}{A_S} = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{1,08 \text{ m} \times 0,26 \text{ m}}$$

$$V_S = 3,29 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

Donde:

Q = Caudal (m³/s)

A_S = Área superficial (m²)

El coeficiente del módulo de placas (f):

$$f = [\sin 60^\circ (\sin 60^\circ + 0,94 \times \cos 60^\circ)]$$

$$f = 1,15$$

- Cálculo del área superficial corregida de la unidad (A_{Sc})

$$A_{Sc} = \frac{Q}{V_S \times f} = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{3,29 \times 10^{-5} \text{ m/s} \times 1,15}$$

$$A_{Sc} = 0,244 \text{ m}^2$$

- Cálculo del número de canales formados por las placas (N)

$$N = \frac{A_{Sc} \times \sin \theta}{B \times d} = \frac{0,244 \text{ m}^2 \times \sin 60^\circ}{0,26 \text{ m} \times 0,0373 \text{ m}}$$

$$N = 21,789$$

Donde:

A_S = Área superficial de la unidad (m²)

B = Ancho neto de la zona de decantación (m)

d = Distancia entre placas (m)

- Cálculo de la longitud total del decantador (L_T)

$$L_T = \frac{\{L \cos \theta + [Nd + (N + 1)e]\}}{\sin \theta}$$

$$L_T = \frac{0,06 \times \cos 60^\circ + [22(0,0373) + (22 + 1) \times 0,006]}{\sin 60^\circ}$$

$$L_T = 1,14 \text{ m}$$

- Cálculo de la velocidad media del flujo (V_o)

$$V_o = \frac{Q}{A_{SC} \times \sin \theta} = \frac{9,25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}}{0,244 \text{ m}^2 \times \sin 60^\circ}$$

$$V_o = 4,38 \times 10^{-5} \text{ m/s}$$

- Cálculo del radio hidráulico (RH)

Siendo el ancho $B = 0,26$

$$R_H = \frac{B \times d}{2(B + d)} = \frac{0,26 \times 0,0373}{2(0,26 + 0,0373)}$$

$$R_H = 0,0163 \text{ m}$$

- Cálculo del número de Reynolds (NR)

Sea la viscosidad a $25^\circ\text{C} = 8,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$

$$NR = 4R_H \times \frac{V_o}{\nu} = 6,52 \text{ cm} \times \frac{4,38 \times 10^{-3} \text{ cm/s}}{8,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}}$$

$$NR=3,21$$

Dimensiones del sedimentador laminar:

L: 1,08 m

B: 0,26 m

H: 0,18 m

Canaleta de lodos:

HT: 0,18 + 0,1 (1,08)

HT: 0,28

Ancho de la canaleta : 0,05 m

Bordes del agua de salida : 0,05 m

Espesor de vidrio: 6 mm : 0,006 m

Test de jarras: Primero se preparó agua con tierra a 1, 2 y 3 % de concentración y la dosis de floculantes el test de jarras (tabla1)

Tabla 1. Test de jarras para determinar la dosis de floculante

Concentración (%)	Sedimentador Convencional		Sedimentador Laminar	
	Dosis óptima(mL)	Caudal (mL/min)	Dosis óptima(mL)	Caudal (mL/min)
1	8	29,60	25	46,25
2	70	129,50	75	138,75
3	75	135,75	75	138,75

Puesta en marcha de los sedimentadores

Se consideró las recomendaciones de la CEPIS⁵. Para ello se agregó el agua preparada con las diferentes concentraciones de sólidos a un caudal de 9,25 mL/s, y se tomaron los datos a la entrada y salida de los sedimentadores. Esta primera etapa fue sin coagulante, después que pasó el agua se colectó y se volvió a pasar en los sedimentadores utilizando coagulante.

Determinación de parámetros fisicoquímicos

Determinación de turbiedad del agua. Se preparó una solución de cloruro férrico al 10 %, se realizó un barrido en el espectrofotómetro UV Visible en un rango de 400 a 600 nm de longitud de onda que presenta máxima absorción. Luego se prepararon soluciones estándares de 2, 6, 10, 14 y 18 ppm para levantar la curva estándar, una vez levantada la curva estándar se tomó lectura de las muestras problema de los sedimentadores, los resultados se expresaron como partes por millón (ppm) equivalentes en cloruro férrico.

Determinación del pH del agua. Se realizó empleando el método electrométrico. El método consiste en la determinación de la actividad de los iones hidrógeno por medidas potenciométricas usando un electrodo combinado o un electrodo estándar de hidrógeno de vidrio con un electrodo de referencia.

Determinación del OD del agua. Se utilizó el método de Winkler o yodométrico.
Determinación de la temperatura del agua: La temperatura del agua se midió con un termómetro digital.

Determinación del contenido de sólidos totales del agua (residuo seco). Se pesaron los vasos precipitados vacíos, luego se tomaron 20 ml de agua residual de concentraciones de sólidos al 1, 2 y 3 %, dichas muestras se llevaron a una cocina eléctrica a 100 °C por un aproximado de 30 minutos, donde se evaporaron las 3/4 partes del total del volumen, seguidamente se llevaron las muestras a una estufa a 103 °C por 12 horas aproximadamente, luego se llevaron al desecador para el enfriamiento de las muestras, y se pesaron los vasos precipitados con los sólidos sedimentados en ellos. Para la determinación de residuo seco se realizó el siguiente cálculo: (W: Peso g)

$$RESIDUO SECO = W_{VASO CON SÓLIDOS} - W_{VASO VACÍO} \quad \text{Eq 1}$$

Evaluación de la eficiencia de los sedimentadores

$$EFICIENCIA = \left(\frac{E-S}{E} \right) \times 100\% \quad \text{Eq 2}$$

E: Turbiedad del agua a la entrada del sedimentador (ppm)

S: Turbiedad del agua a la salida del agua del sedimentador (ppm)

La eficiencia se determinó para Residuos Secos obtenidos de las muestras de agua a la entrada y salida del sedimentador.

Análisis estadístico. Los datos se analizaron bajo el diseño de bloques completamente al azar (DCA), considerándose el análisis de varianza y correlación de Tukey, con un arreglo factorial de 2Ax2Bx3C, con un Modelo Aditivo Lineal. Se utilizó el software estadístico R.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Turbiedad

Las concentraciones de sólidos de 2 % y 3 % presentan mayor disminución de sólidos que la concentración en 1 %. El sedimentador laminar obtuvo mayor disminución de turbiedad (45,278 ppm) en comparación del convencional (32,545 ppm) (figura 1) y las concentraciones de sólidos de 2 % y 3 % generaron mayor disminución de sólidos que la concentración de 1 % (figura 1). La eliminación de lodos en los sedimentadores se produce bajo condiciones especiales como el tiempo de retención, diseño de los sedimentadores, oxígeno disuelto, pH y otros factores⁶. Los criterios antes mencionados son importantes para reducir la turbiedad del agua, otro factor importante es la velocidad de flujo, se encontró que de 1 a 3 mms⁻¹ producen mayor rendimiento de flocúlos en turbiedades ente 10 y 200 NTU, mientras una velocidad de flujo ascendente entre 0,6 y 0,8 mms⁻¹ produce mayor rendimiento de flocúlos para turbiedades de 500 NTU⁷, según los resultados encontrados la velocidad de flujo utilizada fue óptima para la concentración inicial de sólidos de 2 % (figura 1). En el presente estudio la velocidad horizontal fue 0,02 cm/s para el sedimentador convencional y 0,04 cm/s para el sedimentador laminar, se siguió los criterios de la CEPIS para no tener problemas de arrastre. Se obtuvo mayor remoción de sólidos en el sedimentador laminar que en el convencional (figura 1).

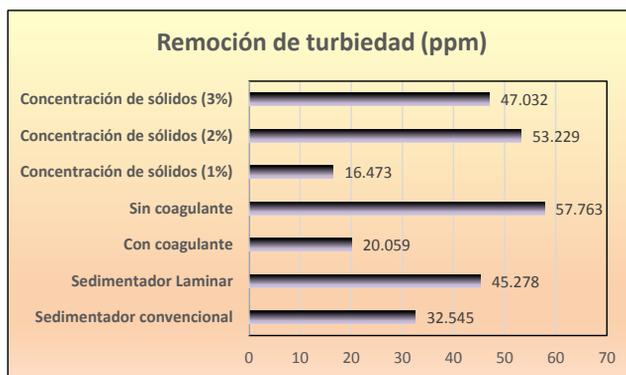


Figura 1. Remoción de turbiedad en los sedimentados con y sin coagulante en diferentes concentraciones de sólidos

Coagulante:

La remoción de sólidos depende de la composición química del agua, cuando los sólidos están disueltos generalmente se usa floculantes. Para sales de aluminio el rango de pH para la coagulación es de 6,5 a 8,0 y para las sales de hierro, el rango de pH óptimo es de 5,5 a 8,5 unidades asimismo la cantidad del coagulante a utilizar tiene influencia directa en la eficiencia de la coagulación⁴, coincide con el presente estudio que se utilizó floculante de

aluminio y se ajustó el pH alrededor de 6,3 y se obtuvo como resultado una buena cantidad de disminución de la turbiedad (57,763 ppm) con la concentración inicial de sólidos de 2 % (figura 1). Sin coagulante se obtuvo mayor remoción de turbiedad, esto se debe a que la mayoría de sólidos estaban en suspensión y el peso específico era alto y podían precipitarse solos, asimismo el coagulante se usó después que se eliminó los sólidos en suspensión, se utilizó para los sólidos disueltos siendo necesario para clarificar el agua. Los procesos de coagulación floculación dependen de los contaminantes. El tratamiento de agua residual con productos intermedios de foto degradación de diclofenaco se obtuvo una remoción de 60 % de sólidos después de la filtración de Uv- Cloración, pero no después de coagulación/floculación⁸, se aprecia que la naturaleza de sólidos disueltos del agua influye en el uso de los coagulantes y los procedimientos a utilizar, la remoción de sólidos depende de la naturaleza de los mismos, del tipo de floculante y otros factores que se determinan en cada proceso específico. Asimismo, es importante innovar tecnologías, el desarrollo de floculadores que incluyen sistema de eliminación de lodos en el instante, evita el desbordamiento y el menor tiempo de residencia de los lodos⁹, lo que conlleva a reducir tiempos y optimizar procesos.

Oxígeno disuelto (OD)

El uso del coagulante presentó el oxígeno disuelto, presentando mayor variación del oxígeno disuelto utilizando el coagulante que sin coagulante, entre la salida y entrada de los sedimentadores (figura 2). Asimismo, el oxígeno disuelto aumenta en el sedimentador laminar (figura 2), el tratamiento con mayor incremento del oxígeno disuelto es con coagulante en la concentración de sólidos de 2 %. En las concentraciones 1 % y 2 % generó mayor variación de OD, más aún en la concentración de 2 % se obtuvo más variación, mientras que fue diferente al uso de la concentración en 3 %. La presencia de oxígeno disuelto en el agua cruda depende de la temperatura, la presión y la mineralización del agua, los sólidos disueltos, carga orgánica y otros. La ley de Henry y Dalton dice: “La solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial e inversamente proporcional a la temperatura”, se determinó que existe mayor variación en el aumento de oxígeno disuelto en el sedimentador laminar donde presentó mayor remoción de turbidez (figura 1) y a la vez en las concentraciones de 2 y 3 % (figura 2). El incremento del oxígeno disuelto en el sedimentador laminar fue mayor que en el convencional.

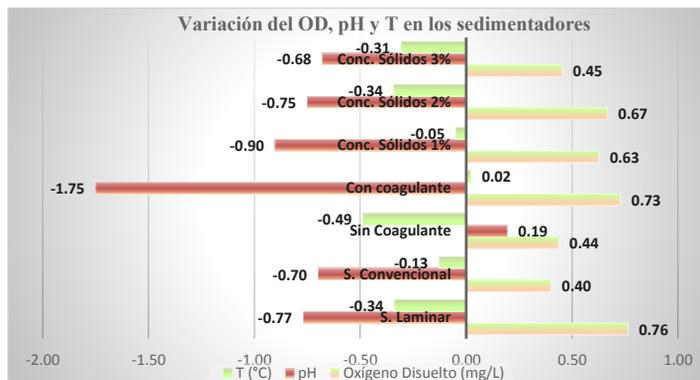


Figura 2. Variación de OD, pH y temperatura en los sedimentadores

Residuo seco (sólidos totales)

El uso del coagulante incrementó la remoción de sólidos totales, aumentando la variación del residuo seco que sin usar coagulante (figura 3). Las concentraciones 2 % y 3 % generó mayor variación en el residuo seco siendo diferente en la concentración de 1 % (figura 3). El residuo seco en el sedimentador laminar presentó una mayor variación que en el sedimentador convencional (figura 3), y los tratamientos que presentaron mayor disminución del residuo seco fue con coagulante (figura 3). La aplicación de una dosis creciente del coagulante en el agua presenta diferentes zonas de coagulación⁴. Esta afirmación se puede corroborar en los resultados obtenidos de residuo seco (figura 3) y turbiedad (figura 1), para concentraciones de sólidos de 1 % la disminución de residuo seco y turbiedad es deficiente que para las concentraciones con 2 % la disminución se incrementa en comparación a las aguas con concentraciones de 3 %, se corrobora que la concentración que presenta mayor disminución de turbiedad es del 3 % (figura 2). Se obtuvo mayor disminución de sólidos en el sedimentador laminar que en el convencional

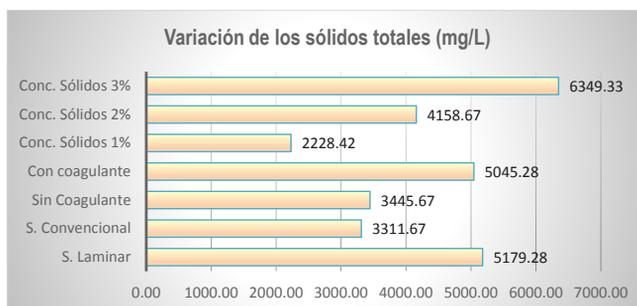


Figura 3. Variación de los sólidos totales en la entrada y salida de los sedimentadores.

Evaluación de la eficiencia de los sedimentadores

La eficiencia de un sedimentador debe ser como mínimo 85 % en la separación de sólidos sedimentables. Para esto es necesario verificar que la trayectoria de cada partícula tenga como destino el fondo del sedimentador. Uno de los procesos que más afecta la eficiencia de los sedimentadores es la remoción de la turbidez del fluido y en la calidad del agua obtenida, es el proceso de coagulación y floculación, ya que una adecuada selección del coagulante y una eficiente dosificación del mismo genera una mayor cantidad de formación de partículas grandes en el floculador, para posteriormente ser eliminadas en el sedimentador³. Los resultados obtenidos en el sedimentador laminar corroboran con lo antes mencionado ya que se obtuvo un rendimiento de 93,5 % y en el convencional de 78 % (figura 4), en este trabajo se evaluó distintas concentraciones de sólidos con resultados diferentes sugiriendo que los resultados de eficiencia de los sedimentadores dependen de la turbiedad del agua y las características de los sólidos presentes. Se encontró que los sedimentadores laminares soportan de mejor manera el aumento de la carga superficial que los sedimentadores convencionales³. También se reporta que los recipientes de sedimentación con paredes inclinadas paralelas son capaces de aclarar el agua más rápidamente que los convencionales, debido a su mayor área superficial¹⁰, se demostró que el sedimentador laminar es más eficiente;

esto se debe a que los sedimentadores laminares presentan placas inclinadas que incentivan a la precipitación de los sólidos suspendidos y de los flóculos. El clarificador jet puede reducir efectivamente la turbidez del agua con una eficiencia del 80 % bajo condiciones óptimas de coagulación y floculación¹¹, como se aprecia la eficiencia de los sedimentadores tiene mucha influencia en las características del diseño, así como otros factores. Los métodos de diseño novedosas, basadas en el comportamiento dinámico de flujo y la distribución de la densidad en clarificadores, se necesitan con el fin de mejorar la eficacia de sistemas de tratamiento de aguas residual¹². El diseño utilizado en el sedimentador laminar con las placas inclinadas contribuyó notablemente en la remoción de la turbidez del agua. El movimiento impulsado por la gravedad de las partículas rígidas en un fluido viscoso es relevante en muchos procesos naturales e industriales¹³. El complejo proceso dinámico de sedimentación, clarificación y lodos activos, son sensibles a cambios en la carga hidráulica orgánica¹⁴. Finalmente, la eliminación de sólidos disueltos y suspendidos en aguas residuales son un riesgo para la salud, debido a que es un foco infeccioso de contagio de Norovirus humano, la calidad del agua, se puede mejorar en gran parte con los tratamientos primarios y lodos activados¹⁵.

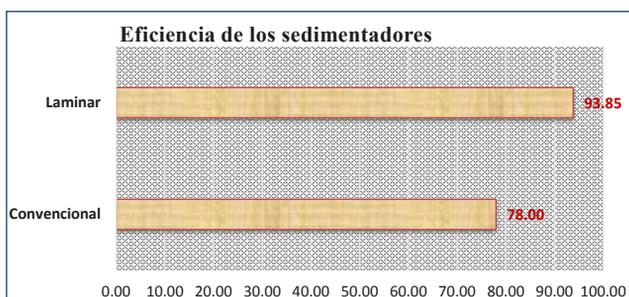


Figura 4. Eficiencia de los sedimentadores.

CONCLUSIONES

- El sedimentador laminar presentó mayor disminución en la turbiedad ($45,278 \pm 2,897$ ppm) que el convencional ($32,545 \pm 2,897$ ppm). Asimismo, se removió 3311,67 y 5179,28 de sólidos totales para el sedimentador convencional y laminar respectivamente.
- El sedimentador laminar presentó mayor incremento de oxígeno disuelto en $0,764 \pm 0,076$ mg/L que el convencional $0,400 \pm 0,076$ mg/L
- El sedimentador laminar (93,85 %) es más eficiente en comparación al sedimentador convencional (78,00 %), teniendo a la concentración del 2 % como la más efectiva y con tratamiento con coagulante.
- La eficiencia de un sedimentador se ve influenciado por las características de diseño y los parámetros de operación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Malcolm B., Johnson M., Elphinston A, Ratnayaka D. *Twort's Water Supply*. Oxford. Elsevier. 2017. 933 p
2. Trujillo D., Duque L., Aralla J, Rincón A. Pacheco S, Herrera O. Remoción de Turbiedad
3. Huerta R., Vélez E. Implementación de un sedimentador laminar de flujo horizontal a escala reducida en el Laboratorio Agroindustrial de la ESPAM-MFL. Escuela Superior Politécnica Agropecuaria de Manabí Manuel Félix López. Calceta, Ecuador. 2012. 136 p.
4. Andía, Y. Tratamiento de Agua: Coagulación y Floculación. SEDAPAL. 1° Edición. Lima, Perú. 2000. 47 p
5. CEPIS, OPS. Guía para el diseño de desarenadores y sedimentadores. Organización Panamericana para la Salud. Lima, Perú. 2005.34 p
6. Bertanza G., Pedrazzani R., Manili L. Laura Menoni a Bio-P release in the final clarifiers of a large WWTP with co-precipitation: Key factors and troubleshooting *Chemical Engineering Journal* 230. 2013. 195–201
7. Hurst M., Weber-Shirk M., Leonard W. Lion Parameters affecting steady-state floc blanket performance *Journal of Water Supply: Research and Technology AQUA*. 2010. 59.5
8. Matamoros V., Salvadó V. Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain *Journal of Environmental Management*. España. 117 (2013) 96 102
9. Alastair D. Optimization of clarifier-thickeners processing stable suspensions for turn-up/turn-down *Water Research* 38 (2004) 1568–1578
10. Romphophak P., Wongwailikhit K., Chawaloeshonsiya N., Samornkraisorakit P., Painmanakul P. Study of flow pattern in jet clarifier for removal of turbidity by residence time distribution approach *Engineering Journal* Volume 20, Issue 2, 18 May 2016, Pages 17-27
11. Davis R., Gecol H. Classification of concentrated suspensions using inclined settlers *Int. J. Multiphase Flow*. 1996. Vol. 22, No. 3, pp. 563-574,
12. Deininger A., Giintherth F., Wilderer P. The influence of currents on circular secondary clarifier performance and design *Waf. Sci. Tech*. 1996. Vol. 34, No. 3-4, pp. 405-412
13. Ardekani M., Costa P., Breugem P., Brandt L. Numerical study of the sedimentation of spheroidal particles *International Journal of Multiphase Flow* 87 (2016) 16–34
14. Koehne M., Hoen K., Schuhen, M. Modelling and simulation of final clarifiers in wastewater treatment plants *Mathematics and Computers in Simulation* 39 (1995) 609-616
15. Campos C., Avant J., Lowther J., Till D., Lees D. Human norovirus in untreated sewage and effluents from primary, secondary and tertiary treatment processes *Water Research* 103 (2016) 224e232 (20)

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE PROCESAMIENTO QUE MAXIMICEN EL RENDIMIENTO Y LA ESTABILIDAD DEL NÉCTAR DE UNGURAHUI (*Oenocarpus bataua*, C. Martius)

María Cecilia Fuentes Gómez¹, Américo Guevara Pérez^{2*}

RESUMEN

Se evaluó los parámetros de procesamiento que maximicen el rendimiento de la pulpa y la estabilidad del néctar de ungurahui, mediante las metodologías de Taguchi y Superficie de Respuesta. La materia prima utilizada procedió de la localidad de Yurimaguas, Región Loreto - Perú, y fue sometida a procesos de pesado, selección, clasificación, lavado, desinfectado, maduración, pulpeado, refinado, filtrado, estandarizado (para formular el néctar), pasteurizado, envasado, enfriado y almacenado. En la primera etapa se obtuvieron los parámetros de maduración y pulpeado (T°: 51,99°C, tiempo: 1,74 h, fruta recolectada: agua en la maduración (1:3), fruta madurada: agua en el pulpeado (1: 0,75)), que optimizaron el rendimiento (37,33 %) de pulpa de ungurahui. En la segunda etapa se determinó los parámetros de estandarizado (pulpa: agua (1:1,33), porcentaje de gomas: xantana (0,02 %); arábica (0,03 %); carboximetil celulosa (0,06 %), y lecitina (0,02 %)) que optimizaron la estabilidad (2,27 x10⁻⁸ ml (nivel de aro en la superficie de la botella)) del néctar de ungurahui. El producto terminado tuvo buena aceptabilidad de textura, sabor y color. Asimismo, los recuentos bajos de aerobios mesofilos viables (10 UFC/ml), levaduras (<1UFC/ml) y mohos (< 1UFC/ml), aseguraron la calidad del producto obtenido.

Palabras clave: ungurahui, rendimiento, estabilidad, taguchi, superficie de respuesta.

DETERMINATION OF PROCESSING PARAMETERS THAT MAXIMIZE THE PERFORMANCE AND STABILITY OF THE UNGURAHUI NECTAR (*Oenocarpus bataua*, C. Martius)

ABSTRACT

The processing parameters that maximize the pulp yield and the stability of the ungurahui nectar were evaluated by means of the Taguchi and Response Surface methodologies. The raw material used came from the town of Yurimaguas, Loreto Region - Peru, and was

¹ Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima.

^{2*} Profesor principal Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima.
aguevara@lamolina.edu.pe

subjected to weighing, selection, classification, washing, disinfecting, maturing, pulping, refining, filtering, standardized (to formulate the nectar), pasteurized, packed, cooled and stored processes. In the first stage the parameters of maturation and pulping were obtained (T° : 51,99 °C, time: 1,74 h, fruit harvested: water in maturation (1: 3), ripened fruit: water in the pulped (1: 0,75)), which optimized the yield (37,33%) of ungurahui pulp. In the second stage the standardized parameters were determined (pulp: water (1: 1,33), percentage of gums: xanthan (0,02 %), arabica (0,03 %), carboxymethylcellulose (0,06 %) and lecithin (0,02 %)) that optimized the stability ($2,27 \times 10^{-8}$ ml (level of the ring on the surface of the bottle)) of the ungurahui nectar. The final product had a good acceptability of texture, taste and color. Likewise, low counts of viable mesophilic aerobes (10 CFU / ml), yeasts (<1 CFU / ml) and molds (<1 CFU / ml) ensured the quality of the product obtained.

Key words: ungurahui, performance, stability, taguchi and response surface.

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunas décadas, el manejo forestal considera en el proceso de toma de decisiones tres factores: el económico, el social y el ecológico, orientando la cosecha de productos o la provisión de servicios ambientales de acuerdo con las capacidades de los ecosistemas¹. Tiene entonces que ver con la sociedad y las personas, y la necesidad de que deban y puedan mantener y aumentar los servicios, beneficios económicos y la salud de los ecosistemas forestales para su desarrollo y mejor calidad de vida.

Las palmeras son uno de los grupos de plantas más diversas y económicamente valiosas en el mundo². Una de ellas, identificada en el Perú como recurso prioritario para desarrollar alternativas económicas sostenibles locales y regionales, es el ungurahui (*Oenocarpus bataua*, C. Martius), por tener múltiples usos como alimento (bebidas, pulpa, palmito, aceite, alimento fresco y un medio para cultivar larvas de insectos (ricas en proteínas, para consumo humano), medicina, fibras, material de construcción, artesanías y objetos manuales³.

El ungurahui crece hasta los 950 msnm, de manera silvestre o cultivado en América Central y la Amazonia, sus frutos poseen muy buenas características físicas, organolépticas y químicas (21,30 % de grasa con presencia de omegas 3, 6 y 9; 6,5 % de proteínas y 1,13 % de cenizas), además de representar una alternativa viable como potencial materia prima para diferentes productos nutritivos industrializados, como lo es el néctar, cuya dificultad principal es la separación de la grasa, haciendo que su aprovechamiento sea básicamente en refrescos de consumo inmediato.

Por lo expuesto, esta investigación, fijó como objetivos, determinar los parámetros de procesamiento que maximicen el rendimiento y la estabilidad del néctar de ungurahui, así como la caracterización de la materia prima y producto obtenido.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en la planta piloto de la Facultad de Industrias Alimentarias, así como en los laboratorios acreditados de Fisicoquímica y Microbiología de La Molina Calidad Total Laboratorios; instalaciones pertenecientes a la Universidad Nacional Agraria La Molina.

Materia prima e insumos

Ungurahui, proveniente de la provincia de Yurimaguas - Región Loreto. Azúcar blanca refinada, agua potable tratada, carboximetil celulosa (CMC), goma arábiga, goma xantana, lecitina, ácido cítrico y sorbato de potasio.

Equipos y materiales

Colorímetro KONICA MINOLTA®, potenciómetro digital WATERPROOF, refractómetro ECLIPSE, viscosímetro BROOKFIELD, equipo Semi-micro KJENDAHL®, equipo SOXLETH®, AQUALAB®, estufa MERMMERT, pulpeadora refinadora REEVES, termómetro digital TRACEABLE Control Company, olla con chaqueta de vapor, balanza analítica digital TRAVELER TM, baño María GEL (Gesells Schaft Fur), materiales de vidrio/plástico, pinzas metálicas y placas de aluminio.

Análisis fisicoquímico

En los frutos de ungurahui, se determinó: humedad, proteína, grasa, fibra bruta, cenizas, sólidos solubles, pH y acidez, mediante los métodos oficiales de AOAC⁴: 934.06, 920.152, 930.09, 930.10, 940.26, 932.12, 981.12, 942.15, respectivamente. También se determinó carbohidratos, por diferencia⁵. En el néctar de ungurahui, adicionalmente se determinó: actividad de agua (Aw), método oficial AOAC⁴: 978.18, viscosidad⁶ y color⁷.

Análisis microbiológico

En el néctar de ungurahui, se determinó la numeración de bacterias aerobios mesófilos viables, mohos y levaduras, mediante los métodos recomendados por APHA/CMMEF⁸.

Análisis sensorial del néctar de ungurahui

Se realizó con 100 jueces no entrenados, seleccionados previamente mediante una encuesta. A los jueces se les entregó un formato elaborado mediante una escala lineal estructurada de 10 cm de longitud, y se les pidió que marcaran en la escala preestablecida de diez puntos, desde me desagrada mucho (0 = escala inferior) hasta me agrada mucho (10 = escala superior).

Metodología Experimental

En la maduración-pulpeado y estandarizado, se optimizaron los factores que influyen significativamente ($p < 0,05$) en el rendimiento de la pulpa y estabilidad del néctar de ungurahui, tal como se muestra en la figura 1.

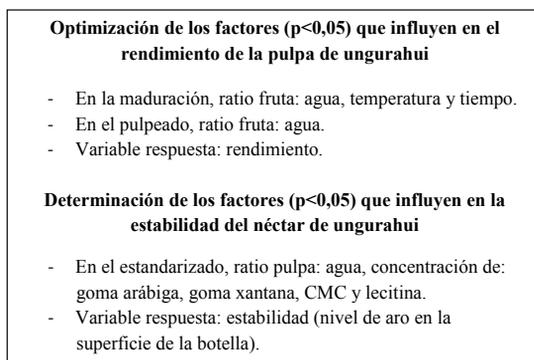


Figura 1. Esquema experimental

Evaluación estadística

Para el análisis estadístico de los resultados se empleó las metodologías de Taguchi y Superficie de Respuesta, con un arreglo ortogonal L18 ($2 \times 3^{7-5}$), para un DCA, usando el software estadístico Design Expert® Versión 7.0.0, con un nivel de significancia de 95 % ($p < 0,05$), y criterios de “Más es Mejor” o “Nominal es Mejor”, según la variable respuesta considerada en cada etapa. Tal como se muestra en las tablas 1 y 2, en cada etapa se obtuvieron 18 tratamientos, cuyos resultados fueron analizados por duplicado, mediante análisis de varianza (ANVA).

Tabla 1. Distribución de los factores y sus niveles en el arreglo ortogonal Taguchi L18 ($2 \times 3^{7-5}$), para la obtención de pulpa de unguirahui con máximo rendimiento

Tratamientos	Factores de Control							
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
1	-	40	1,50	1:1	-	-	-	1:0,25
2	-	40	2,00	1:2	-	-	-	1:0,50
3	-	40	2,50	1:3	-	-	-	1:0,75
4	-	50	1,50	1:1	-	-	-	1:0,75
5	-	50	2,00	1:2	-	-	-	1:0,25
6	-	50	2,50	1:3	-	-	-	1:0,50
7	-	60	1,50	1:2	-	-	-	1:0,75
8	-	60	2,00	1:3	-	-	-	1:0,25
9	-	60	2,50	1:1	-	-	-	1:0,50
10	-	40	1,50	1:3	-	-	-	1:0,25
11	-	40	2,00	1:1	-	-	-	1:0,50
12	-	40	2,50	1:2	-	-	-	1:0,75
13	-	50	1,50	1:2	-	-	-	1:0,50
14	-	50	2,00	1:3	-	-	-	1:0,75
15	-	50	2,50	1:1	-	-	-	1:0,25
16	-	60	1,50	1:3	-	-	-	1:0,50
17	-	60	2,00	1:1	-	-	-	1:0,75
18	-	60	2,50	1:2	-	-	-	1:0,25

Donde:

- X2: Temperatura de maduración (°C).
 X3: Tiempo de maduración (h).
 X4: Ratio fruta: agua en la maduración (a: b).
 X5: Interacción Temperatura - Tiempo de maduración.
 X6: Interacción Ratio fruta: agua en la maduración - Tiempo de maduración.
 X7: Interacción Temperatura de maduración - Ratio fruta: agua en la maduración.
 X8: Ratio fruta: agua en el Pulpeado (a: c).

Tabla 2. Distribución de los factores y sus niveles en el arreglo ortogonal de Taguchi L18 ($2 \times 3^{7-5}$), para la obtención de néctar de unguahui con máxima estabilidad

Tratamientos	Factores de Control							
	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
1	-	1:1	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-
2	-	1:1	0,025	0,050	0,025	0,300	-	-
3	-	1:1	0,050	0,100	0,050	0,600	-	-
4	-	1:2	0,000	0,000	0,025	0,300	-	-
5	-	1:2	0,025	0,050	0,050	0,600	-	-
6	-	1:2	0,050	0,100	0,000	0,000	-	-
7	-	1:3	0,000	0,050	0,000	0,600	-	-
8	-	1:3	0,025	0,100	0,025	0,000	-	-
9	-	1:3	0,050	0,000	0,050	0,300	-	-
10	-	1:1	0,000	0,100	0,050	0,300	-	-
11	-	1:1	0,025	0,000	0,000	0,600	-	-
12	-	1:1	0,050	0,050	0,025	0,000	-	-
13	-	1:2	0,000	0,050	0,050	0,000	-	-
14	-	1:2	0,025	0,100	0,000	0,300	-	-
15	-	1:2	0,050	0,000	0,025	0,600	-	-
16	-	1:3	0,000	0,100	0,025	0,600	-	-
17	-	1:3	0,025	0,000	0,050	0,000	-	-
18	-	1:3	0,050	0,050	0,000	0,300	-	-

Donde:

- X2: Ratio pulpa: agua (a: b)
 X3: Goma Xantana (%)
 X4: CMC (%)
 X5: Goma Arábica (%)
 X6: Lecitina (%)

En la figura 2 se muestra el flujo de operaciones seguido para elaborar néctar de unguurahui, se aprecia que posterior a la optimización, los °Brix fueron regulados a 13 con azúcar blanca refinada y el pH a 3,7 con ácido cítrico.

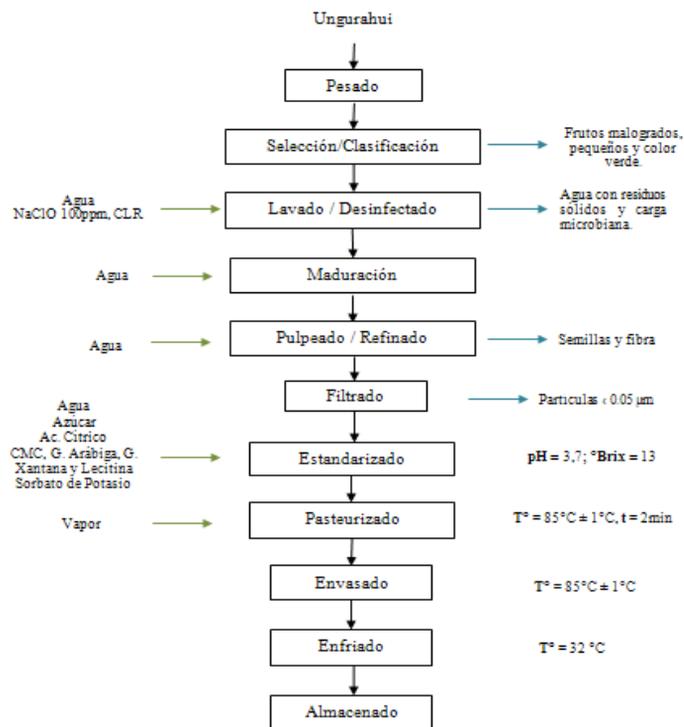


Figura 2. Flujo de operaciones para obtener néctar de unguurahui

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de los factores (p<0,05) que influyen en el rendimiento de la pulpa de unguurahui.

Mediante el análisis de varianza (ANVA), se determinó la significancia (p<0,0001) del modelo cuadrático descrito en la ecuación de la figura 3. La ecuación muestra el comportamiento del rendimiento de la pulpa de unguurahui ante cambios en los factores independientes considerados.

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento (g/kg)} = & -405,83 + 6,32 \cdot \text{Temperatura} + 267,59 \cdot \text{Tiempo} - 24,29 \cdot \text{Ratio Escaldado} + 104,34 \cdot \text{Ratio Pulpeado} - \\
 & 1,46 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} - 0,37 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Ratio Escaldado} - 2,09 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Ratio Pulpeado} - 8,28 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Ratio} \\
 & \text{Escaldado} - 11,49 \cdot \text{Tiempo} \cdot \text{Ratio Pulpeado} + 29,31 \cdot \text{Ratio Escaldado} \cdot \text{Ratio Pulpeado} - 0,01 \cdot \text{Temperatura}^2 - 43,84 \cdot \text{Tiempo}^2 + \\
 & 11,49 \cdot \text{Ratio Escaldado}^2 - 50 \cdot \text{Ratio Pulpeado}^2
 \end{aligned}$$

Figura 3. Modelo cuadrático para optimizar el rendimiento de pulpa de unguurahui

En la tabla 3 se muestra los factores independientes y sus niveles, considerados en el análisis de varianza (ANVA), para la optimización del rendimiento de la pulpa de unguurahui. Al respecto, el rendimiento de una fruta varía en función al cultivar y en muchas ocasiones, de su estado de desarrollo, índice de madurez y factores de procesamiento⁹.

Tabla 3. Optimización de la variable respuesta rendimiento

Respuesta Óptima				
Objetivo: Máximo Rendimiento de Pulpa de Ungurahui				
Valor Óptimo = 43,25				
Factor	Menor	Medio	Mayor	Óptimo
Temperatura (°C)	40	50	60	58
Tiempo (h)	1,50	2,00	2,50	2,04
Ratio: Maduración (a:b) kg	1:1	1:2	1:3	1:1,03
Ratio: Pulpeado (c:d), kg	1:0,25	1:0,50	1:0,75	1:0,41

De los factores evaluados, resultaron significativos ($p < 0,05$) para la optimización del rendimiento de la pulpa de unguurahui, la temperatura de maduración (58°C) y el ratio de pulpeado (1:0,41). Al respecto⁶, indica que se realiza en frutas pulposas para ablandar la fruta y facilitar el pulpeado. Por lo expuesto, la temperatura y el tiempo de pre cocción juegan un papel importante en el rendimiento de pulpa, ya que facilita la separación de las demás partes de la fruta, al ablandar sus tejidos. El unguurahui, por sus características *sui géneris*, requiere de un tratamiento de maduración y posterior pulpeado con adición de agua, para separar óptimamente la pulpa.

En las figuras 4 y 5, se presentan las gráficas de superficie de respuesta y las curvas de contorno, respectivamente, que mejor describen el comportamiento del rendimiento de la pulpa de unguurahui ante la variación de los factores independientes considerados.

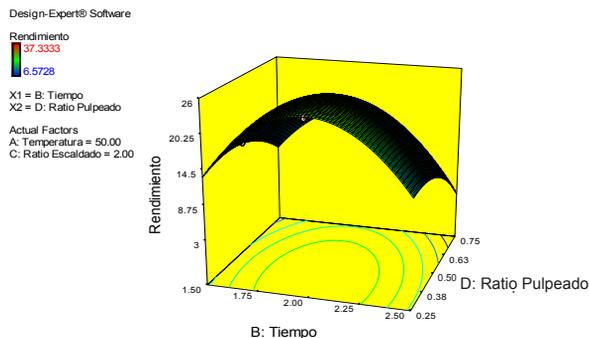


Figura 4. Superficie de respuesta - mayor rendimiento

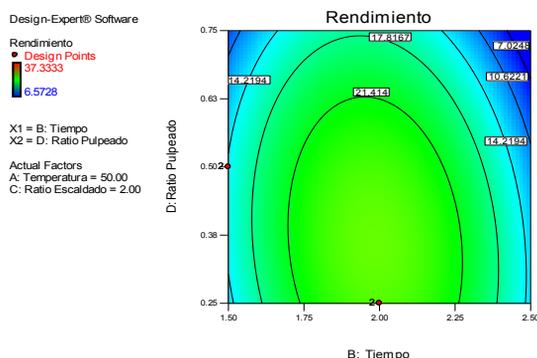


Figura 5. Curvas de contorno de la superficie de respuesta - mayor rendimiento

El análisis de los datos se realizó bajo el criterio de “más es mejor”, representado por la forma de montaña de la figura 4 y las crestas ascendentes de la figura 5. En las gráficas de superficie de respuesta, una superficie máxima se representa en forma de montaña, mientras que en las curvas de contorno un máximo se representa por crestas ascendentes¹⁰.

En la tabla 4 se presentan los valores óptimos de los factores independientes considerados en el análisis del rendimiento de la pulpa de ungrahui, cuya combinación permitió obtener el máximo rendimiento (37,33 %), de acuerdo al grado de deseabilidad (0,871) establecido en el análisis de superficie de respuesta. El rendimiento es característico de cada materia prima, generalmente en frutas de origen tropical y subtropical es menor que las procedentes de clima templado.

Tabla 4. Niveles óptimos obtenidos para los factores independientes y la variable respuesta (rendimiento), mediante superficie de respuesta y deseabilidad general

Factores Independientes					
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Ratio Maduración (a: b)	Ratio Pulpeado (c: d)	Rendimiento (%)
Nivel Óptimo	51,99	1,74	1:3	1: 0,75	37,33

Dónde: a= fruta, b= agua de maduración, c= fruta madurada y d= agua de pulpeado

Determinación de los factores ($p < 0,05$) que influyen en la estabilidad del néctar

Mediante el análisis de varianza (ANVA) se determinó la significancia ($p < 0,0001$) del modelo cuadrático descrito en la ecuación de la figura 6. La ecuación muestra el comportamiento de la estabilidad del néctar de ungrahui ante cambios en los factores independientes considerados.

$$\text{Estabilidad (ml)} = -10,69 + 14,48 \cdot \text{Dilución} + 128,99 \cdot \text{Xantan} - 49,46 \cdot \text{CMC} - 342,42 \cdot \text{Arábiga} + 73,29 \cdot \text{Lecitina} - 116,79 \cdot \text{Dilución} \cdot \text{Xantan} + 0,34 \cdot \text{Dilución} \cdot \text{CMC} - 14,29 \cdot \text{Dilución} \cdot \text{Arábiga} - 30,71 \cdot \text{Dilución} \cdot \text{Lecitina} + 45,88 \cdot \text{Xantan} \cdot \text{CMC} - 1421,47 \cdot \text{Xantan} \cdot \text{Arábiga} - 422,03 \cdot \text{Xantan} \cdot \text{Lecitina} + 2814,12 \cdot \text{CMC} \cdot \text{Arábiga} - 307,44 \cdot \text{CMC} \cdot \text{Lecitina} + 354,31 \cdot \text{Arábiga} \cdot \text{Lecitina} - 0,01 \cdot \text{Dilución}^2 + 2,70 \cdot \text{Xantan}^2 - 0,90 \cdot \text{CMC}^2 + 2,50 \cdot \text{Arábiga}^2 - 7,40 \cdot \text{Lecitina}^2$$

Figura 6. Modelo cuadrático para optimizar la estabilidad del néctar de ungrahui

En la tabla 5 se muestran los factores independientes y sus niveles, considerados en el análisis de varianza, para la optimización de la estabilidad del néctar de ungrahui. Al respecto, las frutas tienen sólidos y sustancias espesantes naturales como: pectina y gomas, que le proporcionan una consistencia característica; sin embargo, no todas lo tienen en cantidades apropiadas para lograr la viscosidad y contribuir a evitar la separación de fases en el néctar; por tanto, se recomienda el uso de estabilizantes naturales o comerciales¹¹.

Tabla 5. Optimización de la variable respuesta estabilidad

Respuesta Óptima				
Objetivo: Estabilidad óptima del néctar de ungrahui				
Valor Óptimo = $9,9 \times 10^{-9}$				
Factor	Menor	Medio	Mayor	Óptimo
Dilución (a:b)	1	2	3	2,780
Goma Xantan (%)	0	0,025	0,050	0,040
CMC (%)	0	0,050	0,100	0,020
Goma arábiga (%)	0	0,025	0,050	0,050
Lecitina (%)	0	0,300	0,600	0,350

De los factores evaluados, resultaron significativos ($p < 0,05$) para la optimización de la estabilidad del néctar de ungrahui, la concentración de goma xantana (0,04 %) y de CMC (0,02 %). Al respecto, las gomas carboximetilcelulosa (CMC), guar, xantana, y arábiga, evitan la sedimentación de la pulpa, aportan consistencia (textura) y mejoran las propiedades sensoriales de los néctares de frutas¹². Por otro lado, estudios refieren la acción del CMC para mantener suspendidas de manera homogénea las partículas, evitando la sedimentación y aumentando la viscosidad del producto¹³, adicionalmente se pueden utilizar otras gomas de grado alimentario.

Se determinó que para elaborar néctar de ungrahui se requiere la adición de sustancias estabilizantes para integrar los ácidos grasos (característicos de la materia prima), con los otros componentes de la formulación, mejorando así el aspecto general de la bebida.

En las figuras 7 y 8, se presentan las gráficas de superficie de respuesta y las curvas de contorno, que mejor describen el comportamiento de la estabilidad del néctar de ungrahui, ante la variación de los factores independientes considerados. El análisis de los datos se realizó bajo el criterio de “nominal es mejor”¹⁰.

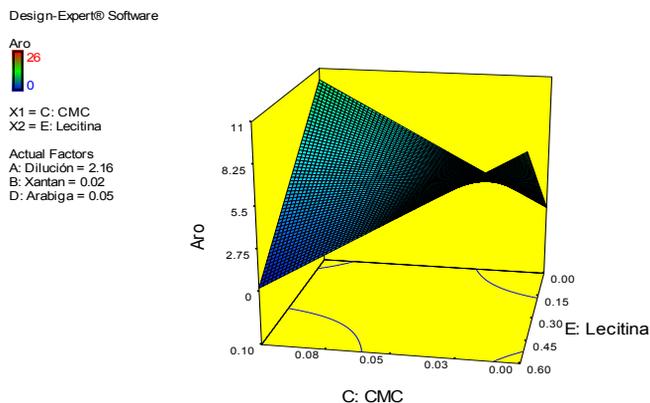


Figura 7. Superficie de respuesta- estabilidad óptima

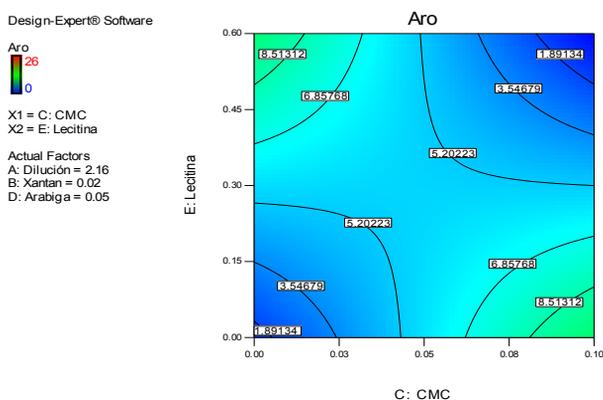


Figura 8. Curvas de nivel de la superficie respuesta - estabilidad óptima

En la tabla 6 se presenta los valores óptimos de los factores independientes considerados en el análisis de la estabilidad del néctar de unguirahui, cuya combinación permitió obtener la mejor estabilidad $2,27 \times 10^{-8}$ ml (nivel de aro en la superficie de la botella), de acuerdo al grado de deseabilidad (0,99) establecido en el análisis de superficie de respuesta.

Tabla 6. Resumen de los niveles óptimos obtenidos para los factores independientes y la variable respuesta (estabilidad), mediante superficie de respuesta y deseabilidad general

	Factor Independientes				Estabilidad	
	Dilución (pulpa, agua)	Goma Xantan (%)	CMC (%)	Goma Arábica (%)	Lecitina (%)	Aro (ml)
Nivel Óptimo	1,33	0,020	0,060	0,030	0,020	$2,27 \times 10^{-8}$

Análisis sensorial del néctar de ungurahui

En la tabla 7 se muestra la puntuación total y ponderada del néctar de ungurahui, obtenida en la evaluación sensorial, realizada al producto optimizado.

Tabla 7. Resultados de la evaluación sensorial del néctar de ungurahui optimizado

Análisis	Atributos		
	Sabor	Color	Textura
Puntuación total	604,2	574,6	640,3
Puntuación ponderada	6,042	5,746	6,403

Se obtuvieron valores promedios de aceptabilidad superiores a 5 (de una escala de 10 puntos), en los tres atributos evaluados (sabor, color y textura), siendo el color el de menor puntuación (5 746); dado las características sui géneris de la materia prima que influyen en el néctar. El sabor fue calificado en promedio con 6 042 puntos atribuido a las características sensoriales propias del ungurahui y la textura con 6 403 puntos debido a la optimización de las gomas utilizadas; que hicieron que el néctar obtenido sea aceptado por los jueces evaluadores.

Análisis microbiológico del néctar de ungurahui

El producto obtenido mostró estabilidad microbiológica, el número de aerobios mesofilos viables (10 UFC/ml), levaduras (<1UFC/ml) y mohos (< 1UFC/ml), fueron mínimos, estando por debajo de los límites microbiológicos establecido por el MINSA¹⁴ y APHA/CMMEF⁸, reflejando las buenas prácticas de manufactura y la calidad de la fruta con la que se trabajó.

CONCLUSIONES

- Los parámetros de los procesos de maduración y pulpeado, que optimizaron el rendimiento de la pulpa de ungurahui, fueron: temperatura (51,99 °C); tiempo (1,74 h); ratio fruta: agua de maduración (1:3) y ratio fruta: agua de pulpeado (1:0,75). Bajo estas condiciones se obtuvo 37,33 % de rendimiento.
- Los parámetros del proceso de estandarizado, que optimizaron la estabilidad del néctar de ungurahui, fueron: dilución (1: 1,33); goma xantana (0,020 %); CMC (0,060 %); goma arábica (0,030 %) y lecitina (0,020 %), obteniendo 2,27 x10⁻⁸ ml (nivel de aro en la superficie de la botella), como indicativo de estabilidad.
- La evaluación sensorial del producto obtenido indicó una aceptabilidad promedio superior al 50 % tanto para textura, sabor y color, destacando la textura como la de mayor aceptabilidad.
- La composición fisicoquímica del ungurahui y del néctar fue: 313,82 y 57,30; 34,79 y 86,90 %; 24,03 y 11 %; 21,30 y 1,30 %; 12,25 y 0,40 %; 6,5 y 0 %; 1,13 y 0,40 % 0,051

y 2,11 %; 0,37 y 13; 5,49 y 3,71; de cal/100g de fruta, humedad, carbohidratos, grasa, fibra, proteínas, cenizas, acidez, °Brix y pH, respectivamente; adicionalmente el néctar reportó 0,99 de aw.

- Los resultados microbiológicos del néctar de ungrahui se encuentran dentro de lo establecido por la normativa nacional (R.M. N°591-2008-MINSA) para este tipo de bebidas, indicando así que fue procesado apropiadamente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aguirre-Calderón O. Manejo Forestal en el Siglo XXI. 2015. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-04712015000400002.pdf.
2. Balslev H., Ríos M., Quezada G., Nantipa B. Palmas útiles en la Cordillera de los Huacamayos. Colección de Manuales de Aprovechamiento Sustentable de Bosque. Probona-Quito. 1997; 1: 1-57.
3. Villachica H. Frutales y Hortalizas Promisorios de la Amazonia. Tratado de Cooperación Amazónica, Secretaria Pro - Tempore. Lima - Perú. 1996; 367.
4. AOAC International. Official Methods of Analysis of AOAC International. Rockville Maryland USA. 2016. ISBN: 0-935584-87-0.
5. Collazos C., Philip W., Viñas E., Alvistur J., Urquieta A., Vásquez J. La composición de alimentos de mayor consumo en el Perú. 6ta Edición. Ministerio de Salud- Instituto Nacional de Nutrición. Lima- Perú. 1993; 60.
6. Guevara A. Elaboración de pulpas, zumos, néctares, deshidratados, osmodeshidratados y fruta confitada. Universidad Nacional Agraria La Molina - Facultad de Industrias Alimentarias – Departamento de Tecnología de Alimentos y Productos Agropecuarios. Lima – Perú. 2015; 5.
7. McLaren K. Food colorimetry- Developments in food colours I. Walford J, editor. London, U.K. 1996; 9: 27-45.
8. APHA/CMMEF. Compendium of Methods for the Microbiological Examination of Foods. 4th Edition. 2001; Chapter 7: 64-65.
9. Márquez CC, Otero EC, Cortes RM. Cambios fisiológicos, texturales, fisicoquímicos y micro estructurales del tomate de árbol (*Chyphomandra betacea* S.) en poscosecha. Compendiado en: VITAE, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica de la Universidad de Antioquia. Vol. 14, No. 2. Colombia. 2007; 10-16.
10. Gutiérrez H., De La Vara R. Análisis y diseño de experimentos. Primera edición. Editorial Mc Graw Gill Interamericana Editores S.A. México. 2008; 468.
11. Coronado M., Hilario R. Procesamiento de alimentos para pequeñas y microempresas agroindustriales. Unión Europea, CIED, EDAD, CEPSCO. Lima- Perú. 2006, 120.
12. Pastor MV, Costell E, Duncan L. Effects of hydrocolloids and aspartame on sensory viscosity and sweetener of low calorie peach nectars. Journal Texture Studied. 1996; 27: 61-79.

13. Vargas R. y Pisfil E. Estudio químico bromatológico y elaboración de néctar de *Mespilus germánica* L. (níspero de palo) procedente de la provincia de Vilcashuamán, departamento de Ayacucho. Lima-Perú. 2008; 80.
14. MINSA. Norma sanitaria que establece los criterios microbiológicos de calidad e inocuidad para los alimentos y bebidas de consumo humano. El Peruano, 27 de Agosto del 2008. Disponible en: www.sanipes.gob.pe/archivos/biblioteca/N_14_RM_591_2008_MINSA.pdf

COMPOSICIÓN QUÍMICA Y COMPUESTOS BIOACTIVOS DE TREINTA ACCESIONES DE KIWICHA (*Amaranthus caudatus* L.)

Ruth Chamorro Gómez^a, Ritva Repo Carrasco^b, Karina Ccapa Ramírez^c,
Fredy Quispe Jacobo^c

RESUMEN

En la presente investigación se evaluaron la composición química y los compuestos bioactivos de 30 accesiones de kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.). La fibra dietaria total (FDT) se encontró entre 7,50 a 14,12 %, los compuestos fenólicos totales entre 51,34 y 75,69 mg GAE/100 g de muestra, los flavonoides totales entre 12,65 a 36,58 mg CE/100 g de muestra. La evaluación de amilosa utilizando como dispersante NaOH y DMSO presentaron resultados con correlación significativa ($r^2 = 0,883$). Se encontraron diferencias estadísticas para todos los compuestos bioactivos y capacidad antioxidante en todas las kiwichas evaluadas. Los análisis estadísticos de correlación de compuestos fenólicos totales con actividad antioxidante de acuerdo al radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) y 2,2-azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS) muestran coeficientes de correlación significativas 0,610 y 0,714, respectivamente. El coeficiente de correlación entre la capacidad antioxidante con el radical DPPH y ABTS fue 0,823.

Palabras clave: ABTS, amilosa, betalainas, DPPH, fibra dietaria, flavonoides

CHEMICAL COMPOSITION AND BIOACTIVE COMPOUNDS OF THIRTY ACCESSIONS OF KIWICHA (*Amaranthus caudatus* L.)

ABSTRACT

In the present investigation the chemical composition and bioactive compounds of grains of 30 accessions of kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.) were evaluated. The total dietary fiber (TDF) was found between 7.50 to 14.12 %, the total phenolic compounds between 51.34 to 75.69 mg GAE/100 g sample, total flavonoids between 12.65 and 36.58 mg CE/100 g of sample. The amylose evaluations using NaOH and DMSO as dispersants showed significant correlation between the results ($r^2 = 0.883$). Statistical differences were found for all the bioactive compounds and antioxidant capacity in all the kiwichas evaluated. Statistical analysis of correlation of total phenolic compounds with antioxidant capacity according to the radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and 2,2'-azinobis (3-

¹a Universidad Nacional Hermilio Valdizán, Av. s/n Universitaria, Huánuco, Perú.

^b Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina s/n, La Molina, Lima, Perú.

^c Instituto Nacional de Innovación Agraria – INIA. Av. La Molina 1981 Lima, Perú

ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) showed significant correlation coefficients 0.610 and 0.714 respectively. The correlation coefficient between the antioxidant capacity with the DPPH and ABTS radical was 0.823.

Key words: ABTS, amylose, betalains, DPPH, dietary fiber, flavonoids

INTRODUCCIÓN

Kiwicha (*Amaranthus caudatus* L.) conocido como amaranto, se consumió desde la época precolombina en América del Sur hace miles de años, antes de la incorporación del maíz y la papa en la dieta andina¹.

Actualmente, este grano andino se revalora por sus propiedades nutricionales y beneficios en la salud al ser consumido como un cereal integral, que crece en condiciones adversas². Estudios recientes destacan su contenido elevado de proteínas ricas en lisina, metionina y cisteína, así como ácidos grasos insaturados, fibra y minerales². Los carbohidratos se encuentran entre 55,5 a 71,5 %¹.

El conocimiento de la kiwicha como fuente de fitoquímicos se constituye en una fuente potencial de estos compuestos en la dieta humana³. Los polifenoles son micronutrientes abundantes en nuestra dieta, a los que se atribuye su rol en la prevención de enfermedades degenerativas tal como cáncer y problemas cardiovasculares, los efectos benéficos de los polifenoles dependen de la cantidad consumida y de su biodisponibilidad⁴.

Las betalainas son un grupo de aproximadamente 70 pigmentos hidrosolubles, con estructuras de glucósidos, derivados de la 1,7-diazoheptametina y que se han dividido en dos grandes clases: los rojos o betacianinas y los amarillos o betaxantina (figura 1). Un grupo de pigmentos de betalainas tipo betacianinas fueron reportados en la familia *Amaranthaceae*, las cuales poseen capacidad antioxidante⁵.

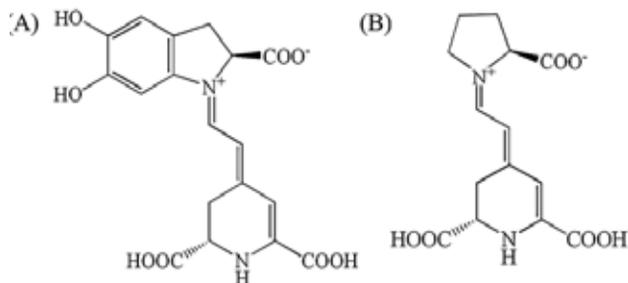


Figura 1. Estructura química de (A) betanidina, una betacianina más común y (B) indicaxantina, una betaxantina⁵.

La actividad antioxidante de las semillas de kiwicha, evaluada según el método DPPH, en la variedad Centenario presenta 410,0 $\mu\text{mol trolox/g}$ y en la variedad Oscar Blanco 398,1 $\mu\text{mol trolox/g}$, mientras que por el método con ABTS valores más altos fueron registrados, 670,1 $\mu\text{mol trolox/g}$ en Oscar Blanco y 827,6 $\mu\text{mol trolox/g}$ en la variedad Centenario⁶. Investigaciones anteriores reportan actividad antioxidante de compuestos fenólicos totales, flavonoides totales y betalainas en granos de kiwicha^{3,6}.

El consumo de granos andinos aporta fibra a nuestra dieta y ayuda a prevenir las enfermedades cardiovasculares, la fibra insoluble tiene la capacidad de unir las sales biliares en el lumen intestinal, disminuyendo su reabsorción y favoreciendo su eliminación en las deposiciones; para compensar esta pérdida, el hígado resintetiza sales biliares a partir del colesterol del organismo, fenómeno que contribuye a disminuir la colesterolemia. Se ha demostrado que los alimentos ricos en fibra dietética tienden a ser una fuente rica de vitaminas, minerales, fitoquímicos, antioxidantes naturales y otros micronutrientes⁶. Los objetivos de la presente investigación fueron evaluar la composición química de 30 accesiones de kiwicha y determinar el contenido de algunos compuestos bioactivos, como fibra dietaria, fenólicos totales, flavonoides totales y betalainas de 30 accesiones de kiwicha.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

30 accesiones de kiwicha de la Estación Experimental Baños del Inca de Cajamarca, Perú, se evaluaron en esta investigación. Los códigos PER de las muestras fueron: PER 002354, PER 002355, PER 002356, PER 002357, PER 002358, PER 002359, PER 002360, PER 002363, PER 002365, PER 002366, PER 002367, PER 002368, PER 002369, PER 002370, PER 002377, PER 002378, PER 002379, PER 002381, PER 002380, PER 002422, PER 002442, PER 002443, PER 002456, PER 002457, PER 002458, PER 002459, PER 002460, PER 002461, PER 002462 y PER 002463. En los análisis se usaron reactivos de las marcas Merck y Sigma Chemical Co, grado analítico.

Métodos

Composición química. Los contenidos de humedad, ceniza, proteína (factor de conversión 6,25), lípidos y fibra cruda fueron determinados según AOAC⁷. Los carbohidratos se obtuvieron por diferencia.

Almidón. La determinación de almidón se realizó según Pérez *et al.*⁸. Los granos de kiwicha se pesaron en tubos de centrifuga de 50 mL ($2,0 \pm 0,5$ g) y se remojaron con agua destilada, toda la noche. Después del tiempo indicado se realizó la molienda por 10 min en una licuadora, y el material triturado se tamizó sobre malla N° 200 (75 μm). La obtenida se centrifugó a 5000 rpm por 5 min. Se procedió a estandarizar el pH = 7. Luego se centrifugó a 5000 rpm por 5 min, se repitió este procedimiento luego de adicionar etanol a 78° y agua destilada. El sedimentado se secó en una estufa a 40 °C hasta peso constante (~48 horas).

Amilosa y Amilopectina

Hidróxido de sodio (NaOH). La determinación de la amilosa se realizó según Sené *et al.*⁹. Se pesó 25 mg de almidón en un tubo de prueba de 13 x 100 mm con tapa roscada y cubierta de teflón. Se incorporó 0,25 mL de etanol 95° y mezcló. Seguidamente se adicionó 2,25 mL de hidróxido de sodio 1 molar, se tapó y mezcló. Se calentó en baño de ebullición por 10 min. Se dejó reposar toda la noche. Entonces se transfirió a una fiola de 25 mL y se agitó vigorosamente. Para la reacción en un tubo de prueba se incorporó 4 mL de agua destilada y se midió 0,5 mL de la muestra. Se adicionó 1 mL de ácido acético 1 molar y se agitó inmediatamente para adicionar 0,2 mL de solución de yodo (0,2 g de yodo/2 g yoduro de potasio en 100 mL), seguidamente se adicionó 4,3 mL de agua destilada, se agitó y se dejó reposar por 20 min en la oscuridad. Se ajustó el espectrofotómetro UV-Vis con el blanco hasta leer cero a 620 nm y se leyó las soluciones estándar y muestras desconocidas.

Dimetil sulfóxido (DMSO). La determinación de amilosa se realizó según Hoover y Ratnayake¹⁰. En un vaso precipitado de 10 mL, se pesó 20 mg de almidón y agregó 8 mL de DMSO al 90 %. Esto se ubicó en un agitador magnético con temperatura y agitó vigorosamente. Cuando alcanzó los 85 °C se controló 15 min. Al término se dejó enfriar el vaso precipitado a temperatura ambiente y diluyó con agua destilada en una fiola volumétrica de 25 mL. En una fiola de 50 mL, se tomó una alícuota de la solución diluida (1 mL). Se añadió 5 mL de la solución de yodo (2 g de yoduro de potasio/0,2 g de yodo molecular, se enrazó a 500 mL). Pronto se enrazó la fiola con agua destilada, mezcló y dejó en reposo durante 15 min en oscuridad (a temperatura ambiente). Se ajustó el espectrofotómetro con el blanco hasta leer cero a 600 nm y se leyó las soluciones estándar y muestras desconocidas.

Azúcares reductores. Se evaluó según Najmus y Whitney¹¹; 0,2 mL del extracto acuoso de las muestras se mezclaron con 0,8 mL de la solución ácido dinitrosalicílico (30 g de tartrato de sodio y potasio, 10 g de ácido dinitrosalicílico y 16 g de hidróxido de sodio fueron enrazados en 1000 mL) se agitó y se dejó en baño María por 15 min (~100 °C) la muestra fue enfriada inmediatamente en baño de hielo y se agregaron 5 mL de agua destilada para su evaluación. Al finalizar se midieron las absorbancias a 540 nm frente a un blanco en el espectrofotómetro UV-Vis. El contenido de azúcares reductores se obtuvo a partir de una curva de calibración de glucosa y expresados como equivalentes mg de glucosa/100 g en base seca (bs). Se realizó la curva de calibración de glucosa entre los 250 y 2200 mg/L ($r^2 = 0,999$; $y = 0,0002x - 0,0247$).

Compuestos bioactivos

Fibra dietaria. Se evaluó según el método de la AACC¹². Para esto, se pesó 1000 mg de la muestra en un vaso de precipitado de 250 mL (por cuadruplicado) se adicionó 40 mL de solución buffer MES-TRIS (19,52 g de 2 (*N*-morfolino) ácido etanosulfónico (MES) y 14,2 g de tris (hidroximetil) aminometano (TRIS) en 2 L de agua destilada, se ajustó el pH a 8,2 con NaOH, 6 N), seguido se llevó a cabo una digestión enzimática utilizando α -amilosa termoestable (50 μ L a ~100 °C), proteasa (100 μ L a 60 °C) y amiloglucosidasa (200 μ L a 60 °C) para degradar el almidón y las proteínas presentes. El hidrolizado se filtró y el residuo se lavó con 10 mL de: agua destilada a 70 °C, etanol de 95° y acetona, luego fue secado y pesado (FDI). El filtrado (FDS) se precipitó con (cuatro volúmenes) etanol de 95° a 60 °C, por ~60

min. Transcurrido el tiempo se lavó con 15 mL de alcohol de 78°, 95° y acetona, luego se filtró, secó y pesó. A los valores se les restó el contenido de proteína, ceniza y blanco. La fibra dietaria total (FDT) se obtuvo de la suma de la FDI y FDS.

Preparación de la muestra para fenólicos totales, flavonoides totales, capacidad antioxidante y azúcares reductores. La muestra se preparó según Hirose *et al.*¹³. Se pesó 100 mg de la muestra homogenizada directamente en el tubo de centrifuga de 13 mL con tapa, se adicionó 10 mL de etanol:agua destilada (1:1), se agitó y maceró toda la noche (4 °C). Trascurrido el tiempo, el extracto crudo se filtró a través de un filtro de membrana de 0,45 µm y almacenó a -20 °C hasta su posterior análisis.

Fenólicos totales. Se utilizó el método adaptado de Hirose *et al.*¹³. A 3 mL de agua destilada se agregó 1 mL del extracto. Y se mezcló en un agitador tipo vórtex. Luego se añadió 1 mL de reactivo del fenol según Folin-Ciocalteu (1:4). Se homogenizó y finalmente se agregó 1 mL de carbonato de sodio al 10 %. Se mezcló las soluciones por 1 hora, en oscuridad y al término del tiempo indicado se leyó las absorbancias en el espectrofotómetro UV-Vis a 760 nm. El contenido de compuestos fenólicos totales se expresó como mg equivalentes de ácido gálico (GAE)/100 g en base seca. Se realizó la curva de calibración del ácido gálico entre 4 y 40 mg/L ($r^2 = 0,999$; $y = 0,0166x$).

Flavonoides totales. Se determinaron según Dini *et al.*¹⁴. 0,5 mL de extracto se añadió a un tubo de prueba de 10 mL conteniendo 2 mL de agua destilada a tiempo cero, se añadieron 0,15 mL de nitrito de sodio acuoso (5 g/100 mL). Después de 5 min, se añadieron 0,15 mL de una solución acuosa de cloruro de aluminio (10 g/100 mL). A los 6 min, se añadió 1 mL de hidróxido de sodio 1 molar a la mezcla. Inmediatamente se diluyó al volumen con la adición de 1,2 mL de agua destilada y se agitó hasta que la solución estuvo completamente mezclada. La absorbancia se midió a 510 nm en el espectrofotómetro UV-Vis frente a un blanco que fue preparado con agua destilada. Los contenidos de flavonoides totales en los extractos se expresaron como mg equivalentes de catequina (CE)/100 g en base seca. Se realizó la curva de calibración de catequina entre los 10 y 80 mg/L ($r^2 = 0,998$; $y = 0,0039x$).

Betalainas. Para la determinación de betalainas, se siguió la metodología de Von Elbe¹⁴. Se realizó la extracción de las betalainas de 200 mg de muestra homogenizada con 10 mL de buffer fosfato a pH 6,5 (4/9,4 (v/v) 8,863 g/L Na_2HPO_4 /6,773 g/L KH_2PO_4) bajo agitación constante a una velocidad media durante 2 horas en oscuridad (a temperatura ambiente). Finalizado el tiempo señalado se centrifugó a 13000 rpm durante 30 min a 4 °C. Se ajustó el espectrofotómetro con el blanco hasta leer cero a 476, 538 y 600 nm y se procedió a leer las absorbancias de las muestras desconocidas. La determinación de betacianinas y betaxantinas resultó de reemplazar los valores de absorbancia en las expresiones: $x = 1,095 (a - c)$, $y = b - z - x/3$, 1 y $z = a - x$; donde: a = absorbancia a 538 nm, b = absorbancia a 476 nm, c = absorbancia a 600 nm, x = absorbancia debido a betacianina, y = absorbancia debido a betaxantinas, y z = absorbancia debido a impurezas.

Capacidad antioxidante con DPPH. Se determinó según Hirose *et al.*¹³; 0,3 mL de extracto se mezcló con 2,7 mL de solución de DPPH (0,07 mM). La mezcla se agitó vigorosamente y se dejó reposar durante 30 min en oscuridad, la absorbancia se midió a 517 nm en el espectrofotómetro frente a un blanco. La actividad antioxidante en los extractos se expresó como equivalentes trolox (μmol)/100 g en base seca. Se realizó la curva de calibración de trolox entre los 5 y 47 mg/L ($r^2 = 0,999$; $y = 0,0008x$).

Capacidad antioxidante con ABTS. Se siguió la metodología según Re *et al.*¹⁵ se tomó 0,3 mL de extracto y se mezcló con 3 mL de solución de ABTS (se disolvió ABTS en agua destilada hasta una concentración de 7 mM; el radical catión ABTS fue producido haciendo reaccionar la solución de ABTS con 2,45 mM de persulfato de potasio y dejando permanecer la mezcla en oscuridad a temperatura ambiente durante 12 a 16 horas antes del uso. Debido a que el ABTS y el persulfato de potasio reaccionan estequiométricamente en una proporción de 1:0,5; la absorbancia fue ajustada con etanol a $0,70 \pm 0,02$ a 734 nm). La mezcla se agitó vigorosamente y se dejó reposar durante 6 min en la oscuridad, la absorbancia se midió a 734 nm en el espectrofotómetro UV-Vis frente a un blanco. La actividad antioxidante en los extractos se expresó como equivalentes trolox (μmol)/100 g en base seca. Se realizó la curva de calibración de trolox entre los 5 y 47 mg/L ($r^2 = 0,999$; $y = 0,0103x$).

Análisis estadístico. Los análisis fueron realizados por triplicado en su mayoría y los resultados se expresaron como medias y su desviación estándar. Los resultados fueron evaluados mediante análisis de varianza (ANVA) y Kruskal-Wallis, según las diferencias entre las accesiones, se consideraron significativas sus diferencias en $p \leq 0,05$. Adicionalmente, se realizaron pruebas de significancias según Tukey a $p \leq 0,05$. Para establecer la relación entre las diferentes variables se utilizó la correlación No paramétrica de Spearman bivariada a un nivel de significancia de 0,05 y 0,01. Los análisis estadísticos se realizaron en el programa estadístico Statistical Package for the Social Sciences (SPSS) versión 20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la composición química mostraron diferencias significativas en $p \leq 0,05$ entre 30 diferentes accesiones de kiwicha, tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la composición química de las accesiones de kiwicha.

Código Nacional	Humedad (%)	Ceniza (% bs)	Lípidos (% bs)	Proteína (% bs)	Fibra cruda (% bs)	Carbohidratos (% bs)
PER 002354	11,30 ± 0,07 ^{abdfg}	1,96 ± 0,03 ^a	8,13 ± 0,11 ^{fg}	15,28 ± 0,02 ^{cdgh}	2,08 ± 0,02 ^{cdilm}	74,63 ± 0,08 ^{abc}
PER 002355	10,64 ± 0,07 ^{gh}	2,13 ± 0,05 ^{bc}	8,72 ± 0,02 ^{bcdef}	15,14 ± 0,08 ^{gh}	2,75 ± 0,05 ^{bc}	74,01 ± 0,08 ^{cddefghij}
PER 002356	11,30 ± 0,00 ^{abdfg}	2,52 ± 0,02 ^{ghij}	8,12 ± 0,09 ^{fg}	16,35 ± 0,16 ^{ab}	2,34 ± 0,05 ^{gh}	73,01 ± 0,06 ^k
PER 002357	11,07 ± 0,08 ^{fg}	2,15 ± 0,04 ^g	8,38 ± 0,03 ^{def}	14,41 ± 0,04 ^{ij}	1,90 ± 0,00 ^{mn}	75,06 ± 0,10 ^{ab}
PER 002358	11,08 ± 0,12 ^{fg}	2,64 ± 0,00 ^{gh}	7,91 ± 0,06 ^{gh}	15,94 ± 0,14 ^{abcd}	2,56 ± 0,04 ^{cd}	73,52 ± 0,20 ^{efghijk}
PER 002359	11,07 ± 0,01 ^{fg}	2,50 ± 0,04 ^{gh}	8,20 ± 0,13 ^{efg}	15,16 ± 0,12 ^{gh}	2,31 ± 0,04 ^{gh}	74,13 ± 0,21 ^{cd}
PER 002360	10,67 ± 0,17 ^{gh}	2,72 ± 0,05 ^{cd}	7,89 ± 0,04 ^{gh}	15,16 ± 0,11 ^{gh}	1,97 ± 0,01 ^{klmn}	74,24 ± 0,05 ^{cd}
PER 002363	10,27 ± 0,09 ^l	2,85 ± 0,07 ^g	8,84 ± 0,11 ^{bc}	14,13 ± 0,15 ^l	2,10 ± 0,01 ^{ghilm}	74,19 ± 0,25 ^{cd}
PER 002365	10,73 ± 0,04 ^{hi}	2,77 ± 0,01 ^{cd}	8,54 ± 0,05 ^{cd}	15,38 ± 0,12 ^{def}	2,27 ± 0,04 ^{gh}	73,31 ± 0,12 ^{hijk}
PER 002366	10,70 ± 0,01 ^g	2,37 ± 0,07 ^{klm}	8,44 ± 0,16 ^{def}	15,62 ± 0,03 ^{bcdefg}	2,07 ± 0,03 ^{klm}	73,57 ± 0,19 ^{defghijk}
PER 002367	11,49 ± 0,00 ^{cd}	2,33 ± 0,02 ^{lm}	7,99 ± 0,10 ^{gh}	15,69 ± 0,12 ^{bcdefg}	2,44 ± 0,01 ^{efg}	73,99 ± 0,04 ^{cd}
PER 002368	11,11 ± 0,07 ^{fg}	2,32 ± 0,02 ^{lm}	8,47 ± 0,06 ^{cd}	16,18 ± 0,16 ^{abc}	2,47 ± 0,02 ^{defg}	73,03 ± 0,00 ^k
PER 002369	11,22 ± 0,07 ^{defg}	2,58 ± 0,01 ^{gh}	8,40 ± 0,02 ^{def}	15,75 ± 0,00 ^{gh}	2,44 ± 0,00 ^{fg}	73,26 ± 0,05 ^{ijk}
PER 002370	11,43 ± 0,03 ^{bcde}	2,31 ± 0,04 ^{lm}	6,88 ± 0,08 ^k	15,55 ± 0,03 ^{cd}	2,14 ± 0,04 ^{hijkl}	75,26 ± 0,05 ^a
PER 002377	11,08 ± 0,01 ^{fg}	2,79 ± 0,02 ^{cd}	7,24 ± 0,07 ^{jk}	15,50 ± 0,01 ^{cd}	2,01 ± 0,07 ^{klm}	74,46 ± 0,06 ^{abc}
PER 002378	11,26 ± 0,01 ^{cd}	2,23 ± 0,01 ^{lm}	7,40 ± 0,16 ^j	16,01 ± 0,16 ^{abcde}	1,97 ± 0,00 ^{klm}	74,35 ± 0,32 ^{bcd}
PER 002379	11,04 ± 0,00 ^{gh}	2,22 ± 0,01 ^{lm}	8,13 ± 0,03 ^{fg}	15,52 ± 0,01 ^{cd}	2,69 ± 0,07 ^{cd}	74,12 ± 0,02 ^{cd}
PER 002381	11,36 ± 0,03 ^{cd}	3,67 ± 0,02 ^a	7,66 ± 0,01 ^{hi}	15,28 ± 0,11 ^{efgh}	5,79 ± 0,13 ^a	73,38 ± 0,13 ^{ghijk}
PER 002380	11,85 ± 0,01 ^a	2,79 ± 0,01 ^{cd}	8,57 ± 0,02 ^{cd}	16,59 ± 0,00 ^a	6,00 ± 0,12 ^a	72,04 ± 0,01 ^l
PER 002422	11,69 ± 0,01 ^{ab}	1,96 ± 0,01 ^o	7,68 ± 0,06 ^{hi}	16,11 ± 0,14 ^{abcd}	1,92 ± 0,03 ^{lm}	74,26 ± 0,17 ^{cd}
PER 002442	11,57 ± 0,01 ^{abc}	2,65 ± 0,00 ^{defg}	8,54 ± 0,12 ^{cd}	15,80 ± 0,02 ^{bcdefg}	2,73 ± 0,07 ^{bc}	73,01 ± 0,11 ^k
PER 002443	11,03 ± 0,00 ^{gh}	2,41 ± 0,00 ^{kl}	7,91 ± 0,20 ^{gh}	16,17 ± 0,13 ^{abc}	2,12 ± 0,01 ^{ghilm}	73,52 ± 0,07 ^{efghijk}
PER 002456	11,13 ± 0,02 ^{fg}	2,43 ± 0,01 ^{kl}	9,67 ± 0,02 ^a	14,53 ± 0,01 ^{hi}	2,04 ± 0,00 ^{lm}	73,37 ± 0,03 ^{ghijk}
PER 002457	11,10 ± 0,04 ^{fg}	2,33 ± 0,03 ^{lm}	9,09 ± 0,02 ^b	15,37 ± 0,07 ^{defg}	2,94 ± 0,04 ^a	73,21 ± 0,16 ^k
PER 002458	10,61 ± 0,11 ^{gh}	2,74 ± 0,01 ^{cd}	7,92 ± 0,07 ^{gh}	15,25 ± 0,01 ^{efgh}	2,17 ± 0,06 ^{gh}	74,09 ± 0,02 ^{cd}
PER 002459	10,18 ± 0,02 ^l	2,44 ± 0,02 ^{gh}	7,99 ± 0,01 ^{gh}	15,52 ± 0,04 ^{defg}	2,00 ± 0,04 ^{lm}	74,05 ± 0,06 ^{cd}
PER 002460	10,39 ± 0,18 ^{kl}	2,35 ± 0,01 ^{lm}	7,63 ± 0,01 ^{hi}	15,67 ± 0,09 ^{bcdefg}	1,76 ± 0,00 ^a	74,34 ± 0,10 ^{bcd}
PER 002461	10,38 ± 0,11 ^{kl}	3,00 ± 0,08 ^b	8,43 ± 0,08 ^{def}	15,31 ± 0,10 ^{fg}	2,48 ± 0,02 ^{defg}	73,26 ± 0,10 ^{ijk}
PER 002462	10,48 ± 0,11 ^{kl}	2,10 ± 0,00 ^{mn}	7,46 ± 0,01 ^{ij}	15,88 ± 0,13 ^{abcd}	2,04 ± 0,03 ^{lm}	74,56 ± 0,22 ^{abc}
PER 002463	10,71 ± 0,08 ^l	2,66 ± 0,01 ^{defg}	7,00 ± 0,12 ^k	15,77 ± 0,77 ^{bcdefg}	2,60 ± 0,04 ^{cd}	74,58 ± 0,57 ^{abc}

Los valores representan el promedio de tres repeticiones. El factor de conversión de la proteína fue 6,25.

En la tabla 1 se observa altos contenidos de proteínas (PER 002380, PER 002356, PER 002368, PER 002443, PER 002422, PER 002378, PER 002358 y PER 002462 con 16,59; 16,35; 16,18; 16,17; 16,11; 16,01; 15,94 y 15,88 % bs, respectivamente, estas accesiones son estadísticamente similares) y lípidos (hasta 9,67 % la PER 002456, estadísticamente superior).

Los granos de kiwicha contenían almidón entre 53,47 a 63,58 %, correspondientes a los códigos PER 002381 y PER 002462, respectivamente (tabla 2). La correlación entre almidón y carbohidratos fue significativa con $r = 0,497$ a 0,01 y con azúcares reductores (0,424). Pérez *et al.*⁸ desarrollaron una metodología para la obtención de almidón el cual requiere el remojo de granos, tamizado luego de la molienda, estandarización de pH y centrifugado con etanol. Método que es propio de este grano debido a que presenta alto contenido de grasa, proteína y fibra; en comparación, por ejemplo, con un tubérculo, pues la extracción de almidón es más sencilla y no requiere de las operaciones antes mencionadas. En investigaciones anteriores¹⁶ reportan contenidos ligeramente superiores. Otros autores¹⁷ reportan dentro de lo encontrado en esta investigación.

Los granos de kiwicha contenían amilosa (con NaOH) entre 0,36 a 16,60 % (tabla 2). Correspondientes a las semillas con código PER 002370 y PER 002378, respectivamente. Mientras que la amilopectina se encontraba presente entre 83,40 a 99,64 %, propios de los códigos PER 002378 y PER 002370, respectivamente. Los granos de kiwicha contenían

amilosa (con DMSO) entre 1,77 a 16,74 % pertenecientes a los códigos nacionales PER 002356 y PER 002378, respectivamente. Por su parte la amilopectina se encontró entre 83,26 a 98,23 %; propios de la PER 002378 y PER 002356. Cabe resaltar que los resultados usando ambas metodologías arrojan valores similares que muestran que la PER 002378, presenta mayor contenido de amilosa (16,74 % con DMSO y 16,60 % con NaOH), esto lo confirma el coeficiente de correlación Spearman $r = 0,881$; el cual resultó significativa al nivel 0,01. El criterio tomado en esta investigación para usar 600 nm para DMSO y 620 nm para NaOH, fue hacer un barrido y apreciar la mayor absorbancia, luego de la formación del complejo yodo y amilosa, a las longitudes mencionadas correspondientes a cada metodología. En investigaciones realizadas emplearon¹⁷ enzimas para determinar la amilosa estimando con el ratio de glucosa oxidasa-peroxidasa, con lecturas a 510 nm,

En la tabla 2, los azúcares reductores se encontraron entre 1,60 a 4,51 % expresado como glucosa, pertenecientes a las semillas con códigos PER 002365 y PER 002462. En una investigación¹⁸ se evaluaron el efecto de la germinación en el contenido de azúcares reductores expresados en sucrosa, encontraron que el grano de kiwicha sin germinar tenía 0,26 % de sucrosa y conforme se incrementaban las horas de germinación también incrementaban los azúcares reductores alcanzando hasta 11,7 % al evaluar el grano germinado por 20 horas.

Tabla 2. Resultados de almidón, amilosa y amilopectina (con DMSO y NaOH) y azúcares reductores

Código Nacional	Almidón (%)	Amilosa DMSO (%)	Amilopectina DMSO (%)	Amilosa NaOH (%)	Amilopectina NaOH (%)	Azúcares reductores (g de glucosa/100 g bs)
PER 002354	56,37 ± 0,59 ^{hijklm}	3,05 ± 0,00 ^{mm}	96,95 ± 0,00 ^{ef}	2,94 ± 0,10 ^k	97,06 ± 0,10 ^f	2,58 ± 0,10 ^{efghi}
PER 002355	56,84 ± 0,82 ^{hijklm}	2,32 ± 0,00 ^{pp}	97,68 ± 0,00 ^{bcd}	1,62 ± 0,21 ^{lm}	98,38 ± 0,21 ^{de}	2,45 ± 0,03 ^{efghi}
PER 002356	56,22 ± 0,86 ^{hiklm}	1,77 ± 0,12 ^r	98,23 ± 0,12 ^a	1,43 ± 0,04 ^{lmn}	98,57 ± 0,04 ^{ode}	2,43 ± 0,14 ^{efghij}
PER 002357	56,75 ± 0,38 ^{hijklm}	2,56 ± 0,00 ^{ppq}	97,44 ± 0,03 ^{bcd}	1,39 ± 0,18 ^{lmn}	98,61 ± 0,18 ^{ode}	2,19 ± 0,13 ^{ghijkl}
PER 002358	54,77 ± 0,46 ^{lm}	2,26 ± 0,12 ^{ppq}	97,74 ± 0,12 ^{bcd}	1,29 ± 0,18 ^{mn}	98,71 ± 0,18 ^{cd}	2,52 ± 0,36 ^{efghi}
PER 002359	57,89 ± 0,22 ^{efghij}	2,74 ± 0,12 ^{pp}	97,26 ± 0,12 ^{bcd}	0,75 ± 0,05 ^{op}	99,25 ± 0,05 ^{ab}	1,74 ± 0,09 ^{kl}
PER 002360	58,72 ± 0,23 ^{efghij}	2,07 ± 0,00 ^{pp}	97,93 ± 0,00 ^{bcd}	0,77 ± 0,16 ^{op}	99,23 ± 0,16 ^{ab}	2,70 ± 0,40 ^{efghij}
PER 002363	54,80 ± 0,84 ^{klm}	1,95 ± 0,14 ^r	98,05 ± 0,14 ^{ab}	1,54 ± 0,40 ^{lm}	98,46 ± 0,40 ^{de}	2,15 ± 0,34 ^{ghijkl}
PER 002365	56,89 ± 0,82 ^{ghijklm}	2,87 ± 0,12 ^{mm}	97,13 ± 0,12 ^{def}	1,79 ± 0,12 ^l	98,21 ± 0,12 ^c	1,60 ± 0,02 ^l
PER 002366	57,28 ± 0,49 ^{efghij}	13,11 ± 0,37 ^q	86,89 ± 0,37 ^a	12,43 ± 0,20 ^b	87,57 ± 0,20 ^p	2,00 ± 0,05 ^{hijkl}
PER 002367	55,70 ± 0,46 ^{kilm}	12,32 ± 0,49 ^{cd}	87,68 ± 0,49 ^{op}	11,74 ± 0,22 ^c	88,26 ± 0,22 ^b	1,70 ± 0,09 ^{kl}
PER 002368	56,33 ± 0,92 ^{hijklm}	11,16 ± 0,12 ^q	88,84 ± 0,12 ^m	10,30 ± 0,17 ^c	89,70 ± 0,17 ^l	2,04 ± 0,06 ^{hijkl}
PER 002369	56,30 ± 0,69 ^{hijklm}	5,79 ± 0,37 ^r	94,21 ± 0,37 ^a	3,83 ± 0,04 ^j	96,17 ± 0,04 ^f	2,20 ± 0,13 ^{ghijkl}
PER 002370	57,15 ± 0,68 ^{efghijkl}	3,05 ± 0,28 ^{mm}	96,95 ± 0,28 ^{ef}	0,36 ± 0,04 ^p	99,64 ± 0,04 ^a	2,65 ± 0,22 ^{defgh}
PER 002377	60,35 ± 0,14 ^{bode}	3,56 ± 0,48 ^m	96,44 ± 0,48 ^f	1,08 ± 0,05 ^{no}	98,92 ± 0,05 ^{bc}	2,84 ± 0,10 ^{odefg}
PER 002378	58,39 ± 0,14 ^{efghij}	16,74 ± 0,12 ^r	83,26 ± 0,39 ^r	16,60 ± 0,08 ^a	83,40 ± 0,08 ^p	3,39 ± 0,29 ^{bc}
PER 002379	58,11 ± 0,54 ^{efghij}	12,66 ± 0,40 ^{bc}	87,34 ± 0,40 ^{pq}	11,04 ± 0,48 ^d	88,96 ± 0,48 ^m	2,53 ± 0,08 ^{efghi}
PER 002381	53,47 ± 0,90 ^r	10,89 ± 0,23 ^{gh}	89,11 ± 0,23 ^{lm}	10,11 ± 0,04 ^{ef}	89,89 ± 0,04 ^{kl}	1,90 ± 0,05 ^{kl}
PER 002380	54,58 ± 0,33 ^{mm}	10,34 ± 0,24 ^b	89,66 ± 0,24 ^b	9,84 ± 0,05 ^f	90,16 ± 0,05 ^k	2,22 ± 0,04 ^{ghijkl}
PER 002422	59,46 ± 0,82 ^{bodef}	10,34 ± 0,65 ^b	89,66 ± 0,65 ^b	9,88 ± 0,12 ^{ef}	90,12 ± 0,12 ^{kl}	2,64 ± 0,03 ^{defgh}
PER 002442	54,48 ± 0,84 ^{mm}	11,44 ± 0,28 ^{ef}	88,56 ± 0,28 ^{mm}	7,80 ± 0,04 ⁱ	92,20 ± 0,04 ^b	3,29 ± 0,10 ^{bcd}
PER 002443	59,54 ± 0,62 ^{bodef}	6,99 ± 0,12 ^q	93,01 ± 0,12 ^b	7,51 ± 0,12 ⁱ	92,49 ± 0,12 ^b	2,37 ± 0,09 ^{efghijk}
PER 002456	59,30 ± 0,25 ^{bodefg}	10,52 ± 0,12 ^{gh}	89,48 ± 0,12 ^{kl}	11,00 ± 0,05 ^d	89,00 ± 0,05 ^m	2,50 ± 0,10 ^{efghi}
PER 002457	60,74 ± 0,77 ^{bcd}	9,61 ± 0,14 ^r	90,39 ± 0,14 ^r	9,24 ± 0,04 ^h	90,76 ± 0,04 ⁱ	2,67 ± 0,11 ^{defgh}
PER 002458	61,02 ± 0,01 ^{bc}	10,40 ± 0,12 ^q	89,60 ± 0,12 ^b	9,10 ± 0,14 ^b	90,90 ± 0,14 ^j	3,56 ± 0,22 ^b
PER 002459	61,34 ± 0,36 ^{ab}	11,87 ± 0,23 ^{de}	88,13 ± 0,23 ^{no}	9,18 ± 0,08 ^g	90,82 ± 0,08 ^l	2,28 ± 0,05 ^{efghijk}
PER 002460	57,66 ± 0,84 ^{ghij}	11,13 ± 0,12 ^q	88,87 ± 0,12 ^m	11,08 ± 0,08 ^d	88,92 ± 0,08 ^m	2,97 ± 0,02 ^{bodef}
PER 002461	57,25 ± 0,52 ^{efghijk}	8,70 ± 0,23 ^r	91,30 ± 0,23 ⁱ	9,70 ± 0,04 ^g	90,30 ± 0,04 ^k	3,09 ± 0,77 ^{bode}
PER 002462	63,58 ± 0,27 ^a	9,43 ± 0,12 ^r	90,57 ± 0,12 ^r	9,29 ± 0,04 ^{gh}	90,71 ± 0,04 ^j	4,51 ± 0,80 ^a
PER 002463	63,56 ± 0,09 ^a	12,11 ± 0,23 ^{bcd}	87,89 ± 0,23 ^{pp}	11,35 ± 0,10 ^{cd}	88,65 ± 0,10 ^{mm}	2,34 ± 0,04 ^{efghijk}

Los valores representan el promedio de tres repeticiones.

En los resultados de la fibra dietaria (tabla 3), las semillas del código PER 002380 alcanzaron un máximo de 14,12 % de FDT, siendo la PER 002422 con 7,50 % la accesión con menor contenido de fibra dietaria. Según lo esperado la FDI se encontró en mayor proporción con un rango de variación de 6,11 % (PER 002422) hasta 13,04 % (PER 002380). Por otro lado, la FDS fluctuaba entre 0,52 % (PER 002456) a 1,97 % (PER 002356).

Los resultados de fibra dietaria revelan que el 88 % en promedio de la FDT fue insoluble y el 12 % en promedio fue soluble (tabla 3). La correlación entre FDI y FDT presentó una relación significativa con $r = 0,929$ al nivel 0,01. Por su parte la correlación entre FDS y amilopectina con NaOH fue significativa con $r = 0,603$ al nivel 0,01. Investigaciones anteriores¹⁴ en fibra dietaria en granos de kiwicha reportan valores similares a los hallados en las semillas evaluadas. Mientras que otros autores reportan contenidos inferiores¹ y que la FDI está compuesta por ácido galacturónico (28,5 %), arabinosa (15,3 %), xilosa (9,9 %), glucosa (21,7 %), galactosa (6,7 %), ramnosa (6,5 %), glucosa (proveniente de celulosa; 5,9 %), fucosa (2,3 %) y mannososa (3,2 %). Mientras que la FDS se encuentra compuesta por glucosa (24,5 %), ácido galacturónico (38,6 %), arabinosa (15,6 %), galactosa (7,3 %), mannososa (6,9 %) y xilosa (2,7 %).

Tabla 3. Resultados de Fibra dietaria insoluble, soluble y total de 30 accesiones evaluadas.

Código Nacional	FDI (%)	FDS (%)	FDT (%)
PER 002354	10,48 ± 0,56 ^{bc}	0,99 ± 0,19 ^{ghijklm}	11,47 ± 0,51 ^{bcd}
PER 002355	8,21 ± 0,33 ^{defghi}	0,93 ± 0,15 ^{hijklm}	9,14 ± 0,30 ^{efghi}
PER 002356	9,80 ± 1,01 ^{bcd}	1,97 ± 0,38 ^a	11,78 ± 1,30 ^{bc}
PER 002357	8,47 ± 0,80 ^{cdefg}	1,67 ± 0,29 ^{abdef}	10,14 ± 0,80 ^{cdef}
PER 002358	7,94 ± 0,27 ^{defghij}	1,33 ± 0,32 ^{bcddefghijkl}	9,27 ± 0,08 ^{efghi}
PER 002359	7,52 ± 0,49 ^{efghij}	1,84 ± 0,01 ^{abcd}	9,37 ± 0,50 ^{defghi}
PER 002360	10,97 ± 0,34 ^b	1,66 ± 0,35 ^{abdef}	12,63 ± 0,67 ^{ab}
PER 002363	8,03 ± 1,02 ^{defghij}	1,46 ± 0,19 ^{abcddefghi}	9,50 ± 1,17 ^{defghi}
PER 002365	7,87 ± 0,54 ^{defghij}	1,20 ± 0,38 ^{efghijkl}	9,07 ± 0,42 ^{efghi}
PER 002366	7,49 ± 0,98 ^{efghij}	0,85 ± 0,18 ^{hijklm}	8,34 ± 1,15 ^{fghi}
PER 002367	7,74 ± 0,81 ^{efghij}	0,76 ± 0,08 ^{klm}	8,50 ± 0,81 ^{efghi}
PER 002368	9,01 ± 0,92 ^{bcddef}	0,73 ± 0,22 ^{lm}	9,75 ± 0,91 ^{cdefghi}
PER 002369	6,49 ± 0,50 ^{ghij}	1,26 ± 0,18 ^{defghijkl}	7,74 ± 0,35 ^{hi}
PER 002370	7,76 ± 0,73 ^{efghij}	1,35 ± 0,26 ^{abcddefghijkl}	9,11 ± 0,90 ^{efghi}
PER 002377	9,01 ± 0,76 ^{bcddef}	1,62 ± 0,30 ^{abdefg}	10,63 ± 0,80 ^{bcd}
PER 002378	7,01 ± 0,32 ^{fghij}	0,91 ± 0,16 ^{hijklm}	7,92 ± 0,18 ^{ghi}
PER 002379	8,24 ± 0,21 ^{defghi}	0,82 ± 0,09 ^{klm}	9,05 ± 0,29 ^{efghi}
PER 002381	10,77 ± 0,48 ^b	0,99 ± 0,15 ^{ghijklm}	11,75 ± 0,35 ^{bc}
PER 002380	13,04 ± 0,35 ^a	1,08 ± 0,11 ^{efghijklm}	14,12 ± 0,42 ^a
PER 002422	6,11 ± 0,28 ^j	1,39 ± 0,15 ^{abcddefghijkl}	7,50 ± 0,23 ⁱ
PER 002442	7,82 ± 0,41 ^{defghij}	1,16 ± 0,26 ^{efghijklm}	8,98 ± 0,45 ^{efghi}
PER 002443	7,96 ± 0,99 ^{defghij}	1,04 ± 0,27 ^{fghijklm}	9,00 ± 1,10 ^{efghi}
PER 002456	8,17 ± 1,18 ^{defghi}	0,52 ± 0,16 ⁿ	8,69 ± 1,34 ^{efghi}
PER 002457	7,11 ± 0,75 ^{fghij}	1,41 ± 0,21 ^{abcddefghij}	8,51 ± 0,63 ^{efghi}
PER 002458	8,30 ± 1,12 ^{defgh}	1,72 ± 0,38 ^{abde}	10,02 ± 1,04 ^{cdefg}
PER 002459	6,23 ± 1,37 ^{ij}	1,48 ± 0,05 ^{abcddefgh}	7,71 ± 1,33 ^{hi}
PER 002460	9,37 ± 0,77 ^{bde}	0,82 ± 0,21 ^{ijklm}	10,19 ± 0,74 ^{cdef}
PER 002461	7,11 ± 0,62 ^{fghij}	1,90 ± 0,31 ^{abc}	9,01 ± 0,76 ^{efghi}
PER 002462	8,23 ± 0,56 ^{defghi}	1,95 ± 0,19 ^{ab}	10,19 ± 1,82 ^{cdef}

Los valores representan el promedio de cuatro repeticiones.

En los resultados de compuestos bioactivos (tabla 4), la accesión PER 002363 tuvo menor contenido de compuestos fenólicos totales, mientras que la PER 002380 presentó mayor contenido. Al respecto contenidos superiores a los encontrados en 30 accesiones de semillas evaluadas se reportaron⁶. También se hallaron valores por debajo de lo encontrado en esta investigación¹. Investigadores cultivaron 18 genotipos de *Amaranthus* paralelamente en Argentina, México, España y República Checa; llegando a la conclusión de que el contenido de polifenoles en las semillas fue muy influenciada por los factores medioambientales y la especie. Asimismo, encontraron que la *A. hypochondriacus* presentaba mayor contenido¹⁹. Se encontró relación positiva (ejemplo: a mayor concentración de fenólicos totales, mayor capacidad antioxidante con DPPH) entre: fenólicos totales y capacidad antioxidante con DPPH; fenólicos totales y capacidad antioxidante con ABTS; flavonoides totales y capacidad antioxidante con DPPH y flavonoides totales y capacidad antioxidante con ABTS con coeficiente de correlación de 0,610; 0,714; 0,292 y 0,385.

De la tabla 4, se puede notar que la PER 002369 tuvo un menor contenido de flavonoides totales con 12,65 mg CE/100 g bs, mientras que la kiwicha con código PER 002380 presentó el mayor contenido con 36,58 mg CE/100 g bs. Investigadores¹⁹ evaluaron el contenido de flavonoides totales en granos de kiwicha, después de cultivar en diferentes condiciones medio ambientales a 18 genotipos de *Amaranthus*. Encontraron que flavonoides como la rutina, exhibieron grandes variaciones, sin embargo, la nicotiniclorin fue menos afectada.

En las semillas con códigos PER 002355, PER 002356, PER 002367, PER 002370, PER 002378, PER 002442, PER 002443, PER 002456, PER 002458 y PER 002460, no se detectaron betalainas; sin embargo, la PER 002359 alcanzó un máximo de 1,01 mg/100 g bs. Hubo diferencias significativas entre todas las accesiones. Contenidos superiores de betalainas en semillas de kiwicha fueron reportados, entre 50 a 199 mg/100 g²⁰.

Al evaluar la reacción entre los compuestos con actividad antioxidante y el radical estable 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH), se encontró un rango entre 119,15 a 268,20 $\mu\text{mol TE}/100$ g bs, los códigos correspondientes fueron PER 002354 y PER 002380, respectivamente (tabla 4). La reducción de color del radical ABTS por el efecto de un antioxidante se pudo evaluar leyendo la absorbancia a 734 nm y la decoloración del color violeta del radical DPPH a 517 nm.

Tabla 4. Compuestos bioactivos de las accesiones de kiwicha.

Código Nacional	Fenólicos totales (mg GAE/100 g bs)	Flavonoides totales (mg CE/100 g bs)	Betalainas (mg/100 g bs)	Actividad Antioxidante según DPPH		Actividad Antioxidante según ABTS	
				(μmol TE/100 g bs)			
PER 002354	52,75 ± 0,50 ^{mmo}	30,99 ± 0,87 ^c	0,82 ± 0,00 ^f	119,15 ± 7,43 ^p	456,71 ± 8,49 ^{no}		
PER 002355	67,24 ± 0,73 ^{cd}	35,11 ± 0,87 ^{ab}	0,00 ± 0,00 ^{af}	161,37 ± 11,35 ^{defghi}	654,70 ± 10,74 ^c		
PER 002356	63,74 ± 1,45 ^{ghi}	27,54 ± 0,80 ^d	0,00 ± 0,00 ^{ac}	173,28 ± 3,19 ^{bcd}	598,09 ± 14,54 ^{ef}		
PER 002357	66,87 ± 0,93 ^{cd}	30,38 ± 0,83 ^c	0,56 ± 0,00 ^g	169,67 ± 5,35 ^{bcde}	667,85 ± 7,60 ^{bc}		
PER 002358	65,16 ± 0,47 ^{efg}	22,71 ± 0,04 ^j	0,82 ± 0,00 ^f	153,33 ± 2,48 ^{ghijk}	565,26 ± 7,72 ^{ghi}		
PER 002359	54,27 ± 0,42 ^{lm}	33,88 ± 0,74 ^b	1,01 ± 0,00 ^a	125,44 ± 2,97 ^{mnp}	476,39 ± 3,84 ^a		
PER 002360	62,26 ± 0,60 ^f	18,22 ± 0,86 ^m	0,55 ± 0,00 ^h	146,40 ± 5,57 ^{ijkl}	542,06 ± 2,06 ^{kl}		
PER 002363	51,34 ± 0,43 ^o	19,79 ± 0,81 ^{lmn}	0,07 ± 0,00 ⁱ	121,97 ± 2,23 ^{op}	453,32 ± 6,44 ^a		
PER 002365	58,00 ± 0,17 ^k	25,17 ± 0,89 ^{efg}	0,29 ± 0,00 ^k	124,85 ± 0,47 ^{mnp}	533,37 ± 6,64 ^{kl}		
PER 002366	62,20 ± 1,02 ^l	21,33 ± 0,85 ^{kl}	0,37 ± 0,00 ^j	120,88 ± 2,20 ^{op}	523,95 ± 5,11 ^l		
PER 002367	64,56 ± 0,28 ^{gh}	23,26 ± 0,87 ^{ghij}	0,00 ± 0,00 ^{ab}	161,83 ± 5,34 ^{defgh}	558,10 ± 6,99 ^{hij}		
PER 002368	67,55 ± 0,42 ^c	25,03 ± 0,93 ^{gh}	0,86 ± 0,00 ^f	169,20 ± 10,57 ^{bcdef}	630,36 ± 2,86 ^d		
PER 002369	64,28 ± 0,35 ^{gh}	12,65 ± 0,86 ⁿ	0,90 ± 0,00 ^b	160,01 ± 2,42 ^{defghi}	556,54 ± 2,19 ^{hij}		
PER 002370	64,46 ± 0,33 ^{gh}	21,50 ± 0,85 ^{ijkl}	0,00 ± 0,00 ^{ac}	165,91 ± 1,38 ^{odfgh}	608,15 ± 7,59 ^e		
PER 002377	70,67 ± 0,08 ^b	25,77 ± 0,85 ^{def}	0,82 ± 0,00 ^d	174,26 ± 2,42 ^{bcd}	678,82 ± 9,39 ^b		
PER 002378	69,42 ± 0,24 ^b	19,31 ± 0,01 ^{lm}	0,00 ± 0,00 ^f	138,83 ± 4,37 ^{klm}	557,56 ± 13,78 ^{hij}		
PER 002379	69,34 ± 0,18 ^b	23,21 ± 0,77 ^{ghij}	0,07 ± 0,00 ^j	135,60 ± 3,21 ^{lmno}	561,88 ± 5,59 ^{ghij}		
PER 002381	63,34 ± 0,04 ^{hi}	14,69 ± 1,05 ⁿ	0,30 ± 0,00 ⁱ	155,10 ± 2,85 ^{efghi}	604,96 ± 4,74 ^a		
PER 002380	75,69 ± 0,32 ^a	36,58 ± 0,24 ^a	0,23 ± 0,00 ^m	268,20 ± 10,20 ^p	667,16 ± 2,24 ^{bc}		
PER 002422	65,93 ± 0,69 ^{def}	21,38 ± 0,73 ^{kl}	0,08 ± 0,00 ^g	129,65 ± 2,38 ^{mnpop}	577,57 ± 5,67 ^{gh}		
PER 002442	58,98 ± 0,02 ^{jk}	25,35 ± 0,85 ^{defg}	0,00 ± 0,00 ^y	164,66 ± 3,30 ^{odfgh}	596,12 ± 7,87 ^{ef}		
PER 002443	59,74 ± 0,57 ^l	23,61 ± 0,73 ^{gh}	0,00 ± 0,00 ^a	147,15 ± 4,72 ^{hijkl}	582,53 ± 5,77 ^g		
PER 002456	67,46 ± 0,88 ^{cd}	19,75 ± 0,77 ^{klm}	0,00 ± 0,00 ⁿ	181,44 ± 9,77 ^h	787,14 ± 4,02 ^a		
PER 002457	60,38 ± 0,61 ^j	21,62 ± 0,83 ^{ijk}	0,22 ± 0,00 ^a	152,59 ± 6,50 ^{ghijk}	564,25 ± 4,29 ^{gh}		
PER 002458	60,23 ± 0,26 ^j	22,86 ± 0,84 ^{hij}	0,00 ± 0,00 ^a	157,44 ± 7,99 ^{efghi}	596,78 ± 7,23 ^{ef}		
PER 002459	60,38 ± 0,55 ^j	23,26 ± 0,83 ^{ghij}	0,15 ± 0,00 ^a	154,17 ± 7,15 ^{ghijk}	573,93 ± 7,06 ^{gh}		
PER 002460	52,11 ± 0,36 ^{no}	19,37 ± 0,81 ^{lm}	0,00 ± 0,00 ^g	135,22 ± 3,10 ^{lmno}	500,29 ± 3,98 ^m		
PER 002461	55,51 ± 0,91 ^l	18,05 ± 0,96 ^m	0,07 ± 0,00 ^j	141,71 ± 2,30 ^{klm}	549,79 ± 8,36 ^{gh}		
PER 002462	66,74 ± 0,66 ^{cd}	27,34 ± 0,86 ^{bc}	0,11 ± 0,00 ^p	179,91 ± 5,80 ^{bc}	790,34 ± 2,18 ^a		
PER 002463	53,22 ± 0,37 ^{mn}	17,84 ± 0,86 ^m	0,26 ± 0,00 ^j	148,57 ± 6,03 ^{hijkl}	383,06 ± 22,22 ^p		

Los valores representan el promedio de tres repeticiones.

La tabla 4 muestra, que la reacción entre los compuestos con capacidad antioxidante y el radical estable 2,2 azinobis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS), generó valores desde 383,06 a 790,34 μmol TE/100 g bs, pertenecientes a las semillas con código PER 002463 y PER 002462, respectivamente. En investigaciones anteriores se reportan valores ligeramente superiores entre 670,1 a 827,6 μmol TE/100 g de muestra⁶.

CONCLUSIONES

- Las semillas de kiwicha resaltan por poseer una interesante composición química, de 30 accesiones evaluadas, las semillas con código PER 002380 aportan altos contenidos de proteína (16,59 %), fibra dietaria (14,12 %), fenólicos totales (75,69 GAE/100 g bs) y actividad antioxidante de acuerdo al radical DPPH 268,20 μmol TE/100 g bs.

- Las semillas de kiwicha tienen un especial aporte de compuestos bioactivos como fibra dietaria, fenólicos totales, flavonoides totales y betalainas comprendidos entre 7,50 a 14,12 %; 51,34 a 75,69 mg GAE/100 g bs; 12,65 a 36,58 mg CE/100 g bs y 0,0 a 1,01 mg/100 g bs, respectivamente.

AGRADECIMIENTO

Al Instituto Nacional de Innovación Agraria - INIA del Perú por el financiamiento para el desarrollo de esta investigación en el marco del Proyecto "Evaluación nutricional y compuestos bioactivos de accesiones promisorias de kiwicha del INIA" que se ejecutó en el Área "Valoración y Uso de los Recursos Genéticos" perteneciente a la Subdirección de Recursos Genéticos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AACC International. Method 32-21.01. Insoluble and soluble dietary fibre in oat products enzymatic-gravimetric method. 11th Ed. Saint Paul, Minnesota: Association of American Cereal Chemists; 2010.
2. AOAC. Official Methods of Analysis International. Association of Official Analytical Chemists. Rockville, Maryland: AOAC International; 2016.
3. Barba De La Rosa A, Fomsgaard I, Laursen B, Mortensen A, Olvera L, Silva C, et al. Amaranth (*Amaranthus hypochondriacus*) as an alternative crop for sustainable food production: Phenolic acids and flavonoids with potential impact on its nutraceutical quality. *J Cereal Sci.* 2009; 49(1):117-121.
4. Bello-Pérez LA, Agama-Acevedo E, Sánchez-Hernández L, Paredes-López O. Isolation and Partial Characterization of Banana Starches. *J Agric Food Chem.* 1999; 47(3): 854-857.
5. Dini I, Tenore G, Dini A. Antioxidant compound contents and antioxidant activity before and after cooking in sweet and bitter *Chenopodium quinoa* seeds. *LWT - Food Sci Tech.* 2010; 43: 447-451.
6. García S, Tironi V. Application of amaranth protein isolate and hydrolysate on a reduced salt fish restructured product: antioxidant properties, textural and microbiological effects. *Int J Food Sci Technol.* 2015; 50: 1452-1460.
7. Hirose Y, Fujita T, Ishii T, Yueno N. Antioxidative properties and flavonoid composition of *Chenopodium quinoa* seeds cultivated in Japan. *Food Chem;* 2010; 119: 1300-1306.
8. Hoover R, Ratnayake W. Determination of Total Amylose Content of Starch. *Curr Protocol Food Anal Chem.* 2001; 00(1): E2.3.1-E2.3.5.
9. Jain G, Gould K. Are betalain pigments the functional homologues of anthocyanins in plants? *Environ Exper Bot.* 2015; 119: 48-53.
10. Kanensi O, Ochola S, Gikonyo N, Makokha A. Effect of Steeping and Germination on the Diastatic Activity and Sugar Content in Amaranth Grains and Viscosity of Porridge. *J Agric Food Technol.* 2013; 3(1): 1-7.

11. Khan M, Giridhar P. Plant betalains: Chemistry and biochemistry. *Phytochem.* 2015; 117:267-295.
12. Manach C, Scalbert A, Morand C, Remesy C, Jiménez L. Polyphenols: food sources and bioavailability. *Am J Clin Nutr.* 2004; 79(5):727-747.
13. Najmus A, Whitney P. Differential behaviour of the dinitrosalicylic acid (DNS) reagent towards mono-and di-saccharide sugars. *Biomass Bioenergy.* 2011; 35: 4748-4750.
14. Pérez E, Bahnassey Y, Breene W. A Simple Laboratory Scale Method for Isolation of Amaranth Starch. 1993; *Starch - Stärke.* 1993; 45(6): 211-214.
15. Sené M, Thévenot C, Prioul L. 1997. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Amylose and Amylopectin in Starch from Maize Kernel by Multi-wavelength Analysis. *J Cereal Sci.* 1997; 26: 211–221.
16. Steffensen SK, Rinnan Å, Mortensen AG, Laursen B, de Troiani RM, Noellemeyer EJ, et al. Variations in the polyphenol content of seeds of field grown Amaranthus genotypes. *Food Chem.* 2011; 129(1):131-138.
17. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying and improved ABTS radical cation de colorization assay. *Free Radic Biol Med.* 1999; 26(9-10): 1231-1237.
18. Repo-Carrasco R, Peña J, Kallio H, Salminen S. Dietary fiber and other functional components in two varieties of crude and extruded amaranth (*Amaranthus caudatus*). *J Cereal Sci.* 2009; 49: 219–224.
19. Repo-Carrasco-Valencia RA, Encina CR, Binaghi MJ, Greco CB, Ronayne de Ferrer PA. Effects of roasting and boiling of quinoa, kiwicha and kañiwa on composition and availability of minerals in vitro. *J Sci Food Agric.* 2010; 90(12):2068-2073. }
20. Von Elbe J. 2001. Betalains. *Curr Protocol Food Anal Chem.* 2001; 00(1): F3.1.1-F3.1.7.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN MACROMONÓMERO DE 2-CICLOPROPIL-2-OXAZOLINA

Carlos Rubén Suárez Gavidia^a, Juan Carlos Rueda Sánchez^{*a}

RESUMEN

Fue sintetizado un macromonómero (M1) de 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa) mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-ciclopropil-2-oxazolina iniciada por el clorometilestireno y en presencia de yoduro de sodio como catalizador. La reacción se llevó a cabo a 78°C en acetonitrilo. El macromonómero, homopolímero de ciclopropiloxazolina con un grupo vinilo en el extremo de la cadena polimérica, tuvo un grado de polimerización de 25 unidades monoméricas y un peso molecular de 2,912. El macromonómero tuvo sensibilidad a la temperatura teniendo un cambio conformacional (LCST) a los 18°C cuando esta disuelto en agua.

El macromonómero permitirá, a través de su copolimerización con otros monómeros, la elaboración de nuevos polímeros sensibles a la temperatura del tipo copolímeros injertados e hidrogeles.

Palabras clave: macromonómero, 2-oxazolinas, polimerización catiónica, sensibilidad térmica.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A MACROMONOMER OF 2-CYCLOPROPYL-2-OXAZOLINE

ABSTRACT

A macromonomer (M1) of 2-cyclopropyl-2-oxazoline (Cicloxa) was prepared by the ring-opening cationic polymerization of 2-cyclopropyl-2-oxazoline initiated by chloromethylstyrene and in the presence of sodium iodide as catalyst. The reaction was carried out at 77 ° C in acetonitrile. The cyclopropyloxazoline macromonomer with a vinyl group at the end of the polymer chain, had a degree of polymerization of 25 monomer units and a molecular weight of 2,912. The macromonomer had sensitivity to temperature having a conformational change (LCST) at 18°C, when dissolved in water.

The macromonomer will allow, through its polymerization with other monomers, the production of new temperature-sensitive polymers as graft copolymers or hydrogels.

Key words: macromonomer, 2-oxazolinines, cationic polymerization, thermal sensitivity

^a Pontificia Universidad Católica del Perú, jrueda@pucp.edu.pe

INTRODUCCIÓN

Las 2-oxazolinas son sustancias heterocíclicas, que polimerizan vía una polimerización catiónica por apertura de anillo, la cual es iniciada por grupos electrófilos. La polimerización de las 2-oxazolinas transcurre en una forma “viva”, esto quiere decir que en la polimerización solo existen las reacciones de iniciación y de propagación y no ocurren las reacciones de terminación o de transferencia de cadena. Por consiguiente, se puede predecir, desde el inicio de la polimerización, el grado de polimerización o peso molecular del polímero así como su funcionalidad¹⁻³.

Con las 2-oxazolinas se pueden elaborar macromonomeros, copolímeros estadísticos, en bloque, e injertados, e hidrogeles^{1,2}. La polimetil- y polietil-oxazolina, tienen un carácter hidrofílico en tanto que polímeros de 2-oxazolinas de más alto peso molecular tienen un carácter hidrofóbico y por tanto, combinando ambos tipos de materiales, se pueden elaborar polímeros de tipo anfifílico.

La 2-ciclopropil-2-oxazolina fue sintetizada y polimerizada por primera vez por el profesor Schubert y colaboradores en la Universidad de Jena, Alemania⁴. Se descubrió que este monómero tiene mayor velocidad de polimerización que las restantes oxazolinas y además es sensible a la temperatura, modificando repentinamente su conformación a una determinada temperatura en un medio acuoso y precipitando en el mismo. A esta temperatura la policicloxa pasa de un estado hidrofílico a uno hidrofóbico y precipita. La temperatura, a la cual ocurre el cambio conformacional, se le denomina LCST (“low critical solution temperature”). La policicloxa con un grado de polimerización $n=100$, tuvo un LCST a los 30°C.

En la presente investigación se sintetizó y caracterizó un macromonomero de 2-ciclopropil-2-oxazolina.

PARTE EXPERIMENTAL

Las sustancias utilizadas en esta investigación fueron obtenidas de las firmas Aldrich y Merck y fueron purificadas según métodos estándar de la literatura^{3,4,5}. El macromonomero de 2-ciclo-propil-2-oxazolina fue elaborado aplicando un método descrito en una publicación anterior³.

Síntesis del monómero 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa)

La 2-ciclopropil-2-oxazolina fue sintetizada mediante el método de Witte y Seeliger modificado por Schubert y colaboradores^{4,5}. El sistema de reacción estuvo formado por un balón de tres bocas de 500 mL de capacidad, acoplado a un condensador, y bajo atmósfera de nitrógeno. En este balón, se agregó 67,35 g (1 mol) ciclopropanocarbonitrilo y 6,5 g (0,024 mol) de acetato de cadmio y luego, a una temperatura de 110°C, se adicionó lentamente, gota a gota, 61 g. (1 mol) de etanolamina al sistema de reacción, se dejó el sistema bajo reflujo por 20 horas, con agitación constante, a una temperatura de 110 °C, luego se enfrió el sistema hasta temperatura ambiente y se extrajo el monómero utilizando destilación al vacío.

Se secó el monómero (2-ciclopropil-2-oxazolina) con hidruro de calcio y se purificó mediante destilación fraccionada a presión atmosférica. Posteriormente, se agregó al monómero el hidróxido de potasio (KOH) y se colocó a reflujo por tres días para eliminar todas las trazas de etanolamina. Se volvió a destilar dos veces a presión atmosférica sobre hidruro de calcio, para finalmente obtener la 2-ciclopropil-2-oxazolina en forma pura y seca.

Con la metodología utilizada se obtuvo una masa de 94,4 g de 2-ciclopropil-2-oxazolina, lo que dio un rendimiento de 85 % en la reacción de síntesis.

El monómero se caracterizó estructuralmente por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (figura 1).

^1H RMN (CDCl_3): δ 0,65 y 0,75 (2CH_2); 1,5 (CH); 3,6 (N- CH_2); 4,0 (O- CH_2) ppm.

Síntesis del macromonómero de 2-ciclopropil-2-oxazolina (M1)

Se sintetizó un macromonómero de 2-ciclopropil-2-oxazolina con grado de polimerización $n=25$, utilizando el método de Rueda y colaboradores³.

Previo a la polimerización, todos los reactivos fueron purificados y secados.

A un reactor de vidrio de 100 mL y bajo atmósfera de nitrógeno se añadió 1,54 g (10,26 mmol) de yoduro de sodio y 30 mL de acetonitrilo y se mezcló hasta disolución total. Manteniendo la atmósfera de nitrógeno, se adicionó 14 g. (126.5 mmol) de 2-ciclopropil-2-oxazolina y se dejó que el sistema se homogenice por tres minutos. Pasado este tiempo, se agregó 0,7 mL (4,96 mmol) de clorometilestireno (CMS) y se calentó el sistema a una temperatura de 78 °C, por siete horas. Transcurrido el tiempo señalado, se añadió 1,6 mL de una solución de hidróxido de potasio en metanol (2,74 g de hidróxido de potasio disuelto en 15 mL de metanol) y se dejó bajo agitación por 20 minutos. Cumplido este tiempo se procedió a obtener y purificar el macromonómero mediante la precipitación del mismo en el sistema solvente/no-solvente: cloroformo/éter dietílico. Finalmente se obtuvo 14,5 g de poli(2-ciclopropil-2-oxazolina), con un rendimiento de 98 %.

El macromonómero sintetizado se caracterizó estructuralmente por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y de carbono (figuras 1 y 2).

^1H RMN (CD_3OD): δ 0,85 (2CH_2); 1,68, 1,86 y 2 (CH); 3,50-4,23 (N- CH_2); 5,25 y 6,8 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$); 6,74 ($\text{HC}=\text{}$); 7-7,5 (H_{Ar}) ppm.

^{13}C RMN (CD_3OD): δ 8,82 y 9,0 (2CH_2); 11,7 y 11,9 (CH); 45,2-47,8 (N- CH_2); 64,7 ($\text{CH}_2\text{-OH}$); 114,7 ($\text{H}_2\text{C}=\text{}$); 127,8 (CH_{Ar}); 137,7 ($\text{HC}=\text{}$); 176,7 (C=O) ppm.

Análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR)

Previo al análisis, las muestras de hidrogel fueron secadas exhaustivamente. Los espectros se obtuvieron en un equipo Bruker, modelo Vertex 80v, en un rango de 4000 - 600 cm^{-1} , mediante el método de espectroscopia FTIR/ATR (espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada), con una resolución de 4 cm^{-1} , y 100 escaneos

por medición. Las mediciones fueron hechas en el Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania por el Dr. Mikhail Malanin.

Caracterización por resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Para esta caracterización se utilizó el espectrómetro de resonancia magnética nuclear, marca: Bruker Biospin, modelo: Avance III - 500 MHz, las frecuencias utilizadas fueron: 500,13 MHz para ^1H y 125,75 MHz para ^{13}C .

En el caso del monómero 2-ciclopropil-2-oxazolina el análisis fue hecho en cloroformo deuterado y para el macromonómero M1, el análisis se realizó en CD_3OD . Los análisis RMN fueron llevados a cabo por el Dr. Hartmut Komber del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania.

Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV/Vis)

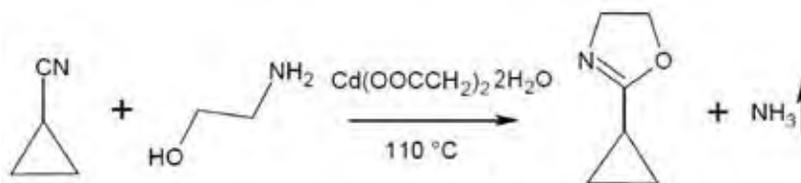
Se usó el equipo Espectrómetro Ultravioleta/Visible, marca: Thermo-Electron Corporation y modelo: Helios Gamma.

Procedimiento: Se disolvieron 50 mg de macromonómero M1 en 5 mL de agua destilada y esta solución fue colocada en la celda del equipo UV/Vis midiéndose el porcentaje de transmitancia a temperatura ambiente. Se aumentó paulatinamente la temperatura y se midió la transmitancia de 2 en 2 grados, esperándose en cada temperatura seis minutos antes de la medición. Se ploteó el porcentaje de transmitancia versus la temperatura. A una determinada temperatura ocurre una disminución brusca de la transmitancia por la precipitación del polímero y entonces se denota a esta temperatura como la “Temperatura Crítica Mínima de Solución” (LCST).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Síntesis del monómero 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa)

Se sintetizó la Cicloxa siguiendo el método de Bloksma y colaboradores⁴, el cual fue una modificación del método de Witte y Seeliger⁵. La síntesis de la 2-ciclopropil-2-oxazolina fue realizada mediante una reacción entre el ciclopropilnitrilo y la etanolamina catalizada por el acetato de cadmio. En la reacción se liberó amoníaco como producto secundario (esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de 2-ciclopropil-2-oxazolina.

Fue importante trabajar bajo atmósfera de nitrógeno, porque tanto las moléculas de agua que se liberan por la deshidratación del acetato de cadmio, así como la humedad del ambiente pueden provocar que ocurran reacciones secundarias. Además, el flujo de nitrógeno permite la eliminación del amoniaco que se va produciendo en la reacción, lo que es positivo ya que un exceso de amoniaco en el sistema de reacción también conlleva a reacciones secundarias⁵.

La Cicloxa se caracterizó por su espectro de resonancia magnética nuclear de protones ¹H RMN (figura 1), el cual permitió confirmar la estructura de la misma.

¹H RMN (CDCl₃): δ 0,65 y 0,75 (2CH₂); 1,5 (CH); 3,6 (N-CH₂); 4.0 (O-CH₂) ppm.

Se obtuvo un total de 94,35 g de Cicloxa con un rendimiento de 85 %.

Posteriormente, la Cicloxa se empleó como monómero para la síntesis del macromonómero.

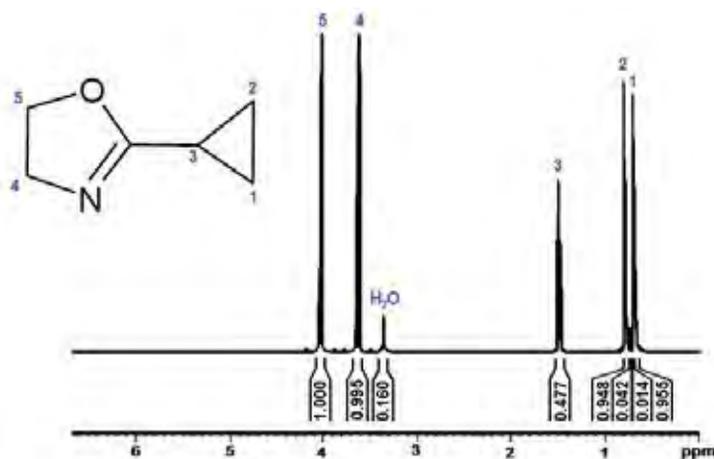
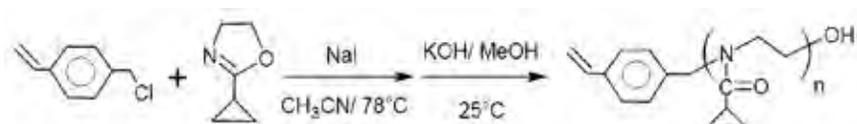


Figura 1. Espectro ¹H-RMN de la 2-ciclopropil-2-oxazolina en cloroformo deuterado a 25°C.

Síntesis del macromonomero de 2-ciclopropil-2-oxazolina: La síntesis del macromonomero M1 fue realizada a partir de la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-ciclopropil-2-oxazolina (Cicloxa) iniciada por el clorometilestireno (CMS) en presencia del catalizador ioduro de sodio siguiendo el procedimiento de Rueda y colaboradores³ (esquema 2). Debido a que la reacción fue iniciada por el CMS, el grupo vinilo fue introducido en el extremo de la cadena polimérica desde el inicio de la polimerización (método “del iniciador”).



Esquema 2. Elaboración del macromonomero M1 de 2-ciclopropil-2-oxazolina.

El tiempo de reacción fue de siete horas. La reacción se realizó a una temperatura relativamente baja (78 °C) y con una baja concentración del iniciador ($[CMS] = 0,11 \text{ mol/l}$) en el sistema, para evitar una polimerización prematura del grupo vinilo del CMS, pero a su vez, estas condiciones de reacción fueron suficientes para conseguir la polimerización completa de la Cicloxa.

Con estas condiciones de reacción se obtuvo un macromonomero con un grado de polimerización igual al que fue previamente planificado ($n=25$). Esto se debió a que la reacción se llevó a cabo de forma “viva”, es decir, la polimerización transcurrió sin reacciones de terminación o de transferencia de cadena^{1,2}, lo cual es característico de la polimerización de las 2-oxazolininas. Entonces, debido a estas características de la polimerización, se pudo definir desde el inicio de la reacción el grado de polimerización o el peso molecular del macromonomero.

El mecanismo de polimerización propuesto es de tipo iónico y se muestra en el esquema 3. La polimerización es iniciada por el iodometilestireno que es formado entre la reacción del clorometilestireno y el ioduro de sodio, como ha sido discutido en trabajos anteriores^{1,3}. El iodometilestireno es un típico iniciador de las 2-oxazolininas, e inicia la polimerización catiónica por apertura de anillo de la Cicloxa³.

La reacción de propagación procedió vía mecanismo iónico (esquema 3) debido a la mayor nucleofilicidad de la 2-ciclopropil-2-oxazolina respecto al ion ioduro. Las cadenas propagantes sólo reaccionan con el monómero 2-ciclopropil-2-oxazolina. La polimerización es favorecida por la tensión en el anillo oxazolinico y la mayor estabilidad del grupo amida resultante de la polimerización. El hidróxido de potasio se añadió al final para terminar la polimerización.

Los espectros ¹H-RMN y ¹³C-RMN permitieron identificar la estructura del macromonomero (figuras 2 y 3). La presencia en los espectros RMN de las señales correspondientes a los diferentes tipos de átomos de hidrógeno y carbono de la estructura teórica del macromonomero, confirman que ocurrió la formación del polímero a partir del monómero Cicloxa.

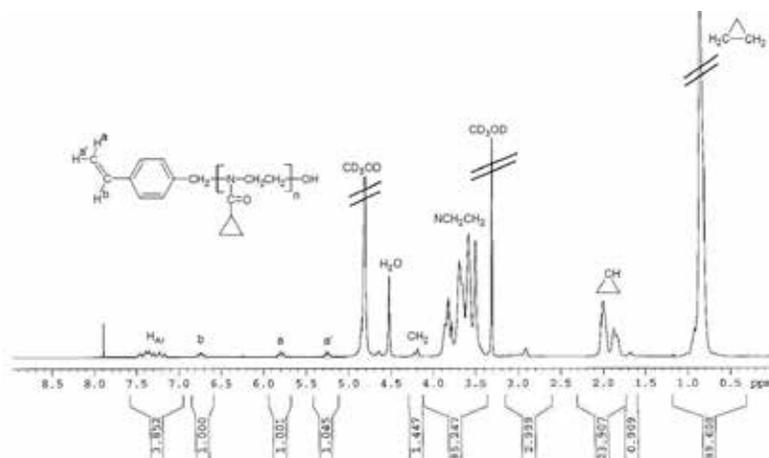


Figura 2. Espectro ^1H RMN del macromonómero M1 en CD_3OD a 25°C .

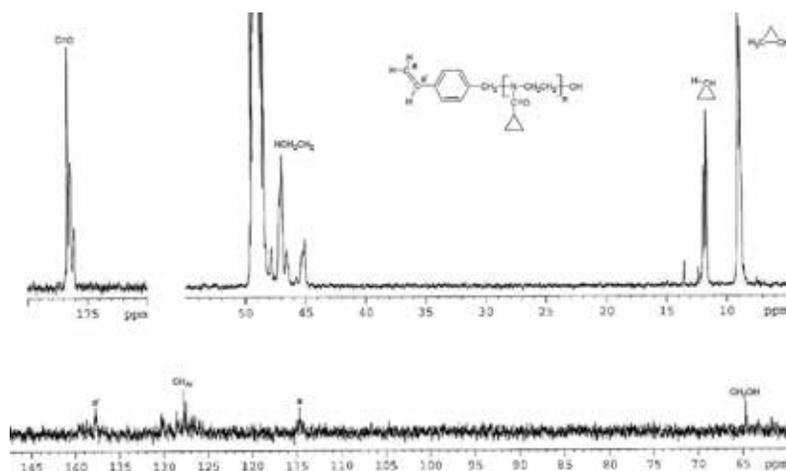


Figura 3. Espectro ^{13}C RMN del macromonómero M1 en CD_3OD a 25°C .

El grado de polimerización ($n=25$), fue obtenido mediante el análisis cuantitativo del espectro ^1H -RMN. Se comparó la integral en 0,8 ppm, correspondiente a los dos metilenos del grupo ciclopropil del macromonómero, con las integrales en 5,3 ppm, 5,8 ppm y 6,7 ppm correspondientes al grupo vinilo del CMS en el macromonómero.

La sensibilidad a la temperatura del macromonómero (M1) fue caracterizada mediante análisis de turbidimetría utilizando el espectrómetro UV-Vis. Se obtuvo la gráfica del porcentaje de transmitancia versus temperatura de una solución acuosa de macromonómero (figura 4). Se encontró que el macromonómero tuvo una transición conformacional (LCST) a los 18°C .



Figura 4. Ploteo de porcentaje de transmitancia versus temperatura para una solución acuosa al 1% en peso de macromonomero. Longitud de onda utilizada: 550 nm.

Schubert y colaboradores⁴ determinaron que la policicloxa de grado de polimerización $n=100$, tiene un LCST de 30°C. En nuestro caso, el LCST del macromonomero es menor (18°C) y esto puede ser debido al efecto "End Group" que ejerce el anillo aromático ubicado al extremo de la cadena polimérica en el macromonomero⁶. El anillo aromático es de carácter hidrofóbico y por consiguiente determina que el valor del LCST disminuya⁶.

El macromonomero sintetizado tiene una sensibilidad a la temperatura y podría ser utilizado en polimerizaciones, por ejemplo, con el ácido acrílico o acrilato de sodio, para obtener copolímeros injertados o hidrogeles con sensibilidad simultánea a la temperatura y al pH.

CONCLUSIÓN

Es posible elaborar un macromonomero, sensible a la temperatura, mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-ciclopropil-2-oxazolina iniciada por el clorometil estireno en presencia de yoduro de sodio en acetonitrilo a una relativamente baja temperatura.

AGRADECIMIENTOS

A la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por el financiamiento de esta investigación y a los doctores Hartmut Komber y Mikhail Malanin del Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania por las mediciones de resonancia magnética nuclear y espectrometría infrarroja.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. K. Aoi K., M. Okada M., *Progress in Polymer Science*, (1996), **21**, 151-208.
2. S. Kobayashi y T. Saegusa, *Macromolecular Chemistry and Physics*, (1985), **12**, 11-24.
3. J. Rueda, E. Campos, H. Komber, S. Zschoche y B. Voit, *Designed Monomers and Polymers*, (2014), **17**, 208-216.
4. M. Bloksma, C. Weber, R. Hoogenboom, U. Schubert, *Macromolecules*, (2011), **44**, 4057-4064.
5. H. Witte y W. Seeliger, *Liebigs Annalen der Chem.*, (1974), 996-1009.
6. H. Schild. *Progress in Polymer Science*, (1992), **17**, 163-240.

COMPROBACIÓN DE LOS EFECTOS DE BLOQUEADORES SOLARES COMERCIALES USANDO ENSAYOS BASADOS EN LA SOBREVIVENCIA DE CÉLULAS DE LEVADURA A IRRADIACIÓN UV

Raquel Merino Urteaga^{*1,2}, Sandy Nelly Mansilla García^{*1,2},
Luis Gabriel Gutiérrez Mesías^{1,2}, Ana Akemi Kitazono Sugahara^{1,3**}.

RESUMEN

Se reportan ensayos basados en la supervivencia de células de la levadura *Saccharomyces cerevisiae* sometidas a radiación UV, para comparar los niveles de fotoprotección que brindan los bloqueadores solares según su valor de factor de protección solar (FPS). Diez lociones con FPS de 15 a 100 fueron comparadas, usando irradiaciones UVB y UVC. Se observó equivalentes capacidades fotoprotectoras en los bloqueadores con valores de FPS igual y mayor a 50, mientras que los de FPS 15 y 30 mostraron menores niveles de protección que eran proporcionales a esos valores. Asimismo, se compararon los precios por gramo de las lociones analizadas, observándose una gran dispersión. Dado que no se encontraron diferencias notables entre la fotoprotección ejercida por los bloqueadores de FPS ≥ 50 , se puede inferir que esa dispersión es causada por otros factores, como la reputación de la marca, presentación del producto, estrategias de mercadeo y otros. Este trabajo demuestra la necesidad de promover cambios en las normas locales que rigen la venta de los bloqueadores solares, de manera tal que se use la denotación "FPS 50+" para todos aquellos con FPS ≥ 50 Z.

Palabras clave: Factor de protección solar, FPS, *Saccharomyces cerevisiae*.

ABSTRACT

An assay based on the survival rates of UV-irradiated yeast *Saccharomyces cerevisiae* cells was used to compare the photoprotectant capabilities of several commercial sunscreens with different sun protection factors (SPFs). Ten lotions with SPF values from 15 to 100 were tested using UVB and UVC irradiations. The results showed that all lotions with SPFs ≥ 50 exhibited similar photoprotectant capabilities. However, the lotions with SPF 15 and SPF 30 exhibited proportionally lower photoprotection levels. Likewise, the prices per gram of the analyzed lotions were compared, finding them widespread. Since the photoprotection levels of the lotions with SPF values above 50 were equivalent, it could be inferred that other

* Estas autoras contribuyeron equitativamente a este trabajo - 1 Laboratorio de Química Biológica y Bioanálisis, Universidad Nacional Agraria La Molina - Lima, Perú - 2 Departamento Académico de Biología, Universidad Nacional Agraria La Molina - Lima, Perú - 3 Departamento Académico de Química, Universidad Nacional Agraria La Molina - Lima, Perú

** Autor de correspondencia, anakitazono@lamolina.edu.pe

factors are responsible for the variations in the prices, such as the recognition of the brand name, product presentation, marketing strategies, and others. This work shows the need to change Peruvian regulations that foresee the selling of sunscreens, to use the notation “SPF 50+” for all products with SPF >50.

Key Words: Sun protection factor, SPF, *Saccharomyces cerevisiae*.

INTRODUCCIÓN

La vida en la Tierra depende de la radiación electromagnética proveniente del Sol, que incluye las del tipo visible, infrarrojo (IR) y ultravioleta (UV). Sin embargo, hace más de 30 años se identificó a la radiación UV como una fuente ambiental altamente dañina para el ADN, que causa mutaciones con potencial efecto cancerígeno¹. La radiación UV se divide según su longitud de onda en tres segmentos denominados UVA (320-400 nm), UVB (295-320 nm) y UVC (100-295 nm); este último es absorbido por la capa de ozono y por lo tanto no llega a la superficie terrestre. Es por ello que las radiaciones UVA y UVB son las principales responsables de los efectos biológicos de la radiación solar, entre los cuales se incluyen quemaduras solares, pigmentación, envejecimiento prematuro, inmunosupresión y carcinogénesis².

La intensidad de radiación UV, a la cual está expuesta una persona, varía en relación a distintos factores, como la ubicación geográfica. A una mayor altitud la atmósfera es más delgada, por lo que menor cantidad de rayos UV son absorbidos por la capa de ozono en la estratósfera. Según el NIH (National Institutes of Health, EE.UU.)³, la exposición a la radiación UV incrementa en un 4 % por cada 300 metros de altura. Por esta razón, las poblaciones asentadas en las zonas altoandinas del territorio peruano se encuentran en mayor situación de riesgo por sobreexposición a la radiación UV. Según el INEI, el 28 % de la superficie peruana la conforma la sierra, considerada como tal a partir de una altitud mínima de 2000 msnm⁴. Así, en un reporte realizado por el Ministerio de Salud en 2013 sobre el análisis de la situación del cáncer en el Perú, se identifica a los departamentos de las zonas altoandinas como los de mayor incidencia de cáncer de piel. Este tipo de cáncer se encuentra entre los cuatro más frecuentes en Arequipa, Ayacucho, Cajamarca, Cusco, Huancavelica y Junín; y entre los ocho más frecuentes en Apurímac, Huánuco, Pasco y Puno⁵.

Las defensas empleadas contra la nociva radiación UV incluyen cubrir la piel con ropa, ampararse en zonas con sombra (uso de sombreros o sombrillas), y usar bloqueadores o protectores solares. Con respecto a estos últimos, desde su aparición en 1928, su uso se ha ido generalizando hasta llegar a ser uno de los recursos más importantes en la prevención al cáncer de piel. La formulación del bloqueador le otorga un determinado nivel de fotoprotección, ya que incluye filtros orgánicos o inorgánicos, los cuales absorben o reflejan la radiación UV incidente¹. Para los bloqueadores solares, el principal y más aceptado sistema de clasificación es el Factor de Protección Solar (FPS, o SPF en inglés), término acuñado por Greiter en 1974⁶. Este método de evaluación numérico relaciona, luego de 16-24 horas, a la dosis eritematosa

mínima (DEM) de piel protegida con 2 mg/cm² de un bloqueador, y la de piel expuesta sin protección. El FPS se calcula como la media entre los valores obtenidos al irradiar con UVB a 10 a 20 voluntarios con piel de fototipo I-III, según la clasificación Fitzpatrick¹. Es también importante notar que, aunque es más práctico relacionar un valor de FPS con los tiempos de exposición requeridos para dar lugar a la formación de un eritema (con o sin bloqueador solar), esta apreciación es errónea. Los valores de FPS están relacionados con la cantidad (o dosis) de radiación UVB, y estas varían notablemente según las características climáticas y la hora del día en las que se da la exposición.

Pese a que la comercialización y el empleo de bloqueadores solares ha crecido a lo largo de los años, la mayoría de usuarios no lo emplean correctamente y muchos aún no lo utilizan. Asimismo, la cantidad de loción aplicada comúnmente por un usuario, que se limita aproximadamente a solo 0,5-1 mg/cm² de protector, es menor a la cantidad aplicada en las pruebas para el cálculo del FPS⁷. De esta manera, estas variaciones reducen notablemente la efectividad del bloqueador. En nuestro país, algunos estudios realizados en este ámbito han sido dirigidos por la Sociedad Peruana de Dermatología, por ejemplo, en campañas de fotoeducación en playas de Lima y Callao durante el mes de enero del 2012⁸. Se evidenció que solo la mitad de la población encuestada utilizaba rutinariamente bloqueador solar. Por otro lado, a pesar de que en un día de playa el 70 % aseguraba usar bloqueador como práctica de fotoprotección, más del 80 % de estos limitaba su aplicación a una sola vez, o a una inadecuada periodicidad (mayor que 2 horas).

Asimismo, los usuarios de bloqueadores solares tienden a pensar que mientras más alto sea el valor de FPS, proporcionalmente mayor será la protección proveída por el producto aplicado. Es importante notar que la “Skin Cancer Foundation” en los Estados Unidos recomienda el uso de bloqueadores solares de amplio espectro (protección contra rayos UVA y UVB) y con valores de FPS mayores que 30⁹. Además, la FDA (Food and Drug Administration, Estados Unidos)¹⁰ recomienda el uso de bloqueadores de amplio espectro con FPS de por lo menos 15 o para el caso de personas con piel muy clara, de 30 a 50. Se ha determinado que un bloqueador solar con FPS 15 impide la incidencia del 93 % de los rayos UVB. Este porcentaje se incrementa hasta 97 % para un bloqueador solar de FPS 30 y hasta 98-99 % para uno de FPS 50. Y, dadas las condiciones de aplicación y uso (contacto con agua o sudor, ropa y otros elementos), no es posible lograr un 100 % de protección a partir de un bloqueador solar¹¹. En este sentido, desde el año 2007 la normativa que rige la venta de bloqueadores solares en los EE.UU. recomienda que aquellos con valores de FPS mayor a 50 usen la denotación “UVB FPS 50+”, para evitar influenciar en los usuarios e impedir que se trate de justificar los altos precios de los mismos¹².

Para evidenciar de manera didáctica las actividades protectoras de bloqueadores solares de diferentes valores de FPS, es posible usar simples ensayos con la levadura *Saccharomyces cerevisiae*¹³. En este trabajo reportamos el uso de esta técnica con ligeras modificaciones, para la realización de un análisis comparativo de las actividades fotoprotectoras y de los precios de diez lociones bloqueadoras en un rango de FPS de 15 a 100.

PARTE EXPERIMENTAL

Bloqueadores solares y lociones

Se analizaron un total de diez lociones, las cuales fueron adquiridas en diferentes establecimientos comerciales en la ciudad de Lima (Perú) o donadas por el Laboratorio Skinclean S.R.L. Dos fueron lociones humectantes con adicional protección solar de FPS 15 y 30 (M y E, respectivamente), y las ocho restantes fueron bloqueadores solares con valores de FPS entre 50 y 100 (G, I, J, L, N, P, Q, y R). Los valores de FPS, procedencia y presentación correspondientes están listados en la tabla 1, y las composiciones, en la tabla 2.

Tabla 1. Valores de FPS, procedencia y presentación de las lociones investigadas

Loción	FPS	Procedencia	Presentación
M	15	Supermercado	Pote de 100 g
E	30	Laboratorio Skinclean	Frasco de 40 mL
G	50	Farmacia	Tubo de 90 g
I	100	Farmacia	Sachet de 10 g
J	90	Farmacia	Sachet de 10 g
L	50	Laboratorio Skinclean	Muestra prototipo
N	100	Pedido por catálogo	Frasco de 80 g
P	50	Farmacia	Sachet de 8 g
Q	60	Farmacia	Frasco de 150 mL
R	50	Pedido por catálogo	Frasco de 80 mL

Tabla 2. Composición de las lociones investigadas

	Código	G	I	E	R	P	N	M	J	Q	L
	FPS	50	100	30	50	50	100	15	90	60	50
Compuestos fotoactivos											
Homosalato					X				X		X
Octocrileno		X	X		X	X			X	X	X
Butil metoxidibenzoilmetano		X		X	X		X	X		X	X
Dióxido de titanio		X	X					X	X	X	X
Dietilamino hidroxibenzoil hexil benzoato		X	X			X			X		
Metoxicinamato de etilhexilo		X	X			X		X	X		
Octil salicilato			X	X		X		X	X		X
Butilenglicol dicaprilato											X
Ácido fenilbenzimidazol sulfónico			X	X				X	X		
Benzofenona 3				X				X			X
Etil-hexil triazona		X	X			X	X		X		X
Metilen-bis-benzotriazolil tetrametilbutilfenol		X					X				
Dietilhexil butamido triazona						X			X		
Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina											X
4-metilbencilideno alcanfor							X				

Cepas de levadura y condiciones de cultivo

Las cepas de levadura *Saccharomyces cerevisiae* utilizadas para todos los ensayos fueron una cepa silvestre y la cepa mutante de delección *rad9* que es altamente sensible a la radiación UV¹⁴. Ambas cepas tienen el background W303 con el genotipo: *MATa leu2-3,112 trp1-1 can1-100 ura3-1 ade2-1 his3-11,15*¹⁵. Los cultivos se realizaron en medio YPD (1 % de extracto de levadura, 2 % de peptona, 2 % de glucosa) en líquido, o sólido con 2 % de agar. Las condiciones de cultivo para todos los casos fueron a temperatura ambiente, con agitación rotatoria para cultivos líquidos.

Construcción de la cepa mutante *rad9*

En *S. cerevisiae*, el gen *RAD9* cumple un rol fundamental en la respuesta al daño al ADN y su eliminación causa un considerable aumento en la sensibilidad a la radiación UV¹⁴. Con el propósito de maximizar la sensibilidad de los ensayos de fotoprotección se procedió a eliminar este gen, usando un método convencional que permite el reemplazo de cualquier fragmento de ADN por un cassette que incluye un marcador de selección. El método usado se basa en el plásmido pUG6 desarrollado por J. Hegemann y colaboradores. Este plásmido incluye el cassette KanMX que confiere resistencia a kanamicina y otros antibióticos¹⁶. A su vez, el cassette KanMX está flanqueado por sendas secuencias loxP que son reconocidas por la recombinasa Cre lo cual permite, si es requerido, la eventual remoción del cassette de selección y dejar solo una secuencia loxP en el sitio de inserción. Para dirigir el cassette loxP-KanMX-loxP al locus *RAD9* y permitir su reemplazo, se realizó una amplificación mediante PCR usando como plantilla el plásmido pUG6 e iniciadores con las secuencias:

(5'-TCGTGGATATTTGCAACGATGAGCAATGTGAAGTGAGCAAGATAGCAGCTGAAGCTTCGTACGC-3' y 5'-TCATCTAACCTCAGAAATAGTGTGTATATATCATGTCCGTAATGCATAGGCCACTAGTGGATCTG-3').

Estos oligonucleótidos incluyen secuencias homólogas al cassette que permiten su amplificación (secuencias subrayadas), y secuencias que flanquean al gen *RAD9* para que el producto de PCR resultante pueda ser correctamente reemplazado mediante recombinación homóloga. Luego de la transformación de la cepa silvestre se seleccionaron los transformantes usando medio de cultivo con el antibiótico G418. Los transformantes fueron analizados después para verificar, por un lado, la aumentada sensibilidad a radiación UV y, por el otro, la eliminación del gen *RAD9* y su reemplazo por el cassette loxP-KanMX-loxP. La verificación de la eliminación de *RAD9* se realizó mediante PCR, usando el ADN genómico de los transformantes como plantilla y cebadores específicos para *RAD9* (5'-TATCGACGAAACCTCAAGGG-3' y 5'-CATCAAACAGCCATGCATGC-3') y para el cassette loxP-KanMX-loxP (5'-GCGTACGAAGCTTCAGCG-3' y 5'-CAGATCCACTAGTGGCCTATGC-3').

Ensayos de fotoprotección *in vivo*

Las cepas silvestre y mutante *rad9* se cultivaron por tres días en caldo YPD con agitación y a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas de 500 µL de los cultivos y se sonicaron brevemente para romper los agregados celulares. Cada suspensión sonicada fue mezclada con agua estéril secuencialmente hasta obtener sendas diluciones de 400, 2000 y 10000 veces. Se sembraron 3 µL de cada dilución en dos filas, en secciones de placas YPD y, luego de una

incubación de 1 hora a temperatura ambiente, se procedió a realizar el ensayo. Paralelamente, cada placa se cubrió con una lámina de celofán dividida en cuatro secciones que contenían las lociones a evaluar (figura 1). Para lograr una distribución homogénea de las lociones se mezcló y esparció cuidadosamente $0,031 \pm 0,001$ g de muestra con $200 \mu\text{L}$ de alcohol 96° . Bajo este método se obtuvieron capas de loción de 2 mg/cm^2 en cada cuadrante de la lámina de celofán, para obtener las condiciones recomendadas para la aplicación de bloqueadores en la piel antes de la exposición solar¹⁷. En algunos de los cuadrantes, se colocó papel de aluminio ("Al") para proporcionar protección total contra la radiación UV (control positivo), y en otros no se adicionó ningún tipo de protector ("-") (control negativo). Finalmente, al distribuir todas las muestras y controles se obtuvieron tres sets, que fueron usados en los ensayos de fotoprotección contra radiación UVB y UVC.

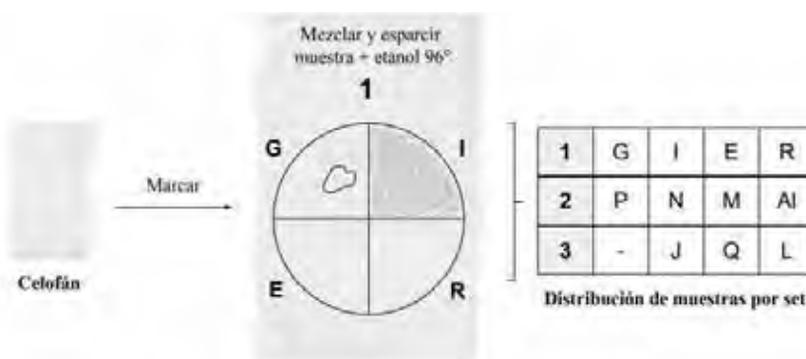


Figura 1. Preparación de las láminas de celofán con las muestras. Se trazaron circunferencias y cuadrantes en cada lámina de celofán, se rotuló con el nombre de cada muestra, control positivo ("Al") y negativo ("-"). Se agregó $0,031$ g de loción y $200 \mu\text{L}$ de etanol 96° y se homogenizó la mezcla en cada cuadrante para lograr un espesor de 2 mg/cm^2 . La tabla muestra la distribución de las muestras y controles en cada lámina de celofán, las que fueron usadas para los ensayos de fotoprotección.

Se realizaron ensayos de fotoprotección contra radiaciones UVB y UVC. Para la irradiación UVB (302 nm), la fuente fue un transiluminador VWR (VWR International, EE. UU.) de cuatro tubos de luz de 8 W . El transiluminador se situó 10 cm por encima de las placas cubiertas con las láminas de celofán. Las placas con cepa silvestre fueron expuestas a radiación UVB a máxima intensidad por 2 minutos y las de la cepa rad9, por 1 minuto 15 segundos.

Para la irradiación UVC (254 nm), las placas cubiertas con las láminas de celofán se colocaron en la base de una cabina de madera que incluía, a una altura de 43 cm , dos lámparas germicidas GE G15T8 (radiación ultravioleta RG-3 de $4,9 \text{ W}$). La exposición para las placas con cepa silvestre fue de 50 segundos y para las placas con la cepa rad9, 25 segundos. Todas las placas fueron incubadas a temperatura ambiente por 1 a 2 días. Los ensayos fueron realizados por duplicado y repetidos por lo menos una vez más, en un día diferente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos de fotoprotección *in vivo* permitieron un claro análisis comparativo de la actividad fotoprotectora a radiación UV de 10 diferentes lociones. Las figuras mostradas corresponden a resultados obtenidos el mismo día, con un procesamiento simultáneo de las muestras y bajo las mismas condiciones. Se observó que, independientemente de la cepa tratada (silvestre o mutante *rad9*), prevalecían los patrones de sobrevivencia de cada protector solar, según el tipo de radiación usada (UVC o UVB). En cada ensayo se incluyeron dos secciones control: una desprotegida y totalmente expuesta (“—”), y la otra con total protección por estar cubierta con papel aluminio (“Al”). Estos dos controles establecieron el rango de comparación de las actividades fotoprotectoras.

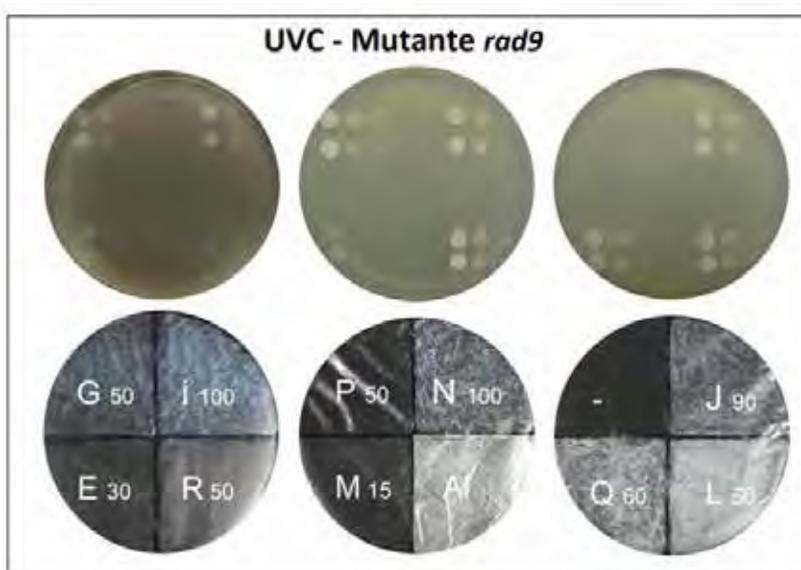


Figura 2. Set representativo de ensayo de fotoprotección a UVC usando la cepa mutante *rad9*. Se realizaron diluciones sucesivas de 400, 2000 y 10000 veces en cultivos celulares de la cepa. Se plaqueó por duplicado cada dilución formando cuatro sets con dos filas idénticas. Luego de 1h cada placa fue cubierta con la correspondiente lámina de celofán previamente preparada. La placa cubierta con la lámina de celofán fue expuesta a 25 segundos de radiación UVC e incubada por 1-2 días, a temperatura ambiente.

Al utilizar radiación UVC se manifestó una dicotomía en la sobrevivencia de las células de levadura. En base a estos resultados se pudo agrupar a los bloqueadores en dos grupos: aquellos que presentaron un crecimiento abundante y hasta similar al control de protección total, los cuales presentaban un FPS 50+ (FPS de 50-100); y los que por una limitada capacidad de fotoprotección causaron una significativa muerte celular, las lociones de FPS menor a 50. Este comportamiento es reflejado en la figura 2 que muestra resultados representativos de un ensayo de fotoprotección a UVC, usando la cepa mutante *rad9*.

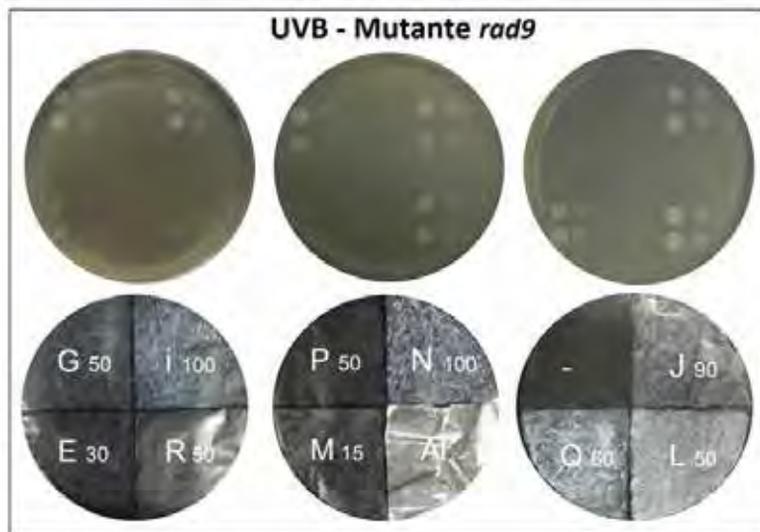


Figura 3. Set representativo de ensayo de fotoprotección a UVB usando la cepa mutante *rad9*. La preparación de las placas y láminas de celofán fue realizada como se indica en la figura 2. La placa cubierta con la lámina de celofán fue expuesta por 1 minuto 15 segundos a radiación UVB, e incubada por 1-2 días a temperatura ambiente.

En los ensayos de fotoprotección a radiación UVB fue posible una diferenciación más clara entre las lociones pertenecientes al segundo grupo (FPS menor a 50), como se observa en la figura 3. Es así que el crecimiento celular en la sección que contiene la muestra E (FPS 30) presentó un ligero aumento, mientras que la sección con la muestra M (FPS 15) permaneció con escaso crecimiento. Este cambio en la conducta presentada por la loción E al irradiar con UVB, en comparación al resultado del tratamiento con radiación UVC, se explica por la composición específica que posee, la cual define el correspondiente valor de FPS. Por ello, la presencia solo en esta loción y no en M, de algunos filtros orgánicos con capacidad de absorción a una longitud de onda en el rango UVB, como el octocrileno, podría ser la razón detrás de su aumento en capacidad fotoprotectora. Por otro lado, no se identificaron cambios entre los bloqueadores con FPS mayor que 50, ya que todos permanecieron con similar crecimiento robusto. Sin embargo, cabe destacar que para ambos tratamientos de irradiación (UVC y UVB), la loción R (FPS 50) presentó un exiguo crecimiento, desviándose de los patrones de fotoprotección inherentes a los bloqueadores con tal FPS.

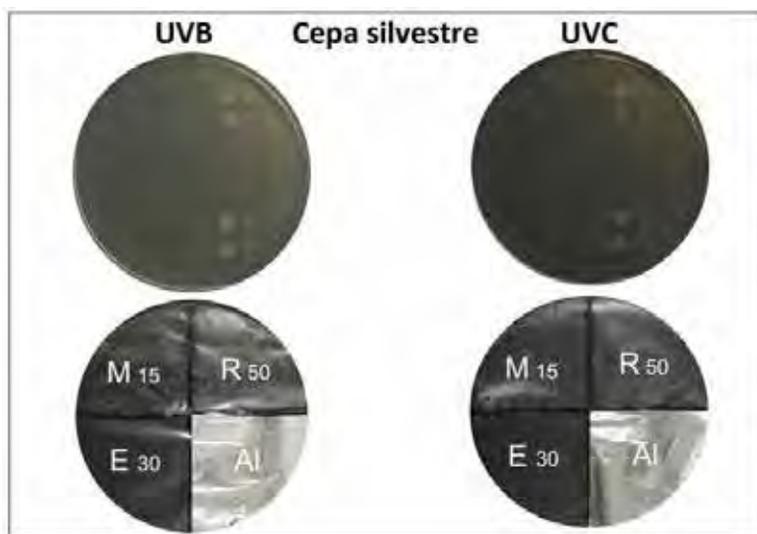


Figura 4. Set representativo de ensayo de fotoprotección a UVB y UVC usando la cepa silvestre sin la incorporación de etanol como diluyente. La preparación del ensayo fue realizada como se indica en la figura 2. La placa cubierta con la lámina de celofán fue expuesta a 2 minutos de radiación UVB o 50 segundos de radiación UVC e incubada por 1-2 días a temperatura ambiente.

Se procedió a analizar este singular comportamiento al realizar pruebas con esta loción sin la incorporación de etanol como diluyente (la única modificación al proceso), y procurando un esparcimiento homogéneo en cada sección. La fotoprotección conferida por R (figura 4) en esta prueba fue notablemente mayor a la previa, llegando a ser comparable a la protección del control con aluminio y significativamente mayor a la otorgada por M, ambas secciones también incluidas en el nuevo ensayo. Se concluyó que en este caso particular la dilución realizada con etanol modifica la distribución de los activos presentes en la loción R, e interfiere con su actividad bloqueadora.

En base a los resultados reportados y bajo las condiciones seguidas en este ensayo es posible afirmar que no fue posible evidenciar diferencias entre las actividades fotoprotectoras de las lociones analizadas de FPS 50 a 100. Por otro lado, la distinción si fue clara para los bloqueadores con FPS menores que 50.

Asimismo, al comparar los precios por gramo de las lociones analizadas (figura 5), se observó una gran dispersión entre los valores. Un caso particular fue el de la loción E, que es comercializada como una loción hidratante que previene el envejecimiento de la piel e incluye además activos fotoprotectores que conducen a un FPS 30, capacidad que fue efectivamente evidenciada en los ensayos. Estas características podrían justificar su alto costo. La dispersión de los valores obtenidos para las demás lociones sí es destacable, considerando que excepto

por las muestras E y M (FPS 30 y 15), todas presentaban valores de FPS ≥ 50 (FPS 50+), lo que, según los resultados presentados, implicaba similares capacidades fotoprotectoras. Las muestras comerciales G, P y R tienen valores declarados de FPS 50 y presentan precios por gramo entre 0,177 y 0,488. Esto implica que para estos productos con similares capacidades declaradas de fotoprotección, un usuario podría estar pagando precios 2,8 veces más altos. Es también importante destacar el alto costo de la muestra N, de una marca muy reconocida en el país, con un valor declarado de FPS 100 y distribuida mediante pedidos por catálogo. Si se considera que las muestras FPS 50+ analizadas presentan similares capacidades fotoprotectoras y se relacionan los precios por gramo (0,177 para G y 0,738 para N), se tendría entonces que un usuario podría estar pagando 4,2 veces más por el mismo efecto fotoprotector.

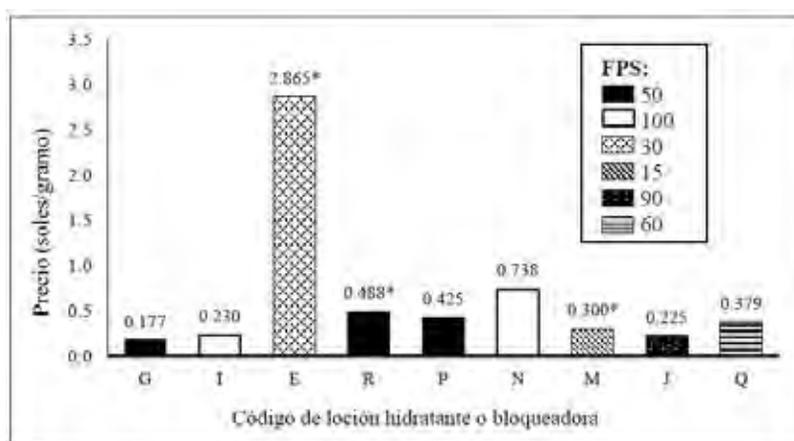


Figura 5. Análisis de los precios por gramo (soles/gramo) de las lociones analizadas. Se calcularon los valores dividiendo los respectivos precios de venta de cada loción entre el peso en gramos del contenido. *Las lociones E y M no son comercializadas como bloqueadores solares sino como hidratante y aclaradora, respectivamente. La loción R obtuvo la relación soles/gramo más alta dentro de los bloqueadores de FPS 50.

A pesar de que el sistema FPS es el más aceptado para la evaluación de eficiencia de bloqueadores, la interpretación de éste ha sido por años un tema controversial ya que, al estar basado en respuestas individuales de cada voluntario, no genera una reproducibilidad confiable. Algunas entidades internacionales como la FDA ya proponen que el máximo valor colocado en la etiqueta de lociones sea “50+”, decisión respaldada por la falta de evidencia clínica que verifique un beneficio relevante en productos declarados con FPS mayor. Los resultados mostrados corroboran la fútil correlación existente entre estos bloqueadores y sus precios. Es por ello muy importante resaltar que, en lugar de considerar parámetros como marca, alto precio, o valor de FPS, que generan una falsa sensación de seguridad, es más importante tomar en consideración la cantidad del bloqueador usada (obtención de capas de 2 mg/cm²), momento de aplicación (20 minutos antes de la exposición solar), y regularidad en su reaplicación (cada 2 horas o con más frecuencia en casos de excesiva sudoración o baños de agua).

CONCLUSIONES

El estudio realizado refleja el margen de correlación existente entre la capacidad de fotoprotección real de una loción bloqueadora según su valor de FPS. Se observa una proporcionalidad hasta un valor de FPS 50. Sin embargo, se demostró que las lociones con valores de FPS mayores que 50 exhiben similar capacidad de fotoprotección. Por esta razón, no se justifica la extensa variación de precios entre lociones bloqueadores con valores de FPS mayores a 50. Es, por tanto, necesario recomendar a los usuarios priorizar el uso periódico y correcto de lociones bloqueadoras de FPS 50+, y evitar ser influenciados por los rótulos que indican valores más altos de FPS, por sus altos precios, o por el reconocimiento de la marca.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro profundo agradecimiento a “InnovatePerú” (Contrato N°157-PNICP-PIAP-2015) por el financiamiento que hizo posible este trabajo. También agradecemos al Dr. Luis Moromisato (Laboratorio Skinclean S.R.L.) por la provisión de muestras y su valioso apoyo técnico; y a la Srta. Bélgica Pérez, Sr. José Kitazono, e integrantes del Laboratorio de Química Biológica y Bioanálisis en la UNALM por su entusiasta ayuda a lo largo del desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schalka S, Reis VM. Sun Protection Factor: Meaning and Controversies. *An Bras Dermatol.* 2011; 86(3):507-515.
2. Skotarczak K, Osmola-Mańkowska A, Lodyga M, Polańska A, Mazur M, Adamski Z. Photoprotection: Facts and Controversies. *Eur Rev Med Pharmacol Sci.* 2015; 19(1):98-112.
3. Blumthaler M, Ambach W, Ellinger R. Increase in solar UV radiation with altitude. *J Photochem Photobiol B: Biol.* 1997;39:130-134.
4. Instituto Nacional de Estadística e Informática. Anuario de Estadísticas Ambientales 2013. Lima: INEI; 2014.
5. Dirección General de Epidemiología, Ministerio de Salud. Análisis de la Situación del Cáncer en el Perú. 1ra ed. Lima: DGE/MINSA 2013.
6. Greiter F. Sun protection factor-development methods. *Parf Kosm.* 1974; 55:70-75.
7. Sivamani, RK, Ghiya M, Maibach HI. Shedding Light on Sunscreens and Their Labels. *Am J Prev Med.* 2010; 38(6):679-681.
8. Sociedad Peruana de Dermatología. Campañas de prevención de daño solar en bañistas de playas de Lima: educando e investigando para prevenir el cáncer y otros daños en la piel. Lima: SPD 2012.
9. The Skin Cancer Foundation. Sunscreens explained [Internet] 2012. [Consultado 3 Jun 2018]. Disponible en: <https://www.skincancer.org>.
10. Food and Drug Administration. CFR - Code for Federal Regulations Title 21 [Internet] 2018. [Consultado Diciembre 2018]. Disponible en: <https://www.accessdata.fda.gov/>

- scripts/cdrh/cfdocs/cfCFR/CFRSearch.cfm?CFRPart=352&showFR=1.
11. Sambandan DR., Ratner D. Sunscreens: An overview and update. *J Am Acad Dermatol.* 2011; 64(4):748-758.
 12. U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration (FDA), Center for Drug Evaluation and Research (CDER). Enforcement Policy – OTC Sunscreen Drug Products Marketed Without an Approved Application. Guidance for Industry 2018.
 13. Gutierrez L, Romero A, Chávez G, Palomino L, Moromisato L, Kitazono A. Comparison of the photoprotective effects of sunscreens using spectrophotometric measurements or the survivability of yeast cells exposed to UV radiation. *Rev Soc Quim Perú.* 2017; 83(3):294-307.
 14. Paulovich A, Margulies R, Garvik B, Hartwell L. *RAD9*, *RAD17*, and *RAD24* are required for S phase regulation in *Saccharomyces cerevisiae* in response to DNA damage. *Genetics.* 1997; 145(1):45-62.
 15. Thomas BJ, Rothstein R. Elevated recombination rates in transcriptionally active DNA. *Cell.* 1989; 56(4):619-630.
 16. Güldener U, Heck S, Fiedler T, Beinhauer J y Hegemann JH. A new efficient gene disruption cassette for repeated use in budding yeast. *Nucleic Acids Res.* 1996; 24(13): 2519-2524.
 17. Jou PC, Feldman RJ, Tomecki KJ. UV protection and sunscreens: What to tell patients. *Cleve Clin J Med.* 2012; 79(6):427-436.

INFORMACIONES

En el Congreso Iberoamericano de Química: 85 años de la Sociedad Química del Perú – XXIX Congreso Peruano de Química que se llevará a cabo en las instalaciones del Colegio Químico Farmacéutico del Perú, sito en cruce de las avenidas Andrés Tinoco con Monte Los Olivos. Urb. Prolongación Benavides – Surco, Lima – Perú, se llevarán a cabo además de las Conferencias Plenarias y Conferencias Temáticas, las siguientes actividades:

CURSOS

- Nº 1 : Investigación en plantas medicinales y su aplicación como fitoterápicos.
- Nº 2 : Síntesis por rocío pirolítico, su caracterización convencional y nanoestructurada por Microscopía Electrónica.
- Nº 3 : Técnicas analíticas.
- Nº 4 : Tópicos selectos de química teórica y computacional.

Nota: Se dictarán simultáneamente durante los cuatro días del Congreso, en el horario de 8:00 a.m. a 10:00 a.m.

SIMPOSIOS

- Nº 1 : Aplicaciones de los Nanomateriales
(Martes 16 de Octubre de 10:00 a 11:30 y de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 2 : Biodiversidad. Su estudio multidisciplinario y su uso sostenible.
(Miércoles 17 de Octubre de 10:00 a 11:30 y de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 3 : Educación en Química
(Jueves 18 de Octubre de 10:00 a 11:30 y de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 4 : Química ambiental y Química verde
(Viernes 19 de Octubre de 10:00 a 11:30 y de 14:30 a 16:30 horas)

MESAS REDONDAS

- Nº 1 : Avances tecnológicos en minería, hidrocarburos y energía en el Perú
(Martes 16 de Octubre de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 2 : La química en nuestra gastronomía
(Miércoles 17 de Octubre de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 3 : Innovaciones en la industria textil, cosmética, pinturas y adhesivos.
(Jueves 18 de Octubre de 14:30 a 16:30 horas)
- Nº 4 : Biotoxinas marinas
(Jueves 18 de Octubre de 10:00 a 11:30 horas)



**CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA
XIX CONGRESO PERUANO
LIMA - PERÚ
Del 16 al 19 de Octubre 2018**