

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 77 N° 4
OCTUBRE - DICIEMBRE 2011



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2011 - marzo 2013)

Presidenta	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Vice-Presidente	: Dr. Emilio Guija Poma
Secretario General	: Ing. Quím. Manuel Otiniano Cáceres
Tesorera	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
Secretaria del Consejo	
Directivo	: Quím. María Angélica Best de Rodríguez
Directora de Biblioteca	: Quím Farm. Gabriela Soriano Chávez
Director Administrativo	: Quím. Neptalí Ale Borja
Vocales	: Dr. José Juárez Eyzaguirre
	: Quím. Lucía Mondragón Hernández
	: Dra. María Luisa Castro de Esparza
	: Dra. María del Rosario Sun Kou
	: M. Sc. Jorge Eduardo Loayza Pérez
	: Quím. Marco Guerrero Aquino
	: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez
	: Quím Farm. Nora Herrera Hernández

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

Comisión de Publicaciones

Presidente: Dr. Mario Ceroni Galloso

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.
UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM
UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 - 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Presidente : Mario Ceroni Galloso

Editor en Jefe : Luis Valles Fernández

Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago

Comité Consultivo

Beyer, Lothar

Universidad de Leipzig - Alemania

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Chávez Orellana, Haydee

Univ. Nac. San Luis Gonzaga - Perú

García Herbosa, Gabriel

Universidad Burgos - España

Gamboa Fuentes, Nadia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur - Perú

Muñoz Jáuregui, Ana María

Universidad San Martín de Porres

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Angulo Cornejo, Jorge

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Korswagen Ederi, Richard

Pontificia Universidad Católica del Perú

Picasso, Gino

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of N. Carolina, USA

Troncoso Corzo, Luzmila

Facultad de Medicina UNMSM - Perú

Gutiérrez Correa, Marcel

Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

Licenciada en EBSCO

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925 Fax: (511) 265-9049

e-mail: revsqp@gmail.com / 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 77

OCTUBRE - DICIEMBRE 2011

N°4

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO

(Vol 77 N° 4 - 2011)

- *Editorial* 247

Trabajos originales

- Monitoreo de la síntesis del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mediante la difracción de rayos X, en polvo, por J.C. González G., Ana M. Osorio A., Ángel Bustamante D., Manuel Béjar R. 249
- Mathematical model of the work of the mediated conducting polymer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds, por V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets and Yu. V. Meslyuk. 259
- Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de rodamina B con ZnO y luz solar, por Alberto Corzo Lucioni. 267
- Incidencia de ácidos grasos en especies de aráceas, por Ingrid E. Collantes Díaz, Eduardo G. Gonçalves, Marcia O.M. Marques, Massayoshi Yoshida. 275
- Isolation of umbelliferone as a principal allelochemical from the peruvian medicinal plant *Diplostephium foliosissimum* (Asteraceae), por Cecilia Inés Ono Morikawa, Rie Miyaura, Tsunashi Kamo, Syuntaro Hiradate, Jorge Antonio Chávez Pérez and Yoshiharu Fujii. 285

Nanotecnología

- Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias, por Melissa Camacho Elizondo, José Vega Baudrit, Allan Campos Gallo... 292

Enseñanza de la Química

- Remoción de arsénico por oxidación solar, en aguas para consumo humano, por Mary Luz Chávez Quijada y María Miglio Toledo. 307

INFORMACIONES

A.- De la Sociedad Química del Perú

- Conferencias de los “Jueves Científicos”. 315
- Seminario - Taller: La Enseñanza y la Investigación en Química en el Perú. 315
- Ceremonia de clausura del Año Internacional de la Química. 316
- Cena de Navidad. 316
- XXVI Congreso Peruano de Química. 316

B.- Otras informaciones

- Congreso Mundial Juvenil de Química. 317
- Índice de Materias. 318
- Índice de Autores. 320

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 10 dólares 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/. 90.00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 180.00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 135.00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 100.

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, US\$ 10 por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará a partir de un mínimo de S/. 50.00

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/. 90.00

When all the authors are not partners: S/. 180.00

If among the authors there are partners and non partners: S/. 135.00

If the authors reside abroad US \$ 100.

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 10 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 2, 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 (éste 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. Deberán 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

Recordando a los profesores

Durante los años de mi formación como química, iniciados en 1950, en la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM, he tenido el privilegio de contar con profesores excepcionales, profesores que no sólo me enseñaron los fundamentos de la Química, sino también me señalaron, con su ejemplo, el camino a seguir en mi vida profesional.

Quedan en mi memoria los inolvidables Doctores Núñez Bazalar, Homero García, Julio Montero, Víctor Cárcamo, Gustavo Pons Muzzo, Alejandro Moser, Max Da Fieno, César Sotillo, César Díaz Tassara, Luis Velasco, Carlos Rodríguez P., Dante Binda, Manuel Yábar Dávila, Gladys Young y el sabio Santiago Antúnez de Mayolo. Igualmente, los jefes de prácticas que después fueron profesores, como Javier Rivas Ramos, E. Muller, Isaac Furman, Núñez Bazalar (hijo), César Ampuero, entre muchos otros.

Deseo expresar un recuerdo especial a:

El **Dr. Agustín Iza Arata**, insigne químico, profesor de muchas promociones, fiel reflejo de lo que debe tener un profesor: conocimientos profundos, exposición clara, incluyendo su postura e impostación de voz, que llegaba a cada uno de sus estudiantes. Agustín Iza nació en la ciudad de Lima. Se graduó como químico (1937) en la Facultad de Ciencias de San Marcos, donde el gran matemático Godofredo García, Decano, había creado la especialidad de Química. Años más tarde, 1946, se crearía, por ley, la Facultad de Química, y un año después, la especialidad de Ingeniería Química. Don Agustín fue profesor principal de los cursos Química Inorgánica y Química Analítica y quien me orientó hacia la química inorgánica.

El profesor **Dr. Reginald Karateeff, ruso blanco**, como él decía, y prestigioso ingeniero metalúrgico. Diseñó la planta de bismuto de la Cerro de Pasco Corp, convirtiendo al Perú en exportador de unas mil toneladas al año de este producto.

Sus clases de Mineralogía eran acompañadas con abundantes ejemplares de diversas cristalizaciones de una extensa colección de minerales de su laboratorio, en el local que la Facultad tenía en la calle Mariquitas 377.

Un decálogo de normas nos recordaba cómo tratar las muestras; la primera era “no jugar con el mineral”. Sus clases de Metalurgia eran citas de técnicas prácticas con minerales peruanos. Así nació mi inclinación por la minería del uranio, y luego por la energía nuclear.

El **Dr. Rustum Roy**. Mi fuerte al empezar los estudios para obtener el Master of Science en la Pennsylvania State University, USA, era la cristalografía, lo que me condujo a elegir la especialidad de geoquímica y química del estado sólido.

En esta universidad tuve como asesor de tesis y profesor al Dr. Rustum Roy, gran investigador, incansable asesorando a sus alumnos. Solía repetir. “Publish or perish” - publicar o perecer. El Dr. Roy nació en Bijar, India; más tarde obtendría la nacionalización americana. Varias universidades lo nombraron profesor honorario. Obtuvo más de treinta premios, entre ellos el de la Sociedad Mineralógica Americana, en 1957. Publicó unos 250 trabajos en revistas de Ciencia y escribió seis libros relacionados con su especialidad.

Fue un investigador polifacético. Publicó unos 500 trabajos sobre otros diversos temas: medicina, religión, bibliografía, anecdotarios,... Un mineral, la “Rustomnita”, lleva su nombre, a propuesta de la Universidad de Cambridge.

El Dr. Rustum Roy falleció en agosto del 2010

Para todos mis profesores: los aquí citados y los no incluidos, pero que no están en el olvido, mi homenaje y profundo agradecimiento.

“Publicar o perecer”, parece ser también el lema de la Sociedad Química del Perú, pues lleva publicando su Revista trimestral, Boletín primero, y al presente, como Revista de la Sociedad Química del Perú, por 77 años, nunca interrumpida su publicación, y siempre los números separados. Gracias a esta Revista, los profesionales de las diferentes especialidades de la Química, peruanos y no peruanos se sienten estimulados a publicar el resultado de sus investigaciones.

Carmen Ruiz de Pardo
Socia Vitalicia
SQP

MONITOREO DE LA SÍNTESIS DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ MEDIANTE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO

J. C. González G.^a, Ana M. Osorio A.^{b*}, Ángel Bustamante D.^c, Manuel Béjar R.^b

RESUMEN

Estudiamos la dinámica de formación de la fase superconductora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, a partir de acetatos de Y, Ba y Cu, preparados mediante el método Sol-Gel. El monitoreo se realiza a través del refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos-X en polvo del producto resultante en tres etapas concretas del tratamiento térmico: (a) precursora, (b) calcinado y (c) sinterizado.

Palabras clave: superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, difracción de rayos-X, refinamiento Rietveld.

MONITORING OF THE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ SYNTHESIS BY X- RAY POWDER DIFFRACTION

ABSTRACT

We study the formation dynamics of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting phase, from Y, Ba and Cu acetates prepared by the Sol-Gel method. The monitoring is done through by Rietveld refinement of the X-ray powder diffractograms at the end product resulting in three specific stages of the thermal treatment: (a) precursor, (b) calcined and (c) sinterized.

Key words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor, X-ray diffraction, Rietveld refinement.

INTRODUCCIÓN

Entre las diferentes técnicas químicas^{1,3} y físicas^{4,5} para el crecimiento del compuesto cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, los métodos químicos son los que permiten obtener compuestos homogéneos con una buena estequiometría de cationes y aniones. Además, no requieren costosos sistemas de vacío, por lo cual son de bajo costo, y tienen principalmente una alta probabilidad de ser llevados a escala industrial. La técnica de sol-gel⁶, a diferencia de la ampliamente utilizada técnica de reacción de estado sólido, permite una reacción química de los precursores del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a escala atómica, logrando una razón de cationes Y:Ba:Cu en proporción 1:2:3. La solución precursora, portadora de los iones metálicos se convierte en un sistema de partículas coloidales, para su posterior transformación en un óxido cerámico superconductor mediante la aplicación de un tratamiento térmico en atmósfera oxidante.

El actual interés tecnológico del óxido cerámico superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁷ está centrado en su explotación comercial, como por ejemplo, en forma de cintas superconductoras para el transporte de corriente eléctrica, donde es capaz de transportar altas densidades de corriente del orden de $3\text{MA}/\text{cm}^2$ a la temperatura de 77K en un campo magnético externo nulo, superando ampliamente la capacidad y eficiencia de los actuales alambres de cobre.

^a Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – CSIC – Univ. Sevilla. Av. Américo Vespucio 49. Sevilla 41092. España. juanc.gonzalez@icmse.csic.es

^b Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Lima 1 – Perú. aosorioana@yahoo.com

^c Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Lima 1 – Perú.

El método de Rietveld⁸ es una poderosa herramienta de estudio para obtener información cuantitativa de la estructura y microestructura a partir de los difractogramas de rayos-X en polvo. Durante los últimos 30 años, el método de Rietveld ha jugado un papel muy importante en la investigación de nuevos materiales. El método de Rietveld consiste en ajustar por mínimos cuadrados, los parámetros estructurales, así como los experimentales, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el mismo es una suma de un número finito de reflexiones de Bragg centradas en sus posiciones angulares respectivas. Posteriormente, los parámetros escogidos van a ser refinados en un proceso iterativo hasta alcanzar la convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico.

En el proceso de crecimiento y caracterización de nuevos compuestos es de gran importancia conocer en profundidad todas las posibles fases secundarias, espurias, o fases precursoras que quedaron sin reaccionar, etc. para conseguir establecer la temperatura de crecimiento óptima. Por lo cual, un minucioso control de todas las etapas de crecimiento en el óxido cerámico superconductor conllevará como resultado a una fase superconductor pura y homogénea. La técnica de difracción de rayos-X, unida con el posterior refinamiento Rietveld, permite monitorear el proceso de crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. En el presente trabajo estudiamos la dinámica de formación de la fase superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mediante el análisis de los difractogramas de rayos-X en polvo por medio del refinamiento Rietveld del producto resultante de los tratamientos térmicos en tres etapas concretas de formación: (a) precursora, (b) calcinado y (c) sinterizado.

PARTE EXPERIMENTAL

La formación de la fase superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en polvo, se realizó por medio de la técnica de sol-gel^{9,10} mediante la preparación de la mezcla estequiométrica de los acetatos de itrio, bario y cobre: $\text{Y}(\text{OOCCH}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Posteriormente se procedió a la preparación de una solución alcohólica de ácido oxálico HCOO-COOH y mediante una reacción de metátesis entre la solución de acetatos y la solución de ácido oxálico, con agitación magnética, se logra la formación de los oxalatos de Y, Ba y Cu en fase de precipitación coloidal. A continuación siguieron tres etapas de tratamientos térmicos denominados: (a) precursor, (b) calcinado y (c) sintetizado. En la etapa de precursor se procede al secado del producto obtenido por 48 horas a la temperatura de 40°C. Posteriormente, las dos siguientes etapas del tratamiento térmico se realizó en un horno tubular marca LENTON PTF 16/610. La etapa de calcinado de los oxalatos fue a la temperatura de 880°C por 12 horas. La tercera y última etapa de sinterizado fue realizado en atmósfera oxidante a la temperatura de 880°C durante 12 horas.

Los difractogramas de rayos-X en polvo de las tres etapas fueron refinados mediante el método denominado Rietveld⁸ por medio del programa FullProf¹¹ versión 2009. Los datos fueron colectados a temperatura ambiente en un rango de difracción $2\theta=10^\circ - 80^\circ$, con un paso de $\Delta 2\theta=0,02^\circ$ mediante el uso de un difractómetro Rigaku HGZ de configuración compacta en geometría Bragg-Brentano. Se utilizó las radiaciones $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ y $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$ correspondiendo a longitudes de onda de 1,5405Å y 1,5443Å, respectivamente, con una relación de intensidades igual a 0,50. El fondo del espectro de rayos X en polvo fue refinado utilizando una ecuación polinómica de quinto grado. Para describir los perfiles de las reflexiones fue utilizada una función pseudo-Voigt¹². No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los valores R (R_p , R_{wp} y R_{exp}) así como el parámetro χ^2 fueron utilizados como criterios numéricos

de convergencia para el refinamiento. La definición de los parámetros R's se encuentran descritos en la referencia 8. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia 13.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 ilustra los difractogramas de la muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en las tres etapas de estudio. En (a) puede observarse la existencia de fases de tamaño nanométrico, del orden de $\sim 100\text{nm}$ (característico del método sol-gel) por la anchura a media altura de las reflexiones de Bragg relacionada con el tamaño de las partículas, mientras que se observa una buena cristalinidad de las muestras en las etapas (b) y (c) con un tamaño de grano mayor que en la etapa (a).

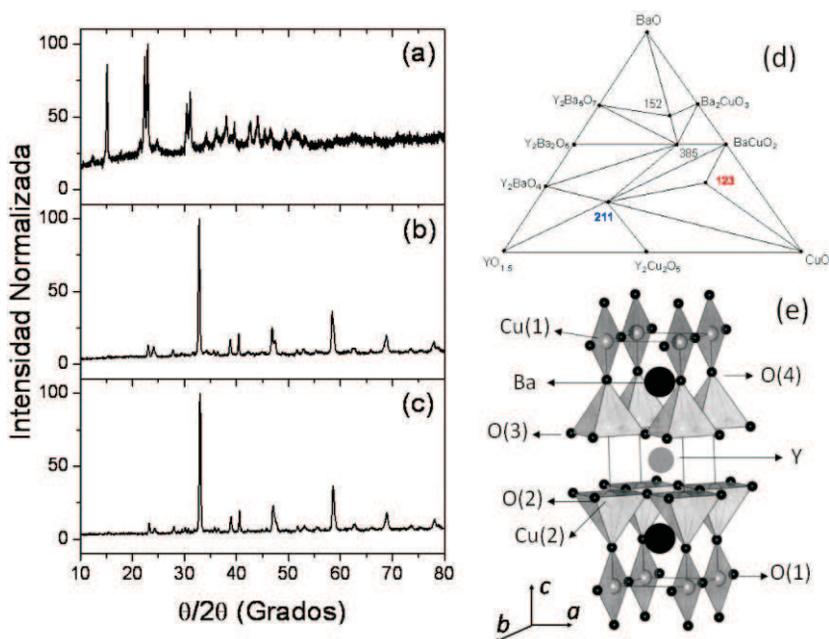


Figura 1. Difractogramas de rayos-X en polvo de las etapas: (a) precursora a 40°C , (b) calcinado a 880°C y (c) sintetizado a 880°C ; (d) diagrama de fase ternario a la temperatura de 950°C ¹⁴. Las intersecciones son representadas por la proporción de cationes ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7=123$, $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5=211$). (e) celda unitaria del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$, donde el átomo de oxígeno O(5) ingresa en el plano basal de Cu(1)-O(1) en la dirección del eje a .

El diagrama de fases (figura 1d, una representación del trabajo de Taylor¹⁴) es necesario para conocimiento de las fases precursoras, fases secundarias o espurias que pueden ser posteriormente ingresadas en el refinamiento Rietveld. Taylor¹⁴ considera que las principales fases precursoras son: Y_2O_3 , BaO y CuO , que posteriormente interaccionarán y estabilizarán en la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123). Además, el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es un material multicatiónico, por lo cual es posible estabilizar la reacción en otras fases estables (por

ejemplo: Y_2BaCuO_5), esto se debe a la difusión de los átomos de oxígeno que se encuentran con frecuencia débilmente enlazados a la estructura a altas temperaturas ($\sim 900^\circ\text{C}$). La estabilización en otras estructuras dependerá del número y del ordenamiento de los sitios vacantes de oxígeno (tetraédrico u octaédrico).

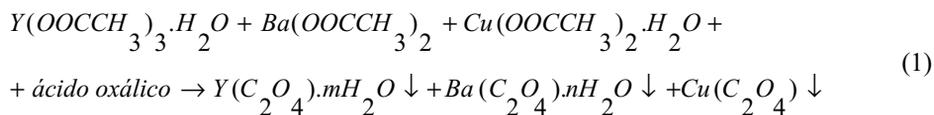
Con el conocimiento previo del diagrama de fase del $YBa_2Cu_3O_7$, y los difractogramas de rayos-X, dividimos la discusión en cada una de las tres etapas estudiadas para una mejor exposición de los resultados obtenidos mediante el refinamiento Rietveld.

Etapa de precursores

En el proceso de precipitación es ideal que todos los cationes precipiten de forma simultánea y cuantitativa, sin la segregación de cualquier constituyente particular en los precipitados. La promoción de la precipitación simultánea de varias especies es debido al uso de oxalatos; estos compuestos multifuncionales pueden coordinar con más que un ion metálico (tres en el caso del $YBa_2Cu_3O_7$).

Un procedimiento rutinario en la detección de las posibles fases presentes en un difractograma en polvo es el uso de los PDF (*powder diffraction files*), pero esta información primaria de los valores de las intensidades en los PDF está relacionada solamente con la posición de las reflexiones observadas con los PDF, pero no tiene en cuenta una posible variación de los parámetros de red, o quizás, de las posiciones atómicas sin el cambio del grupo espacial o simetría de la celda unitaria. Las intensidades de las reflexiones de *Bragg* están relacionadas con las posiciones atómicas de los átomos en la celda unitaria más que con los parámetros de red; la forma y tamaño de la celda está ligada con las posiciones de las reflexiones de *Bragg*; entonces todas estas relaciones cuantitativas de intensidad, ancho y posición de los perfiles de difracción es posible mediante el método de Rietveld.

En la figura 2 se ilustra el espectro refinado de la etapa de precursores cuyo resultado expresa la existencia de tres fases principales: Cu_2O_4 , $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$ y $BaC_2O_4 \cdot 0,5H_2O$, cuyas principales características de estas fases de oxalatos se recogen en la tabla 1. Las coordenadas fraccionales de los átomos que componen las especies químicas utilizadas para el refinamiento se obtuvieron de las referencias 15 - 17. No detectamos la presencia de carbonatos de itrio, bario o cobre, ni tampoco oxalatos de bario-cobre o itrio-bario-cobre. Se realizó un refinamiento de 14 parámetros en simultáneo con las tres fases; incluidos en el refinamiento estaban los parámetros de red, pero no las posiciones de los átomos. Al finalizar la etapa de precursores proponemos una ecuación para la formación de los oxalatos:



A pesar de los valores de R y del χ^2 observamos que las fases de oxalatos describen el difractograma en polvo. Los resultados del refinamiento Rietveld en esta etapa deben tomarse con relativo cuidado porque no se ha tenido en consideración la parte amorfa que se distingue claramente en el fondo del espectro, la cual tiene un peso en el resultado final del refinamiento, porque el método de Rietveld funciona muy bien con la parte cristalina, denotada por las reflexiones de *Bragg* de los oxalatos, pero todo ello no va en detrimento de la potencia del

método sino muy por el contrario, es necesario utilizar otra estrategia de refinamiento para considerar también la parte amorfa, estrategia que no utilizaremos en este estudio porque nos concentramos en la parte cristalina donde obtenemos los mejores resultados.

Tabla 1. Fases de oxalatos utilizados en el refinamiento Rietveld

Fase	Simetría	Estructura	Ref.
$Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 2H_2O$	C2/m	Monoclínico	15
CuC_2O_4	Pnm	Ortorrónico	16
$Ba(C_2O_4) \cdot 0.5H_2O$	$P\bar{1}$	Triclínico	17

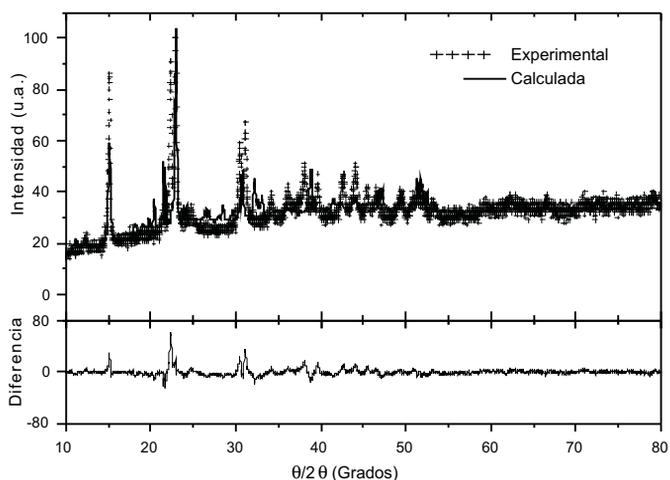
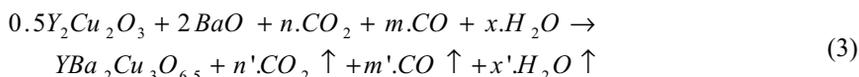
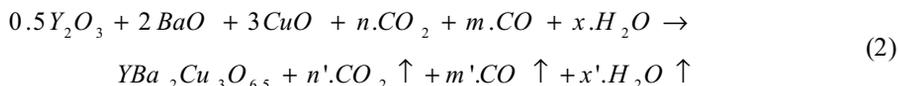


Figura 2. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (++++) de la etapa precursora ($R_p=125.0$, $R_{wp}=79.5$, $R_{exp}=83.4$ y $\chi^2=4.97$).

Etapa de calcinado

En la etapa de calcinado se realiza la descomposición térmica y remoción de los carbonatos residuales (sin que exista el riesgo de posibles burbujas de CO_2 queden atrapadas en la matriz), dejando detrás una mezcla nominal de óxidos de itrio, bario y cobre (Y_2O_3 , BaO y CuO), o quizás $Y_2Cu_2O_5$ y CuO , como fases precursoras del $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. Al finalizar la etapa de calcinado proponemos dos posibles ecuaciones para la formación del compuesto resultante:



Para iniciar el refinamiento Rietveld denotamos los átomos del compuesto $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ mediante la notación de Jorgensen¹⁸ (figura 1d); una descripción de cada uno de los átomos se

encuentra descrita en la referencia 19. Utilizamos los valores de los parámetros de red $a=b=3.9018\text{\AA}$ y $c=11.9403\text{\AA}$ correspondientes a una estructura tetragonal P4/mmm (grupo espacial 123). Las coordenadas fraccionales de entrada para el refinamiento de los átomos de Ba, Cu(2), O(2), y O(4) se encuentran descritos en la tabla 2. Los valores de ocupancia para todos los átomos fueron denotados por el valor de 1 (sitio totalmente ocupado).

Tabla 2. Coordenadas fraccionales de átomos seleccionados de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$

Átomo	Coordenada inicial ¹⁸ z/c	Coordenada refinada z/c
Ba	0.1914	0.18514
Cu(2)	0.3590	0.36420
O(2)	0.3792	0.36391
O(4)	0.1508	0.15601

La figura 3 reporta el espectro refinado de la etapa de calcinado donde el porcentaje de fases presentes en el espectro de difracción consistió de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ a un valor de $91.08\% \pm 2.33$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ igual a $7.79\% \pm 0.90$ y finalmente la fase CuO a $1.13\% \pm 0.19$. El error de 2.33 en la estimación del porcentaje en la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ es debido a la presencia de fases espurias (como la fase 211) que no se han incluido en el refinamiento por considerarlas que se encuentran en un porcentaje menor al 1% el cual es el límite de detección de los rayos. Los parámetros de red refinados fueron: $a=b=3.8699\text{\AA}$, y $c=11.6452\text{\AA}$. Se realizó un refinamiento de 17 parámetros en simultáneo.

Los resultados del refinamiento Rietveld de esta etapa muestran que la formación de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ mediante oxalatos, no se describe por medio de la ecuación 3; es decir, a través de la formación de una fase precursora de $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ sino por la formación directa de óxidos de itrio, bario y cobre (Y_2O_3 , BaO y CuO).

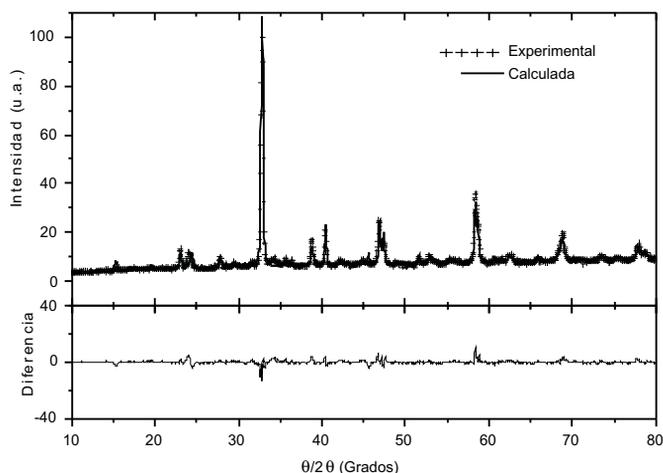


Figura 3. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la etapa de calcinado. La gráfica en la parte inferior denota la diferencia entre los difractogramas experimental y calculado ($R_p=50.9$, $R_{wp}=36.2$, $R_{exp}=30.4$ y $\chi^2=1.42$).

Etapa de sinterizado

En esta etapa se realiza la conversión de la fase tetragonal no superconductora $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ a la fase ortorrómbica superconductora $YBa_2Cu_3O_7$ mediante un proceso térmico a la temperatura de 880°C por 12 horas en una atmósfera oxidante, la cual está descrita por la siguiente ecuación:



Antes de iniciar el refinamiento Rietveld también denotamos los átomos del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$ mediante la notación de Jorgensen¹⁸ (figura 1d); utilizamos como parámetros de red $a=3.8591\text{Å}$, $b=3.9195\text{Å}$ y $c=11.8431\text{Å}$ correspondiente a una estructura ortorrómbica Pmmm (grupo espacial 47). Las coordenadas fraccionales de entrada en el refinamiento para los átomos de Ba, Cu(2), O(2), O(3) y O(4) se encuentran descritos en la tabla 3. La ocupancia de todos los átomos fue de un valor igual a 1.

La figura 4 muestra el espectro refinado de la etapa de sinterizado donde el porcentaje de conversión hacia la fase superconductora $YBa_2Cu_3O_7$ fue casi en la totalidad de la muestra, $98.82\% \pm 1.28$, existiendo la fase precursora de CuO, a la cual le correspondía un $1.18\% \pm 0.01$, donde el error en la estimación del porcentaje en la fase $YBa_2Cu_3O_7$ se debe a la presencia de fases espurias tales como: 211 alrededor de $2\theta=29,8^\circ$ (PDF 38-1434), mientras que a $2\theta=34^\circ$ tenemos la presencia de fases de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ (PDF 41-016) con deficiencia de oxígeno; además, la cuantificación de su presencia está por debajo del límite de detección de la técnica de rayos X (<1%). Una técnica complementaria para la detección de fases precursoras, secundarias o espurias del $YBa_2Cu_3O_7$ sería la espectroscopía Raman²⁰.

Tabla 3. Coordenadas fraccionales de átomos seleccionados de la fase $YBa_2Cu_3O_7$

Átomo	Coordenada inicial ¹⁸ z/c	Coordenada refinada z/c
Ba	0.1843	0.18591
Cu(2)	0.3556	0.36662
O(2)	0.3779	0.35835
O(3)	0.3790	0.36695
O(4)	0.1590	0.15761

Es la posición del átomo de oxígeno O(5), en la dirección del eje a , incorporado en la celda unitaria mediante el proceso de oxigenado el cual disminuye la simetría de la red tetragonal a la ortorrómbica. La ocupancia de los átomos de oxígeno O(5) fue de 0.24. Los parámetros de red refinados fueron: $a=3.8509\text{Å}$, $b=3.8813\text{Å}$ y $c=11.6658\text{Å}$. Se realizó un refinamiento de 20 parámetros simultáneamente.

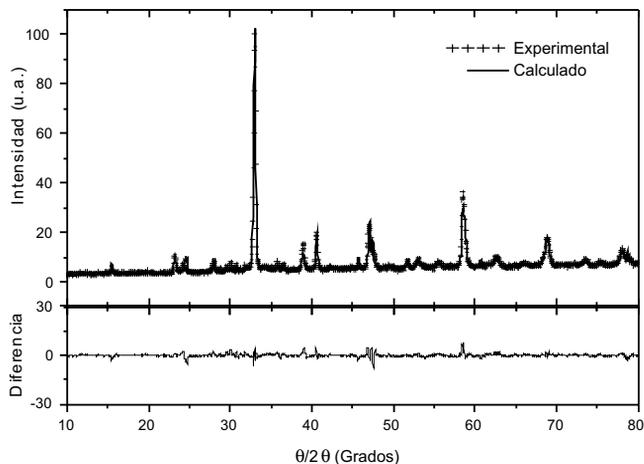


Figura 4. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la etapa de sintetizado. La gráfica inferior es la diferencia entre el difractograma calculado y experimental ($R_p=42.2$, $R_{wp}=33.6$, $R_{exp}=32.6$ y $\chi^2=1.07$).

Información sobre la distribución de la carga alrededor de los átomos en los materiales conductores se obtiene a través del conocimiento de sus bandas de energía. Los diagramas de densidad electrónica se obtienen fácilmente a través del programa Fullprof mediante una transformación matemática del tipo Fourier entre el espacio de la red recíproca k_x , k_y , k_z en el cual se grafican las bandas de energía y las coordenadas del espacio real x , y , z , donde la carga está distribuida. En la figura 5 presentamos los diagramas de densidad electrónica en tres planos seleccionados; todos contienen el eje z (dirección [001]), donde se dibujan las curvas de contorno de la densidad de carga de los electrones de valencia. En la figura 5b observamos una alta densidad electrónica en los sitios de Y^{3+} y Ba^{2+} , así como la falta de contorno alrededor de estos sitios en conjunto indican que estos átomos están casi completamente ionizados con cargas +3 y +2, respectivamente. También se muestra que estos iones se encuentran desacoplados de los planos superiores e inferiores. En contraste, los contornos alrededor de los iones de Cu y O no son característicos de compuestos iónico ordinarios. Así, los enlaces Cu(1)-O(1) y Cu(1)-O(5) no son completamente iónicos, pero sí parcialmente covalentes, como se presentan en la figuras 5a y 5c, respectivamente.

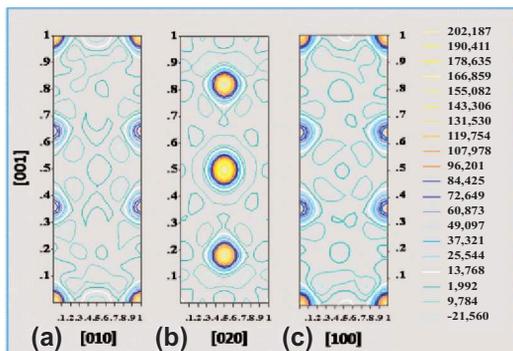


Figura 5. Diagramas de densidad electrónica de tres planos seleccionados del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$, al finalizar la etapa de sinterizado.

CONCLUSIONES

El método de Rietveld ha demostrado ser una poderosa herramienta para la obtención de información estructural y análisis cuantitativo de las fases constituyentes de los difractogramas de polvos. Al final de la etapa de precursores, el compuesto está formado principalmente por oxalatos de itrio, bario y cobre. Estas especies químicas dan lugar a la formación de los óxidos de itrio, bario y cobre al final de un tratamiento térmico, sin pasar por las fases de CuO e $Y_2Cu_2O_5$. Luego se estabiliza el compuesto en la fase superconductor de $YBa_2Cu_3O_7$, mediante la transformación de la fase tetragonal $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ a la temperatura de $880^\circ C$ en una atmósfera oxidante por la introducción de oxígenos $O(5)$ en la dirección del eje a . Los diagramas de densidad electrónica indican que los cationes de Y^{3+} y Ba^{2+} están casi completamente ionizados, mientras que los enlaces $Cu(1)-O(1)$ y $Cu(1)-O(5)$ no son completamente iónicos, sino parcialmente covalentes.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido realizado mediante el invalorable apoyo del CSI-UNMSM por medio de los proyectos de investigación Nros. 070701041 y 081301021. Finalmente, JC González agradece al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) por su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el ICMSe-CSIC.

BIBLIOGRAFÍA

1. Yamagiwa K, Araki T, Takahashi Y, Hiei H, Kim SB, Matsumoto K, Shibata J, Hirayama T, Ikuta H, Mizutani U, Hirabayashi I, *J. Cryst. Growth*. 2001; 229: 353 - 357.
2. Smith JA, Cima MJ and Sonnenberg N, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1999; 9: 1531 - 1534.
3. Castaño O, Cavallaro A, Palau A, González JC, Rossell M, Puig T, Sandiumenge F, Mestres N, Piñol S, Pomar A, and Obradors X, *Supercond. Sci. Technol.* 2003; 16: 45 - 53.
4. Norton DP, *Annu. Rev. Sci. Matter.* 1998; 28: 299 - 343.
5. Wöndenweber R, *Supercond. Sci. Technol.* 1998; 12: R86 - R102.
6. Kakinaha M, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.* 1996; 6: 7 - 55.
7. Sarrao John L, editor Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. 2006, May 8 - 11. Virginia, EEUU.
8. Young, RA. Introduction to the Rietveld method. En: R.A. Young Editors. The Rietveld method. Oxford University Press. United Kingdom, 1993.
9. Bustamante A, Osorio A, González JC, Carhuancho MH, Salas N, De los Santos L, De la Cruz N y Díaz A, *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2004, 7 (2): 3 - 8.
10. Bustamante A, Osorio A, De Los Santos L, Carhuancho H, González JC, Cernicchiaro G, and Feijoo J, *Adv. Science Technol.* 2006, 47: 37 - 42.
11. Free download at: <ftp://charydbe.saclay.cea.fr/pub/divers/fullprf.2k/windows/winfp2K.zip>
12. Young RA and Wiles DB, *J. Appl. Cryst.* 1982, 15: 430 - 438.
13. González JC, Lándinez DA, Albino Aguiar J, and Bustamante A. *Physica C* 2001, 354: 375-378.
14. Taylor K. High temperature superconductors - growth and characterization. In Studies of High Temperature Superconductors. Page 1. Vol. 6. Nadlikar Editor. Nova Publishers, Inc. 1990.
15. Bataille T, Auffredic J, and Louer D, *J. Mater. Chem.* 2010, 10: 1707 - 1711.

16. Fichtner-Schmittler H, *Cryst. Res. Technol.* 1984, 19: 1225 - 1230.
17. Christensen A, Hazell R, Madsen I, *Acta Cryst.* 2002, B58: 808 - 814.
18. Jorgensen JD, Beno MA, Hinks DG, Soderholm L, Volin KJ, Hitterman RL, Grace JD, Schuller IK, Segre CU, Zhnag K, Kleefisch MS, *Phys. Rev. B* 1987, 36: 3608 - 3615.
19. González JC, Osorio A, *Rev. Soc. Quím. Perú* 2008, 74 (4): 298- 310.
20. González JC, Osorio A, Marín R, Castro A, Sandívar J, Rodríguez A, Flores R, Salas N, Elescano G, Villegas I, Logaya H, De Los Santos L, Díaz A, *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2005, 8 (2): 12 - 17.

MATHEMATICAL MODEL OF THE WORK OF THE MEDIATED CONDUCTING POLYMER SENSORS WITH THE USE OF THE POLYMERS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS

V. V. Tkach*, V. V. Nechporuk, P. I. Yagodynets' e Yu. V. Meslyuk

ABSTRACT

The work of the mediated electrochemical sensors and biosensors with the use of polyheterocyclic compounds as mediators was mathematically described. Using the linear stability theory and bifurcation analysis we show, that the electrochemical oscillatory instabilities during the sensing act can be caused by changes in double electric layer (DEL) during the electrochemical oxidation of the reduced form of the mediator (which is based on polyheterocyclic compound). The stable steady-state conditions were found by using of Rauss-Gurwitz criterium. The critical value of the rate of the first chemical stage, for which the monotonic instability is possible, was also derived from general conditions.

Key words: Conducting polymers, electrochemical sensors, electrochemical instability, stable steady-state, oscillations.

RESUMEN

La función de los sensores y biosensores electroquímicos con el uso de los compuestos poliheterocíclicos como los mediadores fue descrita matemáticamente. Usando la teoría de la inestabilidad lineal y análisis de bifurcaciones mostramos que las inestabilidades oscilatorias durante el acto de la detección pueden ser causadas por los cambios en la camada eléctrica dobla (CED) durante la oxidación electroquímica de la forma reducida del mediador (que es el compuesto poliheterocíclico). Las condiciones del estado estacionario estable fueron encontradas a través del criterio de Rauss y Gurwitz. El valor crítico para la velocidad de la primera etapa química, para el cual la inestabilidad monotónica es posible, también fue derivado de las condiciones generales.

Palabras clave: Polímeros conductores, sensores electroquímicos, inestabilidad electroquímica, estado estacionario estable, oscilaciones electroquímicas.

INTRODUCTION

Electroanalytic chemistry being one of the most important branch of chemical sciences, that uses the investigations of electrochemistry in analytic purposes, attracts more and more scientists. Nowadays one of the main directions of electroanalytical investigation is the application of electrochemical methods of analysis in nanosensing and biosensing.

Among the electrochemical sensors being in use the conducting polymer sensors (CPS) of different scale and purpose of use have been gained more and more popularity because they are easily to be modified, the electrochemical signal is more or less clear and can be easily interpreted¹⁻⁴.

The conducting polymers can be used as active sensing compounds^{2,3,4}, catalysts, as well as mediators^{1,3-6}. We may give the biosensor excellent selectivity if we modify it properly. One

* 58012, Ukraine, Chernivtsi, Kotsyubyns'ky Str. 2., Chernivtsi National University.

Contact e-mail - nightwatcher2401@gmail.com

can modify the conducting polymers in sensing purposes by:

- Enzyme adsorption over the polymeric surface
- Chemical functionalization (it's possible to functionalize the either the polymer (yet synthesized) or the monomer (modifying it before the electropolymerization).
- Immobilization of the compound capable to implement the sensor functions (by doping^{5,6} or entrapment¹).

For example, the review article³ describes the different types of polypyrrole-based electrochemical biosensors. One of examples of them, described in³ were the PQQ-modified sensors with and without mediation.

The article⁵ describes the direct electron transfer from GOx immobilized on polyphenantroline-modified glassy carbon electrode. The obtained sensor showed excellent selectivity on glucose and functioned as "direct response type" glucose biosensor.

The thesis⁶ and the references within describe the preparation (either chemical or electrochemical) of sensitive modified golden and polypyrrole electrodes, capable to recognize the complementary sequences.

The thesis¹ indicates the practical use of the polythiophenes with bio-object entrapped in sensing. Sometimes overoxidized CP are used in sensing.

Nowadays the purpose of the CPS investigation is to find the cheap sensing electrodes capable to recognize selectively the specific compounds.

But sometimes, the sensing process may be undergone by some electrochemical instabilities. Sometimes their presence is important, because it shows the processes of the change in the resistance, caused by the formation or spending of some intermediate compounds; but in practice they are unnecessary. To find their conditions and the mechanisms of their appearance we describe mathematically the work of this sensor and analyze its mathematical model using the linear stability theory and bifurcation analysis.

We have already made an effort to describe mathematically the work of some types of CP sensor coatings obtained by electrochemical polymerization of heterocyclic compounds (for example, PQQ-modified unmediated CPS)⁷. Now our goal is to describe the work of the mediated CPS in which the conducting polymer plays the role of the mediator.

Finding of the stable and unstable steady-state conditions is necessary to find the parameter values in which the sensor function is better interpreted and so we can predict the working parameter values of the sensor.

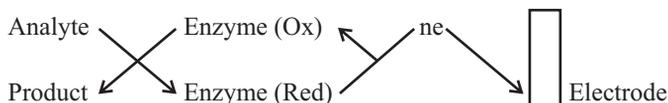
THE SENSOR AND ITS MODELING

In this work we describe the sensor, that consists of active site of the enzyme (reacting with analyte), mediator (the medium link in the sensing process) and transducer (inert anode).

One of the best examples of such sensors can be CP-mediated enzyme biosensor.

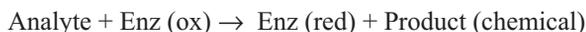


Enzyme is adsorbed over the CP matrix. In the cause of [6] the enzyme fragment was covalently attached to the CP molecule, so the sensor didn't need the mediator.



Now the sensing process consists of 3 stages.

- 1) The analyte oxidation



- 2) The oxidation of the reduced form of the enzyme:



- 3) The electrochemical oxidation of the reduced form of the mediator:



The conducting polymer in this sensing system implements the function of the mediating of the electron transfer between the reacting system (Analyte and enzyme) and the electrode. The work of this sensor will be described in potentiostatic mode.

To describe its work we use 3 variables:

C – the analyte concentration in pre-surface layer;

E – the surface concentration of the reduced form of the adsorbed enzyme

M – the surface concentration of CP mediator in reduced form.

To simplify the modeling we suppose that:

- The system is stirring intensively, so we can neglect the convective flow.
- The background electrolyte is in excess, so we can neglect the migration flow.
- The concentration profile in pre-surface layer is supposed to be linear and equal to δ .
- The thickness of the enzyme and polymer layers is supposed to be equal to the thickness of one molecule (as in ultrathin sensors and nanosensors).
- The chemical reactions are supposed to be of the 1st order for each substance.
- The enzyme orientation favours the diffusion and the electron transfer.

The analyte in the pre-surface layer

The analyte enters the pre-surface layer diffusing into it and turns to a product oxidizing itself on the 1st stage. So the balance equation for the analyte concentration in pre-surface layer will be described as:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (c_b - c) - r_1 \right) \equiv F_1$$

In which Δ stands for the diffusion coefficient, c_b stands for analyte bulk concentration and r_1 stands for the 1st stage rate.

The enzyme reduced form

Is forming itself during the analyte oxidation and oxidizes itself reacting with the mediator. So, the balance equation for the reduced form of enzyme can be described as:

$$\frac{dE}{dt} = r_1 - r_2$$

In which r_2 is the second stage rate.

We can rewrite this equation using the degree of coverage. So, the balance equation for the degree of coverage of the reduced form of enzyme is:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \Gamma_{\max 1}^{-1} (r_1 - r_2) \equiv F_2$$

In which $\Gamma_{\max 1}$ is the maximally possible surface concentration of the reduced form of the enzyme on the polymer matrix. In this case we can understand θ as the reduction degree of the adsorbed enzyme, playing the role of the active site of the enzyme.

The concentration of the reduced form of the mediator

The chose of the CP, its synthesis and modification methods is provided by its function. The chosen CP has to implement the function of the mediator: It has to contain functional groups capable to oxidize the reduced form of the enzyme and capable to be oxidized electrochemically in work potential range (in this system in work potential) to form the oxidized form. The reduced form of the CP is formed by the 2nd stage and oxidizes itself electrochemically (finishing the electron transfer in sensing system) on the electrode surface. So the balance equation for the concentration of the reduced form of the mediator.

$$\frac{dM}{dt} = r_2 - r_3$$

In which r_3 is the electrochemical stage rate.

If we rewrite this equation, using the degree of coverage (or, to be more exact, the reduction degree of the mediator) μ :

$$\frac{d\mu}{dt} = \Gamma_{\max 2}^{-1} (r_2 - r_3) \equiv F_3$$

In which $\Gamma_{\max 2}^{-1}$ is the maximal surface concentration of the reduced form of the mediating CP over the metal surface.

$$r_1 = k_1 c(1 - \varepsilon); \quad r_2 = k_2 \varepsilon(1 - \mu); \quad r_3 = k_3 \mu \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

In which k_1 , k_2 and k_3 are the unit rates of respective processes, z is the quantity of electrons transferred during the sensing process, F is the Faraday number ($F = N_A * e$), R is universal gas

constant, T is absolute temperature, ϕ_0 is the potential slope in DEL relatively to the zero-charge potential.

The electrode charge consists of the charge of the oxidized and reduced part of the surface:

$$Q = K_1(\phi_0 - \phi_1)\mu + K_0\phi_0(1 - \mu)$$

In which ϕ_1 is the potential slope between the parts of DEL, corresponding to the oxidized and reduced part of surface respectively, K_1 and K_0 describe the integral capacities of the respective parts of DEL.

So, the potential slope value depends of the mediator reduction degree and the derivative of the respecting function can be described as:

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \mu} = \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\mu + K_0(1 - \mu)}$$

RESULTS AND DISCUSSION

We describe the behavior in this system using the linear stability theory. The Jacobi functional matrix for this system can be described as:

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

In which:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-k_1(1 - \varepsilon) - \frac{\Delta\alpha_1}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \varepsilon} = \frac{2}{\delta} k_1 c \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial \mu} = 0$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_r} = \Gamma_{\max}^{-1} (k_1(1 - \varepsilon)) \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \varepsilon} = \tilde{A}_{\max}^{-1} (-k_1 c - k_2(1 - \mu))$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial \mu} = \tilde{A}_{\max}^{-1} (k_2 \varepsilon)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0 \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \varepsilon} = \tilde{A}_{c, \max}^{-1} (-k_2(1 - \mu))$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial \mu} = \tilde{A}_{c, \max}^{-1} \left(-k_2 \varepsilon - k_3 \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - k_3 \mu \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\mu + K_0(1 - \mu)} \right)$$

Stable steady-state condition

The characteristic equation of this system will be described as

$$l^3 + Al^2 + Bl + C = 0$$

in which

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

$$C = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

To investigate the linear stability of this system we use the Raus-Gurwitz criterium. It requires the main diagonal minors of Gurwitz matrix

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{pmatrix}$$

to be positive for stable steady-states. The members of the principal diagonal:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ C & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ C & B & A \\ 0 & 0 & C \end{vmatrix}$$

We can see that $\Delta_3 = C\Delta_2$, so the the stability condition will be described as $C > 0$. Applying it to concrete sensor systems, we can calculate the concrete conditions of the stable steady-state. To make the Jacobian more compact, we introduce the next variables

$$-k_1\alpha_2(1-\varepsilon) = f; \quad \frac{\Delta}{\delta} = \kappa; \quad k_1c = g; \quad k_2(1-\mu) = h; \quad k_2\varepsilon = s;$$

$$k_3 \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) = u; \quad k_3\mu \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\mu + K_0(1-\mu)} = v; \quad w = u + v;$$

It's obvious, that f is always negative, κ , g , h , s and u are always positive. The variable v can possess either positive or negative values and they depend on the system.

As the matrix members a_{13} and a_{31} in this case are equal to nil, the finding of the stable steady-state condition becomes more easy and so we can rewrite the stable steady-state condition as

$$fsw > \kappa(gs + gw + wh)$$

These parameter values correspond to the best sensor response. We can conclude, that the stability of the steady-state in this system is controlled mostly by the reaction of the first stage, by diffusion and by the rate of electrochemical stage.

The oscillatory instability

Realizes itself if the Hopf bifurcation conditions. To find the oscillatory points it's necessary to resolve the equation:

$$\frac{B_3}{B_1} - B_2 = 0$$

In which $B_1 = -A$; $B_2 = B$; $B_3 = -C$, and the necessary condition is $B_2 > 0$.

This necessary condition realizes itself if the principal diagonal of Jacobi matrix contains the positive addendums (that describe the positive callback). We can see, that the addendum

$$-k_3\mu \exp\left(-\frac{zF}{RT}\phi_0\right) \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\mu + K_0(1 - \mu)}$$

can be positive if ϕ_0 is negative (which succeeds during the electrochemical oxidation of strong reducents that possess dipole moment). The more strong reducent is analyte, the less is ϕ_0 (the potentials of three ORP are in the same potential range).

The oscillatory cycle forms itself due to the cyclic change of the surface conductivity. It changes during the chemical reactions and returns to its initial value after the electrochemical stage. This cycle repeats as the analyte is present in this system, so the oscillatory behavior in these systems is important.

The monotonic instability

In this system is also possible. Its conditions can be defined as $\text{Tr } J < 0$, $\text{Det } J = 0$. As the condition $\text{Tr } J < 0$ realizes for the majority of the systems, we can pay attention to the main condition $\text{Det } J = 0$. It realizes in the conditions of

$$f = \frac{\kappa(gs + gw + wh)}{ws}$$

In this point in this system exist the multiple steady-states, from which the system chooses one only and it destroys itself if the conditions change. The monotonic instability succeeds in the critical value of the first stage rate.

CONCLUSIONS

- The work of the mediated electrochemical sensors and biosensors, based on CPs, in potentiostatic mode was mathematically described. The mathematical model was analyzed using the linear stability theory and bifurcation analysis

- The stable steady-state condition can be found by using Rauss-Gurwitz criterion. The stability of steady-states is mostly controlled by analyte diffusion, the first stage and electrochemical stage.
- The oscillatory instability in this system can succeed if the analyte is strong reductent.
- The monotonic instability for this system is also possible in the critical value of the first stage rate, which can be derived from general conditions.

REFERENCES

1. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS. Porto Alegre, 2006 and references within
2. D. Tyler McQuade, A. Pullen, T.M. Swager, *Chem rev.* 2537(2000)
3. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, *Electrochim. Acta.* 51(2006) and the references within
4. N. Gupta, S. Sharma, I.A. Mir, D. Kumar, *J. Sci. Ind. Res.* 65(2006)
5. Y. Oztekin, A. Ramanaviciene, Z. Yazicigil, A.O.Solak, A. Ramanavicius. *Biosens. Bioelectr.* 26(2011)
6. J.P.Tosar Rovira. Tes. Lic. Bioquím., Universidade de la República, Montevideo, 2008. and the references within
7. V. Tkach, V. Nechyporuk and P. Yagodynets'. Abstract 7th Nanoscience and Nanotechnology conference, Istanbul, 2011, 173.

ESTUDIO CINÉTICO DE LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA OXIDATIVA DE RODAMINA B CON ZnO Y LUZ SOLAR

Alberto Corzo Lucioni*

RESUMEN

En la presente investigación sobre la degradación fotoinducida del colorante rodamina B, ha sido estudiado con el fotocatalizador óxido de zinc (ZnO) y usando luz solar como fuente de radiación fotónica, con agitación constante en sistemas abiertos expuestos al aire libre. La disminución en la concentración del colorante muestra una reacción cinética de pseudo-primer orden.

El seguimiento del curso de la reacción ha sido estudiada con un fotocolorímetro digital.

Existe un límite en la concentración de rodamina B, así como también en la concentración de ZnO, para que no se altere o modifique el valor de la constante aparente de velocidad. Concentraciones superiores al límite causan efectos ajenos a los usualmente estudiados en cinética química. Las concentraciones de colorante y fotocatalizador óptimas para lograr un estudio exitoso son 20 mg/L y 0,3 g/100 mL, respectivamente.

Los resultados obtenidos demuestran que la degradación fotocatalítica es una técnica muy efectiva para la remoción de colorantes en aguas provenientes de industrias textiles, obteniendo un valor de la constante aparente de velocidad de degradación del colorante rodamina B de $0,1 \text{ min}^{-1}$.

Palabras clave: Rodamina B, fotocatalizador, óxido de zinc, constante cinética.

KINETIC STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B OXIDATIVE AND SUNLIGHT WITH ZnO

ABSTRACT

This work, photoinduced degradation of the dye rhodamine B has been studied with the photocatalyst zinc oxide (ZnO) and using solar light as photon radiation source, with constant stirring in open systems exposed to air. The decrease in the concentration of the dye shows a kinetic reaction pseudo-first order.

Tracking the course of the reaction has been studied with a digital photocolorimeter. There is a limit on the concentration of rhodamine B, as well as the concentration of ZnO, so as not to alter or modify the value of the apparent constant. Speed above the limit concentrations cause effects other than those usually studied in chemical kinetics. The concentrations of dye and photocatalyst best for a successful study is 20 mg/L and 0,3 g/100 mL, respectively. The results show that the photocatalytic degradation is an effective technique for removal of water from dyes in textiles, obtaining a value of the apparent constant rate of degradation of the dye rhodamine B in $0,1 \text{ min}^{-1}$.

Key words: Rodamin B, photocatalyst, zinc oxide, kinetic constant.

* Laboratorio de Físico Química Aplicada, Instituto de Biotecnología Aplicada, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n Arequipa, Perú, albertocorzolucioni@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis heterogénea es parte de un proceso fotoquímico que hace uso de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación. Tal tecnología se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor (fotocatalizador), con el fin de degradar los contaminantes orgánicos, asegurando el suministro de oxígeno, a dióxido de carbono, agua y ácidos minerales, inocuos para el medio ambiente.

Actualmente, los estudios se enfocan en la búsqueda de valores óptimos para los diferentes parámetros que afectan el proceso fotocatalítico, siendo éstos: pH, temperatura, intensidad de radiación, diseño del reactor, naturaleza y concentración del contaminante, y agentes oxidantes que puedan mejorar la reacción; además, se estudia con detalle la cinética de reacción, pues ésta juega un papel muy importante en la real aplicación del proceso.

La tendencia de la fotocatalisis está enfocada al desarrollo de prototipos útiles en la industria, ya sea en tratamientos de descontaminación de aire, agua o suelo, para procesos de autolimpieza e incluso para aplicaciones médicas.

La fotocatalisis heterogénea, aplicada al tratamiento de aguas, se encuentra en un nivel preindustrial, pues sólo se han construido algunas plantas piloto en el mundo. Es importante resaltar que para el uso industrial de esta tecnología se hace necesario el estudio de aplicaciones de la energía solar, dada su amplia disponibilidad. Por lo tanto, gran parte de los esfuerzos se dirigen al desarrollo de la tecnología fotocatalítica con luz solar a cambio de la luz proporcionada artificialmente, mediante el uso de lámparas como se hace generalmente a nivel de laboratorio.¹⁻⁴

La presente investigación se orientará a permitir completar los estudios sobre fotocatalisis en contaminantes acuosos, como colorantes industriales, emanados por industrias textiles.

El comportamiento de los óxidos metálicos de transición frente a la absorción de luz es eminentemente catalítico, razón por la cual se les denomina fotocatalizadores.

El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas, cada vez más limpias, mediante diversos métodos de oxidación. La fotocatalisis heterogénea es un buen ejemplo de la aplicación de la catálisis como tratamiento para la depuración de contaminantes acuosos.

Esta catálisis permite la degradación e incluso la mineralización de contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en el agua, básicamente haciendo uso de un semiconductor (que en este caso es el óxido metálico de transición), una fuente de irradiación, que en este caso, es la luz solar y la presencia de oxígeno atmosférico como agente oxidante en el medio de reacción.

En resumen, la fotocatalisis se basa en la excitación electrónica de un sólido fotocatalizador (normalmente de banda ancha), que se encuentra sumergido en una solución, mediante la absorción de energía radiante (visible o UV), lo que produce reacciones simultáneas de oxidación y reducción en diferentes zonas de la región interfacial que existe entre el catalizador y la solución (ambas fases).⁵⁻⁷

PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo de investigación se ha realizado una serie de pruebas experimentales en las que se ha variado la concentración de colorante rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), masa de fotocatalizador y tiempo de reacción fotocatalítica; esto expuesto a una fuente de radiación fotónica, cuya fuente es la luz solar; para observar la cinética del curso de la reacción oxidativa fotocatalizada por ZnO.

Caracterización fisicoquímica del fotocatalizador

Para adecuar el tamaño de partícula a un diámetro uniforme fue necesario pasar el ZnO a través de un tamiz, malla 400, obteniendo un polvo muy fino, con textura impalpable y posterior secado en una estufa eléctrica a 120 °C por 5 horas; luego fue enfriado en un desecador con sílica gel por espacio de 2 horas, para su posterior caracterización fisicoquímica y granulométrica mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB); para ello se hizo uso de un microscopio de barrido electrónico, marca Philips, modelo SEM XL20, equipado con: detector de electrones secundarios, retrodispersado y microanalizador EDAX DX-4i.

Determinación de la cinética de la reacción fotocatalítica⁸

Se tomaron alícuotas de 100 mL de soluciones de rodamina B cuyas concentraciones fueron de 15, 20, 25 y 30 mg/L (siendo esta última la concentración máxima de colorante en donde no existan curvaturas inapropiadas en la ley de Lambert – Beer) en cuatro matraces de vidrio transparentes de 250 mL de capacidad y cada uno con 0,1 g de fotocatalizador ZnO (tomado de manera arbitraria) por cada 100 mL de solución de colorante (rodamina B), expuestos, respectivamente, a la radiación solar entre las 14 y 15:30 horas.

Iniciada la fotodegradación catalítica del colorante se tomaron cinco muestras de 10 mL cada una por un lapso de 10 minutos entre una y otra muestra y llevadas a centrifugación en ambiente oscuro por 10 minutos, y finalmente, decantación para la separación de las finas partículas de ZnO de la solución. Cada muestra tomada fue llevada al espectrofotómetro para leer su respectiva absorbancia a la longitud de onda de 520 nm. Se hizo un blanco con agua destilada a la que se le añadió también ZnO y se le centrifugó por el mismo lapso de 10 minutos.

Usando el modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood (L-H) se plotó una curva que represente el $\ln(C_0/C)$ (logaritmo natural del cociente concentración inicial de colorante y concentración final del mismo) versus el tiempo de la reacción (expresado en minutos), determinando así la cinética que sigue la reacción oxidativa.

Determinación del efecto de la concentración del fotocatalizador

Se determinó la cantidad óptima de fotocatalizador (ZnO) necesaria para lograr el máximo rendimiento de fotoxidación; para tal efecto se escogieron cantidades de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 y 0,4 g de ZnO (tomadas arbitrariamente) las que se colocaron en cuatro matraces iguales, conteniendo un volumen de 100 mL de solución acuosa de rodamina B cuya concentración fue 30 mg/L (tomada de manera arbitraria) y expuestas a la luz solar entre las 14 y 15:30 horas del día siguiente, con agitación, por un tiempo determinado.

Se tomaron cinco alícuotas de 10 mL de cada uno de los cuatro matraces, por espacio de 10 minutos entre una y otra alícuota, con lo cual se determinó, por espectrofotometría visible, la concentración remanente de rodamina B en cada matraz y en los lapsos definidos; con lo cual se estableció una gráfica en donde se usó el modelo L - H donde se graficó el $\ln(C_0/C)$ (logaritmo natural del cociente concentración inicial de colorante y concentración final del mismo) versus el tiempo de reacción, expresado en minutos.

La isoterma que presente ligeramente mayor valor de k' (constante aparente de velocidad), corresponderá al sistema con la concentración adecuada de fotocatalizador para usarse en el proceso de oxidación fotocatalítica.

Cinética de la reacción

El seguimiento de la degradación del colorante se realizó con un espectrofotómetro Bausch & Lomb, modelo Spectronic-20, tomando alícuotas cada intervalo de 10 minutos exactamente.

Se usó un modelo matemático cinético común que permitió determinar el curso, cinéticamente hablando, de la reacción; este modelo corresponde al de la isoterma de Langmuir - Hinshelwood (L-H), el cual fue utilizado para determinar el valor de la constante cinética, así como también la constante de equilibrio de adsorción del colorante rodamina B sobre la superficie del fotocatalizador (ZnO).

El modelo cinético de L-H permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:⁹⁻¹³

$$r = -\frac{dC}{dt} = -\frac{kKC}{1 + KC}$$

Donde r expresa la velocidad de la reacción (del inglés rate), t es el tiempo de reacción, K representa la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (en este caso el colorante rodamina B), en la superficie del catalizador (ZnO), k es la constante cinética de la reacción para las condiciones experimentales y C es la concentración del colorante (rodamina B).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización por MEB del fotocatalizador revelan imágenes de las que se puede deducir el tamaño de partícula, el cual es aproximadamente 0,5 μm (500 nm) (figura 1).

Esto nos indica que se cuenta con una gran área superficial, por lo que con pequeñas cantidades (tal y como se usan los catalizadores), se tiene una infinidad de partículas dispersas en la solución, actuando cada una como un sitio activo donde se produce la fotocatalisis.

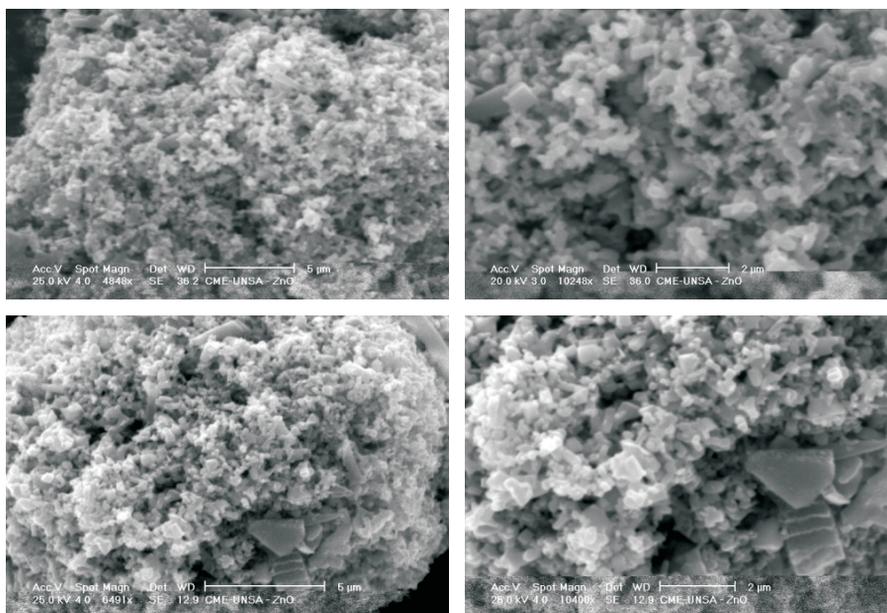


Figura 1. Núcleos cristalinos de la superficie del fotocatalizador (ZnO).

Influencia de la luz solar y ZnO sobre la oxidación de rodamina B

Se comprobó que en ausencia de luz solar, el oxígeno del aire no pudo oxidar el colorante de rodamina B en presencia del catalizador ZnO (100 mg/100 mL); por lo que los efectos del ZnO, aire y luz solar se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Efecto de la radiación solar y fotocatalizador sobre el colorante.

Concentración inicial (mg/L)	Tiempo (min)	Absorbancia	Concentración final (mg/L)
30,0	0	1,699	30,0
30,0	10	1,097	18,23
30,0	20	0,538	8,58
30,0	30	0,276	4,05
30,0	40	0,125	1,85
30,0	50	0,051	0,71

*ZnO: 100 mg/100 mL

La curva que se obtiene al graficar el cociente (C/C_0) vs. tiempo de reacción es del tipo exponencial. ($y = 1,12 e^{-0,071t}$) (figura 2).

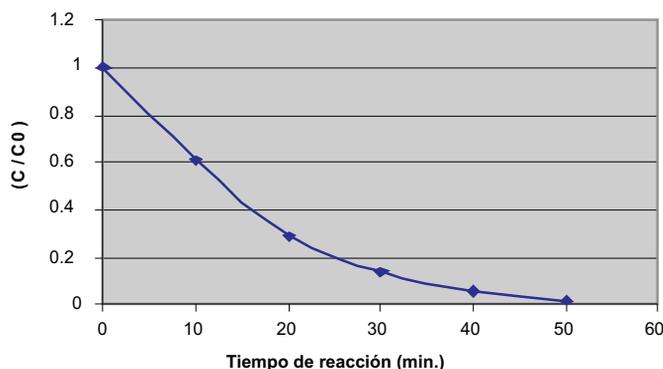


Figura 2. Cociente (C/C_0) y tiempo de reacción.

Cinética de la reacción fotocatalítica

En cada matraz se colocaron 100 mL de rodamina B, variando las concentraciones (15, 20, 25 y 30 mg/L); pero manteniendo la concentración de ZnO constante (100 mg/100 mL), bajo iluminación solar. Los datos se consignan en la tabla 2.

Tabla 2. Concentración del colorante para cada intervalo de tiempo (mg/L).

0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
15	5,45	1,06	0,35	0,21	0,01
20	8,07	2,41	0,71	0,21	0,01
25	13,03	5,12	2,12	0,57	0,01
30	18,23	8,58	4,05	1,85	0,71

Con estos datos se aplicó el modelo de isoterma L-H, previamente linealizando la ecuación L-H, obteniendo las isotermas L-H representadas en la figura 3.

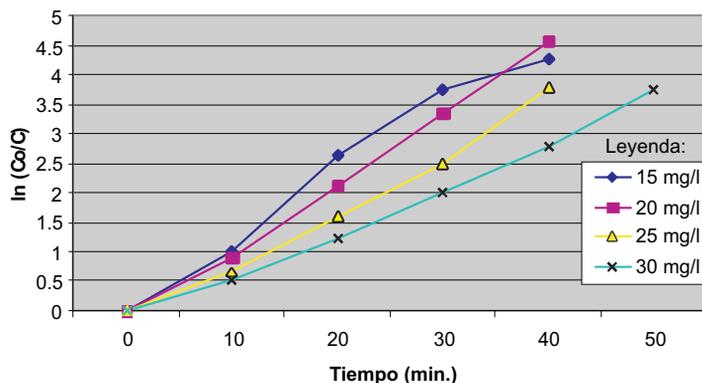


Figura 3. Representación del $\ln(C_0/C)$ Vs. el tiempo de reacción para cada isoterma.

Realizando los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isotermas L-H se obtuvo los siguientes resultados resumidos en la tabla 3.

Tabla 3. Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica

Parámetros	Valores obtenidos
Orden de reacción	1
Constante cinética (min^{-1})	16,55
Constante de equilibrio de adsorción	0,0061
Constante aparente de velocidad (min^{-1})	0,1
$t_{1/2}$ promedio (min)	6,8

Efecto de la concentración del fotocatalizador

En cada matraz se colocó 100 mL de rodamina B, cuya concentración se mantuvo constante en todos los casos (30 mg/L); pero variando las concentraciones de ZnO (100 mg/100 mL, 200mg/100mL, 300mg/100mL y 400mg/100mL. Los datos se consignan en la tabla 4

Tabla 4. Concentración del colorante para cada intervalo de tiempo (mg/L).

ZnO (mg/100mL)	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min
100	30	18,23	8,58	4,05	1,85	0,71
200	30	14,51	5,53	2,03	0,28	0,01
300	30	14,51	5,53	1,42	0,14	0,01
400	30	12,04	3,90	0,71	0,21	0,01

Con estos datos se aplicó el modelo de isoterma L-H, previamente linealizando la ecuación L-H, obteniendo las isotermas L-H representadas en la figura 4.

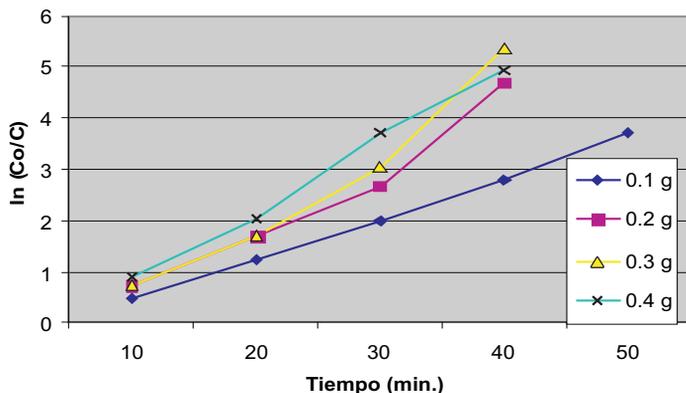


Figura 4. Representación del $\ln(C_0/C)$ vs. el tiempo de reacción para cada isoterma

De la misma manera se realizaron los cálculos correspondientes y aplicando regresión lineal para cada una de las isotermas L-H se obtuvo los siguientes resultados resumidos en la tabla 5.

Tabla 5. Datos cinéticos de la reacción variando la concentración de ZnO

Parámetros	Valores obtenidos
Orden de reacción	1
Constante cinética(min^{-1})	12,60
Constante de equilibrio de adsorción	0,0096
Constante aparente de velocidad(min^{-1})	0,12
$t_{1/2}$ promedio (min)	5,8

CONCLUSIONES

- En este tipo de reacciones fotocatalíticas, un incremento en la concentración de colorante y/o de fotocatalizador, aumentará la velocidad de reacción; esto hasta cierto límite, porque concentraciones de colorante elevadas impiden un desplazamiento de fotones libre a través de la solución, al igual que con concentraciones elevadas de fotocatalizador existirán moléculas no activadas por los fotones como también algunas que sí lo están. Estas moléculas activadas pueden sufrir desactivación debido a las colisiones con moléculas no activadas o en estado basal (por tener elevada cantidad de fotocatalizador en la solución), con lo cual disminuiría la velocidad de reacción.
- La concentración óptima de colorante (rodamina B) para que la velocidad de degradación sea la más alta, es 20 mg/L, mientras que la masa óptima de fotocatalizador (ZnO) por cada 100 mL de solución es 300 mg.
- En términos generales, la constante aparente de velocidad, se mantiene prácticamente constante, pese a disminución y/o incremento del ZnO o del colorante, con un valor de K' ($0,1 \text{ min}^{-1}$), siendo de primer orden, por lo que se ajusta muy bien al modelo de isoterma Langmuir - Hinshelwood.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a la directora del Instituto de Biotecnología Aplicada de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Dra. Zunilda Cabrera Del Carpio, por las instalaciones de sus laboratorios e instrumentación adecuada para la realización de este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Claudia Pubiano H. y William Laguna C. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2004.
2. C. Karunakaran, S. Senthilvelan. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline, *Electrochemistry Communications* 8, (2006), 95-101
3. Gil Pavas E., Molina Tirado K. Aplicación de los Sistemas Fotocatalíticos para la Destrucción de Compuestos Orgánicos y otras Sustancias en Fuentes Hídricas, Grupo de Investigación en Procesos Ambientales y Biotecnológicos (GIPAB), Medellín, 2006.
4. Yunyan Zhang, Jin Mu, One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites, *Journal of Colloid and Interface Science* 309 (2007) 478-484.
5. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. <http://www.cnea.gov.ar/cyted/default.htm>. Cyted, Ciencia y Tecnología Para el Desarrollo, Corporación Iberoamericana, 2003.
6. Di Li, Hajime Haneda, Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition, *Journal of Photochemistry and Photobiology and Chemistry*, 160 (2003), 203-212.
7. Yue Po Luck, Oxidation Reactors for Water and Wastewater Treatment, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 35 No 4, 192-196, 1997.
8. Avery, H. E., Cinética química básica y mecanismos de reacción, Editorial Reverté, S. A., (1ra. Ed.), España, 1982.
9. K. Laidler y J. Meiser, Fisicoquímica, 1ra. Edición, Ed. Continental S.A. de C.V., México, 1997.
10. G.W. Castellan, Fisicoquímica, 2da. Edición, Editorial Fondo Educativo Interamericano, S.A. México, 1976.
11. P.W. Atkins, Fisicoquímica, 3era. Edición, Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, U.S.A., 1986.
12. Barrow, G. M., Química Física, Editorial Reverté, S. A., (2da. Ed.), U.S.A., 1966.
13. Xianghua Kong, Xiaoming Sun, Xiaolin Li, Yadong Li, Catalytic growth of ZnO nanotubes, *Materials Chemistry and Physics* 82, (2003), 997-1001.

INCIDENCIA DE ÁCIDOS GRASOS EN ESPECIES DE ARACEAS

Ingrit E. Collantes Díaz^{1*}, Eduardo G. Gonçalves²,
Marcia O.M. Marques³, Massayoshi Yoshida^{4,5}

RESUMEN

Este trabajo describe la incidencia de ácidos grasos en los diferentes órganos de nueve especies de Araceae: *Anthurium sellowianum*, *Caladium bicolor*, *Dracontium spruceanum*, *Monstera adamsonii*, *Philodendron appendiculatum*, *P. cordatum*, *P. loefgrenii*, *Philodendron* sp. y *Xanthosoma maximilianii*; a partir del extracto hexánico que inicialmente fue transesterificado y posteriormente fue analizado por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masas, se encontró que los ácidos palmítico, linoleico, oleico y esteárico son los mayoritarios en los diferentes órganos de las especies en estudio; se realizó también una comparación entre hojas, órganos subterráneos de las diferentes especies y la ocurrencia de éstos ácidos en cada órgano de las nueve especies de Araceae.

Palabras clave: Araceae, ácidos grasos, transesterificación, cromatografía gaseosa acoplada a espectrómetro de masas.

THE INCIDENCE OF FATTY ACIDS IN SPECIES OF ARACEAE

ABSTRACT

This paper describes the incidence of fatty acids in different tissues of nine species of Araceae: *Anthurium sellowianum*, *Caladium bicolor*, *Dracontium spruceanum*, *Monstera adamsonii*, *Philodendron appendiculatum*, *P. cordatum*, *P. loefgrenii*, *Philodendron* sp and *Xanthosoma maximilianii*; the hexane extracts were initially transesterified and subsequently analyzed by the system gas chromatograph-mass spectrometer, yielded palmitic, linoleic, oleic and stearic acids as major constituents in the different tissues of the species studied. Also is reported comparison among leaves, roots and tubers of different species and the occurrence of these acids in each tissues of the nine Araceae species.

Key words: Araceae, fatty acids, transesterification, gas chromatography mass spectrometer.

INTRODUCCIÓN

La familia Araceae comprende 106 géneros y cerca de 3000 especies. Están distribuidas casi por todo el mundo, presentando una importancia económica y de uso tradicional; esta familia comprende plantas ornamentales, comúnmente encontradas en jardines, tal vez la más conocida sea la costilla de Adan (*Monstera deliciosa*), otros géneros también empleados son *Alocasia*, *Epipremnum*, *Philodendron*, *Syngonium*, que fueron distribuidas por los trópicos; el valor económico de esta familia no está limitado a la ornamentación, ya que varias Araceae

^{1*} Laboratório de Extração da Universidade Paulista, Av. Paulista 900, Bela vista C.E.P 01310-100, São Paulo, Brasil ingrit_uni@hotmail.com

² Jardim Botânico Inhotim, Minas Gerais, Brasil

³ Instituto Agronômico, Campinas-SP, São Paulo, Brasil

⁴ Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Brasil

⁵ Centro de Biotecnologia da Amazônia, Manaus, Brasil

son cultivadas para fines alimenticios y uso en medicina tradicional. Por ejemplo, dentro de las especies alimenticias está *Colocasia esculenta* y *Xanthosoma sagittifolium*, ricas en almidón y comunes en la comida asiática; y para fines de uso tradicional¹ podemos citar para tratar mordida de serpiente *Dracontium asperum* K. Koch², *D. spruceanum* (Schott) G. Zhu^{3,4,5} *Alocasia cucullata* (Lour) G. Don., *Anthurium marmoratum* Sod., *D. croatii* Zhu, *Dieffenbachia longispatha* Engl and Krause, *Rhodospatha oblongata* Poepp, *Philodendron tripartitum* (Jacq.) Schott⁶, *P. camposportoanum*⁷.

Lípidos son aquellos compuestos de origen biológico que son solubles en solventes orgánicos y en los que alguna de sus estructuras más simple derivan biosintéticamente del complejo enzimático ácido graso sintetasa (FAS) y su clasificación puede ser como simples, complejos o derivados; los simples son aquellos que presentan un tipo de unión química, como por ejemplo los triglicéridos, ésteres de ácidos y glicerol, ésteres céreos, del colesterol y las ceramidas; lípidos complejos son aquellos en los que existe más de un tipo de unión química, como el caso de los ácidos fosfatídicos, etc; y finalmente los lípidos derivados son aquellos compuestos que resultan de la hidrólisis ácida o alcalina de lípidos simples o complejos, como por ejemplo los ácidos grasos libres⁸.

Los ácidos grasos ocurren en la naturaleza como sustancias libres o esterificadas, difiriendo básicamente uno de otro por el tamaño de la cadena hidrocarbonada y por el número y posición de los dobles enlaces. La ocurrencia más frecuentes son conocidos por los nombres comunes de ácido butírico (C4:0), ácido cáprico (C10:0), ácido láurico (C12:0), ácido mirístico (C14:0), ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido araquídico (C20:0), ácido behénico (C22:0) y ácido lignocérico (C24:0); entre los que presentan insaturaciones están: ácido oleico (C18:1), ácido linoleico (C18:2), ácido linolénico (C18:3), y ácido araquidónico (C20:4)⁹; en la tabla 1 se muestra la ocurrencia de algunos de estos ácidos grasos en algunas especies de Araceae.

Tabla 1. Ácidos grasos comunes identificados en algunas especies de Araceae.

Especie	Ácido grasos
<i>Arisarum vulgare</i>	C 14:0, C 16:0, C 18: 0, C 20:0, C22:0, C 24:0 ¹⁰
<i>Eminium spiculatum</i>	C 16:0, C 20:0, C 24:0 ¹⁰
<i>Colocasia formicata</i>	C 24:0 ¹¹
<i>Acorus calamus</i> Linn	C 14:0, C 16:0, C 16:1, C 18:0, C 18:1, C 18:2, C 20:0 ¹²
<i>Pistia stratiotes</i> L.	C 18:0, C 18:1, C 18:2, C 18:3 ¹³
<i>Typhonium flagelliforme</i>	C 16:0, C 18:0, C 18:1, C 18:2 ^{14,15} , C 18:3 ¹⁵
<i>Draconculus vulgaris</i> Schott	C 16:0, C 16:1, C 18:1, C 18:2 ¹⁶
<i>Arum italicum</i> Miller	C 16:0, C 16:1, C 18:0, C 18:1, C 18:2 ¹⁷

Los ácidos grasos no comunes encontrados en esta familia son del tipo oxo como los ácidos 22-oxononacosanoico y 26-oxohentriacontanoico, ambos aislados de *Cryptocoryne spirallis*¹⁸. El ácido 9,12,13-trihidroxi-(E)-10-octadecenoico, aislado de *Colocasia antiquorum*, que se mostró activo contra el hongo *Ceratocystis fimbriata*¹⁹; de los rizomas de *Stylochiton lancifolius* fue aislado el éster metílico del ácido 2-hidroxihexadecanoico²⁰.

La presencia del ácido 13-feniltridecanoico es común en las especies de la subfamilia Aroidea, tales como *Arisaema trphyllum*, *A. dracontium*, *A. stewardsoni*, *A. sikokianum*, *A. serratum* v.

serratum, *A. ringens*, *A. agustata* v. *peninsulæ*, *A. amurense*, *A. robustum*, *A. heterophyllum*, *A. erubescens*, *A. echinatum*, *A. yunnanense*, *A. aridum*, *A. auriculatum*, *A. flavum*, *A. Jacquemontii*, *A. tortuosum*, *Arum italicum*, *Arum maculatum*, *A. creticum*, *A. nigrum*, *A. alpinum*, *A. orientale*, *A. cyrenaicum*, *A. dioscoridis*, *A. pictum*, *Arisarum vulgare*, *Pinella ternata*, *P. tripartida*, *P. pedatisecta*, *Dracunculus canariensis*, *D. vulgaris*, *Biarum dispar* y *Amorphophallus konjac*²¹; también fue encontrado en el aceite de las semillas de *Arum italicum* M¹⁷.

Typhonium flageliforme, usado en la Malasia como uno de los ingredientes de una mezcla utilizada para el tratamiento de cáncer, presentó fracciones promisoras contra células de leucemia (Murine P 388); de las fracciones activas fue aislado el ácido 13-feniltridecanoico, sugiriendo una posible actividad antitumoral de este ácido¹⁴.

En un trabajo más reciente realizado en especies de la subfamilia Aroidea, fue detectada la presencia mayoritaria de los ácidos 11-fenilundecanoico, 13-feniltridecanoico y 15-fenilpentadecanoico; otros ácidos como C 7:0 y C 23:0 fueron detectados en trazas²².

En este artículo se abordará la identificación y variación porcentual por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas, de los ácidos grasos comunes en los diferentes órganos de nueve especies de Araceae.

PARTE EXPERIMENTAL

Colecta de las muestras e identificación botánica.

Fueron colectadas ocho especies de Araceae en setiembre de 2002 en la reserva de Pinguaba, litoral de São Paulo, Brasil; *Dracontium spruceanum* (Schott) G. Zhu fueron colectados los túberos en los alrededores de la ciudad de Pucallpa en el departamento de Ucayali, Perú, en diciembre del 2000; uno de los túberos fue plantado en el vivero del Instituto de Química de la Universidade de São Paulo para la identificación botánica y producción de hojas y peciolo y otro túbero se encuentra plantado en el Jardín Botánico Inhotim (JBI 0000956).

Todo el material vegetal fue identificado por el botánico Eduardo G. Gonçalves y los ejemplares de estas especies fueron depositados en el herbario del Instituto Botánico de São Paulo, São Paulo SP, Brasil, los nombres de depósito están en la tabla 2.

Tabla 2. Nombres científicos de las nueve especies de Araceae en estudio, siglas de identificación en este trabajo y nombres de depósito en el herbario.

Sigla	Nombre científico	Nombres de depósito
Ma	<i>Monstera adansonii</i> Schott	Lima 21
As	<i>Anthurium sellowianum</i> Kunth	Lima 60
Ds	<i>Dracontium spruceanum</i> (Schott) G. Zhu	Collantes 001
Pa	<i>Philodendron appendiculatum</i> Nadrusz & Mayo	Lima 22
Pc	<i>Philodendron cordatum</i> Kunth.	Lima 70
Pl	<i>Philodendron loefgrenii</i> Eng.	Lima 34
Psp	<i>Philodendron</i> sp.	Lima 14
Xm	<i>Xanthosoma maximilianii</i> Schott.	Lima 9
Cb	<i>Caladium bicolor</i> (Aiton) Vent.	Lima 59

Obtención de los extractos

El material vegetal colectado fue separado en hojas, raíz, peciolo, túberos, e inflorescencias; cada órgano fue secado en estufa a 40-45 °C y molidas; el material en polvo (las masas están en la tabla 3), fue macerado en n-hexano por tres veces seguidas; el extracto obtenido fue concentrado en rotaevaporador, hasta la obtención de un extracto pastoso (las masas están en la tabla 3).

Cien miligramos de cada extracto fue filtrado sobre sílica gel para columna con 50 ml de n-hexano en vacío; la fracción obtenida fue concentrada, hasta la obtención de una fracción pastosa, la que fue transesterificada.

Transesterificación de los ácidos grasos

Con el objetivo de verificar la relación de los ácidos grasos presentes entre los órganos y entre las especies en estudio, proseguimos a transesterificar el extracto hexánico de acuerdo a las normas analíticas del Instituto Adolf Lutz²³; para eso, 25 mg de cada uno de esas fracciones fueron separadamente mezclados con 3 mL de n-hexano y 15 mL de la solución de ácido sulfúrico al 2% en metanol. La mezcla fue sometida a reflujo por una hora, luego fue enfriado y seguido por la adición de solución saturada de cloruro de sodio hasta que la fase hexánica llegue hasta el nivel pre-establecido en una fiola. Los ésteres metílicos formados se encuentran en la fase hexánica, que fue separada, concentrada y analizada por CG-EM.

Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

El análisis por cromatografía gaseosa fue realizado en un cromatógrafo a gas acoplado a un espectrómetro de masas (Shimadzu, QP-5000) con las siguientes condiciones de análisis: columna capilar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); temperatura del inyector 240 °C, temperatura del detector 230 °C; impacto de electrones a 70 eV, con gas de arrastre helio a un flujo de 1,2 mL/min, con split 1/43; con un programa de temperatura de 120°C (2') – 280°C, 2°C/minuto; y con volumen de inyección de 3 µL.

La identificación de las sustancias componentes fue a través de la comparación de los espectros de masas con el banco de datos del sistema de CG-EM de NIST 62 lib. y con co-inyección de los siguientes patrones: hidrocarburos (Retention Index Mixture for GC, 98%, Lot: 65H5950, Sigma-Aldrich) y los ésteres metílicos de los ácidos grasos Sigma-Aldrich, 99% éster metílico de ácido láurico, Lot: 30H8458; éster metílico de ácido mirístico, Lot: 126H3446; éster metílico de ácido palmítico, Lot: 80H8431; éster metílico de ácido linoleico, Lot: 67H1673; éster metílico de ácido esteárico, Lot: 26H8491; éster metílico de ácido araquídico, Lot: 56H0479; éster metílico de ácido behénico, Lot: 96H8467.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al obtener el rendimiento del extracto hexánico encontramos que el de la porción apical de flores y frutos de *Monstera adamsonii* es la que presenta mayor valor (3,9%); y al rever la tabla 3 toda, podemos observar que en todos los casos comparando hojas con sus órganos subterráneos correspondientes, son las hojas las que presentan mayor rendimiento.

La presencia de ácidos grasos comunes (en porcentajes) en las hojas, de todas las especies en estudio, está representado en la tabla 4, el análisis de la incidencia de los ácidos grasos comunes en las hojas de las nueve especies de Araceae está representado gráficamente (figura 1), en la que se puede observar que en la mayoría de ellas está como ácido graso predominante el ácido palmítico; sólo en los casos de *P. loefgrenii* y de *C. bicolor* el ácido predominante es el ácido linoleico; en todas las hojas de las especies en estudio la presencia de ácido láurico y mirístico son minoría.

Tabla 3. Masas del material seco, del extracto bruto hexánico y porcentaje de rendimiento del procedimiento de extracción de cada una de las especies de Araceae en estudio.

Espece	órganos	Masa del material seco G	Masa del extracto bruto hexánico g	Rendimiento %
<i>Monstera adamsonii</i> Schott	Hojas	340	1,8	0,5
	Raíz	299	0,8	0,3
	PaF.	43	1,7	3,9
	Espádice	359	1,5	0,4
<i>Anthurium sellowianum</i> Kunth	Hojas	342	1,5	0,4
	Raíz	417	0,4	0,1
<i>Dracontium spruceanum</i> (Schott) G. Zhu	Hojas	39,5*	0,57	1,4
	Peciolo	74,55*	0,13	0,17
	Túberos	835,7	1,38	0,17
<i>Philodendron appendiculatum</i> Nadriz & Mayo	Hojas	295	5,4	1,8
	Raíz	371	1,8	0,5
<i>Philodendron cordatum</i> Kunth	Hojas	123	1,8	1,5
	Raíz	395	1,1	0,3
<i>Philodendron loefgrenii</i> Eng.	Hojas	51	0,9	1,8
	Raíz	40	0,2	0,5
<i>Philodendron</i> sp.	Hojas	77	1,4	1,8
	Raíz	398	6,5	1,6
<i>Xanthosoma maximiliani</i> Schott.	Hojas	55	0,6	1,1
	Peciolo	125	0,3	0,2
	Raíz	120	1,1	0,9
<i>Caladium bicolor</i> (Aiton) Vent.	Hojas	123	0,9	0,7
	Rizomas	138	0,6	0,4

Material fresco (*)

Tabla 4. Porcentaje de la incidencia de ácidos grasos en los diferentes órganos de las especies de Araceae en estudio

	Ma			As			Ds			Pa			Pc			Pl			Psp			Xm			Cb		
	H	R	Rz																								
C 12:0	0,53	0,36	1,31	≤0,18	≤0,18	≤0,18	≤0,29	≤0,29	≤0,29	≤0,29	≤0,29	≤0,29	≤0,53	1,18	≤0,22	0,60	≤0,18	≤0,18	≤0,18	≤0,78	≤0,78	≤0,78	-	≤0,58	0,58	≤0,52	-
C 14:0	0,71	0,85	2,83	1,20	0,37	1,54	≤0,29	≤0,29	-	≤0,53	0,74	≤0,22	0,67	≤0,18	0,57	≤0,78	0,78	0,48	≤0,58	1,51	≤0,52	0,52	0,48	≤0,58	1,51	≤0,52	0,52
C 16:0	16,22	39,08	15,60	53,57	22,5	42,24	41,59	58,31	21,84	18,22	39,73	23,03	59,99	19,45	48,85	12,17	39,09	22,38	48,50	50,43	30,12	52,4	22,38	48,50	50,43	30,12	52,4
C 18:2	15,7	15,43	19,45	9,41	10,1	14,69	0,14	-	1,68	16,89	15,75	19,96	7,19	23,81	2,32	10,80	22,21	14,71	4,28	14,62	23,18	2,91	14,71	4,28	14,62	23,18	2,91
C 18:1	9,8	12,47	6,94	22,93	7,83	8,82	2,88	0,75	3,86	8,17	5,32	9,99	-	12,29	7,38	3,83	≤0,78	22,44	2,95	2,38	21,10	14,23	22,44	2,95	2,38	21,10	14,23
C 18:0	0,33	12,37	1,94	6,42	8,86	9,20	14,32	14,13	2,46	5,16	11,20	6,83	15,47	5,23	3,35	5,16	17,77	3,99	5,87	5,08	6,28	8,31	3,99	5,87	5,08	6,28	8,31
C 20:0	4,72	1,80	1,04	2,06	5,32	1,69	1,76	1,49	≤0,29	3,09	0,71	2,20	1,18	2,42	1,60	2,62	2,19	1,33	2,66	1,11	4,67	1,47	1,33	2,66	1,11	4,67	1,47
C 22:0	1,89	1,60	3,03	0,59	3,59	1,45	1,24	2,23	≤0,29	1,03	0,77	0,58	0,70	0,81	-0,18	0,79	0,98	1,78	4,36	1,72	1,12	2,05	1,78	4,36	1,72	1,12	2,05

Hojas (H), Raíz (R), Pecíolo (P), Rizomas (Rz), Túberos (T), Porción apical de las flores (PaF), Espádice o Eje y porción basal de las flores (E).

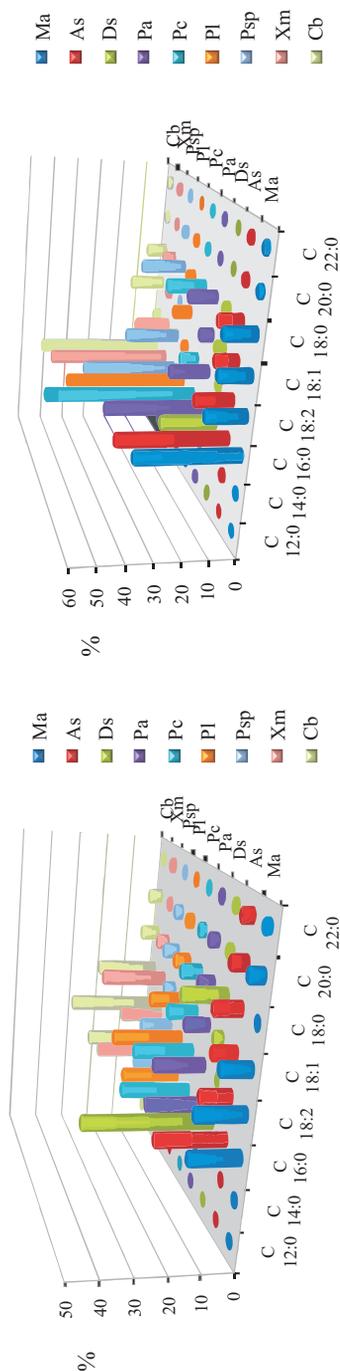


Figura 1.- Variación de los ácidos grasos en las hojas de las especies de Araceae en estudio (ver tabla 2).

Figura 2.- Variación de los ácidos grasos de los órganos subterráneos de las especies de Araceae en estudio (ver tabla 2).

La presencia de ácidos grasos comunes (en porcentajes) en los órganos subterráneos de todas las especies en estudios está representado en la tabla 4; el análisis de la incidencia de los ácidos grasos comunes en los órganos subterráneos de las nueve especies de Araceae está representado gráficamente (figura 2), en la que se puede observar que en todas está como ácido graso predominante el ácido palmítico; la presencia de ácido láurico, mirístico, araquídico y behénico son minoría.

Monstera adamsonii Schott

El análisis comparativo de los ácidos grasos comunes entre sus órganos (figura 3) mostró que el ácido palmítico es el mayoritario en las hojas, raíces y espádice, ya en la porción apical de las flores el mayoritario es el ácido linoleico; los ácidos que son minoritarios son el láurico y mirístico.

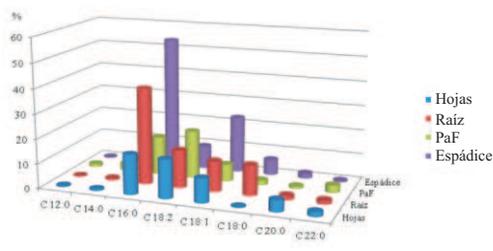


Figura 3. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *M. adamsonii* Schott.

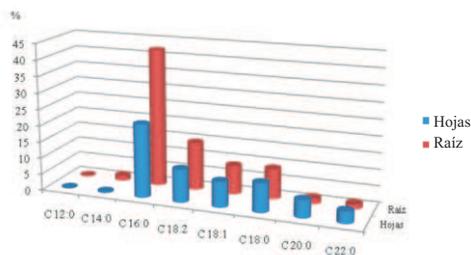


Figura 4. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *A. sellowianum* Kunth

Anthurium sellowianum Kunth

Del análisis comparativo de los ácidos grasos comunes entre hojas y raíces (figura 4) se puede observar que el ácido palmítico es el mayoritario, seguido en orden decreciente por el ácido linoleico, esteárico y oleico; el ácido láurico está en proporción minoritaria.

Dracontium spruceanum (Schott) G. Zhu

Del análisis comparativo de los ácidos grasos comunes entre sus órganos (figura 5) se puede observar que el ácido palmítico es el mayoritario en las hojas, peciolo y tuberos, seguido en orden decreciente por el ácido esteárico; ya los otros ácidos están en pequeña proporción, inclusive está ausente el ácido linoleico en el peciolo.

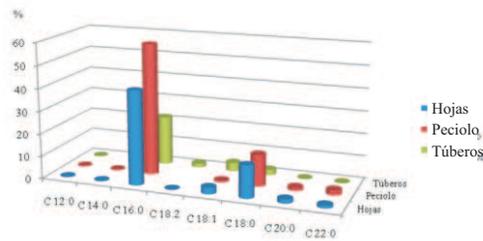


Figura 5. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *D. spruceanum* (Schott) G. Zhu.

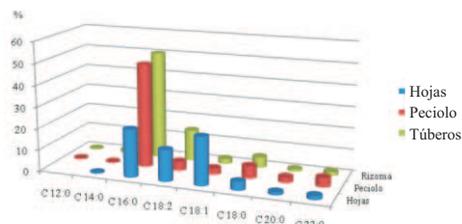


Figura 6. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *X. maximilianii*.

Xanthosoma maximilianii

El análisis comparativo de los ácidos grasos comunes entre sus órganos (figura 6) presentó que el ácido palmítico es el mayoritario en las hojas, peciolo y rizomas, seguido en orden decreciente por el ácido oleico solamente en las hojas y seguidos por el ácido linoleico en hojas y rizomas; ya los otros ácidos están en pequeña proporción, el ácido láurico está ausente en las hojas.

Caladium bicolor

El análisis comparativo de los ácidos grasos comunes entre sus órganos (figura 7) mostró que el ácido palmítico es el mayoritario en los rizomas, seguido en orden decreciente por el ácido linoleico en las hojas y ácido palmítico también en las hojas, seguido por el ácido oleico en las hojas y rizomas; ya los otros ácidos están en pequeña proporción, inclusive está ausente el ácido láurico en los rizomas.

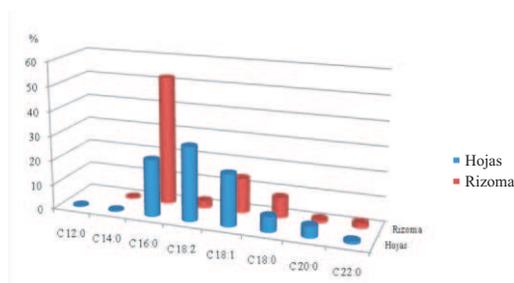


Figura 7. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *C. bicolor*.

La incidencia de los ácidos grasos en las cuatro especies de *Philodendron* y en sus diferentes órganos, está representado gráficamente en la figura 8, en la que se puede observar que el ácido palmítico es el mayoritario en todas las especies, y si comparamos entre hojas y raíces de cada especie, es también mayoritario en la raíz. Siguiendo el mismo raciocinio, el segundo ácido en presencia es el ácido linoleico, siendo en las hojas más predominante, a excepción de *Philodendron* sp., que se presenta de manera contraria; el ácido oleico es mayoritario en todas las hojas, estando ausente en la raíz de *P. cordatum*; el ácido esteárico es mayoritario en las raíces, a excepción de *P. loefgrenii*; los ácidos láurico, mirístico, araquídico y behénico son minoritarios.

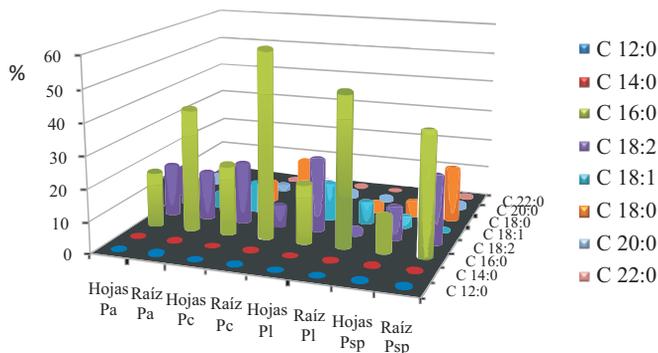


Figura 8. Variación de los ácidos grasos en cada órgano de *C. bicolor*.

CONCLUSIONES

Este es el primer trabajo de investigación en que se reporta la incidencia de los ácidos grasos en nueve especies de Araceae, así como también fueron identificados ácidos grasos comunes en todos los órganos de las especies en estudio.

La fracción hexánica del extracto hexánico de cada uno de los órganos de las Araceae en estudio, consiguió eluir solamente ácidos grasos comunes; pudo también haber arrastrado triglicéridos y/o diglicéridos, que al hacer la transesterificación, todo fue esterificado a ácidos grasos comunes, como los identificados en cada órgano de cada especie.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Conselho Nacional Pesquisas (CNPq) del gobierno brasileño, por la beca concedida a I.E.C.D. durante el periodo de 2002-2006 para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mayo, S.J.; Bogner, J.; Boyce, P.C. The Genera of Araceae, Royal Botanic Gardens, Kew, 1997, 370 pp.
2. Mors, W.B. Poisons and anti-poisons from the Amazon Forest. A.C.S. Symposium Series 588, Chemistry of Amazon, Biodiversity, Natural Products, and Environmental Issues. *American Chemical Society*, Washington, D.C. (79-83), 1995.
3. Teixeira, J.B.; Contribución al Estudio Farmacognóstico de *Dracontium lorentense* Krause (Jergón sacha) tesis de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú, 1993.
4. Arévalo, V.G., Las Plantas Medicinales y su Beneficio en la Salud Shipibo-Conibo (Ediciones Asociación Interétnica de Desarrollo de la Selva Peruana A. I.D.E.S.A., 1994, Pag. 264.
5. Desmarchelier, C.; Gurni, A.; Ciccía, G.; Guilietti, A.M.; Ritual and Medicinal Plants of the Ese'ejas of the Amazonian Rainforest (Madre de Dios, Perú). *Journal of Ethnopharmacology* 1996, 52, 45-51.
6. Otero, R; Fonnegra, R; Jiménez, S.L.; Nuñez, V.; Evans, N.; Alzate, S.P.; García, M.E.; Saldarriaga, M.; Del Valle, G; Osorio, R.G.; Díaz, A.; Valderrama, R.; Duque, A.; Vélez, H.N. Snakebites and Ethnobotany in the northwest region of Colombia: Part I; Traditional Use of Plants. *Journal of Ethnopharmacology* 71, 493-504, 2000.
7. Deharo, E.; Bourdy, G.; Quenevo, C.; Muñoz, V.; Ruiz, G.; Sauvain, M.A. Search for Natural Bioactivity of Plants Used by the Tacana Indians. *Journal of Ethnopharmacology* 77, 91-98, 2001.
8. Moyna, P.; Heinzen, H. Simões, C.M.O.; Schenkel, E.P.; Gosmann, G.; De Mello, J.C.P.; Mentz, L.A.; PetrovicK, P.R. Lípidos: Química y Productos Naturales que los Contienen in org. Farmacognosia da Planta ao Medicamento, Editora UFRGS, 5ª edição. 2003, 435-466 pp.
9. Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos, Varela editora e livraria Ltda, 1998, 150pp.
10. Ahmed, Z.F.; El-Keiy, M.A.; Rizk, A.M.; Hammouda, F.M.; Abdel-Bary, E.F. Phytochemical studies on Egyptian Araceae species. *Planta Medica*, 16, 282-293, 1968.
11. Sharma, S.C.; Shukla, Y.N.; Tandon, J.S. Constituents of *Colocasia formicata*, *Sagittaria sagittiflora*, *Arnebia nobilis*, *Ipomea paniculata*, *Rhododendron niveum*, *Paspalum scrobiculatum*, *Mundulea sericea* and *Duabanga sonneratiodes*. *Phytochemistry*, 11(8), 2621-2623, 1972.

12. Asif, M.; Siddiqi, M.T.A.; Ahmad, M.U. Fatty acid and sugar composition Of *Acorus calamus* Linn A.K. **Fette, Seifen, Anstrichmittel** 86(1), 24-25, 1984.
13. Aliotta, G.; Monaco, P.; Pinto, G.; Pollio, A.; Previtiera, L. Potential Allelochemicals from *Pistia stratiotes* L. **Journal of Chemical Ecology**, 17, 2223-2224, 1991.
14. Choo, C.Y.; Chan, K.L.; Sam, T.W.; Hitotsuyanagi, Y.; Takeya, K. The cytotoxicity and chemical constituents of the hexane fraction of *Typhonium flagelliforme* (Araceae). **Journal of Ethnopharmacology**, 77, 129-131, 2001.
15. Lai, Cs; Mas, R.H.M.H.; Nair, N.K.; Mansor, S.M.; Navaratnam, V. Chemical Constituents and *in vitro* Anticancer Activity of *Typhonium flagelliforme* (Araceae). **Journal of Ethnopharmacology**, 127, 486-494, 2010.
16. Saglik, S.; Alpınar, K.; Imre, S. Fatty acid composition of *Dracunculus vulgaris* Schott (Araceae) seed oil from Turkey. **Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences**, 5, 231-233, 2002.
17. Saglik, S.; Alpınar, K.; Imre, S. Fatty acid composition of the Seed Oil of *Arum italicum* Miller. **Journal of Food Lipids**, 9, 95-103, 2002
18. Gupta, M.M.; Lal, R.N.; Shukla, Y.N. Oxo Fatty Acids from *Criptomycoryne spiralis* Rizomes. **Phytochemistry**, 23, 1639-1641, 1984.
19. Masui, H.; Kondo, T.; Kojima, M.N. Antifungal Compound 9,12,13-trihydroxy-(E)-10-octadecenoic acid, from *Colocasia antiquorum* inoculated with *Ceratocystis fimbriata*. **Phytochemistry** 28, 2613-2615, 1989.
20. Pateh, U.U.; Haruna, A.K.; Garba, M.; Iliya, I.; Sule, I.M.; Abubakar, M.S.; Ambi, A.A. Isolation of Stigmasterol, β -Sitosterol and 2-hydroxynexadecanoic acid ester from the Rhizomes of *Stylochiton lancifolius* Pyer and Kotchy (Araceae). **Nigerian Journal of Pharmaceutical Sciences** 7(1), 19-25, 2008.
21. Schmid, P.C.; Holman, R.T.; Soukup, V.G. 13-Phenyltridecanoic acid in seed lipids of some aroids. **Phytochemistry** 45, 1173-1175, 1997.
22. Meija, J.; Soukup, V.G. Phenyl-terminated fatty acids in seed of various aroids. **Phytochemistry** 65, 2229-2237, 2004.
23. Normas analíticas del Instituto Adolf Lutz 3ª Edição, IMESP 1, 245-266, 1985.

ISOLATION OF UMBELLIFERONE AS A PRINCIPAL ALLELOCHEMICAL FROM THE PERUVIAN MEDICINAL PLANT *Diplostephium foliosissimum* (Asteraceae)

Cecilia Inés Ono Morikawa^{*}, Rie Miyaura^a, Tsunashi Kamo^b, Syuntaro Hiradate^b, Jorge Antonio Chávez Pérez^c and Yoshiharu Fujii^{b,d}

ABSTRACT

Diplostephium foliosissimum (Asteraceae) is a peruvian medicinal plant which grows at high altitudes in the Andes mountains. In a previous screening of peruvian plant species we found high plant-inhibitory activity in the leaves of this species. Here, we isolated and quantified allelochemicals from *D. foliosissimum*. A crude methanol extract of leaves was fractionated, and the activity of each fraction was evaluated by bioassays using lettuce seedlings. Most of the inhibitory activity was present in the ethyl acetate fraction. Umbelliferone was isolated, identified, and quantified at 0.01 g g⁻¹ dry weight, and was confirmed to be the principal allelochemical involved in the inhibitory activity of *D. foliosissimum*.

Key words: allelochemical, *Diplostephium foliosissimum*, growth inhibition, *Lactuca sativa*, total activity, umbelliferone (7-hydroxycoumarin).

AISLAMIENTO DE LA UMBELIFERONA COMO PRINCIPAL ALELOQUÍMICO DE LA PLANTA MEDICINAL PERUANA *Diplostephium foliosissimum* (Asteraceae)

RESUMEN

Diplostephium foliosissimum (Asteraceae) es una planta medicinal peruana que crece a gran altura en las montañas de los Andes. En una selección anterior de especies vegetales del Perú se encontró alta actividad inhibidora de plantas en las hojas de esta especie. En este estudio hemos aislado y cuantificado aleloquímicos de *D. foliosissimum*. El extracto crudo de metanol de las hojas fue fraccionado, y la actividad de cada fracción se evaluó mediante bioensayos con plántulas de lechuga. La mayor parte de la actividad inhibitoria estuvo presente en la fracción de acetato de etilo. La umbeliferona fue aislada, identificada y cuantificada en 0,01 gg⁻¹ peso seco, y se confirmó como el aleloquímico principal involucrado en la actividad inhibitoria de *D. foliosissimum*.

Palabras clave: aleloquímico, *Diplostephium foliosissimum*, inhibición de crecimiento, *Lactuca sativa*, actividad total, umbeliferona (7-hidroxycumarina).

^a Laboratory of Bio-Business Environment, Department of International Bio-Business Studies, Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture, 1-1-1 Sakuragaoka, Setagaya, Tokyo 156-8502, Japan. cecilia.ono@gmail.com

^b Biodiversity Division, National Institute for Agro-Environmental Science, Tsukuba, Japan.

^c Research Institute of Biochemistry and Molecular Biology of the National Agrarian University La Molina, Lima, Peru.

^d Division of International Environmental & Agricultural Sciences, Tokyo University of Agriculture and Technology, Tokyo, Japan.

INTRODUCTION

Allelopathy is the phenomenon by which plants produce compounds that influence the growth and development of other organisms. These compounds are called allelochemicals. One of their functions is considered to be to protect against other plants, herbivores, pathogens, and competitors. Allelopathic plants can be used as cover crops or green manure in sustainable agriculture, and allelochemicals are exploited in the development of new herbicides from natural sources¹.

We evaluated the allelopathic activity of 170 peruvian plant species and found *Diplostephium foliosissimum* (Asteraceae) to have one of the highest activities². *Diplostephium* comprises about 90 species distributed from Colombia and Venezuela to Bolivia and northern Chile, with one species in Costa Rica³. Around 23 species are endemic to Peru. Among them, *D. foliosissimum* grows on rocky slopes around 3200 to

3300 m above sea level in the regions of Amazonas, Ancash, Piura, and San Martín⁴. A study of the chemical composition of this plant reported linolenic and palmitic acids as the main fatty acids, a high content of saturated hydrocarbons, and triterpenoids⁵. The plant is used as a traditional medicine in the northern peruvian Andes: as an infusion for the treatment of gastric pain and as an alcohol tincture for the treatment of hypotension and systemic debilitation⁶. In this region the species is called "Poleo del Inca".

Here, we describe the isolation and identification of the principal allelochemical involved in the plant-inhibitory activity of *D. foliosissimum*.

EXPERIMENTAL PART

Plant materials

Fresh *D. foliosissimum* leaves were purchased in a local market in Huaraz City, Ancash region, Peru, in January 2009. The samples were identified in the Herbarium of the Department of Biology, Faculty of Science, at the National Agrarian University La Molina, Peru. The material was dried in a drying chamber at 60–70 °C for 24 h.

Bioassay of plant growth inhibitory activity

We used a lettuce seedling bioassay to evaluate the plant growth inhibitory activity. Toyo No. 1 filter paper (27 mm, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan) was placed in a glass Petri dish (27 mm), soaked with test solutions at a series of concentrations, dried *in vacuo*, and rewet with 0.7 mL of distilled water. Five pre-germinated (20 h at 20 °C in the dark) lettuce seedlings (*Lactuca sativa* cv. Great Lakes 366, Takii Co. Ltd., Kyoto, Japan) were put in each Petri dish and incubated for 52 h at 20 °C in the dark. The control treatment used distilled water. After incubation, we measured the lengths of radicles and hypocotyls to calculate growth relative to the control. The bioactivity was evaluated as the degree of inhibition of growth of the highly sensitive radicle compared with growth in the control.

Extraction and isolation

Dried leaves (150 g) were soaked in methanol (1.2 L) for 1 week at room temperature. The methanol was then evaporated *in vacuo*, and the dried extract was diluted with 500 mL of distilled water and partitioned three times with *n*-hexane (ca. 300 mL each). The resulting aqueous layer was partitioned three times with ethyl acetate (ca. 300 mL each), and the residual aqueous layer was partitioned three times with 1-butanol (ca. 300 mL each).

The ethyl acetate fraction, which had the highest inhibitory activity, gave a white precipitate. The precipitate was washed three times with 30 mL of ethyl acetate, and each supernatant was filtered through a membrane (disposable syringe filter unit, DISMIC-13HP, 13HP020CN, 0.2 µm, PTFE, Toyo Roshi Kaisha, Ltd.) and used for bioassay.

Identification and quantification

Nuclear magnetic resonance (NMR) was used to identify the precipitate in the ethyl acetate fraction. ^1H and ^{13}C NMR spectra (measured in $\text{MeOH}-d_4$) were recorded with a JNM α -600 (Jeol, Tokyo, Japan) spectrometer.

The compound was analyzed by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) on a GCMS-QP5050A apparatus (Shimadzu, Kyoto, Japan) equipped with an Equity-5 capillary column (30 m length, 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness). The temperatures of the injector and the interface were 200 $^\circ\text{C}$. The oven temperature was held at 40 $^\circ\text{C}$ for 10 s, then raised to 220 $^\circ\text{C}$ at 8 $^\circ\text{C min}^{-1}$ and held for 5 min. The column flow rate was 1.5 mL min^{-1} .

The compound was quantified by high-performance liquid chromatography (HPLC, 626 pump with 996 photodiode array detector; Waters, Milford, MA, USA) with an ODS column (Inertsil ODS-3, 250 mm x 4.6 mm; GL-Sciences, Tokyo, Japan). It was eluted with a mixture of methanol and water (40:60 by volume) at 1.0 mL min^{-1} and detected at 326 nm. The concentration of the compound in the crude extract was calculated by comparing the peak areas of samples with those of standards (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan).

The total activity (TA) of an allelochemical is defined as biological activity per unit weight of the plant⁷: $\text{TA} = (\text{concentration or content of allelochemical in a plant}) / \text{specific activity} (\text{EC}_{50})$.

RESULTS

The plant growth inhibitory activity of the crude, *n*-hexane, ethyl acetate, 1-butanol, and water fractions was evaluated by bioassay at different concentrations. The crude extract inhibited radicle elongation by 50% at 0.49 mg FW mL^{-1} . The major activity of the crude extract was found in the ethyl acetate fraction (figure 1).

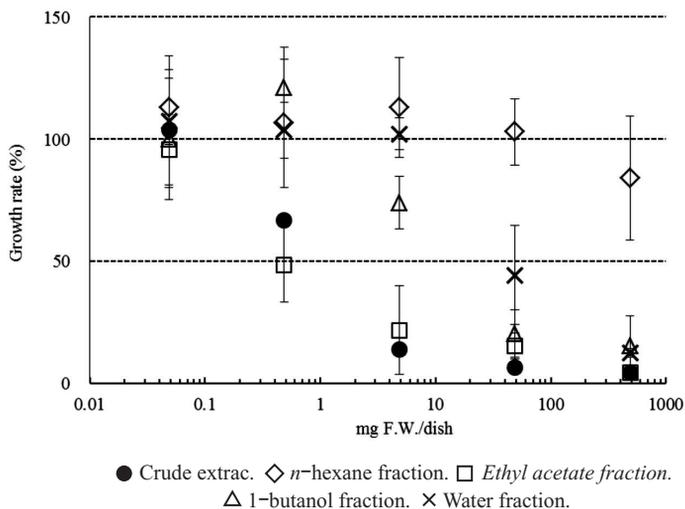


Figure 1. Growth rate of radicles of lettuce seedlings treated with crude extract of *D. foliosissimum* and subsequent *n*-hexane, ethyl acetate, *n*-butanol, and water fractions. Values are mean \pm SD ($n = 5$).

The precipitate of the ethyl acetate fraction was washed three times with ethyl acetate, and the activity of each supernatant was assayed. All three supernatants gave nearly the same inhibitory activity (figure 2), indicating that the activity was derived from the precipitate, which was apparently slightly soluble in ethyl acetate. Thus, the precipitate was responsible for the strong inhibitory activity of this fraction.

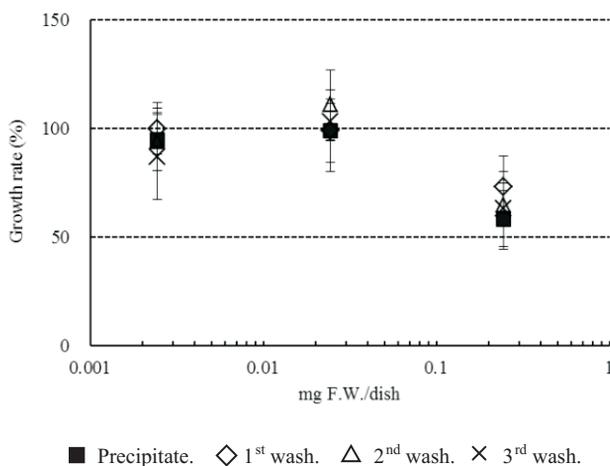


Figure 2. Growth rates of radicles of lettuce seedlings treated with ethyl acetate precipitate and first, second, and third washes of the precipitate. Values are mean \pm SD ($n = 5$).

The ^1H NMR spectrum of the compound revealed a 1,2,4-substituted benzene together with a *cis*-1,2-substituted ethylene moiety, the stereochemistry of which was suggested by the coupling constant ($J = 9.6$ Hz). The ^{13}C NMR spectrum showed the presence of nine carbon atoms in the structure. These observations imply that the compound is a 6- or 7-substituted coumarin, and that the most probable substituent is a hydroxyl group, because there was no other signal in the ^1H and ^{13}C NMR spectra. GC-MS analysis gave the same retention time and mass spectrum as those of 7-hydroxycoumarin (umbelliferone). ^1H and ^{13}C NMR analyses of an authentic sample supported this identification. Therefore, the compound is umbelliferone. The content of umbelliferone in the dried leaves of *D. foliosissimum* was 0.01 g g^{-1} ($6.62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). The EC_{50} was estimated as $1.85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. These values gave a TA of umbelliferone in *D. foliosissimum* of 358 (no units).

In the seedling assay of crude extract and authentic umbelliferone at equivalent concentrations, the dose–response curves were almost identical (Fig. 3). Thus, umbelliferone is the principal allelochemical involved in the inhibitory activity of *D. foliosissimum*.

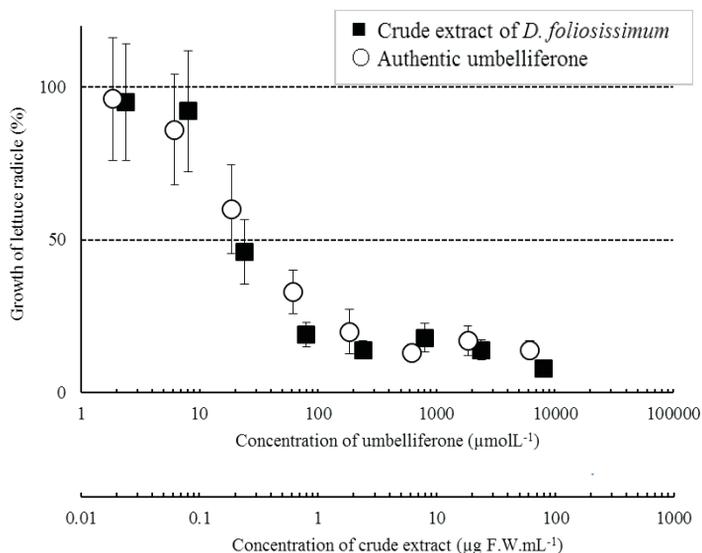


Figure 3. Growth rates of radicles of lettuce seedlings treated with crude extract of *D. foliosissimum* and authentic umbelliferone at equivalent concentrations. Values are mean \pm SD ($n = 5$).

DISCUSSION

Coumarins are a large group of secondary metabolites distributed in the Apiaceae, Rutaceae, Asteraceae, and Fabaceae. They are involved in defense against pathogens and the response to some types of stress, among other things⁸. Umbelliferone is a hydroxycoumarin whose name derives from its isolation from plants of the Apiaceae (Umbelliferae). It is a well known compound reported from several medicinal plants, including *Angelica archangelica*, *Apium graveolens*, *Pimpinella anisum* (Apiaceae), *Artemisia abrotanum*, *Matricaria chamomilla* (Asteraceae), *Lavandula angustifolia* (Lamiaceae), *Aegle marmelos* (Rutaceae), and *Hydrangea paniculata* (Saxifragaceae)⁹. It is also considered to be an important defense against fungal infection in sweet potato roots (*Ipomoea batatas*) and grapefruit (*Citrus paradisi*)¹⁰.

The role of umbelliferone as an allelochemical has been studied previously. In 1950, the inhibitory effects of umbelliferone and other coumarin derivatives in *Avena sativa* roots were tested¹¹. Another study tested the inhibition of germination of the seeds of cucumber (*Cucumis sativus*), garden pea (*Pisum sativum*), and maize (*Zea mays*) by coumarin and analogues, but umbelliferone did not show significant inhibition at low concentrations¹². Umbelliferone was also identified as an allelochemical in the invasive weed *Hieracium pilosella* (syn. *Pilosella officinarum*). This species has a number of phenolic compounds with phytotoxic properties, of which umbelliferone was the most active, inhibiting roots in the leachate of dead leaves¹³. *Lantana camara*, an invasive allelopathic weed, also contains umbelliferone, which may be involved in the weed's interactions with other species and establishment of new colonies¹⁴.

Koo *et al.*¹⁵ compared the TAs of several allelopathic species. Juglone in *Juglans ailanthifolia* and coumarin in *Anthoxanthum odoratum* had TAs of 2000. Lower values came from 6-*O*-(4'-hydroxy-2'-methylenebutyryl)-1-*O*-*cis*-cinnamoyl- β -D-glucopyranose in *Spiraea thunbergii* (300), L-3,4-dihydroxyphenylalanine(L-DOPA) in *Mucuna pruriens* (250), 1-*O*-*cis*-cinnamoyl- β -D-glucopyranose in *S. thunbergii* (200), L-mimosine in *Leucaena leucocephala* (100), and cyanamide in *Vicia villosa* (40). Against these, the TA of umbelliferone in *D. foliosissimum* was almost 360.

CONCLUSIONS

Our results suggest the allelopathic potential of extracts of *D. foliosissimum*, which suppressed the growth of *L. sativa* seedlings in laboratory tests. The crude extract of the leaves inhibited the elongation of radicles by 50% at 0.49 mg FW mL⁻¹. Umbelliferone, present in dried leaves at 0.01 g g⁻¹ DW, was responsible for this activity. The total activity of umbelliferone in *D. foliosissimum* was almost 360. Although umbelliferone is a well known compound present in many species, this is the first report of its presence as a principal allelochemical in *D. foliosissimum*.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr. Graciela Vilcapoma Segovia (Herbarium, Department of Biology, National Agrarian University La Molina, Peru) for her valuable assistance in the identification of *D. foliosissimum*. We are also grateful to the Research Institute of Biochemistry and Molecular Biology of the National Agrarian University La Molina for providing facilities and assistance in this research. The work was supported in part by the Program for Promotion of Basic and Applied Researches for Innovations in Bio-oriented Industry (BRAIN), Tokyo, Japan.

REFERENCES

1. Weston LA. History and Current Trends in the Use of Allelopathy for Weed Management. *Horttechnology* 2005; **15**: 529-534.
2. Ono MCI, Miyaura R, Tapia y FML, Rengifo SEL, Fujii Y. Screening of 170 of Peruvian plant species for allelopathic activity using the sandwich method. *Weed Biol Manag* 2012; **1** (in press).
3. Bohm BA, Stuessy TF. *Flavonoids of the sunflower family (Asteraceae)*. New York: Springer Wien; 2001.
4. Beltrán H, Granda A, León B, Sagástegui A, Sánchez I, Zapata M. El libro rojo de las plantas endémicas del Perú. Asteráceas endémicas del Perú. *Rev Per Biol* 2006; **13**: 64-164.
5. Senatore F, De Feo V, Zhou ZL. Non polar constituents of two Peruvian Asteraceae. *Riv Ital Sostanze Gr* 1991; **Vol. LXVIII**. Settembre: 493-495.
6. De Feo V. Ethnomedical field study in northern Peruvian Andes with particular reference to divination practices. *J Ethnopharmacol* 2003; **85**: 243-256.
7. Hiradate, S. Isolation strategies for finding bioactive compounds: specific activity vs total activity. In: *Natural Products for Pest Management. ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, DC. USA: A.M. Rimando and S.O. Duke editors; 2006 **927**: 113-126.
8. Razavi SM. Plant coumarins as allelopathic agents. *Int J Biol Chem* 2011; **5**: 86-90.
9. Soedin P. Coumarins: Plants, structures, properties. Chapter II. Physical constants and spectral characteristics of coumarins (continued). *Chem Nat Compd* 1998; **34**: 517-548..

10. Afek U, Orenstein J, Carmeli S, Rodov V, Joseph MB. Umbelliferone, a phytoalexin associated with resistance of immature Marsh grapefruit to *Penicillium digitatum*. *Phytochemistry* 1999; **50**: 1129-1132.
11. Goodwin RH, Taves C. The effect of coumarin derivatives on the growth of Avena roots. *Am J Bot* 1950; **37**: 224-231.
12. Pollock BM, Goodwin RH, Greene S. Studies on roots. II. Effects of coumarin, scopoletin and other substances on growth. *Am J Bot* 1954; **41**: 521-529.
13. Makepeace W, Dobson AT. Interference phenomena due to mouse-ear and king devil hawkweed. *New Zeal J Bot* 1985; **23**: 79-90.
14. Sharma OP, Sharma S, Pattabhi V, Mahato SB, Sharma PD. A review of the hepatotoxic plant *Lantana camara*. *Crit Rev Toxicol* 2007; **37**: 313-352.
15. Koo J, Fujii Y, Yoshizaki S, Kobori H. Evaluation of total allelopathic activity of heartseed walnut (*Juglans ailanthifolia* Carr.) and its potential to control black locust (*Robinia pseudoacacia* L.). *Allelopathy J* 2010; **26**: 243-254.

Nanotecnología

USO DE NANOMATERIALES EN POLÍMEROS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOEMPAQUES EN APLICACIONES ALIMENTARIAS

(Artículo de divulgación)

Melissa Camacho Elizondo^{*1}, José Vega Baudrit², Allan Campos Gallo³

RESUMEN

La mayor parte de los materiales que se utilizan para el empaque de alimentos no son biodegradables. Con el fin de desarrollar materiales ecológicos se ha investigado distintos biopolímeros que se han limitado debido a que sus propiedades mecánicas y de barrera son pobres. Los nanomateriales tienen mayor área de superficie, lo que favorece las interacciones con la matriz polimérica y su rendimiento. Por lo tanto, este recién desarrollado de nanobiocompuestos a base de polímeros, son conocidos como “nanocompuestos verdes” y se consideran los materiales de la próxima generación.

Palabras clave: Biopolímeros, nanomateriales, nanobiocompuestos.

USE OF NANOMATERIALS IN BIOPOLYMERS FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS

ABSTRACT

Most of materials used for food packaging are not biodegradable. Different biopolymers have been investigated, in order to develop eco-friendly materials, at the same time, looking for to improve their mechanical and barrier properties. Nanomaterials have more surface area, which favors interactions with the polymer matrix and performance. Therefore, this newly developed of biopolymer based nanocomposites, known as green nanobiocomposites are considered the next generation materials.

Key words: Biopolymers, nanomaterials, nanobiocomposites.

INTRODUCCIÓN

Debido al auge de tantos mercados y competencia en diversas áreas y productos como es el caso de las industrias de alimentos, se ha vuelto necesario que las compañías investiguen nuevas maneras de mejorar su productividad en términos de seguridad, uso de materiales de empaque de manera sostenible, implementación de tecnología flexible y estandarizada, entre otras. Recientes avances en la nanotecnología como los nanomateriales le proporcionan a grandes compañías oportunidades de reacomodar sus esquemas de proceso, empaque y manufactura.

¹ Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC-CeNAT), mcamacho@cenat.ac.cr

² Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC-CeNAT); Facultad de Química, Universidad Nacional, Costa Rica.

³ Gestión Ambiental, Centro Nacional de Alta Tecnología (CeNAT); Facultad de Física, Universidad de Costa Rica.

Existen muchas maneras de definir el término empaque, una de las cuales lo define como un medio seguro y rentable para la distribución de productos de acuerdo con las estrategias de mercadeo de la compañía. Dentro de las funciones básicas que debe cumplir un empaque se encuentran:

- Contención: depende de la naturaleza y forma física del producto; por ejemplo, si es higroscópico, viscoso, ácido, entre otros.
- Prevención: cambios químicos, bioquímicos o deterioro microbiológico.
- Protección: daños mecánicos debido al transporte y manipulación.
- Información del producto: ingrediente, usos o requisitos legales.
- Presentación: tipo de material, color, tamaño, forma.
- Economía: por ejemplo, eficiencia en distribución, producción y almacenamiento.
- Responsabilidad ambiental: en manufactura, uso, reuso, reciclaje y disposición final.

Los materiales de empaque van cambiando constantemente debido al desarrollo de nuevos productos, tecnología y procesos; así encontramos materiales como el vidrio, papel, cartón, hojalata, aluminio y plásticos.

Los plásticos son unos de los materiales más utilizados en esta aplicación ya que presentan características deseables como por ejemplo transparencia, propiedades mecánicas eficientes y estabilidad térmica. Algunos de los plásticos más utilizados se elaboran con productos petroquímicos tales como: tereftalato de polietileno (PET), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) y poliamida. Sin embargo, al no ser totalmente reciclables ni biodegradables, impactan negativamente al medio ambiente, además del aumento en el consumo de combustibles fósiles lo que a su vez incrementa los costos en sus procesos de manufactura¹.

El uso de materiales más amigables con el ambiente como los polímeros biodegradables, se ha visto como una de las muchas estrategias para minimizar el impacto ambiental. Los materiales biodegradables presentan características y campos de aplicaciones muy prometedores. Existen varios polímeros sintéticos que son biodegradables y compostables a la vez; sin embargo, algunos plásticos provenientes de un monómero natural, pueden perder su propiedad de biodegradarse debido a modificaciones químicas, como la polimerización.

No obstante, el uso de polímeros biodegradables se limita un poco debido a problemas que se relacionan con tratamiento, rendimiento (barrera de gas y humedad son muy pobres) y costosos. Mediante la aplicación de nanotecnología se abren nuevas posibilidades para mejorar no sólo las propiedades del material sino también la relación costo-precio-eficiencia².

Los nanocompuestos a base de biopolímeros son temas de investigación en el área de la ciencia de materiales, electrónica y ciencia biomédica. Un nanobiocompuesto es un material híbrido que consiste en una matriz biopolimérica reforzado con una fibra, una plaqueta o partícula que tiene una dimensión en la escala nanométrica. Debido a las partículas de tamaño nanométrico y dispersas en la matriz biopolimérica, estos nanobiocompuestos exhiben una notable mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y fisicoquímicas en comparación con el polímero puro o los convencionales (microscópico). Esas mejoras incluyen, por ejemplo, el aumento de módulos de elasticidad, fuerza y resistencia al calor, y la disminución de la permeabilidad a los gases y a la inflamabilidad.

Mediante nuevas tecnologías que se complementan con la nanotecnología y materiales sostenibles, se puede desarrollar empaques activos y bioactivos. Por lo tanto, la combinación adecuada de estos tres pilares tecnológicos proporcionará la innovación en el sector de empaque de alimentos en los próximos años³.

DISCUSIÓN

Degradación

El uso de los bioplásticos tiene como fin imitar el ciclo de vida de la biomasa conservando los recursos fósiles y produciendo agua y dióxido de carbono. Uno de los pasos más importantes en este ciclo es la biodegradación, el cual es un proceso donde el carbono se descompone en presencia de enzimas segregadas por organismos vivos y depende de la temperatura, humedad, presencia de oxígeno y tipo de microorganismos. El tipo de enlace químico es el que define en qué momento los microorganismos pueden degradar el material.

Algunos de los bioplásticos utilizados como material de empaque se encuentran en: celulosa, almidón, poli-beta-hidroxialcanoatos, ácido poliláctico, entre otros.
(<http://ecologycenter.org/ptf/misconceptions.html>)

Películas de biopolímeros

En general, los biopolímeros se utilizan en forma de películas. Sólo los biopolímeros de alto peso molecular se utilizan debido a que proporcionan una gran fuerza de cohesión y capacidad de fusión. El grado de cohesión de la matriz del biopolímero afecta las propiedades tales como la densidad, compacidad, porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad. Casi todos los biopolímeros naturales pueden ser utilizados para la preparación de películas. Las ventajas de estas películas para ser utilizadas como material de empaque se resumen en la tabla 1⁴.

Tabla 1. Usos y beneficios de las películas como materiales de empaque

<ul style="list-style-type: none"> - Mayor plazo de caducidad - Biodegradables - Suplemento de valor nutricional de alimentos - Mejora características organolépticas como olor, apariencia, sabor - Reducción del volumen y residuos de empaque - Incorpora antioxidantes y agentes antimicrobianos 	<ul style="list-style-type: none"> - Control sobre la migración de humedad, gases, lípidos y solutos - Envases individuales para alimentos pequeños (nueces y pasas) - Función de soporte de agentes antimicrobianos y antioxidantes - Microencapsulación y la liberación controlada de principios activos - Posible uso de múltiples capas de materiales de empaque junto con películas no comestibles - Bajo costo y abundantes
--	---

Películas a base de polisacáridos

Son polímeros hidrofílicos, por lo que presentan propiedades de barrera a la humedad muy bajas. La mayor parte de los esfuerzos de mejora se dedicaron inicialmente a la celulosa y el almidón. Estos polisacáridos son de interés primordial como biopolímeros, debido a su disponibilidad y bajo coste. El principal mecanismo de formación de las películas de polisacáridos es la ruptura de los segmentos del polímero y la reformación de la cadena como película por la evaporación de un disolvente hidrófilo.

Películas a base de proteínas

Las proteínas tienen propiedades que presentan ventajas por su capacidad de formar redes, plasticidad y elasticidad. La formación de películas con varias sustancias proteicas se ha utilizado en aplicaciones industriales durante mucho tiempo. La caseína ha funcionado en las

pinturas, acabados de cuero y revestimientos de papel. La zeína se ha utilizado como una capa en la fabricación de tintas de impresión, revestimientos, papel resistente a la grasa, recubrimientos de suelos, y las películas fotográficas. Estas películas se forman a través de la desnaturalización parcial de las cadenas de polipéptidos mediante la adición de un disolvente, el pH, la adición de un electrolito y / o aplicación de calor.

Películas a base de lípidos

Los lípidos y ceras se pueden aplicar a los productos alimenticios por medio de recubrimiento directo, inmersión o capa. Lípidos, tales como cera de abejas, cera candelilla, cera de carnauba, alcoholes grasos y ésteres de sacarosa de ácidos grasos, así como resinas tales como resina de goma laca y terpenos se utilizan como materiales de formación de película. La principal ventaja de las películas de lípidos son sus características de alta barrera a la humedad debido a su polaridad relativamente baja. Debido a que estos materiales no son polímeros, por lo general no se forman películas independientes.

Métodos para la preparación de películas

La película biopolimérica es una extensa red de interacción del mismo biopolímero en una estructura tridimensional. Al igual que otros plásticos de origen petroquímico, las películas biopoliméricas naturales pueden ser procesadas por varios métodos. Existen dos procesos base: seco y húmedo, que se utilizan para su preparación. (Han et al, 2005)

Proceso en seco

Este proceso se basa en las propiedades termoplásticas de algunos biopolímeros. Así, los biopolímeros termoplásticos en condiciones de baja humedad se calientan por encima de su temperatura de transición vítrea mediante extrusión o métodos de compresión, formándose las películas después del enfriamiento. El proceso en seco se ha aplicado principalmente a la elaboración de materiales para bioempaques termo plastificados con almidón y proteínas mediante las técnicas convencionales. (Zhang *et al*, 2001). Aunque el método en seco requiere de más equipo, tiene algunas ventajas importantes como la disminución de la solubilidad de las películas resultantes mediante la creación de una red altamente reticulada.

Proceso en húmedo

El primer paso es preparar una solución formadora de película mediante la disolución del biopolímero en un disolvente adecuado como el agua, o un disolvente orgánico; los sistemas de calidad en alimentos se limitan a utilizar agua, etanol o una combinación de ambos. Algunas veces la solución se calienta o se ajusta su pH para mejorar la formación de la película. La naturaleza, el tipo y el alcance de la interacción depende de los polímeros y de las condiciones de formación de la película.

Nanomateriales y nanocompuestos para empaques

Se puede definir la nanotecnología como la fabricación y utilización de estructuras con al menos una dimensión en la escala nanométrica. Las estructuras a nanoescala muestran una alta proporción de superficie-volumen, lo que es ideal para aplicaciones que involucran materiales compuestos, reacciones químicas, transporte de drogas, liberación controlada de sustancias en tecnologías de envase activo.

En la tabla 2 se muestra una visión general de las aplicaciones potenciales y los posibles problemas sobre el uso de los nanomateriales en este campo.

Tabla 2. Aplicaciones de embalaje de los nanomateriales, características y preocupaciones.

Aplicación	Características
Nano-compuestos	La incorporación de nanomateriales en los empaques para mejorar el rendimiento físico, la durabilidad, las propiedades de barrera y la biodegradación.
Nano-recubrimientos	La incorporación de nanomateriales sobre superficie del envase (ya sea el interior de la superficie, exterior, o como una capa en un laminado) para mejorar especialmente las propiedades de barrera.
Empaques activos	La incorporación de nanomateriales con propiedades antimicrobianas o de otro tipo (por ejemplo, antioxidante).
Empaques inteligentes	Incorporación de nanosensores para monitorear e informar sobre el estado de los alimentos.

Los nanomateriales se pueden clasificar en tres tipos, dependiendo de las dimensiones nanométricas. Así, encontramos en dos dimensiones como las nanofibras y nanotubos de carbono que pueden conferir propiedades físicas útiles como resistencia y rigidez para los empaques; nanocapas delgadas pueden ayudar a proporcionar mayor rendimiento de las propiedades de barrera. El recubrimiento puede ser alrededor de 50 nm de espesor clasificándolo como un nanomaterial de una dimensión. Del mismo modo, los tratamientos de las superficies de los envases de vidrio para alimentos y los envases de bebidas con organosilanos, usando plasma u otra tecnología de alta temperatura, son bastante comunes.

Y por último, de tres dimensiones, como las nanopartículas que tienen un enorme potencial para liberar o capturar productos químicos. Los ejemplos incluyen nanopartículas utilizadas para la recolección de residuos en la eliminación de oxígeno o de productos químicos o nanoencapsuladas que pueden ser utilizadas para liberar aditivos como conservantes o colores en la superficie del alimento⁵.

Ventajas de los nanomateriales

Entre los principales beneficios que ofrecen los nanomateriales para ser utilizados en material de empaque se encuentran:

- Innovación: con nuevos productos se puede dar mayores posibilidades de elección a los consumidores, cambios sociales y estilos de vida así como abrir nuevos mercados, impulsando el crecimiento económico.
- Ligeros: se utiliza menos material de empaque, pero con el mismo rendimiento. Esto podría proporcionar un menor contenido en el carbono ambiental a la hora de su fabricación y transporte.
- Mayor protección y conservación de alimentos: mediante la mejora de las propiedades de barrera se puede ayudar a mantener la calidad de los alimentos y aumentar la vida útil, sin conservantes químicos adicionales.

Ejemplo de nanomateriales

Arcilla

La industria de empaque enfoca su atención en capas de sólidos inorgánicos como arcillas, debido a su disponibilidad, bajo costo, mejoras significantes y la forma de procesarlas es relativamente simple. La presencia de éstas en un biopolímero incrementa la distancia de difusión de alguna molécula que penetre, proporcionando excelentes propiedades de barrera. Dentro de los tipos de arcilla que existen, el más estudiado es la montmorillonita (MMT), es un refuerzo muy efectivo como relleno ya que posee una superficie de área muy alta.

Lograr una dispersión homogénea de la mayoría de las arcillas con biopolímeros no es fácil debido a la superficie hidrofílica que éstos presentan. La organofilización reduce la energía de la arcilla y mejora su compatibilidad con los biopolímeros. Las organoarcillas son más baratas que otros nanomateriales, ya que éstas se obtienen de recursos naturales disponibles y se producen a escala de una manera fácil.

Celulosa

Puesto que es renovable, biodegradable y biocompatible, la celulosa tiene un alto potencial para ser utilizada como materia prima en materiales de empaques. Debido a su inmiscibilidad, se suele convertir en derivados para hacerla más procesable tales como: éteres de celulosa como la metilcelulosa (MC), carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC).

Como ejemplo están las nanofibras de celulosa que son un material de un bajo costo, ampliamente disponible, amigables con el medio ambiente y se requiere bajo consumo de energía en la fabricación. Esto hace que sean una clase de nanomaterial atractivo para la elaboración de nanobiocompuestos de bajo coste, ligeros y de alta resistencia.

Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) consisten en un material de un átomo de espesor de pared simple (SWNT), o una serie de tubos concéntricos llamados nanotubos de pared múltiple (MWNT), que tiene altos módulos de elasticidad. Los nanotubos se han modificado mediante la introducción de grupos carboxílicos en su superficie con el fin de mejorar sus interacciones con distintas matrices. Los CNT, incluso en concentraciones tan bajas como 0,1% en peso, han mejorado en gran medida la estabilidad térmica y resistencia a la tracción.

Almidón

El almidón es uno de los biopolímeros naturales más utilizados para desarrollar los materiales de embalaje amigables con el medio ambiente en sustitución de los plásticos no biodegradables, al ser un material de bajo costo, biodegradable y renovable. Sin embargo, las aplicaciones han sido limitadas debido a la baja propiedad de barrera contra el agua y pobres propiedades mecánicas, como la fragilidad de películas causadas por la fuerza intermolecular. Con el fin de mejorar las propiedades, incluyendo la resistencia a las propiedades del agua y mecánicas de los plásticos de almidón, el refuerzo de almidón con minerales a nano escala se ha considerado, sin interferir en la biodegradabilidad de los materiales compuestos.

Quitosano

El quitosano es una parte desacetilada derivado de la quitina, que es el segundo biopolímero natural más abundante junto a la celulosa. Debido a que el quitosano es biodegradable, no tóxico y biocompatible con facilidad, se ha estudiado ampliamente para diversas aplicaciones industriales y de empaque. Sin embargo, sus propiedades como material de embalaje también se deben mejorar, al igual que otros materiales hidrofílicos naturales. La adición de estas nanopartículas mejora significativamente las propiedades mecánicas y propiedades de barrera de las películas⁶.

Síntesis de nanomateriales y nanobiocompuestos

Nanopartículas

La reducción química es el método más utilizado para la preparación de nanopartículas; un ejemplo son las de plata (Ag NPs) que se pueden sintetizar en forma de dispersiones ya sea en agua o en disolventes orgánicos, utilizando reductores como borohidruro, citrato, ascorbato y el hidrógeno elemental. La síntesis verde de Ag NPs involucra tres pasos principales que deben ser evaluados en base a las perspectivas de la química verde: (1) la selección de medio solvente, (2) la selección del agente reductor amigable con el ambiente, y (3) la selección de sustancias no tóxicas para la estabilidad de las nanopartículas.

Otra síntesis verde que se ha investigado es la obtención de nanopartículas de platino mediante aminodextrano como lo muestra la figura 1. Los compuestos de amonio cuaternario y aminoácidos han sido utilizados ampliamente en la síntesis como agentes de dispersión y reductores demostrando que existe una coordinación directa de nanopartículas metálicas con sales de amonio y que las nanopartículas quedan protegidas por los grupos amino exterior del dendrímero. El aminodextrano se puede sintetizar de la reacción entre el dextrano oxidado y 1,3-propanodiamina. Tiene muchos grupos funcionales útiles tales como un aldehído reductor y los grupos amino.

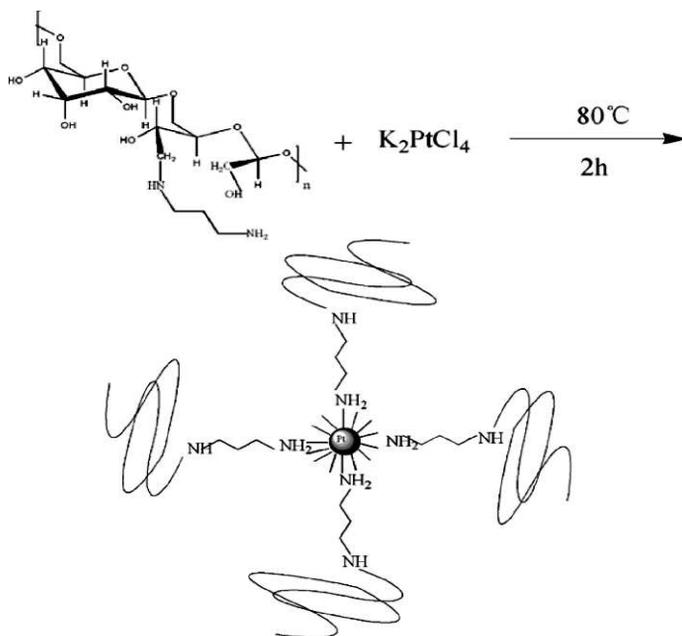


Figura 1. Nanopartículas de Pt sintetizadas por aminodextrano⁷.

Nanobiocompuestos

Los nanobiocompuestos se pueden obtener por distintos métodos y sus propiedades dependerán del método que se utilice para su elaboración. Los tres métodos más utilizados son: polimerización *in situ*, la intercalación o exfoliación por disolvente e intercalación o exfoliación por fusión.

La polimerización *in situ* consiste en la mezcla del nanomaterial y el monómero en disolución, donde se origina la polimerización del monómero, al eliminarse el disolvente. En la intercalación por disolvente, el nanomaterial en disolución y el polímero en otra disolución se combinan, y las cadenas de polímeros se intercalan y desplazan en el disolvente dentro de la lámina del nanomaterial formándose el nanobiocompuesto por eliminación de disolvente. En la intercalación por fusión, el nanomaterial y el polímero se combinan juntos por encima de la temperatura de fusión del polímero; pueden estar a esa temperatura durante un largo período, se someten a un corte u otras condiciones para fomentar la intercalación o exfoliación del nanomaterial.

De estos métodos, la intercalación por fusión es el proceso más atractivo debido a su versatilidad y su compatibilidad con el equipo actual de procesamiento de polímeros, tales como moldeo por extrusión e inyección, y su carácter amigable con el ambiente debido a la ausencia de disolventes. Además, este método permite el uso de polímeros que no son adecuados para la polimerización *in situ* o intercalación del disolvente.

Por ejemplo, para lograr el mecanismo de la figura 2 se debe mantener un equilibrio adecuado entre la cantidad de HAuCl_4 y BSA (albúmina de suero bovino) para obtener nanopartículas de oro bioconjugadas que se presentan auto-ensambladas en películas suaves. Por lo tanto, una adecuada capa de BSA alrededor de las NPs en su estado de auto-ensamblaje (figura 2c) favorece las interacciones BSA-zeína para una mejor asimilación en la película (figura 2d) para no dar lugar a las interacciones pobres entre las nanoplaquetas y las proteínas de zeína. Además, el alineamiento lateral de la BSA que se desarrolla con la zeína (figura 2d) produce un arreglo cristalino, lo cual tiene mucha importancia en la fuerza de cohesión de la película de proteína resultante. Una vez más, este tipo de asociación es principalmente debido a las interacciones hidrofóbicas entre los dominios no polar de ambas proteínas y el restablecimiento de enlaces de hidrógeno entre los respectivos aminoácidos cargados. Las NPs coloidales auto ensambladas en forma de películas suaves; por lo tanto, ofrecen una mejor orientación de la zeína para interactuar y obtenerse distintas morfologías para producir películas de proteínas fuertes y flexibles (figura 2e)⁸

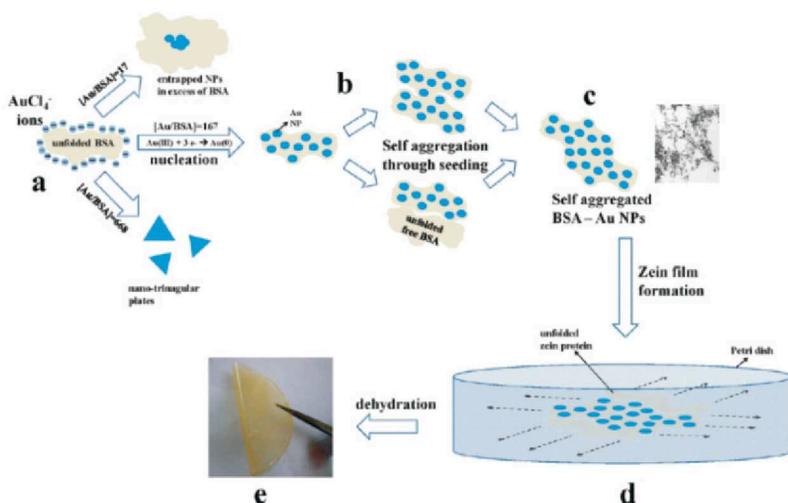


Figura 2. Síntesis de albúmina de suero bovino (BSA) conjugado con nanopartículas de oro y su uso en la formación de películas de zeína⁸.

Empaques activos

La oportunidad de modificar la atmósfera interior del envase del producto o incluso simplemente la incorporación de determinadas sustancias en la pared del empaque ha hecho este grupo de tecnologías muy atractivas, lo que representa un área de investigación cada vez más productiva. A pesar de que los primeros desarrollos de envases activos y la mayoría de las tecnologías comercializadas consisten en tecnologías de la bolsa, -que hacen uso de una pequeña bolsa permeable (sobre) que contiene el principio activo que se inserta dentro del paquete-, las tendencias actuales tienden hacia la incorporación de principios activos directamente en la pared del envase.

Los polímeros, y en particular los derivados de la biomasa, son los materiales preferidos para el empaque activo debido a sus propiedades intrínsecas, que constituyen un soporte ideal para los principios activos, con la ventaja de ser ajustables en términos de liberación controlada y la posibilidad de combinar varios polímeros a través de fusión o de múltiples capas por extrusión.

Eliminación de oxígeno

La mayoría de los sistemas de eliminación de oxígeno existentes son a base de hierro, como el termoformado Oxyguard® (Toyo Seikan Kaisha, Ltd., Tokio, Japón), de uso comercial para el arroz cocido (Day 2008). Los productos químicos a base de hierro reaccionan a menudo con agua suministrada por el producto alimenticio o el proceso (por ejemplo el autoclave que involucra a presión vapor de agua) para producir un agente reductor metálico hidratado que neutraliza el oxígeno en el envase del alimento y de forma irreversible la convierte en un óxido estable.

Los sistemas de eliminación de oxígeno, no metálicos, también se han desarrollado utilizando agentes reductores orgánicos como el ácido ascórbico, sales de ascorbato, o catecol. La inmovilización de enzimas como la glucosa oxidasa o etanol oxidasa sobre superficies de películas de envases, es otra forma de desarrollar los sistemas de eliminación de oxígeno. Un ejemplo de esta tecnología es ZERO₂®, en el que el ingrediente activo es el ácido ascórbico. Prototipos con este material se han observado para eliminar el oxígeno de los paquetes de jugo de naranja en menos de tres días y reducir a la mitad la pérdida de vitamina C durante un período de almacenamiento de un año.

Eliminación de etileno

El etileno acelera la maduración por el aumento de la frecuencia respiratoria de los productos frescos, como frutas y verduras, disminuyendo así su vida útil. El etileno también acelera el ritmo de la degradación de la clorofila en los vegetales de hoja verde y frutas. En los últimos años, numerosas películas de envases y bolsas para los productos han aparecido en el mercado que se basan en la capacidad de ciertos minerales que eliminan el etileno.

Algunos ejemplos comerciales son Evert-Fresh® Bolsas Verde (Inc. Evert-Fresh, Estados Unidos) y PEAKfresh® (Productos PEAKfresh, Australia). Estos materiales contienen varios minerales, tales como las zeolitas, soya, arcillas o nanoarcillas, mezclada con el polímero (normalmente de polietileno), lo más finamente dispersos en polvo. Estos empaques han demostrado que aumentan la vida útil de las fresas, lechuga, brócoli, y otros productos sensibles al etileno, lo que los hace muy atractivos para la comercialización de productos frescos.

Control de dióxido de carbono

Con el fin de aumentar la vida útil de los productos frescos y mantener su calidad y frescura, el etileno no sólo debe ser eliminado, pero un gas de composición óptima debe también mantenerse en el empaque dependiendo del tipo de producto. Las frutas frescas y verduras,

después de la cosecha, mantienen el consumo de oxígeno y liberan el CO_2 , y, por tanto, el empaque activo tiene que ser diseñado teniendo en cuenta la tasa de respiración del producto y la permeabilidad del material de embalaje utilizado. La adición de zeolitas a los materiales poliméricos en forma dispersa, además de proporcionar absorción de etileno, también sirve para controlar la concentración de CO_2 en el empaque. Estas sustancias absorben el gas hasta que se alcanza el equilibrio, y cuando la concentración de CO_2 disminuye del espacio libre debajo de un valor determinado, el gas comienza a fluir a partir de la absorción en la atmósfera interior.

Amortiguadores de humedad

El exceso de humedad es la principal causa de deterioro de los alimentos, favoreciendo el crecimiento de microorganismos patógenos. La adición de desecantes en la pared del empaque podría alterar las propiedades ópticas y mecánicas de las películas.

Básicamente consisten en dos capas de una película de plástico microporoso, tales como polietileno o polipropileno, entre los cuales se coloca un polímero superabsorbente con una fuerte afinidad con el agua. Sales de poliacrilato, carboximetilcelulosa, y los copolímeros de almidón constituyen ejemplos de los materiales superabsorbentes utilizados. Estos sistemas son capaces de absorber agua hasta 500 veces de su peso, y se utilizan como absorbentes de goteo bajo los cortes de carne o pescado³. Un ejemplo comercial de este concepto de envase activo es Pitchit® (Showa Denko, Japón), que consiste en una capa de propilenglicol intercalada entre dos capas de PVOH. Estos materiales se comercializan para uso doméstico en forma de hoja para envolver la carne fresca o pescado, reduciendo el agua de superficie.

Liberadores y absorbentes de sabor / olor

La adsorción de los componentes indeseables del sabor de los alimentos por los materiales de empaque polimérico ha sido reconocido. Sin embargo, este atributo negativo de los plásticos puede ser utilizado, a través de un diseño adecuado de la estructura del empaque, para eliminar selectivamente los compuestos indeseables producidos durante la comercialización de los productos alimenticios. La incorporación de ciertas zeolitas o carbón activo en la mezcla del polímero, pueden actuar como tamices moleculares eliminando las sustancias malolientes, como los aldehídos (hexanal y heptanal), desde el espacio superior del empaque.

Empaques antimicrobianos

El objetivo principal de este empaque es el control de microorganismos indeseables en los alimentos mediante la incorporación o depósito de sustancias antimicrobianas en o sobre los materiales de embalaje. El principio de acción de los envases antimicrobianos se basa en la migración de liberación controlada (figura 3) de las especies biológicas a la fase líquida y/o la cámara de aire o por contacto directo.

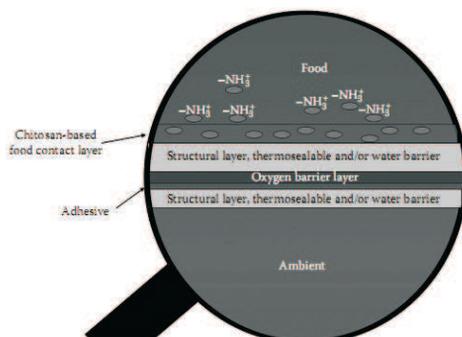


Figura 3. Posible diseño de sistema de empaques de capas múltiples, donde la capa antimicrobiana está en contacto directo con los alimentos y permite la liberación controlada de grupos de glucosamina protonada³.

Otra opción es el uso, dentro de los plásticos y sustratos de cerámica, de sistemas sobre bases biológicas, metales, extractos naturales y otros principios. Esta se encuentra disponible comercialmente por una empresa de nanotecnología con el nombre comercial general de NanoBioTer®. La nanodispersión de estos sistemas en materiales plásticos y bioplásticos conduce a las sinergias con otras propiedades mientras conserva la transparencia y otras propiedades de la matriz polimérica.

También de especial interés es el polímero de quitosano de base biológica. Este sistema ha sido ampliamente investigado; pero no fue hasta hace poco que la fenomenología del polisacárido y sus propiedades biológicas se entienden con mayor claridad, y métodos adecuados de caracterización puestos en marcha con el fin de optimizar la capacidad biológica de este polímero en aplicaciones de envasado de alimentos y recubrimiento. Sin embargo, los nanocompuestos más comunes utilizados como películas antimicrobianas para el empaque de alimentos se basan en la plata, que es bien conocida por su fuerte toxicidad para una amplia gama de microorganismos, con estabilidad a altas temperaturas y baja volatilidad³.

Un nanocompuesto formado por una película antimicrobiana es particularmente deseable debido a su integridad estructural y aceptables propiedades de barrera impartida por la matriz del nanocompuesto y las propiedades antimicrobianas aportadas por los agentes antimicrobianos naturales impregnados en su interior.

Empaques bioactivos

Los envases bioactivos es un nuevo concepto en tecnología de los alimentos que busca transformar los alimentos funcionales a los empaques. La idea es utilizar conceptos similares a los de envases activos para entregar sustancias funcionales o bioactivas como vitaminas, pre y probióticos, superando con ello algunas de las desventajas existentes en la fabricación de alimentos funcionales.

El desarrollo de este nuevo concepto se puede llevar a cabo por:

1. Integración y liberación controlada de ingredientes bioactivos a partir de sistemas de empaques sostenibles y/o biodegradables.
2. Micro y nanoencapsulación de estas sustancias bioactivas en el embalaje
3. Embalajes provistos con actividad enzimática que ejercen un beneficio de la salud a través de la transformación de los componentes específicos transmitidos por los alimentos.

Biomateriales poliméricos biodegradables, como el quitosano, policaprolactona y zeína, son los vehículos preferidos para la entrega de las sustancias bioactivas. Sin embargo, hay varios desarrollos comerciales para las bebidas enlatadas. Un ejemplo es la tecnología de FreshCan®, un sistema patentado, desarrollado conjuntamente por Ball Packaging Europe y Degussa FreshTech Bebidas, que permite a los ingredientes secos sensibles, como las vitaminas, que se dispensen en una bebida cuando la lata se abre.

Empaques enzimáticos

A diferencia de la situación actual en la que la mayoría de los alimentos se deterioran en calidad durante el almacenamiento, los productos expuestos a enzimas ligadas a los materiales de envasado podrían mejorar durante el almacenamiento. Muchas enzimas se utilizan actualmente en varios procesos de transformación de alimentos; sin embargo, más recientemente, ha habido una serie de ensayos señalando que estas enzimas también son inmovilizadas en materiales de embalaje³.

Cuando las enzimas son inmovilizadas en diferentes soportes, se puede tener una mayor estabilidad a pH y temperatura, resistencia a las proteasas y otros compuestos de desnaturalización, así como un ambiente adecuado para su uso repetido o de liberación

controlada. Con la incorporación de enzimas como la lactasa reductasa o colesterol se puede aumentar el valor de los productos alimenticios y responder a las necesidades de los consumidores con problemas de salud relacionados con éstas.

Los sistemas a nanoescala de inmovilización pueden mejorar el rendimiento, ya que se aumenta la superficie de contacto disponible y se modifica la transferencia de masa, que representan, probablemente, uno de los factores más importantes que afectan la eficacia de estos sistemas. Numerosos materiales han sido desarrollados como apoyo para las biomoléculas, por ejemplo, las arcillas que tienen una alta afinidad para la adsorción de proteínas y eficacia en el transporte de enzimas. Las expectativas en los próximos años se ocupan de la adsorción de enzimas en las arcillas incorporados a los polímeros, con el fin de controlar la liberación de enzimas.

NANOSENSORES

Las nanopartículas se pueden aplicar en forma de partículas reactivas en los materiales de empaque. Los llamados nanosensores son capaces de responder a los cambios ambientales (por ejemplo, temperatura o humedad en el almacenamiento, habitaciones, los niveles de exposición al oxígeno), productos de degradación o contaminación microbiana. La fecha de caducidad de alimentos se estima por las industrias de distribución y teniendo en cuenta las condiciones de almacenamiento (especialmente la temperatura).

Cuando los nanosensores se integran en el empaque de alimentos, pueden detectar ciertos compuestos químicos, patógenos y toxinas en los alimentos, siendo entonces útiles para eliminar la necesidad de las fechas de vencimiento incorrectas, proporcionando el tiempo real del estado de frescura de los alimentos. Dentro de las ventajas que poseen se puede mencionar la detección rápida y de alto rendimiento, la simplicidad y rentabilidad, los requisitos de ahorro de energía y más fácil de reciclar, y la no necesidad de moléculas exógenas o etiquetas.

Existen muchas preocupaciones sobre la seguridad de los nanomateriales, ya que su tamaño les permite penetrar en las células y, finalmente, permanecer en el sistema. No hay consenso acerca de la categorización de los nanomateriales como nuevo (o no natural). Por un lado, las propiedades y la seguridad de los materiales en su forma a granel son generalmente bien conocidos, pero las contrapartes de tamaño nanométrico con frecuencia presentan propiedades diferentes a las que se encuentran a macro escala.

Hay pocos datos científicos sobre la migración de la mayoría de los tipos de nanopartículas del material de empaque a los alimentos, así como sus posibles efectos toxicológicos. Es razonable suponer que la migración puede ocurrir; de ahí que la necesidad de información precisa sobre los efectos de las nanopartículas para la salud humana después de la exposición crónica es imprescindible⁶.

ASPECTOS TERMODINÁMICOS

La concentración de la migración de ENPS tanto en el polímero como en el alimento se supone que es pequeño. Si el empaque no está en contacto con los alimentos, las ENPS se distribuyen uniformemente dentro de la matriz del polímero. Otro aspecto importante es que a medida que se mueven ENPS en todas direcciones, éstas se reflejan en mayor parte en el polímero al llegar a la pared del empaque. De esta manera, las ENPS migran dentro de la matriz polimérica, pero su concentración se mantiene sin cambios.

Después de ponerse en contacto con el empaque del alimento, las ENPS pueden no reflejarse en la pared de los empaques y entrar en la matriz del alimento. Se supone que el límite de la interface entre el polímero y el alimento no representa ningún obstáculo para la circulación de ENPS; por lo que cada ENP que incide en la pared del empaque, ésta puede entrar en la matriz del alimento.

Un factor que contribuye al rápido desarrollo comercial en los materiales de empaque de alimentos a base de nanocompuestos es la expectativa de que, debido al carácter estable de las ENPS en polímeros, no presentan ningún riesgo significativo para el consumidor. La migración de ENPS de los empaques a los alimentos se ha detectado principalmente en el caso de ENPS muy pequeñas, con el radio en el orden de magnitud de 1 nm de las matrices poliméricas que tienen una viscosidad dinámica relativamente baja y que no interactúan con la ENPS. Estas condiciones podrían cumplirse en el caso de nanocompuestos de plata con poliolefinas (LDPE, HDPE, PP).

Para mayores ENPS que se enlazan en matrices de polímeros con viscosidades dinámicas relativamente alta, la migración no se detecta. Esto corresponde a compuestos con nanopartículas y polímeros como el PET y PS, y la superficie de montmorillonita modificada e incrustada en diferentes matrices poliméricas.

Sin embargo, más pruebas sobre otros tipos de nanocompuestos se necesitarán para construir un panorama más amplio y lograr confirmar los patrones de migración previstos para otros nanocompuestos. No obstante, cabe señalar que, sobre la base de la migración prevista de ENPS y nanocompuestos basados en los datos de migración disponibles, son limitados; parece que esta área de aplicación de la nanotecnología no lleva a un riesgo significativo de las ENP⁹.

SEGURIDAD PARA LOS SERES HUMANOS Y EL MEDIO AMBIENTE

Hay dos temas de relevancia. El primero es la seguridad alimentaria, la calidad y el impacto potencial sobre los consumidores. La segunda es acerca del impacto ambiental; inicialmente en la producción del material de embalaje, pero también cuando se desechan. Una de las preguntas es, si se hace posible el reciclaje cuando se utilizan los nanomateriales o si se pondría en peligro el funcionamiento de los sistemas de reciclaje existentes.

En la actualidad, con base en consideraciones teóricas y el carácter fijo o integrado de las nanopartículas en el empaque de alimentos, la expectativa es que no es probable la migración y se plantea un riesgo significativo para el consumidor. Pero no tenemos las herramientas analíticas de medición para confirmar esta predicción⁹.

Hay una falta de conocimiento sobre el impacto de los nanomateriales en la eliminación de los flujos de residuos. Estos incluyen la reutilización, el reciclado, incineración para recuperación de energía y relleno simple. La pregunta específica sobre el reciclaje y embalaje, si los nanomateriales se utilizan en los plásticos, papel o vidrio o metal, es que la recuperación existente y los procesos de reciclado de estos materiales sea capaz de hacer frente. Cualquiera que sea la ruta elegida, la eliminación de residuos o la recuperación para el reciclaje es importante ya que debe abordarse el destino de los nanomateriales cuando son expuestos a las interacciones del medio ambiente.

Por el momento, el único ejemplo de la aprobación previa a la comercialización fue de las nanopartículas de nitruro de titanio utilizado en botellas de PET (tereftalato de polietileno). La base de la evaluación fue que el nitruro de titanio es químicamente inerte y completamente insoluble en todos los alimentos y simulantes de alimentos. Por otra parte, las nanopartículas de nitruro de titanio no migran del plástico a niveles detectables y por lo tanto, ya que no hubo exposición, los datos toxicológicos para esta aplicación no se requieren.

COSTOS Y LA CAPACIDAD PARA ACCEDER A LA TECNOLOGÍA

Las aplicaciones principales que se describen en la literatura provienen de los Estados Unidos de América, Japón, varios miembros de la UE, Nueva Zelanda, Australia, China, Corea y Taiwán. Teniendo en cuenta la rápida evolución en este ámbito y la naturaleza global de las empresas internacionales de los alimentos, no es razonable anticipar que el empaque de

alimentos que se mejora con las nanopartículas, podrían comenzar a aparecer en muchos otros mercados en los próximos años.

Una de las primeras aplicaciones que surgen en el mercado son los nanocompuestos de polímero con nanopartículas de arcilla. El mineral de las nanopartículas de arcilla utilizado en estos nanocompuestos es la montmorillonita (también conocido como bentonita); es una arcilla natural, comúnmente obtenida a partir de cenizas volcánicas / rocas. Otros nanocompuestos de polímero se le han incorporado nanopartículas de metales (óxidos) o nanocelulosa. Estos aditivos se pueden comprar libremente en el mercado.

Otros ejemplos de alta tecnología incluyen revestimientos de nanocompuestos híbridos orgánicos-inorgánicos de los precursores de híbridos y sistemas de sol-gel. Algunas capas son producidas utilizando la tecnología de plasma atmosférico con descargas de barrera dieléctrica. Otros, como los híbridos polímero de silicona, se fabrican mediante procesos sol-gel. Estos sistemas son de propiedad y los costes de desarrollo no se hacen públicos⁵.

CONCLUSIONES

- El uso de biopolímeros en la industria alimentaria se ha enfrentado a problemas de viabilidad relacionados principalmente a su costo, relativamente alto, y el rendimiento, generalmente pobre en comparación con los de polímeros sintéticos. Sin embargo, dado que las industrias están interesadas en el desarrollo sostenible, el costo de producción de biopolímeros ha disminuido permitiendo que esta clase de materiales se vayan desarrollando día a día.
- Los nanobiocompuestos tienen perspectivas muy fuertes en el futuro, aunque el bajo nivel actual de la producción y el alto costo limita su alcance a partir de una amplia gama de aplicaciones. A pesar de las mejoras en las propiedades de barrera mecánica y contra el agua de varios biopolímeros naturales a través de la nanotecnología, estas mejoras no son suficientes para los plásticos derivados del petróleo que se sustituye. En lo particular, la resistencia al agua es demasiado pobre como para utilizar los nanocompuestos como material de empaque, especialmente en condiciones húmedas.
- Para la reducción de costos de la producción industrial de nanobiocompuestos, el método de fusión con la intercalación de moldeo por extrusión o inyección es lo más óptimo. La utilización de este método es esencial para minimizar la degradación térmica de la matriz del polímero. Es un requisito para desarrollar un plastificante térmicamente estable o compatible, que podría llevar a una mejora en las propiedades de elongación del polímero.
- Hay un enorme potencial de los nanocompuestos a base de polímeros naturales para mejorar la calidad y la seguridad de los alimentos envasados, mediante el aumento de las propiedades barrera de los materiales de embalaje con actividad antimicrobiana. Éstos parecen tener un futuro muy brillante para una amplia gama de aplicaciones de esta industria de alimentos, incluido el envasado de alimentos, innovadores activos con propiedades biofuncionales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mahalik, N & Nambiar, A. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology*, Volume 21, Issue 3, March 2010, 117-128.
2. Sorrentino, A., Gorrasi, G., & Vittoria, V. Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, (2007) 18(2), 84-95.

3. Lagaron, J.M., López-Rubio, A. Latest Developments and Future Trends in Food Packaging and Biopackaging. *Innovation in Food Engineering. New Techniques and Products*. 2010.
4. Rhim, J. W., & Ng, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, (2007). 47(4), 411–433.
5. Bradley, E.L., Castle, L., Chaudhry, Q. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends in Food Science & Technology* (2011).
6. De Azeredo, H. Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International* 42 (2009) 1240-1253.
7. Yang, W., Ma, Y., Tang, J., Yang, X. “Green synthesis” of monodisperse Pt nanoparticles and their catalytic properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 302 (2007) 628–633.
8. Bakshi, M., Kaur, H., Khullar, P., Banipal, T., Kaur, G., Sing, N. Protein Films of Bovine Serum Albumen Conjugated Gold Nanoparticles: A Synthetic Route from Bioconjugated Nanoparticles to Biodegradable Protein Films. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 2982-2992.
9. Tiede, K. – Boxall, A. B. A. – Tear, S. P. – Lewis, J. – David, H. – Hassellöv, M.: Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment. *Food Additives and Contaminants*, 25, 2008, pp. 795–821.

Enseñanza de la Química

REMOCIÓN DE ARSÉNICO POR OXIDACIÓN SOLAR EN AGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Mary Luz Chávez Quijada^{*}, María Miglio Toledo²

RESUMEN

El consumo de agua contaminada con arsénico constituye un problema de salud pública en el mundo, y los tratamientos convencionales son costosos y aplicables sólo en poblaciones urbanas. En esta investigación se evaluó una alternativa de tratamiento simple: el método de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, RAOS, utilizando alambres de hierro Nro. 16 y jugo de limón, variedad **sutil**. Se realizó pruebas experimentales con aguas sintéticas de un pH promedio de 6,7 y 0,2 mg/L de arsénico, obteniéndose una reducción de hasta un 98,5% de arsénico total bajo una irradiación solar promedio de 612,1 W-h/m² en seis horas. Para el tratamiento de un litro de agua se empleó seis gramos de alambre de hierro Nro. 16 y 1,3 mL de jugo de limón de la variedad *Citrus aurantifolia swingle* (sutil). La experimentación en campo se realizó en la región Apurímac con las aguas del río Iscahuaca-Colcabamba que contenían 0,05 mg/L de arsénico, lográndose reducir el 88% de arsénico total bajo una irradiación solar promedio de 586 W-h/m². Los resultados indican que el método RAOS propuesto puede aplicarse para descontaminar aguas de consumo humano en zonas rurales a nivel familiar, acompañado de un programa de sensibilización y capacitación.

Palabras clave: Irradiación solar, adsorción, arsénico, ácido cítrico.

ARSENIC REMOVAL BY SOLAR OXIDATION IN WATERS FOR HUMAN CONSUMPTION

ABSTRACT

The consumption of polluted water with arsenic is a problem of public health in the world and the conventional treatment methods are expensive and applicable mainly in the urban populations. In this research was evaluated a simple treatment as an alternative: the method of Arsenic Removal by Solar Oxidation, SORAS, using iron wires and lemon juice. Experimental tests were carried out with synthetic waters with an average pH around 6,7 and 0,2 mg/L of arsenic, being obtained a 98,5% reduction of total arsenic under a solar irradiation average of 612,1 W-h/m² in six hours. For the treatment of a liter of water it was used six grams of iron wire No. 16 and 1,3 mL of lemon juice of the variety *Citrus aurantifolia swingle* (subtle). The experimentation in field was carried out in the Apurímac region using the waters of Iscahuaca-Colcabamba river, that showed a concentration of 0,05 arsenic mg/L, the result was a reduction of 88% of the total arsenic, under a solar irradiation average of 586 W-h/m².

¹ Cooper Acción, Calle Berlín 1353, Miraflores, Lima 18, Perú, marychavez2001@hotmail.com.

² Dpto. Académico de Manejo Pesquero y Medio Ambiente de la Facultad de Pesquería, Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina s/n, Lima 12, Perú.

The results indicate that the SORAS method can be applied for arsenic removal of drinking water, in rural areas at family level, along with a program of sensitization and education.

Key words: Solar irradiation, adsorption, arsenic, citric acid, water treatment.

INTRODUCCIÓN

La presencia de arsénico en aguas para consumo humano constituye una amenaza para la salud pública; el valor máximo admisible recomendado por la Organización Mundial de la Salud es de 0,01 mg As/L. El consumo frecuente de agua contaminada con arsénico podría producir cáncer a la vejiga, pulmón, piel, riñón, hígado y próstata¹. En América Latina, por lo menos cuatro millones de personas en Argentina, Chile, México, El Salvador, Nicaragua, Perú y Bolivia beben en forma permanente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud, como la enfermedad del HACRE (hidroarsenicismo crónico regional endémico, en Argentina)².

El origen natural del arsénico en América Latina está relacionado con el volcanismo y la actividad hidrotermal asociada de la cordillera de los Andes³ que atraviesa de norte a sur muchos países, entre ellos, el Perú.

El arsénico en las aguas naturales se encuentra disuelto como oxianiones en su estado de oxidación trivalente As (III) o pentavalente As (V) y están controlados fundamentalmente por las condiciones rédox (potencial rédox, Eh) y el pH. En condiciones oxidantes, el estado As(V) predomina sobre As(III), encontrándose fundamentalmente como H_2AsO_4^- a valores de pH bajos (inferiores a 6,9), mientras que a pH más alto, la especie dominante es HAsO_4^{2-} (en condiciones de extrema acidez; la especie dominante será H_3AsO_4^0 y mientras que en condiciones de extrema basicidad, la especie dominante será AsO_4^{3-}). Las condiciones que favorecen la oxidación (química o biológica) inducen el cambio a especies pentavalentes y, a la inversa, aquellas que favorecen la reducción cambiarán el equilibrio al estado trivalente⁴, ver figura 1.

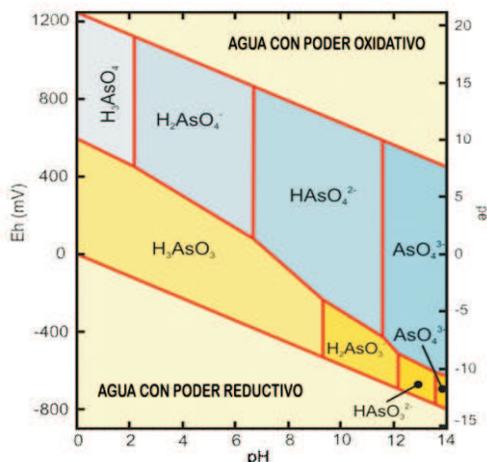


Figura 1. Diagrama Eh (potencial rédox) - pH de especies acuosas de arsénico (25°C y 1 bar)

Una tecnología simple y económica para reducir el arsénico en aguas para consumo humano es el método de Remoción de Arsénico por Oxidación Solar, RAOS. Este método tiene como antecedente el proyecto desarrollado por el Instituto Suizo EAWAG de Zurich con el objetivo de combatir el envenenamiento masivo por el consumo de aguas subterráneas con arsénico en Bangladesh; los ensayos consistieron en la incorporación de citrato (jugo de limón) en aguas depositadas en botellas transparentes, observándose, luego de un periodo de exposición solar, la formación de flóculos de hidróxido de hierro (las aguas contenían suficiente hierro), producto de las reacciones fotoquímicas en el agua⁵.

Las reacciones fotoquímicas permiten la oxidación del arsénico y también del hierro (en cualquiera de sus estados), así como la formación simultánea de especies muy activas que aceleran este proceso como los complejos de citrato de hierro y especies oxidadas del oxígeno, como el superóxido, que se muestran en la figura 2.

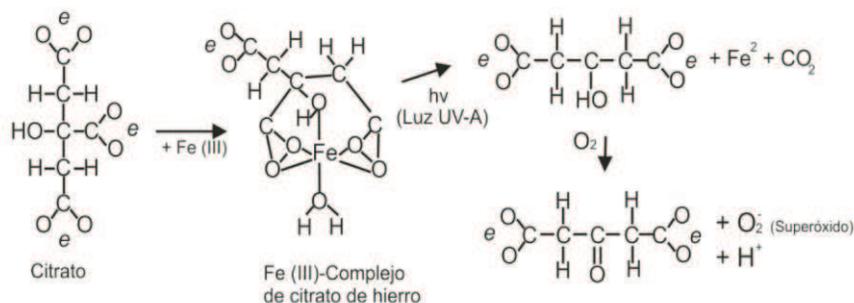


Figura 2. Complejos de citrato de hierro y especies oxidadas de oxígeno en reacción fotoquímica.

En América Latina se han desarrollado tecnologías de bajo costo para descontaminar aguas destinadas al consumo humano, entre ellas, el método RAOS⁶. En Argentina se trataron aguas naturales (Santiago del Estero) bajo irradiación solar incorporando sal férrica, y los resultados mostraron un 94% de eficiencia de remoción, con concentraciones de arsénico por debajo de los estándares nacionales. En Chile se realizaron pruebas adicionando hierro (II) como reactivo y citrato en forma de jugo de limón y se expuso a la radiación solar (ciudad de Concepción) por 4 horas; la remoción de arsénico fue del 95%⁷. En Perú, se trató aguas con una solución de hierro (sal de Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y jugo de limón en una relación molar Fe^{2+} /citrato de 1,8:1 y se comparó la reducción del arsénico con arreglos de luz ultravioleta e irradiación solar; obteniéndose en ambos caso una remoción del 95% de arsénico después de cuatro horas de exposición⁸.

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar el método de remoción de arsénico por oxidación solar en aguas superficiales destinadas al consumo humano utilizando alambre de hierro y jugo de limón, para lo cual, se plantearon como objetivos específicos: (a) Determinar mediante pruebas experimentales la cantidad de alambre de hierro y de jugo de limón necesarios para reducir el arsénico del agua a concentraciones por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg/L, (b) Evaluar el grado de remoción del arsénico en función del tiempo de exposición a la irradiación solar, (c) Determinar la concentración de ácido cítrico del jugo de limón utilizado en el proceso.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Lugar de estudio. Las pruebas experimentales se realizaron en la ciudad de Lima (11°52'50 S, 77°04'02 O) en época de verano, donde se tuvo una mayor incidencia de la radiación solar. La experimentación en campo se ejecutó en Apurímac, una de las regiones que cuenta con una población predominantemente rural, y en su mayoría, de condiciones socioeconómicas desfavorables. Las condiciones de irradiación solar diaria en esta región superan los 550 W-h/m² y existe antecedentes de la presencia de arsénico en las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba, ubicado en la comunidad campesina Iscahuaca, distrito de Cotaruse, de la provincia de Aymaraes. La comunidad Iscahuaca (14°38'57S, 73°15'31 O) ocupa altitudes entre los 3600 msnm hasta los 4300 msnm; posee un clima frío y seco con dos marcadas estaciones: lluviosa (de octubre a marzo) y seca (de abril a setiembre), y tiene una población de 400 familias, aproximadamente, cuyo idioma materno es el quechua.

Se realizó una caracterización físico-química de las aguas del río Iscahuaca -Colcabamba, en época de estiaje y de lluvias. También se ejecutó un muestreo de la calidad de las aguas de la zona a fin de determinar las potenciales fuentes de contaminación por arsénico.

Diseño experimental. Se aplicó el diseño de Superficie de Respuesta considerando como variables independientes el alambre de hierro (2 g a 10 g) y el jugo de limón (0,5 mL a 2,0 mL); y como variable dependiente el arsénico (una concentración inicial de 0,2 mg As/L). Estos rangos fueron establecidos tomando como referente la literatura sobre la descontaminación de las aguas de Bangladesh y la realización de pruebas preliminares.

Con el apoyo del software Minitab, de Minitab Inc., versión 14.2. (2003), se determinó el número de pruebas experimentales (13) y la cantidad de los insumos para cada prueba. El número de pruebas se determinó en base al diseño compuesto central para dos factores⁹. Ejecutadas las pruebas, los resultados se utilizaron para las predicciones y la optimización de la cantidad de insumos para el tratamiento de un litro de agua a una concentración mínima esperada de 0,003 mg/L de arsénico total.

Caracterización de los insumos. Se utilizó alambre de hierro de calibre Nro. 16, conocido como "alambre negro", producido por el Consorcio Aceros Arequipa S.A. en Perú. También se utilizó limones de la variedad *Citrus aurantifolia* swingle, comúnmente conocidos como limones sutil, previa caracterización visual y mediciones de: pH por el método electrométrico (APHA 4500-H⁺), porcentaje de jugo por diferencia de peso entre el peso total y la cantidad de jugo extraído, y el ácido cítrico por el método volumétrico (AOAC 942.15).

Aplicación del método RAOS con hierro metálico. La aplicación del método RAOS se llevó a cabo de la siguiente manera: a) Llenado de agua contaminada con una jarra graduada en botellas plásticas transparentes de polietilentereftalato (PET) de 1,5 L de capacidad, que originalmente contenían bebida gaseosa y fueron lavadas. b) Incorporación de alambres de hierro previamente lijados con una lija de metal y cortados en tamaños iguales. c) Adición de la dosis de jugo de limón. d) Agitación breve de las muestras. e) Colocación de las botellas en un soporte de madera (parte superior de la botella a 30° de la base). f) Retiro de las botellas después de seis horas de exposición solar, dejándoles en posición vertical hasta el día siguiente. g) Filtrado de la muestra con paño de tela de algodón. También se elaboró material didáctico apropiado para su adecuada aplicación.

En campo, luego de dos horas de exposición solar, se fue retirando una muestra de agua cada hora para medir la reducción del arsénico en función del tiempo de exposición.

Ensayos y parámetros evaluados. Para las pruebas experimentales se preparó, en laboratorio, muestras de agua sintéticas con una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total a partir de una solución estándar de arsenito de sodio, NaAsO_2 (Baker).

El arsénico total se analizó por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros de flujo continuo, método 3114-C (APHA, 2005) cuyo límite de cuantificación en laboratorio fue de 0,003 mg/L. Se utilizó un equipo Varian AA-5 con microcomputador y un generador de hidruros Varian VGA-77.

Las pruebas en campo fueron realizadas con un duplicado, y en los análisis de laboratorio se siguieron los procedimientos de control de calidad: blanco y duplicados.

Las mediciones de radiación solar se realizaron con un piranómetro termoeléctrico (multimeter with backlight and temperatura 179, Fluke Corporation). Se constató que el equipo estaba calibrado mediante comparación de lecturas con un piranómetro patrón referencial del Observatorio Meteorológico Alexander von Humboldt de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la cantidad de insumos. Se aplicó el diseño de Superficie de Respuesta en aguas sintéticas de un pH promedio de 6,7 y una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total, lográndose obtener una concentración final por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg As/L para aguas de consumo humano (figura 3).

Se determinó que la cantidad óptima de insumos para obtener una concentración mínima aceptable y cuantificable en laboratorio (0,003 mg/L de arsénico) se requiere incorporar al agua 6 g de alambre de hierro y 1,3 mL de jugo de limón.

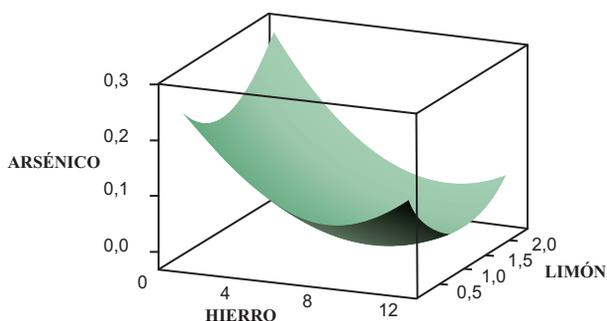


Figura 3. Superficie de respuesta de arsénico vs limón y hierro.

Características de las aguas del río Iscahuaca de la región Apurímac

En las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba se encontró una concentración de 0,05 mg/L de arsénico total, un pH ligeramente alcalino, con valores entre 7,4 y 7,8; y una concentración promedio de hierro en 0,03 mg/L. Metales como cadmio, cobre, manganeso y plomo se encontraron a nivel de trazas.

Mediante un muestreo en la zona, realizado en forma puntual, se determinó que la contaminación por arsénico proviene de dos afloramientos de agua termal ubicados en las

riberas del río (0,514 mg As/L y 0,953 mg As/L) y de las aguas de la quebrada Iscahuaca (0,035 mg/L). Los afloramientos de agua termal presentaron una concentración de 0,73 mg As/L; 36,8° C de temperatura; 6,17 de pH; 0,48 mg/L de hierro y 151,5 mg/L de sulfatos en promedio.

Las características físico químicas del río Iscahuaca no interfirieron en la oxidación fotoquímica del hierro y la adsorción del arsénico sobre las partículas de hierro. Por referencia bibliográfica se conoce que en Bangladesh la presencia de fosfatos (0-20 mg/L) y silicatos (mayores a 70 mg/L) pudieron afectar levemente las reacciones, aunque no fue confirmado en laboratorio.

Características de los insumos. Los limones de la variedad *Citrus aurantifolia* swingle, presentaron un pH ácido de 2,0 y 6,85% de ácido cítrico, cuyas características visuales y de laboratorio se puede apreciar en la tabla 1.

Los alambres de hierro calibre Nro. 16 (1,6 mm de diámetro) se caracterizaron por contener un 99% de hierro y elementos trazas como manganeso, carbono, silicio y fósforo; según las especificaciones técnicas estandarizadas (Norma de la Sociedad de Ingenieros Automotores, SAE 1008) de elaboración de la fábrica (Consortio Aceros Arequipa S.A.)

Tabla 1. Características de los limones, variedad sutil

Características visuales	Mediciones en laboratorio (promedio)
Color: Verde amarillo	pH: 2,08
Pulpa: Verdosa, 10 a 11 gajos	Peso: 26,13 g
Semillas: 5 a 7 semillas	Jugo: 53,57 %
Cáscara: Delgada, fuerte y resistente	Diámetro polar 4,35 cm
	Diámetro ecuatorial 4,04 cm
	Ácido cítrico anhidro 6,85 %

El contenido de ácido cítrico del jugo de limón sutil utilizado en el método RAOS fue de 6,85% en promedio, mayor en 1,25%, aproximadamente, al valor promedio de 5,6% de ácido cítrico del jugo de limón producido en la provincia de Tucumán en Argentina, actualmente primer productor mundial de limones¹⁰. Se deduce que el limón sutil es el mejor insumo de citrato en el método RAOS.

Aplicación del método RAOS con hierro metálico. Aplicando el método RAOS en aguas sintéticas de una concentración de 0,2 mg/L de arsénico total se logró una reducción de hasta un 98,5% y una concentración final de 0,003 mg/L de arsénico total. La irradiación solar promedio fue de 612,1 W-h/m² en 6 horas de exposición solar.

En las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba con 0,05 mg/L de arsénico total, se logró reducir un 88%, alcanzándose una concentración final de 0,006 mg As/L. Las muestras de agua fueron expuestas al sol desde las 9:00 a.m. a 3:00 p.m., registrándose una irradiación solar promedio de 586 W-h/m². También se registró un incremento de los valores de pH y temperatura: el pH varió de 7,0 a 7,4; y la temperatura de 15 °C a 37 °C.

La energía solar en la investigación fue mayor a 550 W-h/m². En las pruebas experimentales con aguas sintéticas se registró un promedio de 612,1 W-h/m² (época de verano en Lima), ligeramente superior al promedio de 586 W-h/m² registrado en la experimentación en campo realizada en Apurímac, esto debido a la presencia de nubes que influenció la intensidad de la energía solar. Se deduce que la condición climática de la experimentación en campo pudo afectar la eficiencia de remoción del arsénico.

El jugo de limón actuó como catalizador en la oxidación del arsénico; sin embargo, se observó que el exceso de jugo de limón no sólo interfirió en el proceso de remoción del arsénico, sino también afectó la calidad del agua. En las pruebas experimentales se observó que en muestras de agua con 2,0 mL de jugo de limón se intensificó la coloración amarillenta producida por la oxidación del hierro y presentó mayor cantidad de sólidos en suspensión difícil de filtrar. Además, es probable que las aguas tuvieran un sabor desagradable.

La incorporación de hierro, como alambres, para la adsorción del arsénico fue satisfactoria. Se reconoció la oxidación del hierro metálico, Fe⁰ a Fe (III), al observar un precipitado pardo rojizo gelatinoso de hidróxido de hierro, Fe(OH)₃, en el agua; también se llegó a observar la formación de una película de óxido de hierro en el alambre. Sin embargo, en las pruebas experimentales se pudo observar que el exceso de alambre de hierro proporciona una coloración amarillenta al agua, con tendencia a impregnarse en las paredes del envase.

Reducción del arsénico en función del tiempo de exposición solar. La presencia de 0,05 mg/L de arsénico total en las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba se redujo en un 6% luego de tres horas de exposición solar; antes de este tiempo, no se logró remoción significativa alguna. En cuatro horas alcanzó un 38%, y en seis horas de exposición solar un 88% de remoción de arsénico (figura 4).

Existe una relación directa entre el grado de remoción del arsénico y el tiempo de exposición a la irradiación solar, siendo recomendable una exposición mínima de 6 horas para una eficiencia de reducción mayor al 85%.

También se observó una relación directa entre la disminución de la concentración del hierro total y el tiempo de exposición, llegando luego de 6 horas de exposición solar, a valores menores de 0,01 mg/L.

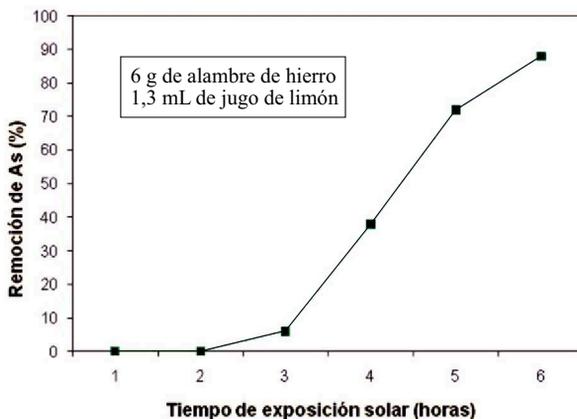


Figura 4. Grado de remoción del arsénico en función del tiempo.

CONCLUSIONES

Los resultados de la investigación indican que aplicando el método RAOS con 6 g de alambre de hierro y 1,3 mL de jugo de limón por litro de agua se puede reducir el arsénico a niveles por debajo del valor máximo admisible de 0,01 mg/L, en aguas de consumo humano.

En las pruebas experimentales (0,2 mg As/L y pH cercano al neutro) se obtuvo una reducción del 98,5% de arsénico total y una concentración final de 0,003 mg As/L bajo una irradiación solar promedio de 612,1 W-h/m². En la experimentación en campo con las aguas del río Iscahuaca - Colcabamba (0,05 mg As/L) de la región Apurímac se obtuvo una reducción del 88% de arsénico total, registrándose una concentración final de 0,006 mg As/L, bajo una irradiación solar promedio de 586 W-h/m².

El grado de remoción de arsénico, en función del tiempo en las aguas del río Iscahuaca, fue de un 6% luego de tres horas de exposición solar; antes de este tiempo, no se logró remoción significativa alguna. En cuatro horas se alcanzó a remover 38% del arsénico, y en seis horas de exposición solar un 88% de arsénico total.

El contenido de ácido cítrico en los limones utilizados en la aplicación del método RAOS fue de 6,85% en promedio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al laboratorio EQUASS.A. por las facilidades en la realización de las pruebas experimentales y análisis de muestras; y al personal técnico del Observatorio Meteorológico Alexander von Humboldt de la Universidad Nacional Agraria La Molina por las orientaciones en las mediciones de la irradiación solar.

BIBLIOGRAFÍA

1. Environmental Protection Agency. Fact Sheet: Drinking Water Standar for Arsenic. EPA 815-F-00-015. January. 2001.
2. M. Castro. Arsénico en el agua de bebida de América Latina y su efecto en la salud pública. Lima, Perú. CEPIS/OPS. Hojas de Divulgación Técnica, HDT N° 95. 2004. 12 p.
3. J. Bundschuh, A. Pérez Carrera, M. I. Litter. Distribución del arsénico en las regiones Ibérica e Iberoamericana. CYTED. ISBN 13 978-84-96023-61-1. Octubre de 2008.
4. J. Lillo. Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. Universidad Rey Juan Carlos. España. 2002.
5. Hung, M. Wegelin., D Gechter, L. Canonica. Arsenic contamination of ground water: Disastrous Consequences in Bangladesh. EAWAG News 49, Marzo. Zurich. 2000. p. 18-20.
6. M. Litter. Reporte de los Resultados finales del Proyecto OEA/AE141: Investigación, desarrollo, validación y aplicación de tecnologías solares para la potabilización de agua en zonas rurales aisladas de América Latina y el Caribe. Buenos Aires. 2006. 409 p.
7. F. Lara, L. Cornejo, J. Yáñez, J. Freer and H. Mansilla. Solar-light assisted removal of arsenic from natural water: effect of iron and citrate concentrations. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2006. 81:1282–1287.
8. J. Rodríguez, J. Clido y J. Nieto. Remoción de arsénico del agua mediante irradiación solar en Lima, Perú. Informe del Proyecto OEA AE 141/2001. Organización de Estados Americanos. 2003. Cap 3. p 55-63.
9. D. Montgomery. Métodos y Diseños de Superficie de Respuesta. En: Diseño y Análisis de Experimentos. México. Grupo editorial Iberoamerica S.A. de C.V. 1991. pp 467 - 500.
10. A. Alvarez; S. Jorrot y M. Genta. Caracterización físico-química de jugo de limón de Tucumán. *Revista de Investigaciones Agropecuarias*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Argentina, INTA. 2005. 34(2): 49-56.

INFORMACIONES

A. De la Sociedad Química del Perú

Conferencias de los “Jueves Científicos” en la Sociedad Química del Perú

- “Tabla periódica y mecánica cuántica como función matemática”, dictada por el Ing. Julio Antonio Gutiérrez Samanez, el día jueves 8 de setiembre del 2011.
- “Polifenoles en mieles y sus propiedades saludables”, dictada por la Dra. Ana María Muñoz Jáuregui, el día 15 de setiembre del 2011.
- “Investigación en sílices mesoporosas funcionalizadas: optimización de rendimientos en sus posibles aplicaciones”, dictada por el Dr. Mariano Fajardo González, el día jueves 22 de setiembre del 2011.
- “Caracterización bioquímica y estructural de proteasas intramembranas”, dictada por el Ing. José Luis Chávez Aguilar, el día jueves 06 de octubre del 2011.
- Conferencia - Mesa Redonda: “Nanotecnología: aplicaciones y perspectivas de desarrollo”, dictada por: Dr. José Roberto Vega-Baudrit, Dr. Mariano Fajardo González, Dra. María Quintana Cáceda, Dr. Aldo Guzmán Duxtán, Dr. Julio Santiago Contreras, Dr. Christian Roberto Samanamú Chávez y Dr. Alcides López Milla. Actuó como moderadora la Ing. Ana María Osorio Anaya, el día viernes 4 de noviembre del 2011.
- “Recursos de información para la investigación en el campo de la Química”, dictada por Lic. Carlos Quispe Gerónimo, el día jueves 24 de noviembre del 2011.

Sensible pérdida:

Con profundo pesar comunicamos el fallecimiento de nuestras socias:

- Qmca. Elvira Salazar de Puertas
- Q.F. Raquel Oré Sifuentes

La Sociedad Química del Perú expresa sus más sentidas condolencias a sus familiares y amigos por tan irreparable pérdida.

Seminario Taller: “La Enseñanza y la Investigación en Química en el Perú”

Se llevó a cabo el día martes 22 de noviembre del presente, en el Auditorio “Alberto Hurtado”, Campus Sur de la Universidad Peruana Cayetano Heredia; la coordinación estuvo a cargo de la Dra. Olga Lock Sing y el Dr. Mario Ceroni Galloso, en representación de la Academia Nacional de Ciencias y Sociedad Química del Perú, respectivamente. Este evento tuvo como objetivo: Reunir a las autoridades, docentes e investigadores universitarios de la carrera profesional de Química, para presentar la información compilada por la ANC. Debatir sobre la situación y la perspectiva de la química en nuestro país. Conocer las características resaltantes de las investigaciones químicas que se realizan en cada universidad. Conocer el perfil del químico que requiere la industria peruana. Proponer lineamientos para la mejora en la enseñanza de la química en el país. Sumar esfuerzos entre las siete universidades formadoras de químicos en el Perú para que en el futuro pueda realizarse alianzas en temas de enseñanza, investigación e innovación.

Clausura del Foro: “Química, Sociedad y Desarrollo Sostenible”

El día martes 6 de diciembre del presente se llevó a cabo el Tea Time Buffet en el Restaurante “La Vista” del Hotel Marriot, reunión de camaradería entre los profesionales vinculados a la Química en nuestro medio, con el fin de compartir lazos de amistad y compañerismo en el marco del Año Internacional de la Química. Este evento fue organizado por la Ing. Flor de María Sosa Masgo, *Presidenta de la SQP*; Dra. María Elena Pareja de Silva, Gerente del Comité de la Industria Química de la SNI y Dra. María Luisa Castro de Esparza, *Presidenta del Comité Organizador del Foro*, con la colaboración del Qco. Juan Carlos Morales Gomeró.

Ceremonia de Clausura del Año Internacional de la Química

El pasado 9 de diciembre se realizó la ceremonia oficial de clausura del Año Internacional de la Química en nuestra Institución. Contó con la asistencia de distinguidos representantes de instituciones del ámbito científico-institucional y destacados profesionales de la Química. En este evento, se rindió un homenaje a destacados socios profesionales que han colaborado en el desarrollo y divulgación de esta ciencia a lo largo de la historia de la SQP, como son:

Socios fundadores: Dr. Víctor Cárcamo Márquez, Dr. Fortunato Carranza Sánchez y Dr. Emmanuel Pozzi Escot.

Socios célebres: Q.F. Juan de Dios Guevara Romero, Quím. Gastón Pons Muzzo, Ing. Quím. Dionisio Ugaz Mont e Ing. Quím. Rómulo Ochoa Luna.

Socios vitalicios: Q.F. Leonidas Unzueta Romero, Ing. Quím. Dra. Olga Lock de Ugaz, Ing. Quím. Carlos Velazco Verástigue, Dr. José Amiel Pérez, M.Sc. Quím. Luis Valles Fernández, Quím. Félix Echevarría Meléndez y Quím. Ena Cárcamo Aranda.

Cena de Navidad

Como ya es tradicional, esta reunión tuvo lugar el viernes 16 de diciembre en nuestro local institucional. Contó con la asistencia de asociados, colaboradores y amigos. Hubo obsequios para todos los asistentes, gracias a las donaciones hechas por las instituciones y empresas protectoras de la Sociedad Química.

XXVI Congreso Peruano de Química

En el marco de las celebraciones del Septuagésimo Noveno Aniversario de nuestra Institución, se llevará a cabo del 17 al 19 de octubre del año 2012, el XXVI Congreso Peruano de Química. El comité organizador presidido por el Ing. Manuel Otiniano Cáceres, actual Secretario General de la Sociedad Química, y lo conforman distinguidos profesionales de la Química de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa.

B. Otras informaciones

XIV Simposio de Tecnología en la Industria del Cemento

La Asociación de Productores de Cemento (ASOCEM), realizó el XIV Simposio de Tecnología en la Industria del Cemento, el día martes 22 de noviembre en el Miraflores Park Hotel.

Congreso Mundial Juvenil de Química

Se llevó a cabo del 15 al 18 de noviembre en el Club de la Unión (Plaza de Armas de Lima), auspiciado por la Sociedad Química de Perú, UPAEP (México), UNID (Perú), UNFV (Perú). Este evento propició un espacio internacional con el objetivo de difundir los logros de la Química y su aporte al desarrollo de la humanidad, así como presentar y compartir propuestas de jóvenes investigadores dentro de los lineamientos de la ONU, UNESCO y la UIPAC en el Año Internacional de la Química.

Nuestra ciudad capital recibió a las delegaciones de diferentes países, niños y jóvenes del mundo que tuvieron la oportunidad de visitar la Ciudadela de Machu Picchu en el Centenario de su Descubrimiento. Nuestra Institución felicita al Dr. Atilio Buendía, Presidente del MILSET AMLAT, por el despliegue organizativo y el éxito alcanzado.

Índice de Materias (Vol. 77 – Año 2011)

Actividad antifúngica de cuatro plantas usadas en la medicina tradicional peruana.	
Aislamiento de 3' - formil - 2', 4', 6' - trihidroxidihidrochalcona, principio activo de <i>Psidium acutangulum</i>	199
Aislamiento de ácido úsnico y parietina de <i>Caloplaca saxicola</i> Hoffm.	152
Aprovechamiento agrícola del lodo generado en el PTAR de Puente Piedra - Lima	75
Características morfológicas y químicas de 3 cultivares de maíz morado (<i>Zea mays</i> L.) en Arequipa - Perú.	205
Caracterización de una quitinasa extracelular producida por <i>Serratia</i> sp. BIOMI 363706 usando quitina coloidal como sustrato.	101
Caracterización microestructural de cenizas de <i>Morinda citrifolia</i> Linneo (noni).	109
Caracterización química de tres palmeras del género <i>Attalea</i>	218
Compuestos fenólicos, actividad antioxidante, contenido de resveratrol y componentes del aroma de 8 vinos peruanos	135
43° Congreso Mundial de Química de la IUPAC	235
Constituyentes químicos del tubero de <i>Dracontium spruceanum</i> (Schott) G. Zhu, ex- <i>Dracontium lorentense</i> Krause (Araceae)	117
Contribución al estudio fitoquímico de la <i>Psiloparmelia distincta</i> (Nyl.) Hale.	56
Determinación de la estructura de bases de Schiff derivadas de 2- aminofenol, nitro y flúor sustituidas, utilizando la RMN 1D y 2D.	27
Editorial	7, 99, 171, 247
Efecto antiagregante plaquetario <i>in vivo</i> y fibrinolítico <i>in vitro</i> del extracto etanólico de la hojas de <i>Oenothera rosea</i> Aiton (chupasangre).	225
Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de rodamina B con ZnO y luz solar.	267
Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos.	173
Evaluación preliminar acerca del cargado y liberación controlada del complejo cobre - metronidazol a partir de micropartículas de quitosano reticuladas con tripolifosfato.	86
Evaluación de la actividad antioxidante del pisco peruano, mediante voltametría cíclica.	127
Evaluación de la actividad antioxidante <i>in vivo</i> de tres frutos de la Amazonía: <i>Gustavia augusta</i> L., <i>Grias neuberthii</i> Macbr y <i>Theobroma bicolor</i>	44
Incidencia de ácidos grasos en especies de Aráceas	275

Instalation of umbelliferone as a principal allelochemical from the peruvian medicinal plant <i>Diplostephium foliosissimum</i> (Asteraceae).	191
Interacción del ácido morín - 5 - sulfónico (MSA) y el ácido quercetín - 5 - sulfónico (QSA) con agentes surfactantes de diferente carga.	275
Monitoreo de la síntesis del $YBa_2Cu_3O_7$ mediante la difracción de rayos X en polvo.	249
Mathematical model of the work of the mediated conducting polimer sensors with the use of the polymers of heterocyclic compounds	259
Preparación y caracterización de nuevos electrodos nanoestructurados de $Ti / Co_3O_4 - RuO_2$	35
Purificación y caracterización de un nuevo principio coagulante del veneno de la serpiente peruana <i>Bothros pictus</i>	182
Remoción de arsénico por oxidación solar en aguas para consumo humano.	307
Síntesis de catalizadores nanoestructurados basados en el óxido de Mn, para la eliminación de n-hexano.	14
Studies on Hg (II), Ni (II) and Pb (II) biologically important binary complexes with.	144
Uso de nanomateriales en polímeros para la obtención de bioempaques en aplicaciones alimentarias.	292

Índice de Autores (Vol. 77 – Año 2011)

Acha de la C., Otilia	109	González G., J.C.	249
Aguirre Y., Guillermo	75	Gorriti G., Arilmí	205
Álvarez, Adriana	101	Guzmán L., Enrique G.	173
Arroyo A., Jorge	225		
Arroyo C., Karim	205	Haddad, Mohamed	199
Béjar R., Manuel	249	Hiradate, Syuntaro	285
Bustamante D., Ángel	249		
Bustamante, Beatriz	199	Kamo, Tsunashi	285
Camacho E., Melissa	292	Jurado T., Bertha	225
Campos G., Allan	292		
Camus, Juan	27	La Rosa Toro G., Adolfo	35, 127
Castro M., Olivio N.	56, 152	Lazo M., Fanny	182
Castro, Rocío	101	López, Alcides	11, 109
Ceroni G., Mario	7, 171	Luyo C., Clemente A.	86
Chávez P., Jorge A.	285		
Chávez Q., Mary L.	307	Machado, Elwi	101
Collantes, Ingrit	109, 117, 152, 275	Maco, Martha	66
Corzo L., Alberto	267	Maldonado G., Holger J.	173
		Mancini, Dalva	44
Dávila, Érika	66, 218	Mancini F., Jorge	44
Díaz P., Hilda V.	225	Márquez, Marcia O.M.	275
		Medina, Eduardo	35, 218
Espinoza, Giovana	135, 199	Mejía C., Kémber	218
		Mendoza, Mónica	101
Fernández, Irma	199	Merino, Claudia	66
Fernández, María de F.	135	Mesía G., Marco	182
Francisco A., Jenny	75	Meslyuk, Yu. V.	259
Fuertes R., César	225	Miglio T., María	307
Fujii, Yoshiharu	285	Miyaura, Rie	285
		Morikawa, Ono	285
Garay, Zoila	109	Muedas T., Golfer	127
García, Dora	44, 66, 218		
García, Pablo	101	Nagles, Edgar O.	191
García V., Víctor R.	173	Nehyporuk, V.V.	259
Gómez, Rubén	101	Neyra, Edgar	199
Gonçalvez, Eduardo G.	117, 275		

Olivera, Paula	109	Wen, Louise	199
Osorio A., Ana M.	249	Whu W., Delia	225
Otiniano, Manuel	191		
		Yagodynets, P.F.	259
Pastor de A., Ana	152	Yarlequé Ch., Armando	182
Paván T., Rosángela	44	Yipmantin O., Andrea G.	173
Picasso, Gino	11	Yoshida, Massayoshi	117, 275
Ponce V., Miguel	35		
Pumachagua H., Rodolfo	173		
Quispe J., Fredy	205		
Ramos M., Pedro	75		
Ríos, Roxana	191		
Rojas, Rosario	135, 199		
Roque A., Mirtha	225		
Ruiz, Candy	135, 199		
Ruiz, Carmen	248		
Salazar, Ivonne	11		
Salazar, Rodrigo	135		
Santiago, Julio	109		
Sánchez L., Nathalie A.	86		
Sauvain, Michel	218		
Sosa M., Flor de María	166		
Sotero, Víctor	44, 66, 218		
Sun Kou, María de R.	11		
Tewari, Brij B:	144		
Tkach, V.V.	259		
Valderrama N., Ana C.	86		
Valles F., Luis	99		
Vega B., José	292		
Vela, Jorge	66		
Vigo L., Fredy	127		

Edición gráfica:
ESERGRAF
Jr. Tarma 115 - Lima
Telf.: 998-513-545 / 433-1908
mig5548@yahoo.com

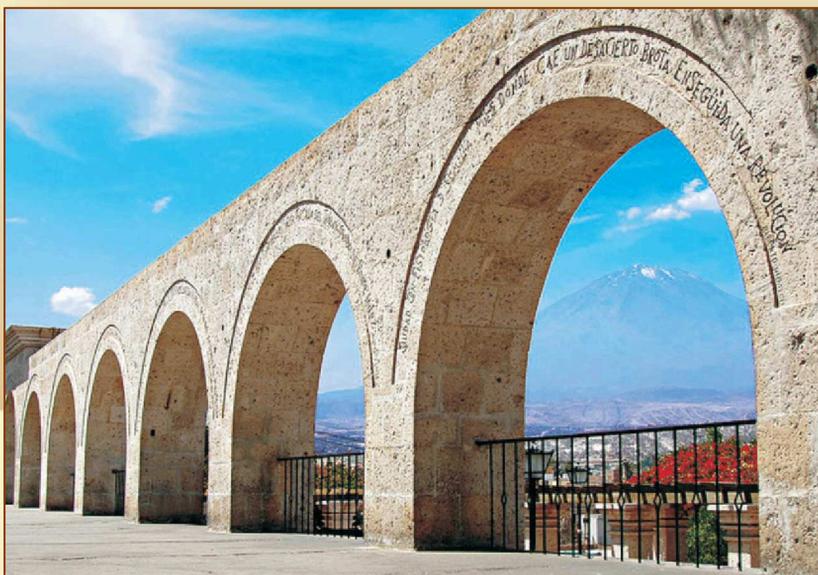
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

Dr. Mario J. Molina (México)
Dra. Olga Lock Sing (Perú)
Dr. Antonio Monge Vega (España)
Dr. Lothar Beyer (Alemania)

SOCIOS CORRESPONDIENTES

Dr. Aiache, Jean-Marc (Francia)
Dr. Cea Olivares, Raymundo (México)
Dr. Chifa, Carlos (Argentina)
Dra. Cascales Angosto, María (España)
Dr. Del Castillo García, Benito (España)
Dr. De Simone, Francesco (Italia)
Dr. Garbarino, Juan A. (Chile)
Dr. García-Herbosa, Gabriel (España)
Dr. Infante, Gabriel A. (Puerto Rico)
Dr. Joseph-Nathan, Pedro (México)
Dr. Mors, Walter B. (Brasil)
Dr. San Feliciano, Arturo (España)
Dr. Suwalski, Mario (Chile)
Dr. Vicente Pérez, Santiago (España)



XXVI

Congreso Peruano de Química

17, 18 y 19 de octubre del 2012

Lugar:

**Universidad Nacional
San Agustín, Arequipa**