ISSN 1810-634X

# REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

**REVISTA TRIMESTRAL** 

VOLUMEN 79 N° 2 ABRIL - JUNIO 2013



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

#### SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ CONSEJO DIRECTIVO (marzo 2013 - marzo 2015)

Presidente : Dr. Mario Ceroni Galloso

Past Presidente: Ing. Quím. Flor de María Sosa MasgoVice-Presidente: Dra. Ana María Muñoz JáureguiSecretario General: Quím Farm. Juan José León CamTesorera: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Secretario del Consejo

Directivo : Mg. Alberto Corzo Lucioni

Directora de Biblioteca : Quím. Farm. Gabriela Soriano Chávez

Director Administrativo : Quím. Neptalí Ale Borja

Vocales : Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre

: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya : M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez : Quím. Farm. Nora Herrera Hernández

: Mg. Hélmer Helí Lezama Vigo : Dr. Juan Manuel Parreño Tipián : Mg. Juan Edmundo Estrada Alarcón

#### Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. Róger Juárez Eyzaguirre

#### Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

#### Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez

## 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

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui

**Editor en Jefe**: Luis Valles Fernández **Miembros**: Ana Valderrama Negrón

Julio Santiago Contreras

#### **Comité Consultivo**

Beyer, Lothar Angulo Cornejo, Jorge

Universidad de Leipzig - Alemania Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Calvo Buendía, Eduardo Korswagen Ederi, Richard

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú Pontificia Universidad Católica del Perú

García Herbosa, Gabriel Picasso, Gino

Universidad Burgos - España Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Gamboa Fuentes, Nadia Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú Pontificia Universidad Católica del Perú

Guija Poma, Emilio Rabinovich Jaitin, Daniel

Universidad Científica del Sur - Perú University of N. Carolina, USA

Muñoz Jáuregui, Ana Troncoso Corzo, Luzmila

Universidad San Martín de Porres Facultad de Medicina UNMSM - Perú

Lock Sing, Olga Gutiérrez Correa, Marcel

Pontificia Universidad Católica del Perú Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Santiago Contreras, Julio Guzmán Duxtan, Aldo

Facultad de Quím. e Ing. Quím. Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú

UNMSM - Perú Alarcón Cavero, Hugo Arturo Facultad de Ciencias. UNI - Perú

#### Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex Licenciada en EBSCO

Sede: Av. Nicolás de Araníbar 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 Nº 95-1567

Vol 79 ABRIL - JUNIO 2013 N°2

En el Perú: N° suelto S/.15 Suscripción anual: S/. 60.00 En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

#### **CONTENIDO**

(Vol 79 N° 2 - 2013)

-	Editorial	97
	Trabajos originales	
-	Síntesis y caracterización de nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa para aplicaciones biomédicas, por Mercedes Puca Pacheco, Marco Guerrero Aquino, Enrique Tacuri Calanchi, Raúl G. López Campos	99
-	Evaluación teórica de la reactividad química en especies indólicos 5-sustituido, por Ronald Ruiz, Luis G. Calvo, Jean P. Incháustegui, Rodolfo Pumachagua	107
-	Variación de la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos durante el procesamiento del néctar de zarzamora ( <i>Rubus fructicosus</i> L.), por Cristina E. Valencia Sullca, Américo Guevara Pérez.	116
-	Síntesis de nanopartículas de ZnO <sub>2</sub> empleando ultrasonido: Caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas, por Roberto Colonia, Vanessa C. Martínez, José L. Solís, Mónica M. Gómez.	126
-	Estabilidad y actividad antioxidante de la pulpa liofilizada de tres morfotipos de aguaje ( <i>Mauritia flexuosa</i> L. f.), por Víctor Sotero, Mara Luján, Luis Freitas, Claudia Merino, Érika Dávila.	136
-	Metabolitos secundarios del liquen <i>Hypotrachyna chicitae</i> , por Olivio Castro Mandujano, Juan Carlos Cedrón.	144
-	Evaluacion de electrodos basados en SnO <sub>2</sub> dopados con Sb, Ru, y TiO <sub>2</sub> , fabricados por la técnica Pechini, por Pilar del Socorro Lázaro Rubio, Adolfo La Rosa-Toro Gómez	150
-	Efecto del procesamiento de puré de aguaymanto ( <i>Physalis peruviana</i> L.) sobre los compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante, por Rosella Málaga Barreda, Américo Guevara Pérez, Miguel Araujo Vargas.	162
-	Actividad antioxidante de lámina flexible de mango (Mangifera indica), por Josué Hernández-Varela, Arturo Moncayo, Viluzca Fernández y Betzabé Sulbarán	175
	Historia de la Química	
-	Consideraciones sobre el modelo del átomo de Bohr, por Celso Luis Levada, Huemerson Maceti, Iván José Lauctenschleguer, Miriam de Magalhaes, Oliveira Levada	178
	INFORMACIONES	
A.	De la Sociedad Química.	
B.	Otras informaciones.	191

#### 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 saperu@gmail.com a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

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

Cuando todos los autores son socios: S/. 120,00 Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

#### Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico squeru@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 (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
- 4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
- 5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
- 6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
- 7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
- 8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
- 9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<a href="http://www.cas.org/sent.html">http://www.cas.org/sent.html</a>) y <a href="https://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html">List of Journals Indexed in Index Medicus</a>, (<a href="https://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html">https://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html</a>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

#### **Editorial**

#### "A los 100 años del modelo del átomo de Bohr"

Niels Bohr (1885 – 1962) nace en Copenhague, Dinamarca. Hizo los estudios superiores en la Universidad de su ciudad natal; también, en las universidades inglesas de Cambrige y Manchester, donde tuvo como profesores a J.J. Thomson y E. Rutherford, dos grandes científicos que investigaban sobre la estructura del átomo.

El tema sobre la estructura de la materia ya preocupaba a los pensadores presocráticos de la antigua Grecia, como Leucipo y Demócrito, su discípulo (s.v.a.C). Según esos filósofos, la materia se compone de corpúsculos muy pequeños a los que llamaron átomos (indivisibles), dando origen, así, a la teoría del atomismo.

Pasaron los años, alrededor de dos siglos y esas ideas volvieron a despertar el interés de los filósofos de la época, en especial de Epicuro (s.III.a.C). El atomismo reelaborado por Epicuro llega muchos siglos más tarde a conocimiento de Pierre Gassendi (s. xvii.d.C), filósofo, matemático y científico francés, quien echó las bases del atomismo clásico, desarrollado después por Dalton, Thomson, Rutherford y otros.

A finales del siglo XIX y principios del XX, ya se conocía que el átomo estaba conformado por un núcleo central con carga positiva, rodeado por los electrones con carga negativa, girando alrededor del núcleo a distancias microscópicas muy grandes, según el modelo planetario de Rutherford.

Con este modelo del átomo y de acuerdo a las leyes de Newton y de la electrodinámica clásica, los corpúsculos con cargas y en movimiento, como los electrones, deberían perder energía y precipitarse sobre el núcleo. Al no suceder esto, Bohr tomó la decisión de investigar las causas.

A su regreso de Inglaterra, Bohr es nombrado profesor asistente en la Universidad de Copenhague, donde funda el Instituto de Física Teórica. Desde su laboratorio continúa los trabajos iniciados en Manchester.

Bohr interpretó correctamente el espectro de rayas del hidrógeno, asignando cada raya a diferentes emisiones de luz (cuantos de energía) emitidos por el electrón excitado por la llama, al pasar de un nivel de energía (n) (orbital) a otro. Determinó la frecuencia (v) de la radiación usando la constante de Planck (h) y otros conceptos que Planck venía desarrollando desde hacía unos pocos años atrás en su estudio sobre la "Mecánica Cuántica"; también tuvo en cuenta algunas hipótesis de Einstein.

Así pudo concluir que el electrón no ocupa cualquier lugar en su movimiento alrededor del núcleo, sino que estaba restringido a ciertos niveles de energía (n) y que la energía era emitida en forma discontinua, e igual a la diferencia de las energías de dichos niveles. En el nivel de menor energía  $(n_i)$  el electrón no emite ninguna energía; lo que evita que el electrón caiga sobre el núcleo.

Con un símil podría entenderse mejor la diferencia entre los dos modelos del átomo: En el modelo cuántico de Bohr, es como si el electrón se moviera a través de una escalera, mientras que en el modelo de Rutherford (newtoniano), lo haría deslizándose por una rampa.

Con estos descubrimientos, Bohr publica en 1913 los resultados obtenidos, que corrigen el modelo de Rutherford.

El trabajo de Bohr no terminó aquí. Su contribución al desarrollo de la "Mecánica Cuántica" fue notable, en especial el estudio sobre los orbitales, que permitió precisar los cuatro números cuánticos (n, l, m, s), campo también desarrollado por Erwin Schrödinger, de la Universidad de Zurich con sus expresiones matemáticas, conocidas como "funciones de onda".

En mérito a sus descubrimientos sobre la estructura del átomo, Bohr, fue galardonado con el Premio Nóbel de Física en 1922, el mismo año del nacimiento de Aage, uno de sus seis hijos, y que también recibiría, años más tarde, en 1975, el mismo premio en Física.

Es verdad que el modelo del átomo de Bohr sólo está de acuerdo con la realidad para el átomo de hidrógeno y cationes hidrogenoides como He<sup>+</sup> y Li<sup>2+</sup>, mas no cuando el número de electrones es mayor.

Esta limitación no le resta mérito alguno a Bohr, pues su modelo significó un paso fundamental para el trabajo posterior, permitiendo que otros científicos, como Max Plank, Debye, Heisemberg y él mismo, avanzaran en el desarrollo de la "Mecánica Cuántica".

Con su descubrimiento, Bohr demostró que las partículas con masa muy pequeña, como los electrones no siguen las leyes de la dinámica newtoriana, como tampoco las de la electrodinámica clásica. Sólo la mecánica cuántica puede explicar el comportamiento durante su movimiento. Para cuerpos con mayor masa, el modelo cuántico es complejo y los resultados son parecidos a los del modelo clásico.

A finales de la década de los 30 Bohr estaba investigando sobre la fisión nuclear. E. Fermi, en Italia, bombardeaba átomos de uranio con neutrones. Los químicos alemanes, Otto Hanhn y Fritz Strassmann, estudiaron con mayor detalle el experimento e identificaron los productos de la reacción nuclear. Se llegó también a demostrar que en esta reacción se liberaba más neutrones originando una reacción en cadena y que la gran cantidad de energía era debido a la destrucción de masa, tal como lo había calculado Albert Einstein:

#### $\Delta E = \Delta mc^2$

Ecuación conocida como del equilibrio entre masa y energía.

En 1939, un año antes que Alemania invadiera Dinamarca, Bohr se enteró que los nazis trataban de llevarlo a Alemania para trabajar en un proyecto atómico. Bohr huyó a los Estados Unidos con su familia, llevando la noticia de todos estos grandes descubrimientos. En ese país trabajó en un proyecto sobre la bomba atómica, en Los Álamos.

Después de la guerra Bohr regresa a Dinamarca. El descubrimiento de la bomba atómica y el riesgo que ello significaba para la humanidad se convirtió en una pesadilla que lo acompañó hasta la tumba.

Luis Valles F.

#### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS OBTENIDAS POR PRECIPITACIÓN EN MICROEMULSIÓN INVERSA PARA APLICACIONES BIOMÉDICAS

Mercedes Puca Pacheco<sup>a\*</sup>, Marco Guerrero Aquino<sup>a</sup>, Enrique Tacuri Calanchi<sup>b</sup>, Raúl G. López Campos<sup>c</sup>.

#### RESUMEN

En este trabajo se presenta la preparación de nanopartículas de magnetita por métodos de precipitación en microemulsiones inversas y el método convencional "Coprecipitación química". Las nanopartículas de magnetita fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopía de Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Los resultados mostraron que las nanopartículas obtenidas por el método de precipitación en microemulsión inversa tienen un comportamiento superparamagnético y un diámetro promedio de partícula de 9 nm, mientras que por el método convencional "Coprecipitación química", fueron de 17 nm.

Además, otros beneficios observados en la aplicación del método de precipitación en microemulsión inversa, con respecto al método convencional, es que permitió obtener nanopartículas de magnetita esferoidales, monodispersos y con propiedades magnéticas y químicas que podrían tener buenos resultados en aplicaciones médicas.

Palabras clave: Magnetita, nanopartículas, microemulsión, propiedades magnéticas

#### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SUPERPARAMAGNETIC NANOPARTICLES OBTAINED BY PRECIPITATION IN INVERSE MICROEMULSION FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

#### **ABSTRACT**

In this work the preparation of nanoparticles of magnetite by methods of precipitation in inverse microemulsions and the conventional method "Chemical Co-precipitation" is reported. Magnetite nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometer (VSM). The results showed that the nanoparticles obtained by the method of precipitation in inverse microemulsion showed a superparamagnetic behavior and had a particle average diameter of 9 nm, while by the conventional method "Chemical Co-precipitation" were 17 nm. In addition, other benefits observed in the application of the method of precipitation in inverse microemulsion with regard to the conventional method is that it allowed obtaining spheroidal magnetite

<sup>&</sup>lt;sup>a\*</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos-UNMSM . Av. Venezuela Cdra. 34 Líma 14 Perú. e-mail: mpucap@hotmail.com

Escuela de Post Grado de la Universidad Nacional Federico Villarreal-UNFV.

Departamento de Procesos de polimerización del Centro de Investigación en Química Aplicada-CIQA. Saltillo-México.

nanoparticles, monodisperse and with magnetic and chemical properties which might have better results in medical applications.

Key words: Magnetite, nanoparticles, microemulsion, magnetic properties

#### INTRODUCCIÓN

El interés de las nanopartículas magnéticas (NPMs) es debido a las propiedades físicas de su núcleo magnético, de su alta relación superficie/tamaño y de la capacidad que poseen de unir moléculas de interés biológico a su superficie. Además, su comportamiento magnético y su tamaño pequeño posibilita su interacción con estructuras celulares, subcelulares e incluso moleculares, y ello permite su aplicación como agentes de contraste en imagen de resonancia magnética (RM)¹, y también, otra de las aplicaciones se encuentra en el ámbito de la terapia mediante la destrucción de tumores por la generación de hipertermia².

Las nanopartículas magnéticas más utilizadas e investigadas hasta el momento son las partículas con núcleo magnético formado por óxido de hierro, debido fundamentalmente a sus propiedades magnéticas y a su sencillo proceso de síntesis. Típicamente estas nanopartículas están formadas por magnetita ( $Fe_3O_4$ ) o maghemita ( $Fe_2O_3$ ) nanocristalinas aisladas por una cubierta polimérica. Además, por sus propiedades magnéticas, la utilidad de las nanopartículas de óxido de hierro viene dada por su alta biocompatibilidad y fácil biodegradación en el organismo. Después de ser metabolizadas, los iones de hierro de estas partículas son añadidos a los depósitos de hierro del organismo y eventualmente son incorporados por los eritrocitos como parte de la hemoglobina.

En ausencia de recubrimientos, las nanopartículas muestran superficies hidrofóbicas que facilitan la formación de aglomerados entre ellas dando lugar a agregados de gran tamaño. Aunque tengan propiedades superparamagnéticas, las partículas tienden a agregarse, especialmente en fluidos biológicos, debido a la presencia de sales y proteínas plasmáticas. Estos agregados de NPMs son incompatibles con su utilización en aplicaciones biomédicas, debido a la alta posibilidad de que se produzca una obstrucción de pequeños capilares. La cubierta polimérica proporciona una barrera física que previene la aglomeración de las partículas.

Utilizando unos recubrimientos de superficie adecuados, las NPMs pueden dispersarse fácilmente en soluciones fisiológicas formando suspensiones homogéneas llamadas ferrofluidos. Estas suspensiones pueden interactuar con un campo magnético externo y ser posicionadas en un área específica, facilitando la imagen de resonancia magnética para diagnóstico médico de diferentes patologías.

Por tanto, las nanopartículas de magnetita obtenidas serán empleadas en un trabajo posterior para ser introducidas dentro de nanopartículas de poliestireno poroso que cumplirá la función de cubierta polimérica la cual proporcionará una barrera física que prevenga la aglomeración de las partículas de magnetita y formen agregados de gran tamaño.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de la magnetita por precipitación en microemulsión inversa, se preparó una microemulsión agua-en-aceite (w/o) compuesta por 10 g de bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), 5 g de 1-butanol (cosurfactante), 77 g de tolueno como la fase orgánica y la fase acuosa compuesta por 4 g de solución de FeCl<sub>3</sub> al 24% m/v y 4 g de solución de FeCl<sub>2</sub> al 12% m/v. La microemulsión inversa formada fue transparente y se mantuvo en agitación constante a 600 rpm a una temperatura de 70 °C en una atmósfera inerte de nitrógeno por 20 minutos, y luego se dosificó 2 g de solución de NH<sub>4</sub>OH al 25% a un flujo de 1 g/min.La magnetita

obtenida fue separada por filtración, luego lavada con agua destilada, filtrada para eliminar tensioactivo, iones Fe<sup>+3</sup> e hidróxido de amonio remanente y luego fueron secadas.

Por otra parte, se sintetizó magnetita por el método convencional para efectos de comparación con respecto a la magnetita obtenida por microemulsión inversa. La magnetita por el método convencional fue obtenida adicionando 25 ml de solución de hidróxido de amonio al 25% m/m en un tiempo de 10 minutos sobre 100 ml de solución compuesta por 50 ml de FeCl<sub>3</sub> al 24% m/v y 50 ml de FeCl<sub>3</sub> al 12% m/v (disuelto en solución de HCl 0,2% m/v.

Las nanopartículas magnéticas obtenidas en el presente trabajo fueron precipitados muy finos de color negro y superparamagnéticos, las cuales fueron separadas, lavadas y secadas, para ser caracterizados.

La estructura cristalográfica y la presencia de la magnetita fueron analizadas por difracción de rayos-X (DRX) empleando un difractómetro marca BRUKER, modelo D8-FOCUS, que empleó un tubo de Cu, cuya longitud de onda correspondiente a  $K\alpha$ 1-Cu fue  $\lambda$  =1,5406 A°. Generador de rayos-X con voltaje de salida del tubo = 40 kV y corriente de salida del tubo = 40mA en un rango de medición de 10 a 80° en la escala de 20.

La estructura hiperfina se determinó por medio de espectroscopía Mössbauer(EM) a temperatura ambiente; además, en el caso de la magnetita, esta técnica es capaz de detectar desviaciones de su estequiometría normal. Adicionalmente, se empleó la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV) a temperatura ambiente para determinar la magnetización y coercitividad de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura, tamaño y magnetismo de las nanopartículas de magnetita dependen del método de síntesis empleado. En este caso se sintetizaron por precipitación en microemulsión inversa, las cuales se han comparado con las sintetizadas por el método convencional.

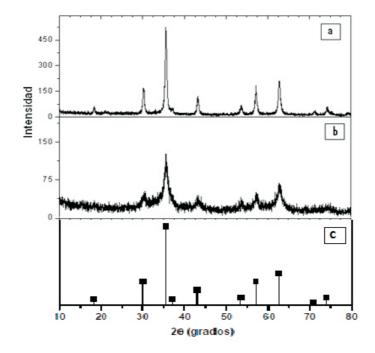
En la tabla 1 se observa los resultados obtenidos por difracción de rayos-X e indica presencia de una sola fase correspondiente a la magnetita tanto para las obtenidas por coprecipitación química (método convencional) como por precipitación en microemulsión inversa. Asimismo, en la figura 1 se muestra los espectros de difracción de las magnetitas preparadas y en la figura 1 c se incluye las barras que corresponden a un estándar de magnetita de una base de datos  $^3$ . También, mediante los difractogramas de las figuras 1 a y 1 b se estimó el tamaño de grano promedio de la magnetita, el cual fue calculado empleando la fórmula de Sherrer  $^4$  (ver ecuación 1), considerando el segundo pico principal ( $2\Theta = 62,7^\circ$ ) de los difractogramas.

$$B\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta\sin\theta \tag{1}$$

Donde B es el ancho a mitad de la altura del pico más representativo de los difractogramas (figura 1). Al graficar  $B\cos\theta$  vs  $\sin\theta$ , se obtiene una recta con  $\eta$  como pendiente y  $0.9\lambda/d$  el intercepto. De acuerdo a la ecuación 1, se encontró tamaños de granos de 9 nm para los obtenidos por microemulsión inversa siendo un tamaño más pequeño que los obtenidos por coprecipitación química (método convencional)

Muestra	Fases principales	Fórmula química	Tamaño de grano promedio (nm)
Coprecipitación química (método convencional)	Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	17
Precipitación en microemulsión	Magnetita	$Fe_3O_4$	9

**Tabla 1.** La estructura cristalográfica, la fase presente y tamaño de grano de las nanopartículas de magnetita.



**Figura 1.** Difractogramas de muestras de magnetita sintetizadas por coprecipitación química (a), precipitación en microemulsión inversa (b) y estándar de magnetita (c)

La magnetita estequiométrica posee una estructura de espinel inversa<sup>5</sup>, en el sentido que la mitad de los cationes de Fe<sup>+3</sup> ocupan sitios tetraédricos y la otra mitad sitios octaédricos, y los cationes de Fe<sup>+2</sup> ocupan sitios octaédricos<sup>6</sup>. El espectro Mössbauer de una magnetita así ordenada muestra dos sextetos magnéticos, uno asociado a los sitios tetraédricos que posee el doble de intensidad y líneas más anchas que el sexteto de los sitios octaédricos, de conformidad con la distribución arriba citada. Estos sextetos poseen campos magnéticos hiperfinos diferentes, siendo el campo de los sitios tetraédricos ligeramente mayor que el de los sitios octaédricos. Además, el corrimiento isomérico de los sitios octaédricos es ligeramente mayor, dando como resultado que los picos "Nº 6" de los sextetos se superpongan.

La figura 2(a) muestra el espectro Mössbauer de la magnetita sintetizada por coprecipitación química (método convencional) medidos a temperatura ambiente. La forma del espectro no coincide con la descripción del espectro de una magnetita estequiométricamente estructurada, probablemente, entre otras cosas, debido al hecho que se trata de una magnetita nanoestructurada con una distribución de cationes y/o un ordenamiento magnético diferentes. La interpretación del espectro se basa en aproximar el espectro experimental con un modelo de espectro que se diseña sobre la base de la información que se tiene del material y en las características del espectro experimental. En este sentido, se puede suponer que el modelo debe contener 3 sextetos, por lo menos, uno por cada catión y sitio que ocupa en la estructura. El resultado del ajuste con un modelo de 4 sextetos y un doblete se da en la tabla 2 en la que se listan los parámetros hiperfinos. El sexteto 1 está asociado a cationes de Fe<sup>3+</sup> en sitios tetraédricos; el sexteto 2 está asociado a cationes de Fe<sup>3+</sup> en sitios octaédricos y los sextetos 3 y 4 a cationes de Fe<sup>2+</sup> en sitios octaédricos. Las áreas de absorción nuclear resonante se pueden considerar proporcionales a las concentraciones de los cationes de hierro en cada sitio estructural. El doblete posee un área relativa de 4,5% y puede estar asociado a muy pequeños granos de magnetita en estado súper paramagnético.

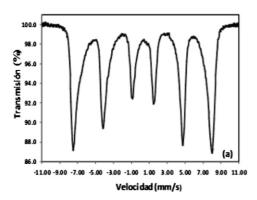
Γ Área Rel. Sub **OUA** BHF Área ISO (mm/s) Espectro (mm/s)(T) (mm/s)(mm/s)(%)Sexteto 1 -0,006 48,9 0,197 0,252 0,428 25,3 Sexteto 2 0,276 -0,069 47,1 0,248 31,8 0,578 Sexteto 3 0,330 -0,00243,6 1,119 0,247 31,7 Sexteto 4 0,867 0.641 43.6 0.889 0.052 6.7 Doblete 0,356 2,250 0,703 0,035 4,5

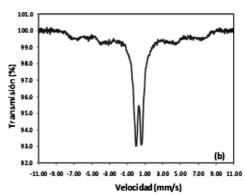
**Tabla 2.** Parámetros hiperfinos utilizados en el ajuste del espectro experimental.

La figura 2(b) muestra los espectros Mössbauer de la magnetita sintetizada por precipitación en microemulsión inversa. Las formas de los espectros indican la presencia de dobletes superparamagnéticos asociados a los granos de tamaño nanométrico más pequeño y de efectos de desdoblamiento magnético a los granos de mayor tamaño.

Para que se pueda observar el desdoblamiento magnético es necesario que el periodo de precesión del momento magnético del núcleo alrededor del campo magnético presente sea menor que el tiempo de relajación magnética, es decir, el tiempo característico en que se invierte la magnetización de los granos debido a efectos térmicos. El tiempo de relajación magnética aumenta con el tamaño del grano y disminuye con el aumento de la temperatura.

Al disminuir el tamaño de grano de un material magnético a una temperatura dada, gradualmente, a medida que el tamaño de los granos cruzan un tamaño crítico pasan al estado superparamagnético mientras que el resto todavía contribuye al subespectro magnético.





**Figura 2.** Espectro de Mossbauer para la magnetita obtenida por coprecipitación química (metódo convencional) (a) y por precipitación en microemulsión inversa (b).

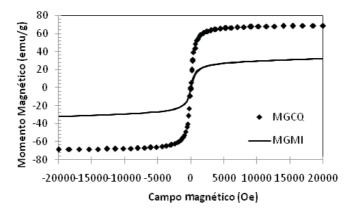
La tabla 3 muestra los resultados del espectro Mössbauer de la magnetita obtenida por microemulsión inversa. Se puede hacer mención a un subespectro magnético y a un subespectro superparamagnético. Los dobletes 1 y 2 están asociados a sitios ocupados por Fe<sup>3+</sup> mientras que el doblete 3 está asociado a sitios ocupados por Fe<sup>2+</sup>. En ambos casos predomina la presencia de hierro en estado férrico.

Tabla 3 Parámetros hiperfinos de la muestra de magnetita obtenida en microemulsión inversa.

Sub	ISO (mm/s)	QUA	BHF	Área	Área Rel.
Espectro		(mm/s)	(T) Max.	(mm/s)	(%)
Doblete 1	0,247	0,594		0,062	31,5
Doblete 2	0,240	1,030		0,014	7,2
Doblete 3	0,320	2,100		0,009	4,8
Magnético	0,290	- 0,230	51	0,111	43,5
Totales				0,197	100,0

Las propiedades magnéticas de la magnetita en polvo fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante, aplicando un campo máximo de 20 kOe. En la figura 3 se muestra las curvas de magnetización para las magnetitas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa y por coprecipitación química (método convencional); se observa que en ambos casos presentan un comportamiento típico de un superparamagnético, debido al pequeño tamaño de partícula menores de 17 nm y a la formación de monodominios. Asimismo, la magnetización

fue 68,59 emu/g al máximo campo magnético aplicado (20 kOe) para la magnetita obtenida por el método convencional, mientras que para la magnetita obtenida por precipitación en microemulsión inversa tuvo un valor de 31,82 emu/g, siendo este valor menor que el obtenido por el método convencional; esto puede ser debido al menor diámetro de partícula. Según los resultados obtenidos queda demostrado que los valores de magnetización disminuyen al disminuir el diámetro de partícula de la magnetita. Ninguna de las curvas en la figura 3 muestran saturación magnética arriba de 20 kOe; esto es consecuencia de la dificultad para alinear el momento magnético en la dirección del campo magnético aplicado experimentado por los átomos de superficie la cual corresponde a una fracción considerable de los átomos totales en partículas muy pequeñas<sup>7</sup>. También se obtuvo bajos valores de magnetización remanente y coercitividad de las nanopartículas de magnetita. Se obtuvo valores de magnetización remanente y campo de coercitividad de 1,405 emu/g y 12,54 Oe, respectivamente, para la magnetita preparada por el método convencional (MGCQ), mientras que se obtuvo valores de magnetización remanente y campo de coercitividad de 0,193 emu/g y 7,15 Oe, respectivamente, para la magnetita obtenida por precipitación en microemulsión inversa. Los valores muy bajos se atribuyen al comportamiento superparamagnético. Generalmente, se estima para la magnetita valores de saturación magnética alrededor de 80 emu/g, valores obtenidos por Liu et. al<sup>8</sup>. En la tabla 4 se muestra los resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita obtenida por coprecipitación química (MGCQ), y por precipitación en microemulsión inversa (MGMI).



**Figura 3.** Curva de magnetización de la magnetita pura: por coprecipitación química (MGCQ), y precipitación en microemulsión inversa (MGMI).

**Tabla 4.** Resultados de la caracterización magnética de las nanopartículas de magnetita obtenida por coprecipitación química (MGCQ), y por precipitación en microemulsión inversa (MGMI).

Muestra MGCQ	Diámetro de Particula por Difracción de Rayos_X (nm) 17	Magnetización (emu/g) 68,59	Magnetización remanente (emu/g) 1,405	Coercitividad (Oe) 12,54
MGMI	9	31,82	0,193	7,15

#### **CONCLUSIONES**

Las reacciones de precipitación llevadas a cabo en microemulsiones inversas permiten obtener nanopartículas magnéticas,  $Fe_3O_{4;}$  de forma esferoidal, monodispersa y de diámetro promedio de 9 nm. Mediante el análisis de difracción de rayos-X se demostró que la nanopartícula obtenida fue magnetita pura (unifásica) y mediante magnetometría de muestra vibrante (MMV), a temperatura ambiente, se confirmó el comportamiento superparamagnético, lo cual se debe al diámetro de partícula más pequeño, comparado con el obtenido por el método convencional. Además, se concluye que hay una relación directa entre la magnetización y el tamaño de partícula de la magnetita.

#### **AGRADECIMIENTO**

Los autores agradecen la financiación otorgada por el Consejo Superior de Investigación (CSI) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y a la colaboración del Centro de Investigación de Química Aplicada (CIQA)-Saltillo-México.

#### REFERENCIAS

- 1. Corot, C., et al. "Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging", *Advanced Drug Delivery Reviews* 2006; 58: 1471-1504.
- Dobson, J., "Magnetic nanoparticles for drug delivery", Drug Development Research, 2006; 67: 55-60.
- 3. JCPDS, International Center for Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, Card N°19, 629 (1989)
- 4. C. Suryanarayana. *Progress in Material Science*, 2001; 146: 1-184.
- 5. Cornell, R. M.; Schwertmann, U., The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1996.
- Murad, E.; Johnston, J. H.; Long, G. J., Modern Inorganic Chemistry. Mossbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Plenum Press, New York, USA, Vol. 2, p 507-582, 1987
- 7. R. H. Kodama, "Magnetic nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999; 200(1): 359-372.
- 8. X. Liu, Q. Hu, Z. Fang, X. Zhang, and B. Zhang, "Magnetic chitosan nanocomposites: a useful recyclable tool for heavy metal ion removal", *Langmuir*, 2009; 25(1): 3-8.

# EVALUACIÓN TEÓRICA DE LA REACTIVIDAD QUÍMICA EN ESPECIES INDÓLICOS 5-SUSTITUIDO

Ronald Ruiz<sup>1</sup>, Luis G. Calvo<sup>1</sup>, Jean P. Incháustegui<sup>1</sup>, Rodolfo Pumachagua<sup>1\*</sup>

#### RESUMEN

En este trabajo se determina las propiedades estructurales y electrónicas en especies indólicas como: geometrías de mínima energía, energía electrónica (E), potencial químico ( $\mu$ ), dureza molecular ( $\eta$ ) e índice de nucleofilia (N) de moléculas tipo indoles 5-sustituido, así como la aplicación de la función de *Fukui* para determinar el carácter nucleofilico de moléculas tipo indólico. Los datos fueron obtenidos mediante métodos derivados de la Teoría del Funcional de Densidad utilizando el funcional híbrido B3LYP y la base 3-21G.

Palabras clave: Teoría del funcional de densidad, función de *Fukui*, indol, carácter nucleofílico.

## THEORETICAL EVALUATION OF CHEMICAL REACTIVITY IN SPECIES 5-SUBSTITUTED INDOLE

#### **ABSTRACT**

In this paper are reported the theoretical calculations of structural and electronic properties in indoles species (type molecules indoles 5–replaced) such as minimum energy geometries, electronic energy (E), chemical potential ( $\mu$ ), molecular hardness ( $\eta$ ) and nucleophilicity index (N); additionally the *Fukui* function is evaluated to determine the nucleophilicity character of indole-like molecules. The data were collected using methods derived from Density Functional Theory using the hybrid functional B3LYP and the 3-21G basis.

**Key words:** Density functional theory, *Fukui* function, indoles, nucleophilicity character.

#### INTRODUCCIÓN

La Teoría Funcional de Densidad (DFT) ha tenido una fuerte influencia en la evolución de la Química Cuántica durante los pasados 25 años. Basada sobre los teoremas de *Hohenberg* y *Kohn*, el DFT provee una base para el desarrollo de estrategias computacionales para obtener información sobre la energía, estructura y propiedades de átomos y moléculas a un costo mucho más bajo que las técnicas tradicionales *ab initio*<sup>1-3</sup>.

Los programas utilizados en química computacional están basados en diferentes métodos de la química cuántica que resuelven la ecuación de *Schrödinger* asociada al Hamiltoniano molecular. Métodos que no incluyen ningún parámetro empírico o semi-empírico en sus ecuaciones (siendo derivadas directamente de principios teóricos, sin la inclusión de datos experimentales), son llamados métodos *ab initio*. Esto no implica que la solución sea exactamente una; son todos cálculos aproximados de mecánica cuántica. Esto significa que una aproximación está rigurosamente definida en base a los primeros principios (teoría

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

cuántica) y su resolución es con un margen de error que es cualitativamente conocido de antemano. El tipo más simple de cálculo de estructura electrónica *ab initio* es el método de *Hartree-Fock* (HF) empleado en este estudio, una extensión de la teoría de orbitales moleculares, en la cual la correlacionada repulsión electrón-electrón no es específicamente tomada en cuenta; sólo su efecto promedio es incluido en los cálculos. Como el tamaño de las bases de conjunto es incrementado, la energía y la función de onda tienden a un límite llamado el límite *Hartree-Fock* <sup>4</sup>.

La estructura del indol (figura 1) se halla en muchos productos naturales, tales como las proteínas y los alcaloides. Diversos pigmentos, como el índigo y la púrpura de Tiro, son dímeros del indol. El objetivo de este trabajo es evaluar índices globales de reactividad derivados dentro del formalismo de la DFT, utilizando modelos computacionales sencillos. Nuestra motivación radica en poder evaluar la viabilidad y confiabilidad de la utilización de estos modelos y así poder expandir nuestros estudios a sistemas de mayor complejidad. Como parte de nuestro estudio presentamos un análisis comparativo con otros datos teóricos obtenidos de la literatura, además de comparar, cuando es posible, con datos experimentales. Nuestro estudio nos permite establecer que incluso modelos teóricos muy económicos y sencillos nos permiten una adecuada descripción cualitativa y una aceptable descripción cuantitativa acerca de la reactividad en los sistemas estudiados.

#### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

La teoría del funcional de la densidad (DFT)<sup>5-6</sup> postula que la densidad de estados electrónicos, tanto para el núcleo v(r), como para los electrones se encuentra relacionada con el número total de electrones (N), a partir de la normalización de la función de densidad electrónica, tal como:

$$\int \rho(r)dr = N \tag{1.1}$$

Donde, el número de electrones N y el potencial externo núcleo-electrón v(r) permiten obtener el Hamiltoniano molecular óptimo, teniendo en cuenta la aproximación de Born-Oppenheimer y sin efectos relativistas.

Por tanto, la DFT proporciona una base para el desarrollo de estrategias computacionales, donde es posible obtener información sobre las propiedades energéticas y estructurales de átomos y moléculas. De esta manera, es posible abordar la reactividad química teóricamente, ya que esta teoría presenta el formalismo matemático para la descripción cualitativa y cuantitativa de las respuestas de un sistema químico frente a diferentes perturbaciones

#### **Descriptores globales**

Estos descriptores permiten medir la respuesta global de un sistema a diferentes perturbaciones manteniendo el potencial externo constate. Entre las propiedades electrónicas globales se tiene el potencial químico electrónico  $\mu$ , (identificado como el negativo de la electronegatividad  $-\chi$ , la dureza química  $\eta$ , y la blandura S, las cuales se definen como:

$$\mu = \left[\frac{\partial E}{\partial N}\right]_{\nu(r)} = -x \tag{1.2}$$

$$\eta = \left[\frac{\partial \mu}{\partial N}\right]_{v(r)} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right]_{v(r)} \tag{1.3}$$

$$S = \left[\frac{\partial N}{\partial \mu}\right]_{y(r)} \tag{1.4}$$

#### **Descriptores locales**

Por otro lado, las propiedades locales están descritas a través de índices como la densidad electrónica, la función de Fukuif(r) y la blandura local s(r), los cuales se definen como:

$$\rho(r) = \left[\frac{\delta E}{\delta v(r)}\right]_{V} \tag{1.5}$$

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right]_{v(r)} = \left[\frac{\delta \mu}{\delta v(r)}\right]_{N}$$
(1.6)

$$s(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu}\right]_{p(r)} \tag{1.7}$$

Respecto a la función de *Fukui* se ha demostrado que está relacionada con la blandura local mediante la siguiente expresión:

$$s(\vec{r}) = f(\vec{r}) \times S \tag{1.8}$$

De esta manera la función de *Fukui* actúa como un proyector local o regional de la blandura global entregando la información acerca de la reactividad local del sistema definido. En la función de *Fukui* se representa la sensibilidad del potencial químico debido a una perturbación externa.

$$f(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N}\right)_{\nu(\mathbf{r})} \tag{1.9}$$

$$f(\mathbf{r}) = \left[\frac{\partial \mu}{\partial \nu(\mathbf{r})}\right]_{N} \tag{1.10}$$

La función de *Fukui* representa el cambio de la densidad electrónica cuando el número de electrones cambia.

Para un ataque por parte de una especie nucleofilica se calcula de la siguiente manera:

$$f^{+}\left(r\right) \cong \left(\frac{\partial \rho\left(r\right)}{\partial N}\right)_{\nu\left(r\right)}^{+} = \left[\rho_{N+1}\left(r\right) - \rho_{N}\left(r\right)\right] \tag{1.11}$$

Para un ataque por parte de una especie electrofilica se desarrolla:

$$f^{-}\left(r\right) \cong \left(\frac{\partial \rho\left(r\right)}{\partial N}\right)_{\nu\left(r\right)}^{-} = \left[\rho_{N}\left(r\right) - \rho_{N-1}\left(r\right)\right] \tag{1.12}$$

Para un ataque por parte de un radical:

$$f^{\bullet}\left(r\right) \cong \left(\frac{\partial \rho\left(r\right)}{\partial N}\right)_{\nu\left(r\right)}^{\bullet} = \frac{1}{2}\left[f^{+}\left(r\right) + f^{-}\left(r\right)\right] \tag{1.13}$$

#### ASPECTOS COMPUTACIONALES

Todos los cálculos fueron llevados a cabo en el programa Gaussian 09. Los cálculos DFT fueron ejecutados utilizando el funcional B3LYP, con la función base 3-21G. Las optimizaciones de geometría se realizaron empleando el método por gradiente analítica de *Berny*, que consiste en el caso más simple en minimizar una función real eligiendo sistemáticamente valores de entrada tomados de un conjunto permitido y luego computando el valor de la función, logrando así elegir el mínimo más estable energéticamente en la molécula.

Todos los valores de la función de *Fukui* fueron calculados a partir de diferencias de cargas de *Mulliken* para el grupo de moléculas.

Esto parte del análisis poblacional de *Mulliken* en el cual se obtiene la siguiente integral que nos representa el número de electrones que hay en cada orbital atómico; es decir, que cada elemento de la diagonal del producto (PS) en la sumatoria, es el número de electrones en el orbital atómico.

$$N = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \int \phi_{\nu}^{*}(r) \phi_{\mu}(r) dr = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} S_{\nu\mu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = tr(PS) \qquad (1.14)$$

Es fácil ver que podemos asignar así una carga efectiva por cada átomo si sumamos el número de electrones en cada orbital atómico asociado a un átomo menos la carga positiva del núcleo.

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}$$
 (1.15)

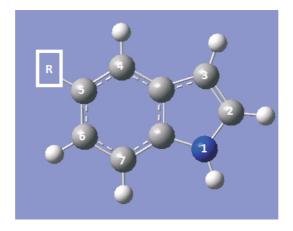


Figura 1. Indol

Tabla 1. Nomenclatura IUPAC

5-Amino-Indol(8a)	Indol(8f)
5-Hidroxi-Indol(8b)	5-Cloro-Indol(8g)
5-Metoxi-Indol(8c)	Ácido-Indólico(8h)
5-Benzoato-Indol(8d)	5-Ciano-Indol-(8i)
5-Metil-Indol(8e)	5-Nitro-Indol(8j)

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2. Tabla de índices de reactividad.

	Fx -									
Átomo/Especies	8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	8j
N1	0,0481	0,0566	0,0524	0,0551	0,0581	0,0515	0,0590	0,0486	0,0558	0,0471
C2	0,0549	0,0334	0,0312	0,0326	0,0498	0,0624	0,0460	0,0633	0,0524	0,0667
C3	0,0627	0,0683	0,0620	0,0629	0,0724	0,0723	0,0749	0,0633	0,0710	0,0696
C4	0,0625	0,0717	0,0702	0,0629	0,0653	0,0601	0,0617	0,0650	0,0603	0,0617
C5	0,0292	0,0370	0,0325	0,0440	0,0126	0,0279	0,0021	0,0144	0,0299	0,0342
C6	0,0333	0,0265	0,0269	0,0218	0,0321	0,0369	0,0325	0,0425	0,0364	0,0449
C7	0,0520	0,0545	0,0526	0,0486	0,0557	0,0571	0,0550	0,0537	0,0538	0,0519

#### Estudio de reactividad a través de los índices de Fukui (tablas 1y 2)

Para determinar las zonas más susceptibles a un ataque electrofílico, calculamos los índices de *Fukui* utilizando la ecuación (1.12)

En el 5-amino-indol se observa la zona de ataque electrofilico en los carbonos: 2, 3 y 4; lo mismo ocurre en el 5-hidroxi-indol.

Para el 5-metoxi-indol observamos que el ataque electrofílico sucede sobre los carbonos: 4, 3 y 2; pero el carbono 4 presenta una diferencia mucho más notoria en comparación con la de los carbonos: 3 y 2, por lo que el ataque se realizaría con una mayor probabilidad sobre el carbono 4. Para el benzoato-5-indol, los carbonos: 4, 3 y 2 presentan el mismo índice de reactividad para el ataque electrofílico, con una diferencia de milésimas favoreciendo al carbono 4.

En el 5– metil–indol, el carbono 3 presenta mayor susceptibilidad a ser atacado; presenta un poder nucleofílico mucho mayor en comparación con los otros carbonos. En el indol se observa en los carbonos: 3 y 2.

Para el 5-cloro-indol se observa un gran poder nucleofílico en el carbono 3, es decir, presenta más susceptibilidad electrofílica en comparación con otros sistemas.

En el caso del ácido indólico la posición más propensa a sufrir un ataque electrofílico es la posición 4, a diferencia de la posición 6 que está más cercana al pirrol; debido a ello aumenta su capacidad para donar electrones por la deslocalización electrónica de esta posición en particular.

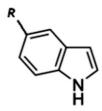
Para el 5-ciano-indol se obtuvo que los carbonos más nucleofílico son los carbonos: 3 y 4; este sustituyente no ejerce influencia marcada sobre las características del núcleo indol.

Para el 5-nitro-indol las posiciones más reactivas son los carbonos: 3 y 2, muy similares a las características del indol.

Las especies indoles 5-sustituido a través de los índices locales de reactividad de *Fukui*, muestran los sitios reactivos para el ataque electrofílico y/o mayor capacidad nucleofílica, que difieren por efecto del sustituyente en la posición 5.

Esta característica se debe en gran parte a la deslocalización electrónica del anillo bencénico y pirrólico que muy claramente afecta a las cargas que componen estos sistemas. Se observa que al sustituir con estos grupos funcionales, la reactividad en el caso del núcleo indólico varía entre el carbono 4, 3 y 2, dando como consecuencia los sitios con más tendencias a sufrir el ataque.

#### Propiedades electrónicas de las moléculas (figura 2)



8f. R = H
8g. R = CI
8h. R = COOH
8i. R = CN
8j. R = $NO_2$

Figura 2. Estructura del indol con grupos funcionales

Sistema	Homo	Lumo	Homo ref.	u	n	N
8a	-0,18536	-0,01526	-0,35257	-0,10031	0,08505	0,16721
8b	-0,21173	-0,02664	-0,35257	-0,119185	0,092545	0,14084
8c	-0,20494	-0,02296	-0,35257	-0,11395	0,09099	0,14763
8d	-0,221	-0,06844	-0,35257	-0,14472	0,07628	0,13157
8e	-0,21242	-0,01879	-0,35257	-0,115605	0,096815	0,14015
8f	-0,21536	-0,02162	-0,35257	-0,11849	0,09687	0,13721
8g	-0,22617	-0,03431	-0,35257	-0,13024	0,09593	0,1264
8h	-0,23245	-0,05926	-0,35257	-0,145855	0,086595	0,12012
8i	-0,23989	-0,05142	-0,35257	-0,145655	0,094235	0,11268
8i	-0,25004	-0,1176	-0,35257	-0,18382	0,06622	0,10253

Tabla 3. Propiedades electrónicas

#### Discusión y análisis de especies indólicas versus datos experimentales

Moléculas	N (ev)	Lnk	N (exp)
8a	4,550017547	5,46	7,22
8b	3,832453031	3,5	6,44
8c	4,017218411	3,04	6,22
8e	3,813677168	2,37	6
8f	3,733675663	0,83	5,55
8g	3,439520471	-1,61	4,42
8h	3,268632903	-2,75	3,97
8i	3,066180116	-5,65	2,83

Tabla 4. Valores de nucleofilidad

En la tabla 4, los sistemas d y j no son considerados para realizar el gráfico; ellos no disponen de valores experimentales.

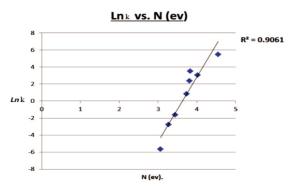


Figura 3. Nucleofilidad vs. Ln k.

Moléculas	N (ev)	Lnk	Ep (v)
8 <u>a</u>	4,550017547	5,46	0,56
8b	3,832453031	3,5	0,74
8c	4,017218411	3,04	0,83
8d	3,580203389	0	0,9
8e	3,813677168	2,37	0,94
8f	3,733675663	0,83	1,1
8g	3,439520471	-1,61	1,3
8h	3,268632903	-2,75	1,45
8i	3,066180116	-5,65	1,64
8j	2,789984445	0	1,7

Tabla 5. Valores de energía potencial y nucleofilidad

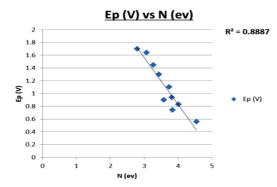


Figura 4. Energía potencial rédox vs. nucleofilidad

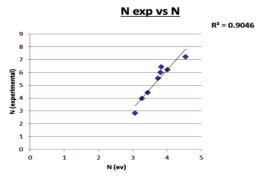


Figura 5. Nucleofilidad teórica vs. nucleofilidad experimental

Para confirmar la veracidad de nuestras observaciones discutimos los valores del índice de nucleofilia N (eV), obtenidos por las energías del HOMO, con los valores experimentales disponibles<sup>7-8</sup> para moléculas indólicas mono sustituidas.

En la tabla 3, se reporta las propiedades calculadas como la energía de los orbitales de frontera, el potencial químico ( $\mu$ ), la dureza química ( $\eta$ ) y los valores de la nucleofilia (N) expresados en *Hartree*.

En la figura 3, se observa los valores de la nucleofilia versus Ln k (constante de velocidad). La correlación entre ambos es aceptable, obtenemos una constante de regresión de 0,9061.

En la figura 5 se grafica los valores de la nucleofilidad experimental versus la nucleofilidad teórica, observando buena correlación. Los cálculos presentan mínima variación en comparación con la figura 3.

Finalmente, en la figura 4 se analiza los valores de la nucleofilidad versus la energía potencial rédox, en voltios, presentando una constante de correlación de 0,8887.

#### CONCLUSIONES

Los resultados muestran la utilidad del modelo teórico (B3LYP) con la función base 3-21G, que permiten una adecuada descripción de la reactividad en sistemas derivados indólicos.

La evaluación de la energía del orbital de frontera HOMO como escala teórica de nucleofilia, ademas de descriptores locales como la función de *Fukui*, correlaciona aceptablemente el índice de nucleofilia con los valores reportados en la literatura para sistemas indolicos sustituidos.

Encontramos un patrón de referencia de la reactividad química entre el núcleo indólico y variados grupos sustituyentes.

#### **AGRADECIMIENTO**

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

#### REFERENCIAS

- 1. Hohenberg P. & Kohn. W., *Phys. Rev*, 1964; 136:B864-B871.
- 2. P. Geerling, F. De Proft & W. Langenaeker, *Chem. Rev.*, 2003;103: 1793-1873.
- 3. Pratim Kumar Chattaraj, Utpal Sarkar & Debesh Ranjan Roy, *Chem. Rev.*, 2006; 106:2065-2091.
- 4. Attila Szabo & Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications, Inc., New York, 1996.
- 5. Robert G. Parr & Weitao Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
- 6. Robert G. Parr & Weitao Yang, Density-Functional Theory of the Electronic Structure of Molecules, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995; 46:701-728.
- Thanh Binh Phan, Martin Breugst & Herbert Mayr, Angew. Chem. Int. Ed., 2006; 45:3869-3874.
- 8. Luis R. Domingo & Patricia Pérez, Org. Biomol. Chem., 2011; 9:7168-7175.

# VARIACIÓN DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y COMPUESTOS BIOACTIVOS DURANTE EL PROCESAMIENTO DEL NÉCTAR DE ZARZAMORA (Rubus fructicosus L.)

Cristina E. Valencia Sullca<sup>a\*</sup>, Américo Guevara Pérez<sup>b</sup>

#### RESUMEN

Se estudió la variación de la capacidad antioxidante, compuestos fenólicos totales, antocianinas y vitamina C durante el proceso de elaboración del néctar de zarzamora. Se encontró una reducción del contenido de compuestos fenólicos totales (mg de ácido gálico /100 g de muestra b.s.) y antocianinas (mg cianidina 3- glucósido / 100 g de muestra b.s.), de 2234,15 y 640,81 (materia prima), a 2086,54 y 472,08 debido al pulpeado-refinado; 914,40 y 188,24 en el estandarizado, a 974,866 y 181,96 por efecto del homogeneizado, 860,71 y 190,85 en el pasteurizado, respectivamente. Asimismo, el néctar reduce su capacidad antioxidante (µmol Trolox/g b.s.) y vitamina C (mg de ácido ascórbico / 100 g muestra b.s.) durante el proceso de 217,66 y 84,41 (materia prima) a 188,48 y 68,13 en el pulpeado refinado, a 130,09 y 59,86 en el estandarizado, 152,57 y 47,84 en el homogeneizado y a 92,21 y 30,50 en el pasteurizado, respectivamente.

**Palabras clave:** Compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas, vitamina C, pulpeado, estandarizado.

# VARIATION OF THE ANTIOXIDANT CAPACITY AND BIOACTIVE COMPOUNDS DURING PROCESSING OF WILD BLACKBERRY (Rubus fructicosus L.) NECTAR

#### **ABSTRACT**

It was studied the variation of antioxidant capacity, total phenolic compounds, anthocyanins and vitamin C during the process of elaboration of wild blackberry nectar.

It was found a reduction in total phenolic compounds 400.67 (mg gallic acid/100 g sample d.b.), and anthocyanins (mg cyanidin 3-glycoside/100 g sample d.b.) from 2234.15 and 640.81 (raw material) to 2086.54 and 472.08 during pulping-refined, 914.40 and 188.24 standardized, 974.866 and 181.96 by effect of homogenized, 860.71 and 190.95 in pasteurized, respectively. Also, the néctar decreased its antioxidant capacity (µmol Trolox/g d.b.) and vitamin C (mg ascorbic acid/100 g sample d.b.) during processing from 217.66 and 84.41 (raw material) to 188.48 and 68.13 in pulping-refined, 130.09 and 59.86 in standardized, 152.57 and 47.84 in homogenized, 92.21 and 30.50 in pasteurized, respectively.

**Key words**: Phenolic compounds, antioxidant capacity, anthocyanins, vitamin C, pulping, standardized.

<sup>&</sup>lt;sup>a\*</sup> Mg.Sc. Ingeniero Agroindustrial. cristina.valencia.sullca1@gmail.com

b Dr. Ingeniero en Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima.

#### INTRODUCCIÓN

La zarzamora (*Rubus fructicosus* L.) es un fruto que contiene vitaminas C, E, A y complejo B, principalmente niacina, tiamina y riboflavina, lo cual la convierten en una fruta muy útil para el tratamiento y la prevención de enfermedades circulatorias¹. Lo que en realidad caracteriza a esta fruta es la abundancia de pigmentos naturales (antocianinas) que además de conferirle su color y sabor característico, tienen acción antioxidante y por tanto neutralizan los radicales libres evitando los efectos dañinos en el organismo. Para esto será necesario evitar las pérdidas de los compuestos químicos durante el procesamiento, lo que conlleve a realizar investigaciones para determinar el grado de conservación de tales compuestos por efecto de las operaciones unitarias a la que se expone la materia prima.

Por lo expuesto, la investigación se orientó a determinar la influencia de las condiciones de procesamiento en la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos durante el procesamiento de esta fruta y obtener un producto natural que conserve los compuestos funcionales favorables para el consumidor; para tal efecto se plantearon los siguientes objetivos:

- Evavaluar la variación de los compuestos fenólicos, la capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C, debido al efecto del proceso durante la elaboración del néctar.
- Determinar la composición fisicoquímica de la zarzamora y del néctar obtenido.

#### PARTE EXPERIMENTAL

#### Lugar de ejecución

Las pruebas experimentales se realizaron en los Laboratorios de Análisis de Alimentos, Microbiología y Planta Piloto de Tecnología de Alimentos y Productos Agropecuarios (TAPA), de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

#### Materia prima e insumos

Zarzamora orgánica proveniente del distrito de Mala - Cañete, azúcar blanca refinada, estabilizante grado alimentario: Carboximetilcelulosa (CMC).

#### **Equipos**

Refinadora marca Reeves (tipo 100 – IV 1F-18), molino coloidal tipo A11ZMA: 5,4 HP, potenciómetro marca Schott5 Garate (CG 728. USA), refractómetro manual (Atago 0-32 <sup>o</sup>Brix. Japón), vortex Mixer (Wizard & Classic Velp), balanza analítica marca (And, FX – 300 MK II, máximo 310 g, d= 0,1 mg. USA), centrífuga (Hettich Zentrifugen), espectrofotómetro (Espectronic. Génesis S. Milton Roy), refrigeradora (General Electric), agitador de tubos, selladora de bolsas manual (Marca Machintek. KF-300 H), centrífuga y agitador magnético (Cimarec, Thermolyne).

#### Reactivos

Ácido gálico (Sigma Aldrich), carbonato de sodio (Mallinckrodt), persulfato de potasio de grado analítico de Harleco 7575®, etanol absoluto al 96%, reactivo de Folin Ciocalteu 2N (Sigma Aldrich), metanol 99,8% (Sigma Aldrich), 2,2`- azino – bis (3- etilbenzotiazolina – 6 – ácido sulfónico) o ABTS (Sigma Aldrich) y otros especificados en los métodos de análisis.

#### Análisis físico-químicos

Análisis proximal<sup>2</sup>: Humedad (Método AOAC 942 -15), ceniza (Método AOAC 940-26), proteína (Método AOAC 920-152), grasa (Método AOAC 986-25), fibra bruta (Método AOAC 930 -10), carbohidratos (diferencia), determinación de pH (Método AOAC 981-12), sólidos solubles (Método AOAC 931-12).

Azúcares reductores<sup>3</sup>: Método AOAC 941.9 - 942.9

Vitamina C<sup>3</sup>: Método AOAC 967.21.

**Antocianinas:** Por el método espectrofotométrico del pH diferencial (Giusti y Wrolstad)<sup>4</sup>. Las lecturas se realizaron a una longitud de onda de 550 nm (absorbancia de antocianinas) y a 700 nm (para correcciones de presencia de materiales coloidales suspendidos en la muestra).

**Cuantificación de compuestos fenólicos:** Por el método espectrofotométrico (Swain y Hillis)<sup>5</sup> que se basa en la cuantificación espectrofotométrica del complejo coloreado formado por la reacción entre los compuestos fenólicos y el reactivo Folin Ciocalteu. Las lecturas se realizaron a una longitud de onda de 755 nm (absorbancia de compuestos fenólicos).

**Capacidad antioxidante:** Por el método espectrofotométrico (Arnao)<sup>6</sup>; el método permite evaluar la capacidad antioxidante debido a la decoloración de un radical libre preformado por la acción del compuesto antioxidante. Las lecturas se realizaron a una longitud de onda de 734nm (absorbancia de capacidad antioxidante).

#### Evaluación estadística

Los resultados de los compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C (por triplicado), fueron expresados como la media de tres determinaciones  $\pm$  desviación estándar y la variación en las etapas de proceso evaluados estadísticamente. En un diseño completo al azar (DCA) las diferencias significativas fueron tratadas mediante las pruebas de comparación múltiples de las medias de Tukey. Los análisis estadísticos fueron corridos por el programa Statgraphycs Centurión versión 16.

#### Preparación de los extractos

Compuestos fenólicos y capacidad antioxidante con el método ABTS: Para todas las muestras se pesó 5 g y se añadió 25 mL de metanol al 80%; se homogenizó la muestra con un agitador magnético durante 5 minutos en la obscuridad; se transvasó la mezcla obtenida con cuidado en tubo cónico protegido de la luz y se dejó en maceración por 24 horas a una temperatura de 4 °C. Transcurrido el tiempo de maceración se procedió a centrifugar la muestra a 4000 rpm, luego se filtró el extracto en papel Whatman N° 4; el sobrenadante se colocó en frascos ámbar de 20 mL y se mantuvieron a -18 °C hasta su análisis.

Para proceder a la cuantificación de la capacidad antioxidante se tomó  $150~\mu L$  de la muestra y se adicionó  $2850\mu L$  de la solución de ABTS diluida. Al mismo tiempo se corrió un blanco con  $150~\mu L$  de metanol para obtener un factor de corrección.

**Materia prima:** En la materia prima clasificada se efectuó los siguientes análisis por triplicado: análisis proximal, acidez titulable, °Brix, pH, vitamina C, antocianinas, compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante (ABTS).

**Pulpeado y refinado, estandarización, homogeneizado y pasteurizado:** Se evaluó el contenido de compuestos fenólicos totales, la capacidad antioxidante (ABTS), la vitamina C con el objetivo de determinar la influencia de las operaciones realizadas en cada uno de estos componentes.

**Caracterización:** El producto obtenido fue caracterizado en los siguientes análisis por triplicado: proximal, energía total, azúcares reductores, pH, °Brix, acidez titulable, capacidad antioxidante, compuestos fenólicos, antocianinas y vitamina C.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra la composición fisicoquímica del fruto de zarzamora. Se encontró 0,93% de proteínas, 0% de grasa, 13,19% de carbohidratos y 0,42% de cenizas en base húmeda; valores muy cercanos a los hallados por otros autores<sup>7</sup>. En relación al contenido de

fibra, se obtuvo 2,48% (bh); este valor es alto en comparación a otros frutos como el sanqui 0,9%. La acidez expresada en ácido cítrico tuvo un valor de 0,93%, muy cercano a 0,87% reportado por Kopjar *et al.*<sup>9</sup>. Se encontró 3,4 de pH, valor que está dentro del rango 3,23 a 3,42 reportado por Hassimotto *et al.*<sup>10</sup>.Los sólidos solubles fueron de 10,55 % encontrándose dentro del rango 7 - 11% reportado por Tosun *et al.*<sup>11</sup>.

**Tabla 1.** Composición fisicoquímica en el fruto de zarzamora (g/100 g de fruta)

Composición	Zarzamora	
	b.h $X \pm S$	b.s $X \pm S$
Humedad (%)	$82,98 \pm 0,07$	-
Proteína (factor 6,25) (%)	$0.93 \pm 0.01$	$5,44 \pm 0,62$
Grasa (%)	0	0
Carbohidratos (%)	$13,19 \pm 0,01$	$77,49 \pm 0,05$
Ceniza (%)	$0,42 \pm 0,01$	$2,43 \pm 0,66$
Fibra (%)	$2,48 \pm 0,02$	$14,59 \pm 0,83$
Otros análisis		
Azúcares reductores (%)	$3,91 \pm 0,04$	-
Energía total	$66,43 \pm 0,05$	-
(K cal / 100 g de muestra original)		
Acidez (%)	$0.93 \pm 0.01$	-
Sólidos solubles	$10,55 \pm 0,18$	-
рН	$3,40 \pm 0,02$	-

b.h: base húmeda; b,s: base seca; X:promedio; S: desviación estándar

**Tabla 2.** Compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C en frutos de zarzamora

Composición	Za	Zarzamora	
	b.h $X \pm DS$	b.s $X \pm DS$	
Compuestos fenólicos totales <sup>a</sup>	$400,67 \pm 3,28$	$2234,15 \pm 18,31$	
Capacidad antioxidante b	$39,02 \pm 0,10$	$217,66 \pm 0,58$	
Antocianinas <sup>c</sup>	$109,\!07 \pm 0,\!90$	$640,81 \pm 5,29$	
Vitamina C <sup>d</sup>	$14,37 \pm 0,11$	$84,41 \pm 0,67$	

b.h: base húmeda; b,s: base seca; X:promedio; S: desviación estándar

<sup>-</sup> valor no determinado

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> mg ácido gálico / 100 g muestra; <sup>b</sup> μmol Trolox /g

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> mg cianidina 3- glucósido / 100 g muestra; <sup>d</sup> mg de ácido ascórbico / 100 g muestra

En la tabla 2 se puede observar que el contenido de fenoles totales (b.h) fue de  $400,67\pm3,28$  mg equivalentes de ácido gálico/100 g de peso fresco; valor superior a las variedades de Chester  $226\pm4,5\,$  y Hull Thornless  $248\pm5,9\,$  mg equivalentes de ácido gálico/100 g (b.h) en estado maduro<sup>12</sup>. Por lo que podemos afirmar que el fruto de zarzamora evaluado tiene un contenido importante de fenoles.

La capacidad antioxidante fue de  $39,02 \pm 0,10$  µmol equivalentes de Trolox / g (b.h), valor superior al reportado por Sepallan *et al.*<sup>13</sup>, quienes obtuvieron 38,29 µmol equivalentes de Trolox / g (b.h).

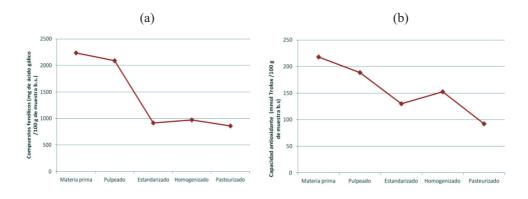
Referente al contenido de antocianinas totales en la zarzamora se encontró  $109,07\pm0,90$  mg cianidina 3-glucósido/100 g de peso fresco; este valor es inferior a las variedades Tupy  $116\pm2$  y Brazos  $133\pm3$  mg cianidina 3-glucósido/100 g (b.h) de zarzamora <sup>10</sup>; sin embargo, se encuentran dentro del rango 83 a 326 reportado por otros autores <sup>4</sup>.

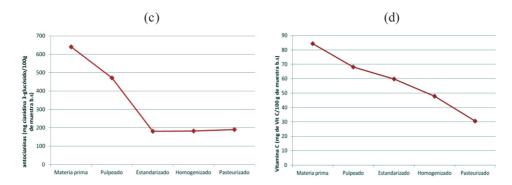
En lo referente al contenido de vitamina C, la zarzamora presentó  $14,37 \pm 0,11$  mg de ácido ascórbico/100 g (b.h), valor similar en las variedades Chester  $14,3 \pm 0,9$  y Thornless  $17,5 \pm 2,7$  mg ácido ascórbico/100 g (b.h)<sup>14</sup>.

#### Variación de los compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C por efecto del proceso en la elaboración del néctar de zarzamora

En la figura 1 se presenta de manera gráfica los resultados promedios de la variación de los compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C en todas las etapas de procesamiento: materia prima, pulpeado - refinado, estandarizado, homogeneizado y pasteurizado; debido al efecto del proceso durante la elaboración del néctar.

En las figuras 1- a, b y c se puede apreciar que la zarzamora en general presentó un alto contenido de compuestos fenólicos, capacidad antioxidante y antocianinas, siendo afectada significativamente por el proceso al cual fue sometido. Se puede observar en la etapa de pulpeado - refinado el contenido de fenoles fue de  $371,72 \pm 4,94$  mg equivalentes de ácido gálico/100 g (b.h), valor superior en comparación a la pulpa de mora (b.h)  $330 \pm 4$  mg equivalentes de ácido gálico/100 g<sup>15</sup>. Por otro lado, la actividad antioxidante que se determinó fue de  $25,74 \pm 0,04$  µmol equivalentes de Trolox/ g (b.h); este valor es superior en comparación a otras pulpas: mora  $7,1\pm0,2$ , uva  $9,2\pm0,2$  µmol equivalentes de Trolox/ g<sup>16</sup>.





**Figura 1.** Variaciones de los compuestos fenólicos (a), capacidad antioxidante (b), antocianinas (c) y vitamina C, (d) por efecto del proceso tecnológico.

Con respecto al contenido de antocianinas se encontró 75,53  $\pm$  0,30 mg cianidina 3-glucósido / 100 g (b.h) valor superior al mencionado por Kuskoski *et al.* <sup>16</sup> Se encontró 10,90  $\pm$  0,10 mg de ácido ascórbico / 100 g (b.h) valor por debajo en comparación a la pulpa de sanqui 57 mg <sup>8</sup> y pulpa de carambola 31,79 mg de ácido ascórbico / 100 g (bh) <sup>17</sup>.

Respecto a la etapa de estandarización, los resultados muestran una disminución de todos sus componentes evaluados, debido a la adición de los ingredientes para la obtención del néctar, influyendo en la reducción de la capacidad antioxidante, compuestos fenólicos y otros fitoquímicos presentes en el producto<sup>8</sup>. Lo que explicaría la disminución experimentada en esta investigación.

En la etapa del homogeneizado se observa un pequeño incremento de compuestos fenólicos, capacidad antioxidante y antocianinas y una reducción de la vitamina C. Respecto a los compuestos fenólicos, capacidad antioxidante y antocianinas podría explicarse que para obtener un producto uniforme hubo ruptura de tejidos del fruto que acumula a estos componentes ocasionando su liberación e incrementando por efecto del proceso. Al comparar los resultados obtenidos en la presente investigación con los reportados por otros investigadores, existen varias causas que ocasionan esta diferencia. El poder antioxidante depende no sólo de la calidad original de la planta, origen geográfico, las condiciones climáticas, la fecha de cosecha y almacenamiento, sino también de factores tecnológicos, que afectan la capacidad antioxidante. Por otro lado, la aglicosilacion también puede ser causa del aumento de la actividad antioxidante, así como los efectos aditivos y sinérgicos entre otros fitoquímicos y fenólicos alterados debido al proceso al que es expuesto.

Según estudios<sup>20</sup>, se encontró incrementos significativos en el contenido de compuestos fenólicos en maíz dulce cuando aumentaba la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico, indicando que durante el tratamiento térmico se produce una creciente liberación de los fenólicos conjugados de la matriz del alimento así como de otros fitoquímicos por efecto del proceso; en la investigación realizada es probable que algo similar ocurra en la pulpa al ser sometido al homogeneizado. En lo referente a la reducción de vitamina C es posible se deba a su inestabilidad. La vitamina C es el más lábil de los nutrientes y que una gran parte se pierde en el procesamiento de alimentos<sup>21</sup>. Lo que explicaría la disminución experimentada en esta investigación.

En la figura 1-c se observa que en la etapa del homogeneizado y pasteurizado se dio un pequeño incremento en el contenido de antocianinas; esto es posible que se deba a la formación y liberación de otros compuestos por efecto del proceso, los cuales podrían tener potencial antioxidante. Al respecto, otros autores<sup>22</sup> observaron que la estabilidad de los pigmentos se incrementa con el aumento de los grupos metoxilo y disminuye con el incremento de los grupos hidroxilo. Asimismo, el autor menciona que la termoestabilidad de las antocianinas se vería incrementada si presenta una mayor cantidad de ácidos cinámicos en su estructura; al parecer, en este caso la zarzamora posee ese tipo de acilación, lo cual favorecería su termoestabilidad.

Se puede apreciar que en la etapa de pasteurizado hubo una disminución de todos los componentes por efecto de la temperatura. Algunos autores<sup>23</sup> afirman que aunque la cocción disminuye el contenido de fotoquímicos en los alimentos, esto no significa que su consumo no pueda ejercer un efecto positivo. En efecto, la liberación de los compuestos de la matriz del alimento los vuelve más disponibles, mejorando su absorción en el tracto gastrointestinal. Por otro lado, algunos investigadores indican que cuando las frutas son sometidas a procesos tecnológicos para obtener jugo, néctar, puré y vino, se afectan los contenidos de vitamina C, modificación que ocurre especialmente durante el tratamiento térmico<sup>24</sup>. Los resultados obtenidos coinciden con lo determinado en esta investigación donde el néctar que fue pasteurizado a 100°C presentó una disminución del contenido de vitamina C, tal como se observa en la figura 1-d. La evaluación estadística de prueba de rangos múltiples de Tukey encontró diferencias significativas con nivel de significancia del 5% entre todas las etapas de procesamiento con respecto al contenido de compuestos fenólicos, capacidad antioxidante, antocianinas y vitamina C.

#### Composición fisicoquímica del néctar de zarzamora

En la tabla 3 se muestra la composición química del néctar de zarzamora. Como se aprecia, está exento de grasa; siendo de mucho interés en la alimentación moderna por cuanto evitaría problemas cardiovasculares y de obesidad; esta es una característica propia de la materia prima. Varios autores<sup>25</sup> indican que el néctar de zarzamora reduciría los niveles de triglicéridos séricos y colesterol total. En el néctar se encontró 87,3% humedad, 12,5% carbohidratos, 0% fibra, 0,10% cenizas, 0,23% acidez y 12,5 % carbohidratos; todos expresados en base húmeda, valores menores que en la materia prima, debido a que en el néctar se lleva a cabo la estandarización donde se adicionan otros componentes tales como el agua, azúcar, CMC y conservante que reducen el porcentaje de pulpa.

Comparando el valor encontrado en esta investigación con otros productos similares, se concluye que el néctar de zarzamora tiene un aporte interesante en compuestos fenólicos, por encima al de otras variedades de néctar como: fresa 42,1 mg equivalentes de ácido gálico/100 g (b.h) $^{26}$ , albaricoque 45,7 mg equivalentes de ácido gálico/100 g (b.h), guinda 47,5 mg equivalentes de ácido gálico/100 g (b.h) $^{27}$ .

 Zarzamora

 b.h X ± DS
 b.s X ± DS

 Humedad (%)
  $87,30 \pm 0,01$  

 Proteína (factor 6.25) (%)
  $0,10 \pm 0,01$   $0,78 \pm 0,07$  

 Grasa (%)
 0
 0

 Carbohidratos (%)
  $12,5 \pm 0,02$   $98,43 \pm 0,20$ 

Tabla 3. Composición química del néctar de zarzamora

sigue...

... viene

Ceniza (%)	$0,10 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,07$
Fibra (%)	0	0
Otros análisis		
Azúcares reductores (%)	$4,87 \pm 0,20$	-
Energía total	$50,4 \pm 0,08$	-
(K cal / 100 g de muestra original)		
Acidez (%)	$0,23 \pm 0,01$	-
Sólidos solubles	$12 \pm 0.18$	-
pH	$3,8 \pm 0,02$	-
Compuestos fenólicos totales <sup>a</sup>	$115,25 \pm 0,90$	$860,71 \pm 6,77$
Capacidad antioxidante b	$4,12 \pm 0,01$	$92,21 \pm 0,36$
Antocianinas <sup>c</sup>	$24,33 \pm 0,15$	$190,85 \pm 1,19$
Vitamina C <sup>d</sup>	$3,87 \pm 0,06$	$30,49 \pm 0,50$

b.h: base húmeda; b,s: base seca; X:promedio; S: desviación estándar

Se encontró 4,12  $\pm$  0,01 µmol equivalentes de Trolox / g (b.h) de capacidad antioxidante; este valor es superior a 0,47 µmol equivalentes de Trolox / g (b.h) en néctar de fresa por el método ABTS<sup>27</sup>. Como contenido de antocianinas se obtuvo 24,33  $\pm$ 0,90 mg cianidina 3-glucósido/100 g (b.h), valor superior al mencionado por Yuksel y Koca<sup>28</sup> quienes reportaron un valor de 13,56 mg cianidina 3-glucósido/100 g (b.h) en néctar de zarzamora. En lo referente a la vitamina C, se encontró 3,87  $\pm$  0,06 mg de ácido ascórbico/ 100 g (b.h), valor inferior al néctar de zarzamora variedad Tupy 10,78  $\pm$  0,26 mg de ácido ascórbico/ 100 g (b.h)<sup>25</sup> y superior al néctar de guinda 2,5 mg ascórbico/ 100 g (b.h)<sup>27</sup>.

#### **CONCLUSIONES**

La zarzamora, como materia prima y néctar reporta la siguiente composición físicoquímica porcentual en base seca: proteína 5,44 y 0,78; fibra 14,59 (materia prima); ceniza 2,43 y 0,78 y carbohidratos 77,49 y 98,43, respectivamente.

Por efecto del proceso, la zarzamora disminuyó su contenido de compuestos fenólicos (mg de ácido gálico /100 g de muestra b.s.) y antocianinas (mg cianidina 3- glucósido / 100 g de muestra b.s.), de 2234,15 y 640,81 (materia prima), a 2086,54 y 472,08 debido al pulpeado-refinado; 914,40 y 188,24 por al estandarizado; 974,866 y 181,96 debido al homogeneizado; 860,71 y 190,85 en el pasteurizado, respectivamente.

En la elaboración del néctar de zarzamora hubo una reducción de su capacidad antioxidante (μmol Trolox/g b.s.) y vitamina C (mg de ácido ascórbico / 100 g muestra b.s.) durante el proceso de 217,66 y 84,41 (materia prima) a 188,48 y 68,13 por efecto del pulpeado-refinado, 130,09 y 59,86 debido al estandarizado, 152,57 y 47,84 por efecto del homogeneizado y 92,21 y 30,50 en el pasteurizado, respectivamente.

A partir del análisis obtenido experimentalmente se puede inducir que la zarzamora tanto como materia prima y néctar, son de gran interés para la industria alimentaria ya que representan un importante aporte de compuestos fenólicos, capacidad antioxidante y antocianinas, los cuales son beneficiosos para la salud.

<sup>-</sup> valor no determinado

 $<sup>^{\</sup>rm a}$  mg ácido gálico / 100 g muestra ;  $^{\rm b}$   $\mu mol\ Trolox\ /g$ 

<sup>°</sup> mg cianidina 3- glucósido / 100 g muestra; d mg de ácido ascórbico / 100 g muestra

#### **AGRADECIMIENTOS**

Ala EPG - UNALM, al Ing. Kenneth Peralta y Zoila Salinas (Centro Experimental Huayuna).

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1. O. Chávez. "Cultivo y manejo de la zarzamora", tesis para optar el título de biólogo, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Michoacán. México, 2011.
- 2. AOAC. Official Methods of Analysis of Association the Official Agricultural Chemists. 18va. Ed. 1-2. 2005.
- 3. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association the Official Agricultural Chemists. 16va. Ed. 1-2.1995.
- 4. M. Giusti; R. Wrolstad.Anthocyanins.Characterization on measurement of anthocyanins by uv- visible spectroscopy. En: *Current protocols in Analytical Chemistry*, 2001; Unit F1.2:1-13.
- 5. T. Swain; W. Hillis. The phenolic constituents. *Journal of Science and Food Agricultural*, 1959; 10: 63-68.
- B. Arnao. Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: A practical case. *Trends in Food Science and Technology*. 2000; 11: 419–421.
- 7. E. Wrolstad; D. Culbertson; A. Nagaki. Sugars and Volatile acids of blackberries. *J. Agri. Food Chem.*, 1980; 28: 553-558.
- D. Nolazco, "Elaboración de néctar de sanqui", tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú.2007; 109p.
- 9. M. Kopjar; N.Nedic; V. Pilizota; J. Babic. Stability of anthocyanins, phenols and free radical scavenging activity through sugar addition during frozen storage of blackberries. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2008; 33: 1-11.
- 10. N. Hassimotto; R. Vieira da Mota; B. Cordenunsi; F. Lajolo. Physico-chemical characterization and bioactive compounds of blackberry fruits (*Rubus* sp.) grown in Brazil.Campinas. Brazil, 2008; 28:702-703.
- 11. I.Tosun; N. Sule; B. Tekguler. Physical and chemical changes during ripening of blackberry fruits. *Journal of Sci. Agric.*, 2008; 6:87-90.
- 12. S. Wang y H. Lin Antioxidant Activity in Fruits and Leaves of Blackberry, Raspberry, and Strawberry Varies with Cultivar and Developmental Stage. *Journal of Agriculture of Food Chemistry*, 2000; 48:140-146.
- 13. S. Sellappan; C. Akoh; G. Krewer. Phenolic compounds and antioxidant capacity of Georgia-grown blueberries and blackberries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002; 50:2432-2438.
- 14. G. Pantedilis.; M. Vasilakakis; G. Mangaranis; G.Diamantidis. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. Faculty of Agriculture. Aristotle University. *Food Chemistry*. Grecia, FR., 2007; 102:777-783.
- 15. A. Proteggente; A. Pannala; G. Paganga; L. Van Buren; E. Wagner *et. al.*, The antioxidant activity of regularly consumed fruit and vegetables reflects their phenolic and vitamin C composition. Free Radical Research, *Food Chemistry*, 2002; 36:217–233.
- M. Kuskoski; A. Troncoso; J. Mancini; R. Fett. Aplicación de diversos métodos químicos para determinar la actividad antioxidante. *Cienc. Tecnol. Aliment. Campinas*, 2005; 25:726-732.

- 17. R. Dávila, "Determinación de taninos, vitamina C y capacidad antioxidante en frutos de carambola (*Averrhoa carambola* L.)", tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima. Perú. 2003; 130p.
- 18. A. Moure; M. Cruz; D. Franco; M. Domínguez; J. Sineiro *et. al.*, Natural antioxidants from residual sources. *Food Chemistry*, 2001; 72: 145-171.
- 19. R. Randhir; Y. Kwon; K. Shetty. Effect of thermal processing on phenolics, antioxidant activity and health relevant functionality of select grain sprouts and seedlings. *Innovative food Science and Emerging Technologies*, 2008; 9:355-364.
- 20. V. Dewanto; X. Wu; R. Liu. *Processed sweet corn has higher antioxidant activity. Food Chemistry*, 2002; 50:4959–4964.
- 21. P. Castillo y L. Miranda.1995. Cinética de la degradación de la vitamina C en el jugo concentrado y congelado de maracuyá. Universidad de Campiñas. Sao Paulo, Brasil.Disponible:http://www.dspace.espol.edu.ec/bitstream/123456789/2054/1/4073. pdf. Acceso el 5 marzo del 2009.
- 22. R. Quispe. "Estudio de la extracción de antocianinas del camote morado (*Ipomoea batatas* (L) Lam)", tesis para optar el título de ingeniero de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú, 2003; 125p.
- 23. J. Tudela; J. Espin; M. Gil. Vitamin C retention in fresh cut potatoes. *Journal of Postharvest Biology and Technology*, 2002; 26:75-84.
- O. Reátegui; E. Guija; M. Castillo. Determinación de la capacidad antioxidante de néctares de frutas. Revista científica de la Universidad Científica del Sur, Lima, Perú, 2008.
- 25. P. Ferreira; V. Da silva; A. Rodrigues; C. Gevehr; A. Silva; R. Silva. Benefits of blackberry néctar (*Rubus* spp.) relative hypercholesterolemia and lipid peroxidation. Nutrición hopitalaria. Brasil, 26 n°. 5, 2011.
- 26. Y. Klopotek; K. Otto; V.Bohm.Processing Strawberries to different products alters contents of Vitamin C, total phenolics, total anthocyanins, and Antioxidant Capacity. *J. Agrie. Food. Chem.*, 2005; 53:5640 5646.
- 27. I. Tosun; N. Sule. An investigation about antioxidant capacity of fruit nectars. *Journal of Nutrition*, 2003; 2:167-169.
- 28. Yuksel, S.; Koca, I. Color Stability of blackberry nectars during storage. *Turkey. Journal of Food Technology*, 2008; 97:166–169.

# SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO<sub>2</sub> EMPLEANDO ULTRASONIDO: CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA PARA APLICACIONES BACTERICIDAS

Roberto Colonia<sup>a</sup>, Vanessa C. Martínez<sup>a</sup>, José L. Solís<sup>a</sup>, Mónica M. Gómez<sup>\*a</sup>

### RESUMEN

El peróxido de zinc  $(ZnO_2)$  fue sintetizado en forma de nanopartículas por medio de la ruta solgel por la que se obtuvo un gel particulado. Para la síntesis se empleó acetato de zinc dihidratado  $(Zn(CH_3COO)_2.2H_2O)$  y peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$  al 30% en un medio acuoso sometido a sonicación. Las nanopartículas de  $ZnO_2$  obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos-X. Mientras que el estudio de la morfología y tamaño de conglomerados cristalinos del nanopolvo, se realizó por microscopía electrónica de transmisión y barrido. Para explorar las propiedades bactericidas del  $ZnO_2$  se realizó pruebas preliminares en las que se expuso este material a las cepas: Staphylococcus Staphylococ

Palabras clave: peróxido de zinc, nanopartículas, bactericida, sonicación.

# NANOPARTICLE SYNTHESIS OF ZINC PEROXIDE: STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION FOR BACTERICIDAL APPLICATIONS

#### ABSTRACT

Zinc peroxide  $(ZnO_2)$  nanoparticles were synthesized by sol-gel technique. The chemicals used for the synthesis were zinc acetate di-hydrate  $(Zn(CH_3COO)_2.2H_2O)$  and hydrogen peroxide  $(H_2O_2)$  at 30% in an aqueous solution with sonication. The structure of the  $ZnO_2$  nanoparticles was characterized by X-ray diffraction. While the morphology and the cluster size were determined using scanning and transmission electron microscopy. For a preliminary evaluation of the bactericidal properties of the  $ZnO_2$ , the material was exposed to Staphylococcus aureus, Escherichia coli y Bacillus subtili, and the nanoparticles presented good bactericidal properties.

**Key words:** zinc peroxide, nanoparticles, bactericidal, sonication.

# INTRODUCCIÓN

El  $ZnO_2$ es un polvo sin olor, de color blanco o ligeramente amarillento, casi insoluble en agua y soluble en ácido. El  $ZnO_2$  es un tipo de peróxido muy estable en condiciones normales, pero cuando llega a 150°C empieza a descomponerse y generar oxígeno, para formar ZnO.

El *ZnO*<sub>2</sub>es un material semiconductor con un ancho de banda prohibida de 4,5 eV<sup>1</sup>, además, es ampliamente utilizado en la industria, tal como la del caucho<sup>2,4</sup>, el procesamiento de plásticos, como oxidante para explosivos y mezclas pirotécnicas<sup>5</sup>, y en los últimos años, en la industria cosmética y farmacéutica, como un aditivo antiséptico en el tratamiento de las enfermedades

Rev Soc Quím Perú. 79 (2) 2013

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú mgomez@uni.edu.pe

de la piel<sup>6-8</sup>. También el  $ZnO_2$  puede usarse en procesos de fotocatálisis<sup>9</sup> y como precursor para la preparación de nanopartículas de  $ZnO^{10-12}$ .

La preparación de  $ZnO_2$  es producida principalmente a partir de los siguientes reactivos: ZnO,  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnEt_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$  o  $ZnCO_3$ .

En el presente artículo reportamos la síntesis de nanopartículas de  $ZnO_2$  mediante la técnica de sol-gel, empleando acetato de zinc di-hidratado  $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$  y peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$  al 30% en un medio acuoso. Durante la síntesis, el sol fue expuesto a sonicación durante diferentes periodos de tiempo.

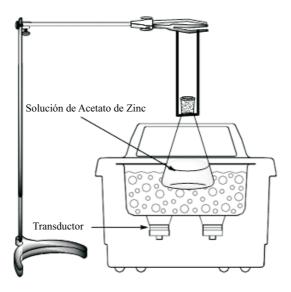
## PARTE EXPERIMENTAL

# Síntesis de las nanopartículas de ZnO2

Para la síntesis de las nanopartículas de  $ZnO_2$  se utilizó la ruta sol-gel; para ello se preparó una solución precursora empleando 5ml de  $H_2O_2$  al 30% con 50 ml de  $H_2O$  y se dejó sonicar la solución por un periodo de 2 min. Luego se disolvió 1g de  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $2H_2O$  en la solución de  $H_2O_2$ , e igualmente se dejó sonicar por un periodo de 5 min hasta obtener una solución homogénea. Con esta solución se procedió a la sonicación de la solución precursora; para esto se posicionó el matraz dentro del sonicador de tal forma que se genere el mayor número de implosiones (figura 1).

Luego de un tiempo determinado de sonicación se centrifugó el coloide para poder separar las partículas del gel formadas. El proceso de centrifugación se realizó durante 20 min a 5000 rpm. Las partículas obtenidas fueron lavadas dos veces con agua destilada. Para secar el gel se dejó a 80°C durante 12 h.

Para la síntesis de las nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> se utilizó el sonicador ultrasónico marca Branson Modelo MT 1510 (42kHz, 75 W).



**Figura 1.** Montaje experimental empleado para la síntesis de nanopartículas de  $ZnO_2$  usando ultrasonido.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

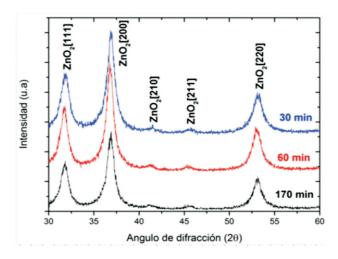
# Análisis de las nanopartículas de ZnO,

La caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas es de gran importancia para interpretar sus propiedades, tanto físicas como químicas, y también lo será para poder explorar las aplicaciones microbiológicas que se puedan proponer. A continuación presentamos la investigación estructural llevada a cabo mediante difracción de rayos-X, el estudio morfológico realizado por microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente se muestran las pruebas microbiológicas preliminares realizadas exponiendo las nanopartículas de  $ZnO_2$  a tres tipos de cepas de diferentes bacterias.

# Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las nanopartículas de  $ZnO_2$  se realizó por DRX empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 0,15045 nm) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de 3°/min. La figura 2 muestra los datos obtenidos para las nanopartículas sintetizadas a diferentes tiempos de sonicación como se indica en la figura (30, 60 y 170 min). Como se puede observar, se presentan notoriamente tres picos anchos asignados a las reflexiones [111], [200] y [220] del  $ZnO_2$ . Débilmente se registran dos protuberancias que corresponderían a las reflexiones [210] y [211] también asignados al  $ZnO_2$ .

Para el análisis de los difractogramas se utilizó el programa TOPAS-Academic <sup>14</sup> que provee una aproximación general de la convolución y refinamiento de los datos con una variedad de perfiles numéricos, sin la necesidad de una convolución analítica. Esto se logra con funciones que representan, la fuente de rayos-X, la aberración del difractómetro (diámetro del goniómetro, si usa monocromador, rejillas, etc.), así como la contribución de la muestra (tamaño del cristalito y microdeformación). Este método es conocido como aproximación por parámetros fundamentales (APF).



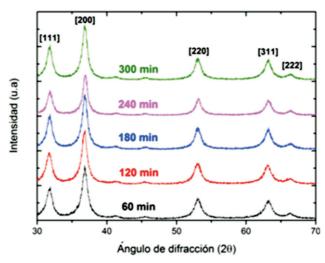
**Figura 2.** Difractograma de rayos X de nanopartículas de  $ZnO_2$  sintetizadas para diferentes tiempos de sonicación.

En el presente trabajo todos los difractogramas pudieron ajustarse satisfactoriamente usando una sola fase correspondiente al  $ZnO_2$ , que posee una estructura cúbica con grupo espacial Pa $\overline{3}$  y parámetro de red de 4,874 Å, donde los átomos de Zn y O están localizados en las posiciones (0,0,0) y (0,413;0,413;0,413), respectivamente.

Mediante el refinamiento de Rietveld<sup>15</sup> y el APF se obtuvo para las tres muestras analizadas (30, 60 y 170 min) que el tamaño de cristalito promedio para las tres muestras fue de 10 nm, y la microdeformación fue 0,35; 0,27 y 0,25, respectivamente.

La figura 3 muestra los difractogramas obtenidos para las nanopartículas sintetizadas para los tiempos de sonicación indicados (60,120, 180, 240 y 300 min). De manera análoga a la figura anterior se presentan notoriamente los tres picos anchos antes identificados y asignados al $ZnO_2$ , pero además, como las muestras fueron analizadas hasta 20 igual a 70, también se pueden identificar las reflexiones [311] y [222] correspondientes al  $ZnO_2$ . Débilmente también se identifican las dos pequeñas protuberancias que corresponderían a las reflexiones [210] y [211] asignadas al  $ZnO_2$ .

Mediante el Refinamiento de Rietveld se obtuvo, para las cinco muestras analizadas (60,120, 180, 240 y 300 min), los siguientes tamaños de cristalito con sus respectivos valores de microdeformación indicados en paréntesis: 9 nm (0,31), 10 nm (0,32), 13 nm (0,28), 12 nm (0,23) y 14 nm (0,18), respectivamente.

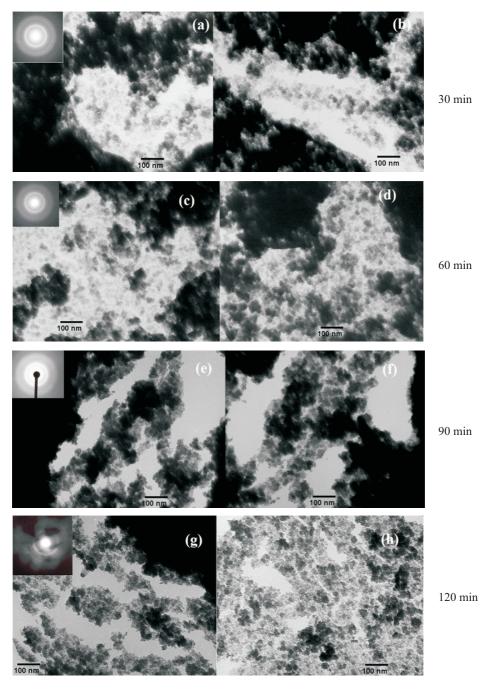


**Figura 3.** Difractograma de rayos X de nanopartículas de  $ZnO_2$  sintetizadas para diferentes tiempos de sonicación

# Microscopía electrónica de transmisión

La morfología y también la estructura de las nanopartículas fueron estudiadas por MET empleando un microscopio Philips EM 400 operando a 80 kV en los modos imagen y difracción. Para su análisis, las nanopartículas fueron dispersadas en agua destilada.

La figura 4 muestra las micrografías de las muestras de nanopolvos sintetizados para diferentes tiempos de sonicación. Para cada una de las muestras se presenta en la esquina izquierda superior, el patrón de difracción obtenido. De esta información y luego de indexar los anillos, se obtuvo que todas las muestras corresponden al *ZnO*<sub>2</sub>.

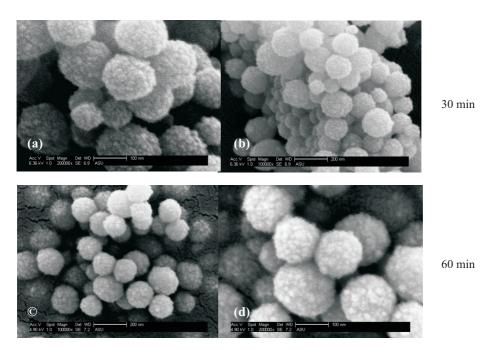


**Figura 4.** Micrografías electrónicas de transmisión para nanopartículas de  $ZnO_2$  sintetizadas empleando los tiempos de sonicación indicados.

# Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis morfológico de los nanopolvos de  $ZnO_2$  se utilizó microscopía electrónica de barrido usando un microscopio electrónico marca Jeol JSM-6300 operado con una aceleración de electrones de 5 kV.

La figura 5 muestra las imágenes para las partículas obtenidas para diferentes tiempos de sonicación. Las figuras 5a y 5b muestran dos magnificaciones diferentes (100 KX y 200 KX) que corresponden a un tiempo de sonicación del coloide de 30 min, mientras que análogamente las figuras 5c y 5d muestran las imágenes correspondientes a un coloide sonicado durante 60 min. Ambos materiales muestran conglomerados cristalinos esféricos de entre 100 y 200 nm, de una apariencia racimosa (similar al que en la naturaleza se observa en la frambuesa). Dichos conglomerados cristalinos están constituidos a su vez por nanopartículas mucho más pequeñas, que para la resolución de su tamaño, por este técnica no se puede determinar. Esta información es complementaria a la obtenida por DRX y MET, donde se determina el promedio y el tamaño directamente de cristalitos que conforman los conglomerados cristalinos que por MEB se puede apreciar claramente.



**Figura 5.** Micrografías electrónicas de barrido para nanopartículas obtenidas de coloides sonicados durante los tiempos indicados a 60°C.

### Evaluación de la actividad antimicrobiana

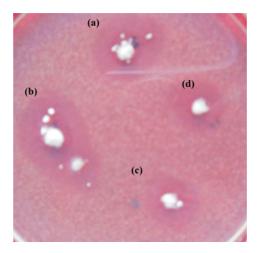
No se conoce una metodología para la evaluación de las propiedades bactericidas de los materiales nanoparticulados. El método más comúnmente utilizado en laboratorio por su sencillez y rapidez, es la técnica de difusión por discos en agar, que es utilizada para generar datos cualitativos. <sup>16</sup> Esto se fundamenta en la inhibición del crecimiento bacteriano mediante

la difusión de las nanopartículas de  $ZnO_2$  en un medio de cultivo sólido, el mismo que se evidencia con la formación de zonas claras o halos de inhibición.

Mediante esta técnica se realizó los estudios preliminares de la actividad antimicrobiana de las nanopartículas de  $ZnO_2$ , para lo cual se empleó 3 cepas patógenas: Bacillus subtilis(ATCC 6051), Escherichia coli(ATCC 25922) y Staphylococcus aureus (ATCC 25923). Todas las pruebas de actividad antimicrobiana se realizaron incubando a una temperatura de 37 °C en una estufa por un tiempo de 24 h; luego de ese tiempo se procedió a medir los halos correspondientes.

Las figuras 6-8 muestran las imágenes de los análisis microbiológicos realizados para diferentes cepas. Para cada uno de los cultivos se colocó muestras de nanopartículas ZnO<sub>2</sub> obtenidas a diferentes tiempos de irradiación ultrasónica: (a) 60 min, (b) 120 min (c) 180 min y (d) 240 min, respectivamente.

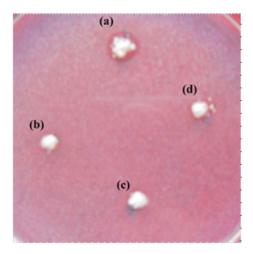
La figura 6 muestra los resultados obtenidos para las partículas de  $ZnO_2$  con cepas de Bacillus subtilis. Se puede observar en todas las muestras halos grandes ( $\sim 10$  mm) y opacos. La opacidad de los halos sería indicativo de un proceso parcial de crecimiento microbiano dentro de ellos, dado a que hay colonias resistentes al producto.



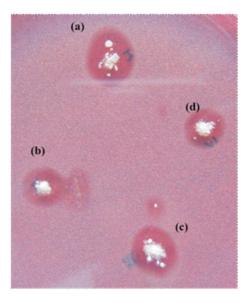
**Figura 6.** Análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de *ZnO*<sub>2</sub> en cepas de *Bacillus subtilis*. Las muestras (a), (b), (c) y (d) corresponden a diferentes tiempos de sonicación: 60 min, 120 min, 180min y 240 min, respectivamente.

La figura 7 presenta la imagen del análisis obtenido para las partículas de  $ZnO_2$  con cepas de *Escherichia coli*. En este caso se observa anillos muy pequeños ( $\sim$  1-2 mm) pero limpios. Lo que sería indicativo de un débil proceso bactericida del producto.

Finalmente, la figura 8 muestra la imagen del análisis realizado para las partículas de  $ZnO_2$  en cepas de Staphylococcus aureus. En este caso se observa anillos muy grandes ( $\sim 10$  mm) y limpios. Lo que claramente mostraría una muy buena propiedad bactericida de las nanopartículas de  $ZnO_2$  ante estas cepas.



**Figura 7.** Análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de *ZnO*<sub>2</sub> en cepas de *Escherichia coli*. Las muestras (a), (b), (c) y (d) corresponden a diferentes tiempos de sonicación: 60min, 120min, 180min y 240min, respectivamente.



**Figura 8.** Análisis de la actividad antimicrobiana de las muestras de  $ZnO_2$  en cepas de *Staphylococcus aureus*. Las muestras (a), (b), (c) y (d) corresponden a diferentes tiempos de sonicación: 60 min, 120 min, 180min y 240 min, respectivamente.

Según los análisis de DRX y MET se tiene que las nanopartículas sintetizadas por sonicación corresponden a una sola fase y es el  $ZnO_2$ .

La síntesis de las nanoestructuras de  $ZnO_2$  debe proceder por medio de la siguiente reacción rédox:

$$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O_{(ac)} + H_2O_2 \xrightarrow{Ultrasonido} ZnO_2 \downarrow + 2(CH_3COOH)_{(ac)} + 2H_2O$$

Según los resultados de DRX, las dimensiones promedios de los cristalitos de  $ZnO_2$  está entre 9 y 14 nm; el tamaño se incrementa conforme se incrementa el tiempo de sonicación, mientras que la microdeformación disminuye. Según las micrografías SEM de las nanopartículas (figura 5) se observa que la distribución de los tamaños de los aglomerados es más uniforme a mayor tiempo de sonicación, pero a menor tiempo de sonicación se tiene conglomerados muy pequeños ( $\sim$ 30 nm) y algunos de mayor tamaño ( $\sim$ 200 nm).

Todas las nanopartículas de  $ZnO_2$  tienen actividad antimicrobiana; sin embargo se puede observar que las nanopartículas de  $ZnO_2$  obtenidas con tiempo de sonicación de 60 min son las que presentan la mejor actividad antimicrobiana, la cual se hace cada vez menor conforme el tiempo de sonicación se incrementa. Es posible que esto se deba a que el tamaño promedio de los cristalitos se incrementa a mayor tiempo de sonicación y la microdeformación disminuye. La disminución de la microdeformación está relacionada a que el material tiene menos defectos; lo que sería un indicativo de que el tamaño y los defectos del material son muy importantes para la determinación de su propiedad bactericida.

### **CONCLUSIONES**

Nanopartículas de  $ZnO_2$  fueron sintetizadas por la ruta sol-gel empleando como agente externo radiación sonoquímica. El tamaño de los cristalitos determinado por DRX fue entre 9 y 14 nm con una presencia de microdeformación que disminuye a medida que el tiempo de sonicación aumenta. Las partículas se encuentran conglomeradas en esferas que muestran una apariencia racimosa con tamaños entre 100 y 200 nm. Las nanopartículas evaluadas cualitativamente ante las cepas patógenas seleccionadas presentaron una gran actividad antimicrobiana para el Staphylococcus aureus.

### **AGRADECIMIENTO**

Los autores agradecen a la bióloga Kety León por los análisis microbiológicos, al Dr. Alcides López por los análisis de microscopía electrónica de transmisión y al Dr. Alec Fischer por los análisis de microscopía electrónica de barrido. Uno de nosotros (R.C.) agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) por la beca otorgada.

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnología del Perú (CONCYTEC) y del Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI).

# BIBLIOGRAFÍA

- 1. W. Chen, Y.H. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, Synthesis, Thermal Stability and Properties of ZnO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C.* 2009; 113: 1320-1324.
- 2. Ibarra, L., Alzorriz, M. Effect of Temperature on the Crosslink Densities of Nitrile Rubber and Carboxylated Nitrile Rubber with Zinc Peroxide. *J. Appl. Polym. Sci* 2002; 86: 335–340.

- L. Ibarra, A. Marcos-Fernández, M. Alzorriz, Mechanistic approach to the curing of carboxylated nitrile rubber (XNBR) by zinc peroxide/zinc oxide, *Polymer* 2002; 43: 1649-1655.
- 4. L. Ibarra, M. Alzorriz, Ionic Elastomers Based on Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) and Zinc Peroxide: Influence of Carboxylic Group Content on Properties, *J. Appl. Polym. Sci* 2002; 84: 605-615.
- 5. R. Hagel, Verwendung von Zinkperoxid als Oxidationsmittel für Sprengstoffe und Pyrotechnische Gemische 1984.
- 6. F. L. Meleney, H. D. Harvey, The Combined use of zinc peroxide and sulfanilamide in the treatmnet of chronic, undermining, burrowing ulcers due to the micro-Aerophilic Hemolytic Streptococcus. *Annals of Surgery* 1939; 1067-1094.
- 7. F.L. Meleney, Zinc Peroxide in Surgical Infections. *The American Journal of Nursing* 1941; 41: 645-649.
- 8. B.A. Johnson, F.L. Meleney, The antiseptic and detoxifying action of zinc peroxide on certain surgical aerobic, anaerobic and micro-Aerophilic Bacteria. *Annals of Surgery* 1939; 109.
- 9. C.-C. Hsu, N. L.Wu, Synthesis and photocatalytic activity of ZnO/ZnO<sub>2</sub> composite. *J. Photochem. Photobiol.* 2005; *A* 172: 269–274.
- 10. M. Sun, W. Hao, C. Wang, T.A. Wang, Simple and green approach for preparation of ZnO<sub>2</sub> and ZnO under sunlight irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 2007; 443: 342–346.
- 11. N. Uekawa, J. Kajiwara, N. Mochizuki, K. Kakegawa, Y. Sasaki, Synthesis of ZnO Nanoparticles by Decomposition of Zinc Peroxide. *Chem. Lett*, 2001; 606-607.
- 12. N. Uekawa, N. Mochizuki, J. Kajiwara, F. Mori, Y.J. Wu Jun, K. Kakegawa, Nonstoichiometric properties of zinc oxide nanoparticles prepared by decomposition of zinc peroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003; 5: 929–934.
- 13. C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2004.
- 14. R. W. Cheary, A. A. Coelho, A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. *J. Appl. Cryst* 1992; 25: 109-121.
- 15. R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, 2002.
- 16. J. Chapman, T. Sullivan, F. Regan, *Nanoparticles in Anti-Microbial Materials*, The Royal Society of Chemistry, 2012.

# ESTABILIDAD Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LA PULPA LIOFILIZADA DE TRES MORFOTIPOS DE AGUAJE

(Mauritia flexuosa L. f.)

Víctor Sotero<sup>1</sup>, Mara Luján<sup>2</sup>, Luis Freitas<sup>1</sup>, Claudia Merino<sup>1</sup>, Éricka Dávila<sup>1</sup>

### RESUMEN

Las pulpas de tres morfotipos de aguaje (Mauritia flexuosa L.f): Amarillo, Color y Shambo, procedentes de la Amazonía peruana, fueron liofilizadas y sometidas a los siguientes ensayos: a) Humedad de equilibrio, utilizando el método estático, para obtener sus isotermas de adsorción y ajustando los resultados con la ecuación de B.E.T., con la finalidad de determinar si estas muestras son higroscópicas o no. b) Encapsulado de la harina y almacenamiento a 30 °C por seis meses, para evaluar la estabilidad de los componentes bromatológicos y β-caroteno (determinado por el método espectrofotométrico a λ=450 nm). c) Evaluación de la actividad antioxidante, utilizando el método de captura de los radicales libres DPPH. De acuerdo a los resultados obtenidos se observó que en las pulpas liofilizadas, la concentración de ciertos componentes para los morfotipos Amarillo, Color y Shambo fueron: Aceite de 48,23%, 33,44% y 47,47%; proteínas de 6,56%, 5,59% y 6,25%, β-caroteno de 14,6 mg/100g, 10,3 mg/100g y 6,3 mg100g; calcio 6472,68 mg/100g; 7535,52 mg/100g y 15128,42 mg/100g, respectivamente. Las pulpas liofilizadas de los tres morfotipos se encuentran en la zona seca (de 0 a 25%) donde las isotermas se ajustan con la ecuación de B.E.T. La degradación del β-caroteno para los morfotipos Amarrillo, Color y Shambo después de seis meses fue de: 56,85%, 79,61% y 38,10%, respectivamente. El morfotipo Color presentó mejor actividad antioxidante con un valor de IC<sub>50</sub> de 3286,8 µg/mL, en comparación con los morfotipos Shambo y Amarillo que registraron valores de IC<sub>so</sub> de 6943,4 μg/mL y 9230,4 μg/mL.

Palabras clave: Aguaje, Mauritia flexuosa, liofilizado, antioxidantes

# STABILITY AND ANTIOXIDANT ACTIVITY OF FREEZE-DRIED FLOUR OF THREE MORPHOTYPES OF AGUAJE

(Mauritia flexuosa L. f.).

### **ABSTRACT**

Pulp of three morphtypes of aguaje (*Maurita flexuosa* L.f): Yellow, Colour and Shambo were freeze dried operation, realized their chemical analysis and this product was submitted to the following trials: a) Humidity of equilibrium, utilizing the static method, being obtained this isotherms of adsorption and adjusting the results with the equation of B.E.T., to determine if these samples are hygroscopic or not. b) Encapsulated of the flour and stored to  $30^{\circ}$ C for six months, for evaluate the stability of the nutritional components and  $\beta$ -carotene utilizing for this the spectrophotometric method at a length of wave of 450 nm. c) Evaluation of the antioxidant activity, utilizing the free radicals scavenging of the DPPH. According to the results was observed that the freeze-dried pulp of the three morphtyps, the concentration of

Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana (IIAP), e-mail: proyectopalmeras@gmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Universidad Nacional de la Amazonía Peruana (UNAP), Iquitos, Perú. Tesista del Programa PROBOSQUES - IIAP. E-mail: maralu32@hotmail.com

several components for morphtyps Yellow, Colour and Shambo were: oil of 48.23%, 33.44% and 47.47%; proteins of 6.56%, 5.59% y 6.25%,  $\beta$ -carotenes of 14.6 mg/100g, 10.3 mg/100g y 6.3 mg100g, calcium 6472.68 mg/100g; 7535.52 mg/100g and 15128.42 mg/100g, respectively. freeze-dried pulps are in the dry zone (from 0 to 25%) and the isotherms are adjusted with the equation of B.E.T. Degradation of  $\beta$ -carotene for the Yellow, Colour and Shambo morphtyps were of: 56.85%, 79.61% y 38.10%. Color morphtype presented the best antioxidant activity with 3286.8  $\mu$ g/mL, with respect to Shambo and Yellow which registered the following IC  $_{50}$  values: 6943.4  $\mu$ g/mL and 9230.4  $\mu$ g/mL, respectively.

Key words: Aguaje, Maurita flexuosa, freeze dried, antioxidants.

# INTRODUCCIÓN

El aguaje (*Mauritia flexuosa* L.f.) es una palmera nativa de la amazonía y desempeña un papel importante en la compleja cadena alimentaria del bosque tropical debido a que su fruto es un alimento importante de especies de la biodiversidad amazónica¹. Los extractores reconocen hasta tres tipos de aguaje por el color de los frutos: "amarillo" cuando todo el mesocarpio es de color amarillo, "color" cuando la parte externa del mesocarpio es rojo y el resto amarillo y "shambo" cuando todo el mesocarpio es rojo². Según investigaciones realizadas con el aceite de estos tres morfotipos encontraron que contenían 26,4; 34,2 y 28,4 mg/100g de  $\beta$ - caroteno para Color, Amarillo y Shambo, respectivamente.³

Investigadores partiendo del conocimiento de deficiencia en vitamina A en países en vías de desarrollo indican que en la región San Martín (selva alta en Perú) existe una prevalencia de niveles deficientes de vitamina A de 8,1%. Realizaron estudios con 52 niños menores de cinco años en una comunidad de esta región y constataron que los niveles de sericos de retinol fueron de 65,4% con nivel mayor a 30 g/dl, un 28,8% entre 20 y 30 g/dl y un 5,8% con menos de 20 g/dl. Por tal motivo, recomiendan consumir alimentos regionales como pijuayo, para suplir esta deficiencia<sup>4</sup>.

Actualmente, es factible obtener pulpa de frutos deshidratados utilizando las operaciones de secado en estufa, secadores solares, atomización o liofilización. Entre éstos, uno de los procesos más adecuados es la liofilización, que genera la deshidratación por congelación y sublimación, bajo condiciones cuidadosamente controladas de presión y temperatura, para dejar una estructura que revierta el estado previo, por adición de agua<sup>5</sup>. Estos procesos son muy importantes para incrementar el contenido vitamínico de la pulpa del aguaje, así como para conservar la pro-vitamina A por el mayor tiempo posible sin sufrir mayor disminución, ya que es considerada la más sensible y lábil, susceptible de deteriorarse fácilmente por oxidación, cambios de pH, temperatura y acción de la luz, entre otros<sup>6</sup>.

Se ha logrado conservar la pulpa de aguaje a temperatura ambiente por 42 días utilizando métodos de factores combinados manipulando deshidratación con temperaturas moderadas y preservantes<sup>7</sup>.

Las cápsulas son masas sólidas o semisólidas principalmente de gelatina y que se utilizan para administrar polvos, suspensiones o líquidos. Existen riesgos en la preparación de cápsulas, como la humedad; debe evitarse el uso de materiales higroscópicos; el almacenamiento debe ser en lugares secos y frescos<sup>8</sup>. Para obtener la estabilidad de un producto encapsulado, la USP23/NF18 Pharmacopeia<sup>9</sup>, indica que se debe realizar el análisis de estabilidad para determinar el uso, tiempo de vida útil, propiedades y características que posee un producto al momento de su fabricación.

El objetivo del presente trabajo fue realizar la evaluación de la estabilidad de la pro-vitamina A en la pulpa liofilizada de tres morfotipos de aguaje (*Mauritia flexuosa L.f.*).

### PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de frutos de aguaje fueron recolectadas en las comunidades de Aucayo, Libertad y Centro Unión, ubicadas en la cuenca baja del río Amazonas, distrito de Fernando Lores, provincia de Maynas en la Región Loreto; se recolectaron en forma manual en estado pintón, evidenciado por el color, firmeza al tacto del fruto, y ausencia de daños. Después de recolectar los frutos se separaron del racimo, lavaron con abundante agua limpia para remover los residuos y la tierra que recogió durante la cosecha.

Después del proceso de adecuación se procedió al tratamiento de maduración el cual consiste en sumergir los frutos completamente en agua limpia a una temperatura de 60°C durante un lapso de 4 a 6 horas. El despulpado de los frutos se realizó en forma manual.

# Liofilizado

La pulpa de aguaje fue previamente congelada y después deshidratada a – 50°C en un equipo LABCONCO de 4,5 L, y a 700 mm de Hg.

# Determinación de humedad de equilibrio experimental

Se utilizó el método estático, para lo cual las muestras de aguaje liofilizadas se colocaron en desecadores con diferentes soluciones saturadas. Se dejaron en los desecadores hasta alcanzar el equilibrio, después de retirar las muestras fueron pesadas en balanza analítica, y así obtener la humedad en equilibrio, de manera que se pueda construir las isotermas de adsorción, lo cual se verificó cuando el peso de las muestras se hizo constante. Se realizó tres repeticiones de cada punto de las curvas. Las muestras en equilibrio se llevaron a una estufa de aire forzado para determinar la humedad del aguaje liofilizado. Las isotermas de absorción se realizaron utilizando el modelo de la ecuación dada por Brunauer, Emmett y Taller (B.E.T.)<sup>10</sup>.

# Determinación de la composición química (análisis bromatológico)

Las determinaciones de humedad, grasas, proteínas y cenizas se realizaron siguiendo los protocolos dados por el Instituto Adolfo Lutz<sup>11</sup>.

### Análisis de estabilidad

Las muestras de pulpa liofilizadas de los tres morfotipos fueron encapsuladas en recipientes de gelatina blanda y estos fueron sometidos a la prueba de estabilidad intermedia, según las indicaciones dadas por la USP23/NF18 Pharmacopeia<sup>9</sup>, para lo cual se incubaron por seis meses, obteniéndose alícuotas cada tres meses para los análisis de vitamina A.

# Análisis de β-caroteno

Se realizó por el método espectrofotométrico<sup>12</sup>. Se utilizó un equipo Agilent Technologies Cary 60 UV/vis.

### **Elementos**

Se utilizó el método espectrofotométrico a la flama, de absorción atómica<sup>13</sup>. El equipo empleado fue Varian AA 240.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de aguaje antes de ser sometidas al proceso de deshidratación, fueron previamente pesadas para determinar el rendimiento que se obtiene cuando se encuentran secas; los resultados experimentales se indican en la tabla 1, donde se dan los pesos y rendimientos de los tres morfotipos. La diferencia que se obtiene por cada peso es aproximadamente un 25% de muestra, deshidratándose aproximadamente un 75% de agua contenida en cada morfotipo. En la tabla 2 se presentan los resultados de los análisis bromatológicos de los tres morfotipos de aguaje, observándose una mayor concentración de aceite en el morfotipo Color con 34,47%, comparado con Amarillo y Shambo, que presentan 18,73 y 21,54%, respectivamente.

Item Amarillo Color Shambo Peso de inicio, kg./gr. 1366,0 1782,0 980,0 Peso final liofilizado, kg./gr. 368.6 455.8 250.4 Rendimiento, % 26,98 25.58 25,55

**Tabla 1.** Peso de aguaje de pulpa fresca y liofilizada

**Tabla 2.** Análisis bromatológicos de pulpa de aguaje.

Parámetro	Pulpa	de aguaje (sin li	ofilizar)
rarametro	Amarillo	Color	Shambo
Humedad %	48,34	53,85	59,59
Cenizas %	1,02	1,43	1,28
Aceites %	18,73	34,47	21,54
Proteínas %	2,10	2,36	3,6
Carbohidratos	29,81	7,89	13,99

La tabla 3 muestra el valor de los micronutrientes. Asimismo, se observa que la concentración en todos los metales obtenidos prácticamente es 10 veces más que lo obtenido por Vásquez³, al trabajar con pulpa fresca de aguaje de los tres morfotipos. Este resultado es concordante, debido a la pérdida de humedad por la pulpa del aguaje, al ser sometida a la liofilización. Dando como ventaja el consumo de este producto, debido a la cantidad de minerales que posee, como es el caso del calcio que varía de 7535,32 a 15128,42 mg/100g, de esencial importancia en el metabolismo humano, ya que aproximadamente, el 2% del cuerpo humano adulto es calcio. El 99% de calcio y 75% fósforo, son encontrados como constituyentes de los huesos y dientes, dándoles fuerza y rigidez¹⁴.

Tabla 3. Elementos obtenidos en el aguaje liofilizado de tres morfotipos.

Elemento	Amarillo mg/100g	Color mg/100g	Shambo mg/100g
Calcio	6472,68	7535,52	15128,42
Potasio	1673,37	2488,16	1420,93
Sodio	331,13	220,42	350,43
Magnesio	212,57	171,43	141,08
Manganeso	2,03	16,28	15,59
Zinc	8,25	1,33	3,05
Cobre	2,32	1,21	0,52
Fierro	1,43	2,67	1,33

Las isotermas de adsorción obtenidas de las muestras expuestas a la temperatura ambiente (27 °C) y a actividades de agua de 0,3% a 8,0 % se muestran en las figura 1. Estas gráficas presentan una relación de humedad en equilibrio de pulpa de aguaje liofilizado con la humedad relativa (HR). Las isotermas de adsorción se dividen en tres zonas en función de la actividad del agua, desde la zona I (seca) a la zona III (de alta humedad)<sup>15</sup>. Las isotermas de adsorción del aguaje liofilizado muestra la zona I, donde el agua del fruto es más fuertemente adsorbida y más inmóvil; la aw va de 0 a 25%. Esta agua no puede intervenir en reacciones

como disolvente, tampoco se congela y es difícil de eliminar en deshidratación. En estas gráficas se pueden observar que según la clasificación de B.E.T., las isotermas de Shambo y Amarillo estarían en la clasificación II, isoterma conocida como sigmoide, característica de productos solubles y la de Color, en el tipo IV, con absorción de un producto hidrófilo (figuras 2, 3 y 4).

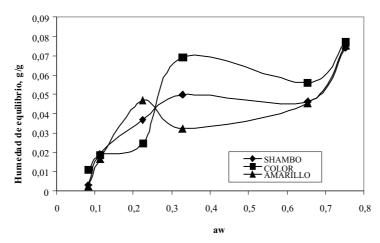


Figura 1. Isotermas de adsorción de tres morfotipos de aguaje liofilizado a 27 °C

**Tabla 4.** Comportamiento químico de muestras liofilizadas de aguaje, para los morfotipos Amarillo, Color y Shambo.

Ensayo	Tiempo cero			Т	res mese	es	Seis meses		
Bromatológico	Amarillo	Color	Shambo	Amarillo	Color	Shambo	Amarillo	Color	Shambo
Humedad %	3,19	7,18	2,58	7,15	8,73	7,17	9,06	9,06	7,41
Cenizas %	2,24	2,94	2,30	1,93	2,32	1,91	1,99	2,48	1,91
Aceites %	48,23	33,49	47,47	25,38	62,16	49,79	64,03	24,25	46,82
Proteínas %	6,56	5,69	6,25	13,4	7,87	11,08	13,56	11,37	14,44
β-caroteno mg/100g	14,6	10,3	6,3	11,9	10,8	2,1	6,3	2,1	3,9

**Tabla 5.** Evaluación de la actividad antioxidante, como porcentaje de inhibición del radical DPPH por la pulpa liofilizada de tres morfotipos de aguaje.

Manfatina		IC50 na/mI			
Morfotipo	10000 ug/mL	3000  ug/mL	1000 ug/mL	300 ug/mL	IC50 ug/mL
Amarillo	52,07	25,37	10,78	8,04	9230,4
Color	62,00	32,24	16,62	6,72	3286,8
Shambo	70,37	38,09	17,59	9,05	6943,4

De acuerdo a la tabla 4, donde se dan las muestras liofilizadas encapsuladas y sometidas al análisis de estabilidad por seis meses a temperatura de  $30^{\circ}$ C; se observa un incremento de humedad en los tres morfotipos, lo que conlleva a variaciones de los otros componentes. Observando los resultados de estabilidad del β-caroteno encapsulado conteniendo la pulpa de aguaje liofilizado, por un lapso de 180 días, se observa que la concentración inicial, prácticamente triplica lo obtenido por Vásquez<sup>17</sup>, al trabajar con pulpa seca. Este resultado es concordante, debido a la pérdida de humedad por la pulpa del aguaje, al ser sometida a la operación de deshidratado por liofilización. Del mismo modo esta cifra es superior a la de pulpa fresca de aguaje<sup>18</sup>; se reportan valores entre 11,05 mg/100g a 35,8 mg/100g, y al de umarí que presenta entre 7,9 mg/100g y 15,3 mg/100g<sup>19</sup>.

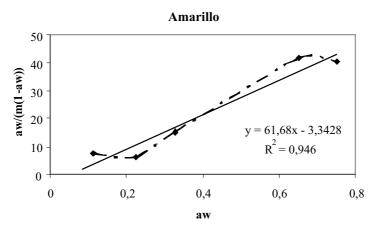
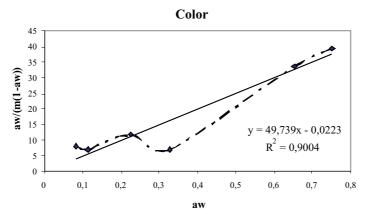


Figura 2. Isoterma ajustada a la ecuación de B.E.T. para harina de aguaje (Amarillo)



**Figura 3.** Isoterma ajustada a la ecuación de B.E.T. para harina de aguaje (Color)

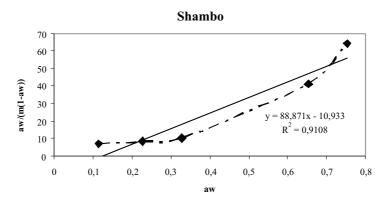


Figura 4. Isoterma ajustada a la ecuación de B.E.T. para harina de aguaje (Shambo)

En la *tabla 5*, se presenta el porcentaje de inhibición de la pulpa de aguaje liofilizado; se observa que en todas las concentraciones efectuadas el morfotipo Shambo presenta mayor actividad antioxidante. Las  $IC_{50}$  obtenidas fueron >50%, Estos datos demuestran una actividad antioxidante moderada si se compara con la pulpa, cáscara y semilla de camu camu, los cuales presentan a 300 ug/ml una actividad antioxidante de 75,33, 76,64 y 43,54, respectivamente<sup>20</sup>.

### **CONCLUSIONES**

En los análisis bromatológicos se observa que a medida que transcurre el tiempo las muestras encapsuladas se vuelven inestables mostrando diferentes variaciones en: humedad, cenizas, aceites y proteínas.

Según la clasificación dada para las isotermas de absorción, las de Shambo y Amarillo estarían en la clasificación II, característica de productos solubles y la de Color en el tipo IV, con absorción de un producto hidrófilo.

La determinación de carotenos durante su almacenamiento a temperatura de 30°C se nota una leve degradación oxidativa lo que nos indica presencia de inestabilidad en la muestra. La mejor actividad antioxidante la presentó el morfotipo Color, seguido de Shambo y finalmente el Amarillo.

## **AGRADECIMIENTO**

El presente estudio se realizó con el apoyo financiero de proyectos INCAGRO dentro del proyecto "Mejoramiento genético, caracterización molecular y tecnologías de alto valor agregado del aguaje (*Mauritia flexuosa* L,f) de la Amazonía"

# BIBLIOGRAFÍA

- 1. Flores, S. Cultivo de Frutales Nativos Amazónicos. Manual para el extensionista. Lima: Mirigraf S.R.L., p. 7-14. 1997.
- 2. Rojas, R. *En*: Fundación Peruana para la Conservación de la Naturaleza Pro Naturaleza . Estudio de las cadenas productivas de aguaje y tagua, Reserva Nacional Pacaya Samiria, Loreto – Perú, 103 p. 2006.

- 3. Vásquez, P.; Sotero, V.; Del Castillo, D.; Freitas, L.; Maco, M. Diferenciación química de tres morfotipos de *Mauritia flexuosa* Lf, de la Amazonía peruana, *Rev Soc Quím Perú*, 2009; 75(3): 320-328.
- 4. Alva, I.; Blas, M.; De los Santos, V.; Grados, F.; Gutiérrez, M. Prevalencia de la deficiencia de vitamina A en niños menores de 5 años en una comunidad rural de la selva peruana, *Pediátrica*, 2004; 8(1): 7-12.
- 5. Amos, J. Manual de industrias alimentarias. Ed. Acribia Zaragoza, 240 p. 1986.
- 6. Belitz, D. R.; Grosch, W. Química de los alimentos. Ed. Acribia Zaragoza, p. 180. 1985.
- 7. García, R.; Reátegui, D. Conservación de pulpa de *Mauritia flexuosa* L, "aguaje", con aplicación de métodos de factores combinados, *Rev Amazónica de Investigación Alimentaria* (RAIA), 2002; 2(1):59-68.
- 8. Martin, N.A. Principios de Físico-Química para Farmacia y Biología. Ed. Alambra S.A. México, p. 611-638. 1970.
- 9. United States Pharmacopeial Convention, USP 23 /NF 18 States Pharmacopoeia, 22 ed. Easton: Mack Printing, 1963.
- 10. Brunauer, S. Emmett, P.H. and Teller, E. (B.E.T.). Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am, Chem*, Soc, 1938; 60:309-314.
- 11. Adolfo, Lutz. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 2<sup>ed</sup>. São Paulo, Vol. 1, 583 p. 1985.
- 12. Higby, K. A simplified method for determination of the carotenoid distribution in natural and carotene fortified orange juice, *J, Food Sci*, 1962; 27:42-49.
- 13. Osborne, D.R.; Vgogt, P. Análisis de los nutrientes de los alimentos, Zaragoza. Ed. Acribia S.A., 258 p. 1986.
- 14. Mitchell, H.; Rynbergen, H.; Anderson, L.; Dibbe, M. Nutrição, 16<sup>ed</sup>. Ed Intercontinental, Río de Janeiro, p. 57-73. 1978.
- 15. Fennema, O.R.; Food Chemistry, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1069p. 1997.
- Andrade, R.; Lemus, R.; Pérez, C. Models of sorption isotherms for food uses and limitation, Vitae Revista de la Facultad de Química Farmacéutica, Medellin, 2011; 18(3): 325-334.
- 17. Vásquez, P.; Freitas, L.; Torres, R.; Mancini-filho, J.; Sotero, V. Chemical characterization and oxidative stability of the oils from three morphotypes of *Mauritia flexuosa* L.f., from Peruvian Amazon, *Grasas y Aceites*, 2010; 61(4):390-397.
- 18. Yuyama, O.; Yonekura, L.; Aguiar, J. Sousa, R. Biodisponibilidade dos carotenoides do buriti (*Mauritia flexuosa* L.) em ratos. *Acta amazônica*, Manaus, 1998; 28(4): 409-415.
- 19. Marinho, H.A.; Castro, J.S. Carotenóides e valor da provatamina A em frutos da região amazônica: pajurá, piquia, tucuma e umari. In: XVII Congresso brasileiro de fruticultura, Belém, Anais, Belém, 17p. 2002.
- Sotero, V.; Silva, L.; Garcia, D.; Iman, S. Evaluación de la actividad antioxidante de la pulpa, cáscara y semilla del fruto del camu camu, Rev Soc Qum Perú, 2009; 75 (3): 293-299.

# METABOLITOS SECUNDARIOS DEL LIQUEN Hypotrachyna chicitae

Olivio Castro Mandujano<sup>1\*</sup>, Juan Carlos Cedrón<sup>2</sup>

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el liquen *Hypotrachyna chicitae*, recolectado en el departamento de Junín (Perú). Del extracto con cloroformo se aislaron dos metabolitos mayoritarios, los cuales fueron elucidados por técnicas espectroscópicas, identificándose tales compuestos como ácido úsnico y atranorina.

Palabras clave: Liquen, Hypotrachyna chicitae, atranorina, ácido úsnico.

# TWO METABOLITES FROM LICHEN Hypotrachyna chicitae

### **ABSTRACT**

In this work the lichen *Hypotrachyna Chicitae*, collected in the province of Junin (Peru), was studied. From the cloroformic extract two metabolites were isolated in a large quantity. Identification of the two metabolites was achieved by spectroscopic techniques, resulting on usnic acid and atranorin.

Key words: Lichen, Hypotrachyna chicitae, atranorin, usnic acid.

### INTRODUCCIÓN

Los líquenes son organismos simbióticos conformados por un hongo y un alga. Crecen sobre rocas, corteza, hojas de árboles, suelos, etc, y son muy resistentes a condiciones climáticas adversas, tales como humedad, altitud, temperatura, entre otros¹. Se conocen alrededor de 17000 especies de líquenes, las cuales se caracterizan por producir un grupo de metabolitos secundarios característicos, llamados compuestos liquénicos². Dentro de estos compuestos destacan los dépsidos, depsidonas, depsonas, dibenzofuranos y ácido úsnico³. Más de mil metabolitos secundarios han sido aislados de diversas especies de líquenes y varios de ellos poseen importantes actividades biológicas⁴. Por ejemplo, se ha reportado actividad antimicrobiana, antifúngica y antitumoral para el (+)-ácido úsnico (figura 1)⁵.

El género *Hypotrachyna* agrupa alrededor de 150 especies distribuidas principalmente a lo largo de la cordillera de los Andes. Sin embargo, pese al alto número de especies que se mencionan, son escasos los estudios fitoquímicos realizados, y a nivel nacional, estos resultan insuficientes. En el presente trabajo se estudió la especie *Hypotrachyna chicitae*, distribuida en zonas andinas de Sudamérica como Perú, Bolivia y Colombia. De acuerdo a la literatura científica, éste es el primer trabajo que se realiza sobre esta especie recolectada en Perú.

Rev Soc Quím Perú. 79 (2) 2013

.

Pontificia Universidad Católica del Perú. Sección Química. Av. Universitaria 1801, Lima 32 - Perú. ocastro@pucp.pe

Universidad de Ingeniería & Tecnología (UTEC). Av. Cascanueces 2281 Santa Anita, Lima 43 - Perú.

Figura 1. Estructura del (+)-ácido úsnic

### PARTE EXPERIMENTAL

# Material biológico

La especie *Hypotrachyna chicitae* fue recolectada entre las lagunas de Lasuntay y Chuspicocha, las cuales están al pie del nevado de Huaytapallana (provincia de Huancayo, departamento de Junín) sobre los 4000 msnm, en julio del 2000. La determinación taxonómica (tabla 1) fue realizada por el biólogo Ángel Ramírez, de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Tabla 1. Taxonomía del liquen en estudio

Reino	Fungi
Clase	Lecanoromycetes
Orden	Lecanorales
Familia	Parmeliaceae
Género	Hypotrachyna
Especie	Hypotrachyna chicitae

### Extracción

Un total de 300 gramos de muestra limpia, seca y molida, fue macerada en 1 litro de cloroformo, por tres días; esta maceración se repitió por una vez más. La solución obtenida fue filtrada y concentrada, obteniéndose 3,2 gramos. Este sólido fue recristalizado en cloroformometanol 1:1 y se obtuvo 1,1 gramos de cristales amarillos en forma de agujas (sólido A). Las aguas madres fueron concentradas hasta 200 mL y colocadas en una nevera a 0 °C durante 24 horas. Al cabo de ese tiempo se obtuvo un precipitado blanco, el cual fue filtrado y lavado con cloroformo-metanol 1:1 frío. Se obtuvo así 0,75 gramos de unos cristales blancos (sólido B).

### Análisis por HPLC

Los sólidos A y B fueron analizados por HPLC en el laboratorio de investigación del Dr. John Elix (Australian National University, en Camberra, Australia). Para ello se utilizaron las siguientes condiciones instrumentales: cromatógrafo HPLC Kontron HPLC, systems-data con

detector UV-430; columna Spherisorb 5 ODS-2, Kontron 250 x 4,6 mm; fase móvil: agua bidestilada con 1% de ácido ortofosfórico, flujo 0,7 mL/min; volumen de inyección 5  $\mu$ L, longitud de onda a 245 nm.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por HPLC de los sólidos A y B confirmó la presencia de un único compuesto en cada caso. Bajo las condiciones de HPLC usadas, el tiempo de retención de los sólidos A y B fue de 26,1 y 29,7 minutos, respectivamente. La figura 2 muestra el cromatograma HPLC del sólido B.

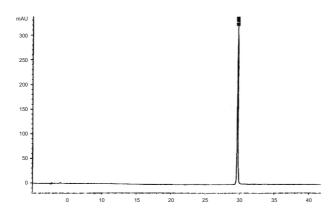


Figura 2. Cromatograma HPLC del sólido B

### Elucidación del sólido A

El sólido A es soluble en cloroformo, y tiene un punto de fusión de 203-204 °C. Se hizo una cromatografía en capa fina (usando el sistema tolueno/acetato de etilo/ácido acético glacial 6:4:1), obteniéndose una única mancha con valor de Rf idéntico al de una muestra de ácido úsnico (0,45). Se midió la rotación óptica del compuesto, calculándose el  $[\alpha]_D$  a 25 °C de + 492, en cloroformo (c=0,52). En base a los espectros de  $^1$ H- y  $^1$ C-RMN, al signo y valor de la rotación óptica, proponemos la estructura del sólido A como la del (+)-ácido úsnico,  $C_{18}H_{16}O_7$ , metabolito aislado previamente de diversos líquenes Además, el punto de fusión del sólido A coincide con el valor teórico del ácido úsnico (200-201 °C) °C.

# Elucidación del sólido B

El sólido B es soluble en cloroformo y tiene un punto de fusión de 198 °C. A diferencia del sólido A, no mostró actividad óptica. Su espectro UV-V mostró dos máximos de absorción a 217 y 266 nm. En su espectro de <sup>1</sup>H-RMN (figura 3) se observaron 10 singuletes con integración para 18 hidrógenos, destacando la presencia de tres metilos unidos a anillo aromático (2,09; 2,55 y 2,69 ppm), un metoxilo (3,99 ppm), dos hidrógenos aromáticos (6,40 y 6,52 ppm), un hidrógeno de un aldehído (10,36 ppm) y tres hidrógenos fenólicos (11,96; 12,51 y 12,56 ppm).

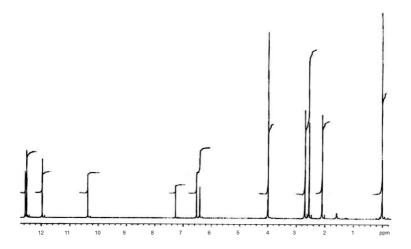


Figura 3. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del sólido B (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)

En su espectro de <sup>13</sup>C-RMN se identificó 19 señales, apareciendo una de ellas a 194,0 ppm, confirmándose la presencia del aldehído. Asimismo, se identificó señales para dos grupos éster, a 169,8 y 172,3 ppm. Los datos espectroscópicos mostrados en la tabla 2 resultaron ser muy parecidos a los de la atranorina, un dépsido aislado de otras especies liquénicas. Por tal motivo, se identificó al sólido B como atranorina, con fórmula C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (figura 4). Para una correcta asignación de las señales de RMN, se tomó espectros bidimensionales (HSQC, HMBC) en benceno deuterado. La figura 5 muestra el espectro HMBC de la atranorina, así como las correlaciones observadas (destacadas con flechas) para distintos hidrógenos y carbonos de su estructura. Finalmente, las señales mostradas en la tabla 2 fueron comparados con los publicados previamente, resultando muy similares<sup>10</sup>. El punto de fusión teórico es de 194 °C<sup>11</sup>.

Figura 4. Estructura de atranorina

Н	δ (ppm)	C	δ (ppm)	C	δ (ppm)
2-OH	12,51	1	102,8	1'	116,8
4-OH	12,56	2	169,2	2'	163,0
5	6,40	3	108,6	3'	110,3
8	10,36	4	167,6	4'	151,1
9	2,69	5	112,9	5'	116,1
2'-OH	11,96	6	151,5	6'	139,9
5'	6,52	7	169,8	7'	172,3
8'	2,09	8	194,0	8'	23,9
9,	2,53	9	25,4	9,	9,2
7"	3,99			7"	52,2

**Tabla 2.** Datos de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN del sólido B (atranorina)

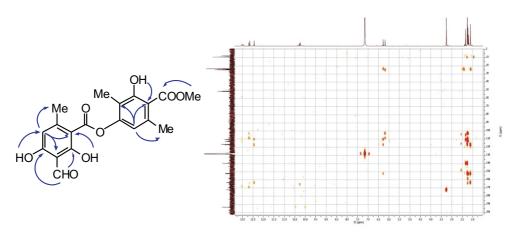


Figura 5. Correlaciones HMBC observadas en el espectro de la atranorina

# **CONCLUSIONES**

Se realizó el estudio fitoquímico de la especie *Hypotrachyna chicitae*, aislándose dos compuestos liquénicos. En base a sus espectros de RMN mono- y bidimensionales, se identificó tales compuestos como ácido úsnico y atranorina. El presente trabajo es el primer estudio de la especie en mención, aislada en Perú.

# **AGRADECIMIENTOS**

Al biólogo Ángel Ramírez de la Facultad de Ciencias Biológicas - UNMSM, Perú por la identificación botánica; al Dr. Arturo San Feliciano (Universidad de Salamanca, España) por la realización de los espectros de RMN; y al Dr. John Elix por los análisis de HPLC.

### BIBLIOGRAFÍA

- 1. Huneck S, Yoshimura I. Identification of lichen substances. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1996.
- 2. Castro O, Pastor A, Collantes I. Aislamiento de ácido úsnico y parietina de *Caloplaca saxicola* Hoffm. *Rev. Soc. Quim. Peru* 2011; 77 (2): 152-161.
- 3. Leuckert C, Ahmadjian V, Culberson C, Johnson A. Xanthones and depsidones of the lichen *Lecanora dispersa* in nature and of its mycobiont in culture. *Mycologia* 1990; 82 (3): 370-378.
- 4. Papadopoulou P, Tzakou O, Vagias C, Kefalas P, Roussis V. β-Orcinol metabolites from the lichen *Hypotrachyna revoluta*. *Molecules* 2007; 12: 997-1005.
- 5. Kanuraratne V, Bombuwela K, Kathirgamanathar S, Thadhani V. Lichens: a chemically important biota. *J. Natn. Sci. Foundation Sri Lanka* 2005; 33 (3): 169-186.
- 6. Leal Arturo A. Determinación del potencial antioxidante y evaluación del coeficiente de reparto a 25°C de metabolitos secundarios de una especie del líquen colombiano del género *Hypotrachyna*. [Tesis de magíster]. Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia; 2012. (disponible en línea: http://www.bdigital.unal.edu.co/6792/1/197415.2012.pdf)
- Flakus A, Oset M, Jablonska A, Rodriguez Saavedra P, Kukwa M. Contribution to the knowledge of the lichen biota of Bolivia. *Polish Botanical Journal* 2011; 56 (2): 159-183.
- 8. Rashid M, Majid M, Quader M. Complete NMR assignments of (+)-usnic acid. *Fitoterapia* 1999; 70 (1): 113-115.
- 9. Romagni J, Meazza G, Nanayakkara D, Dayan F. The phytotoxic lichen metabolite, usnic acid, is a potent inhibitor of plant p-hydroxyphenylpyruvate dioxygenase. *FEBS Letters* 2000; 480: 301-305.
- 10. Melo M, Araujo A, Rocha C, Almeida E, Siqueira R, Bonjardim L, *et. al.* Purification, physicochemical properties, termal analysis and antinociceptive effect of atranorin extracted from *Cladina kalbii*. *Biol. Pharm. Bull.* 2008; 31 (10): 1977-1980.
- 11. Nasser J, Abu-Lhwm A, Humaid A, Gumaih H. Chemical constituents of the lichen *Stereocaulon tomentosum. Egypt. Acad. J. Biolog. Sci.* 2012; 3 (1): 13-17.

# EVALUACIÓN DE ELECTRODOS BASADOS EN SnO<sub>2</sub> DOPADOS CON Sb, Ru y TiO<sub>2</sub>, FABRICADOS POR LA TÉCNICA PECHINI

Pilar del Socorro Lázaro Rubio<sup>a\*</sup>, Adolfo La Rosa-Toro Gómez<sup>b</sup>

#### RESUMEN

Electrodos de SnO<sub>2</sub> sin dopar y dopados con Sb, Ru y TiO<sub>2</sub> fueron preparados mediante impregnación, sinterización y tratamiento térmico empleando la técnica de precursor polimérico (Pechini). Los electrodos preparados fueron comparados con un electrodo obtenido a partir de la descomposición térmica de una disolución precursora. La caracterización se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y voltametría cíclica (VC); finalmente su estabilidad electroquímica fue evaluada mediante cronopontenciometría.

Palabras clave: Pechini, ánodo de titanio, dióxido de estaño, electrocatálisis.

# MANUFACTURE AND EVALUATION OF SnO<sub>2</sub> ELECTRODES, DOPED WITH Sb, Ru AND TiO<sub>2</sub> BY THE PECHINI METHOD

### ABSTRAC

SnO<sub>2</sub> electrodes undoped and doped with Sb, Ru and TiO<sub>2</sub> were prepared by impregnation and sintered by thermal treatment using the polymeric precursor technique (Pechini). The electrodes were compared with an electrode produced the thermal decomposition of a precursor solution. The characterization was done by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry (CV), and finally its electrochemical stability was evaluated by cronopontenciometría.

**Key words**: Pechini, titanium anode, tin dioxide, electrocatalisys.

### INTRODUCCIÓN

Los ánodos de óxidos soportados sobre titanio son descritos como uno de los más grandes progresos tecnológicos en el campo de la industria electroquímica. En 1965 Henry Beer patentó¹ este tipo de electrodos denominados (DSA-"Dimensionally Stable Anodes")²³³ y en la actualidad casi la mayoría de las plantas industriales utilizan ánodos de titanio recubiertos de óxidos metálicos. Estos ánodos se caracterizan por presentar alta resistencia a la corrosión, buena conductividad y actividad electrocatalítica para la reacción de evolución del cloro. Los ánodos conteniendo óxido de estaño son frecuentemente utilizados, especialmente en los ánodos de óxidos ternarios  ${\rm TiO_2} + {\rm SnO_2} + {\rm RuO_2} {\rm soportados}$  en Ti las cuales son muy utilizados en la industria cloro-sosa⁴⁵5.

Los electrodos de RuO<sub>2</sub> soportados sobre titanio son los ánodos activos más importantes usados en la industria cloro-sosa<sup>6</sup>; sin embargo, el RuO<sub>2</sub> es poco estable a elevado potencial<sup>7</sup>.

<sup>a\*</sup> Licenciada en Química, Laboratorio de Electroquímica Aplicada Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, e-mail: lazaro@uni.edu.pe, Facultad de Ciencias.

Profesor Principal y Jefe del Laboratorio de Investigación en Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210, Rímac e-mail: toro@uni.edu.pe

Por este motivo, el RuO<sub>2</sub> es mezclado con aditivos como IrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> para mejorar la actividad, estabilidad o selectividad de los electrodos hacia la reacción de evolución de cloro<sup>8</sup> así como también disminuir el costo del electrodo<sup>9</sup>. El óxido de estaño es un buen material para ser usado como ánodo en la generación de agua electro-oxidada.

Los electrodos Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb presentan un elevado sobrepotencial para la reacción de oxígeno, comportamiento que se encuentra asociado a la generación de radicales hidroxilo<sup>10</sup>; la elevada eficiencia obtenida se le atribuye a la capa de óxido de antimonio<sup>11</sup>; sin embargo, son muy poco estables en condiciones de polarización anódica. En este contexto, el material del ánodo juega un papel crítico, porque este deberá ser inocuo, de bajo costo y deberá tener un tiempo de vida útil. La mezcla de óxidos de estaño, antimonio, titanio y rutenio puede ser una buena elección en términos del tiempo de vida, así como la incorporación de un metal noble puede mejorar la eficiencia bajo condiciones agresivas.

Existen una gran variedad de técnicas para el desarrollo de óxidos conductores. Las propiedades de estos depósitos dependerán, fundamentalmente, de su estructura, morfología superficial y de la naturaleza de las sustancias empleadas; parámetros que están relacionados con la técnica que se utilice para la realización del depósito. Entre las más utilizadas tenemos: evaporación en vacio, bombardeo (sputtering), depósito químico en fase vapor (chemical vapour deposition), pulverización más pirólisis (spray pyrolysis), técnica de mojado (dip coating), pintado (brushing), crecimiento químico (chemical solution growth), etc.

La mayor dificultad en la preparación de electrodos de estaño es el control de la cantidad de SnO<sub>2</sub> en el recubrimiento, ya que la volatilización del SnCl<sub>4</sub> ocurre a temperaturas cercanas a 114°C; por esta razón el control de los parámetros del proceso resulta crítico. Existen diferentes métodos para preparar óxidos de estaño, rutenio y antimonio en solución, evitando la pérdida de estaño, como son sol-gel, co-precipitación y precursor polimérico (Pechini). El método sol-gel permite un buen control del contenido de estaño así como del tamaño de partícula, aunque el método Pechini es preferido por la facilidad de ejecución, por los buenos resultados obtenidos y por proporcionar mayor estabilidad que otras técnicas para elaborar nanopartículas de óxidos, lo que lo convierte en un método prometedor para la obtención de óxidos de SnO<sub>3</sub><sup>12</sup>.

Con el fin de aumentar la conductividad del electrodo de  $SnO_2$  se introdujo en la disolución precursora dopantes de antimonio y rutenio  $^{14,15}$ . La estabilidad del electrodo fue mejorada incorporando titanio en forma de óxido.

### Método del Precursor Polimérico (Pechini).

El método Pechini, también denominado mezcla de líquidos, resina intermedia o complejo polimerizable, es un método que permite, de manera general, obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal del polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílicos  $\alpha$ ) de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de los elementos Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc.

Los quelatos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico generando un polímero transparente, resina, en la que los cationes se encuentran distribuidos uniformemente. La resina retiene la homogeneidad a escala atómica de los iones del sistema debido a su alta viscosidad. La calcinación a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650°C, se obtienen óxidos con partículas finas y una composición química que ha sido controlada de manera precisa durante el proceso. Por lo general, el proceso Pechini utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del metal se puede esquematizar de acuerdo a la Ec.1<sup>16,17</sup>:

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por la influencia de la temperatura se puede representar según la Ec.2<sup>16,17</sup>:

En la práctica, no se ha determinado si la reacción de la Ec. 1, formación del citrato metálico, y la reacción de la Ec. 2, polimerización, ocurren simultáneamente o en secuencia. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que el agua y el ácido acético se destilen por completo dando como resultado el polímero.

En este trabajo se utilizó Pechini como método de síntesis para obtener los óxidos correspondientes a las series PSb, PRu y DT con diferentes composiciones. Los óxidos depositados se caracterizaron utilizando difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y voltametría cíclica (VC).

#### PARTE EXPERIMENTAL

# Preparación de los electrodos SnO<sub>2</sub>-Ti-Sb y SnO<sub>2</sub>-Ti-Ru mediante Pechini.

Los reactivos utilizados fueron: etilenglicol (Merck), ácido cítrico monohidratado (Fermont), SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich), RuCl<sub>3</sub> (Merck), SbCl<sub>3</sub> (Merck) y TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25).

Para obtener los óxidos a partir del método Pechini se elaboró dos series de electrodos: PSb y PRu (Tablas 1 y 2). Inicialmente se calentó 44,6 mL de etilenglicol a 70°C y se le adicionó lentamente 34,5 g de ácido cítrico monohidratado agitando continuamente la solución, hasta obtener una solución transparente. Separadamente se preparó soluciones acuosas 0,5M a partir de las sales precursoras de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>. Se usó TiO<sub>2</sub>, el cual se dispersó en agua, siendo su concentración final 0,5M.

A la mezcla de etilenglicol y ácido cítrico se le adicionó cantidades controladas de las sales precursorascon agitación constante, de tal manera que el volumen final fue de 10mL. La formulación de las disoluciones precursoras se muestran en las tablas 1 y 2.

Electrodo	SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0,5M, (mL)	SbCl <sub>3</sub> 0,5M, (mL)	TiO <sub>2</sub> 0,5M, (mL)	Etilenglicol + ácido cítrico (mL)
PSb1	3,6	0,65	0,75	5
PSb2	4,1	0,65	0,25	5
PSb3	4.35	0.65	0	5

**Tabla 1.** Formulación de la disolución precursora para la preparación de la serie de electrodos PSb.

**Tabla 2.** Formulación de la disolución precursora para la preparación de la serie de electrodos PRu.

Electrodo	SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0,5M (mL)	RuCl <sub>3</sub> 0,5M (mL)	TiO <sub>2</sub> 0,5M (mL)	Etilenglicol + ácido cítrico (mL)
PRu1	3,6	0,65	0,75	5
PRu2	4,1	0,65	0,25	5
PRu3	4,35	0,65	0	5

**Tabla 3.** Formulación de la disolución precursora para el electrodo DTSb.

Electrodo	SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O 0,5M,	SbCl <sub>3</sub>	Etanol
	(mL)	0.5M(mL)	(mL)
DTSb	4,35	0,65	5

Alcanzada la completa homogenización de la mezcla etilenglicol y ácido cítrico se redujo la temperatura a 25°C y se adicionó gradualmente NH<sub>4</sub>OH hasta llevar la solución a un pH de 9; la solución se calienta a 140°C para promover la reacción de poliesterificación, obteniéndose una resina negra. Los cambios en la coloración, producto del aumento de temperatura durante el proceso de formación de la resina, se aprecia con claridad en el electrodo PSb3 ya que los precursores de rutenio y titanio interfieren en la visibilidad; por tal motivo, todas las disoluciones se trabajaron bajo las mismas condiciones.

En todos los casos, en la preparación de los electrodos se usó como soporte una lámina de titanio 99,99% de Goodfellow, cortada en forma rectangular de 1x5 cm (espesor 0,5 mm). El soporte así elaborado, fue desengrasado con acetona y posteriormente atacado químicamente con una solución de ácido oxálico al 10%, a ebullición durante una hora. El tratamiento produjo una superficie rugosa apropiada para la adhesión de los óxidos.

La disolución obtenida se aplica al soporte por *brushing*, humedeciendo bien la superficie, pero sin que llegue a gotear. Las etapas fueron las siguientes:

Impregnación de la solución.

Secado en estufa a 125 °C por 10 minutos.

Tratamiento térmico a 400 °C por 10 minutos.

Enfriado y repetición de todo el proceso.

Culminada la aplicación de 21 capas, según los pasos descritos anteriormente, se realizó un tratamiento térmico final a 650 °C, con la finalidad de lograr la sinterización homogénea de los óxidos. La composición nominal atómica de los electrodos se muestra en la tabla 4.

# Preparación del electrodo SnO<sub>2</sub>-Sb mediante descomposición térmica

Para elaborar el electrodo DT (descomposición térmica) se preparó una disolución precursora con las sales de los metales a depositar: cloruro de estaño y cloruro de antimonio utilizando etanol como solvente (tabla 3). La solución precursora fue impregnada sobre un soporte de titanio y se realizó el tratamiento térmico bajo el mismo procedimiento y condiciones especificados en el procedimiento utilizado en las series PSb y PRu.

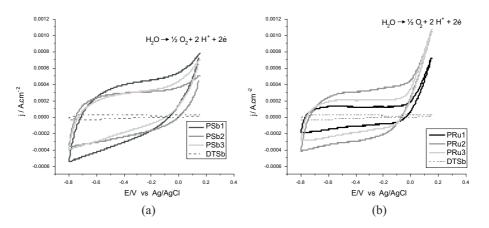
Serie	Electrodo	Sn	Sb	Ru	Ti
	PSb1	72	13	-	15
PSb	PSb2	82	13	-	5
	PSb3	87	13	-	-
	PRu1	72	-	13	15
PRu	PRu2	82	-	13	5
	PRu3	87	-	13	-
DT	DTSb	87	13	-	-

Tabla 4. Porcentaje nominal atómico.

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# Caracterización electroquímica de los electrodosde estaño soportados en titanio.

En las figuras 1 y 2 se presenta los voltagramas estabilizados de los electrodos de estaño soportados sobre titanio, empleando una solución de  $Na_2SO_4$  0,2 M y  $Na_2SO_4$  0,2 M + NaCl 0,2M, utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y contraelectrodo de platino.



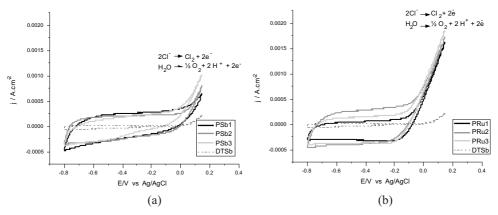
**Figura 1.** Voltagramas cíclicos, en disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2M y velocidad de barrido de 50 mV/s, comparativos del electrodo DTSb obtenido mediante descomposición térmica frente a los electrodos de las series PSb y PRu, obtenidos empleando la técnica Pechini, a) PSb frente a DTSb, b) PRu frente a DTSb

En los voltagramas (a) y (b) de la figura 1 destaca el pico de alta intensidad producido a potenciales mayores a 0,0 V correspondientea la reacción de oxidación del agua para producir oxígeno. Los electrodos preparados según el método Pechini presentan una mayor densidad de corriente para dicha reacción, atribuible al incremento del área superficial de los electrodos PSb y PRu con respecto al electrodo DTSb. Por otro lado, se observa que, en todos los casos, el potencial para la evolución de oxígeno es menor que el electrodo DTSb. Los resultados son mostrados en la tabla 5.

Serie	Electrodo	E (V)	j(mA.cm <sup>-2</sup> )
	PSb1	-0,127	0,475
PSb	PSb2	-0,121	0,354
	PSb3	-0,145	0,347
	PRu1	-0,025	0,125
PRu	PRu2	-0,150	0,400
	PRu3	-0,050	0,250
DT	DTSb	>0,1	0,00113

**Tabla 5.** Potencial de oxidación del agua y densidad de corriente de los electrodos preparados.

En la figura 2 se presenta los voltagramas de los electrodos ciclados en disolución 0,2 M de NaCl, observándose que los electrodos preparados mediante el método Pechini presentan un adelanto en el potencial de evolución de oxígeno y formación de cloro. Se identifican los electrodos de la serie PRu como los más activos para la reacción de formación de cloro (tabla 6).



**Figura 2.** Voltagramas cíclicos, en disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2M + NaCl 0,2M y velocidad de barrido de 50 mV/s, comparativos del electrodo DTSb obtenido mediante descomposición térmica frente a los electrodos de las series PSb y PRu, obtenidos empleando la técnica Pechini, a) PSb frente a DTSb, b) PRu frente a DTSb.

Serie	Electrodo	E (V)	j(mA.cm <sup>-2</sup> )
	PSb1	-0,120	0,290
PSb	PSb2	-0,050	0,250
	PSb3	-0,130	0,280
	PRu1	-0,133	0,131
PRu	PRu2	-0,130	0,384
	PRu3	-0,150	0,210
DT	DTSb	0	0,00113

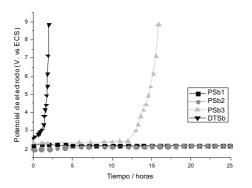
**Tabla 6.** Potencial de oxidación del agua + cloruro y densidad de corriente de los electrodos preparados.

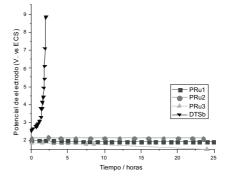
# Evaluación de la estabilidad electroquímica de los electrodos.

El tiempo de vida útil, de los electrodos, fue examinado mediante electrólisis de una solución de NaCl. Las condiciones de la electrólisis para la prueba de estabilidad fueron las siguientes:

*j*=50mA.cm<sup>2</sup>. Temperatura = 25°C. Agitación = 600 rpm. Electrolito: NaCl 6%, 8L. Ánodo: Electrodos preparados. Cátodo: Electrodo de titanio.

La prueba de estabilidad se llevó a cabo en un recipiente conteniendo 8 L de disolución de NaCl al 6% con el objeto de evitar cambios de concentración del NaCl. El incremento de potencial del electrodo fue medido mediante la técnica de cronopotenciometría con un multímetro Tech TM-145, frente a un electrodo de calomel. El incremento final del potencial del ánodo, con un valor de  $\Delta E \cong 5V$ , advierte de su desactivación. En la figura 3 se puede observar que el electrodo DTSb se desactiva a los pocos minutos de iniciada la electrólisis. Los electrodos después de la electrólisis perdieron masa. Asumiendo que el tipo de corrosión es lineal, se obtienen los resultados mostrados en la tabla 7 y figura 4.



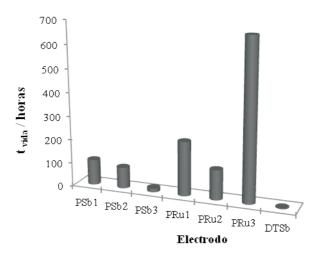


**Figura 3.** Incremento del potencial de electrodo de trabajo en función del tiempo para las series de electrodos a) PSb y b) PRu frente al electrodo DTSb.

<b>Tabla 7.</b> Velocidad de masa perdida en los electrodos por hora después de la electrólisis, <i>i=50mA</i> . Se ha considerado una masa promedio de óxidos depositados de 2,7mg/cm².					
Seri	e Electrodo	Velocidad de pérdida de masa (mg. cm <sup>-2</sup> .hora <sup>-1</sup> )	t <sub>vida</sub> (horas)		

Serie	Electrodo	Velocidad de pérdida de masa (mg. cm².hora¹)	t <sub>vida</sub> (horas)
PSb	PSb1	0,0250	108
	PSb2	0,0300	90
	PSb3	0,1125	16
PRu	PRu1	0,0118	230
	PRu2	0,0213	127
	PRu3	0,0040	675
DT	DTSb	0,4000	3,5

El  $t_{vida}$  representa el tiempo en que tarda en consumirse el 100% de la capa de óxidos.



**Figura 4.**Tiempo de vida útil de los electrodos sometidos a electrólisis, *i*=50mA.

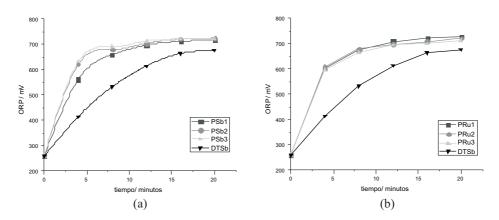
Los electrodos preparados mediante el método Pechini, PSb y PRu presentan mayor tiempo de vida útil que el electrodo preparado mediante descomposición térmica, DTSb. Los electrodos PRu presentan un mayor tiempo de vida útil que los PSb influenciados por la presencia de óxido de rutenio. La incorporación de  ${\rm TiO_2}$  en los electrodos PSb incrementa significativamente su tiempo de vida útil, sin embargo su efecto en los electrodos PRu es menos significativo siendo superado por el rutenio.

# ORP (Potencial de oxidación-reducción) de la solución electrolizada de NaCl 2%.

El ORP es una técnica muy útil para determinar la capacidad oxidante de una solución, y puede realizar una medida indirecta de la producción de agentes oxidantes en la celda electrolítica. Para llevar a cabo las medidas se preparó 100mL de una solución de NaCl al 2% a pH neutro a partir del cual se generó agua electro-oxidada mediante electrólisis de los electrodos preparados. Las condiciones de la electrólisis para ORP fueron:

```
j=2,5mA.cm<sup>-2</sup>.
T=25°C.
Agitación = 600rpm.
Ánodo: Electrodos preparados.
Cátodo: Electrodo de titanio.
Tiempo = 4 minutos.
```

Las medidas se llevaron a cabo tomando 0,5mL de la solución electro-oxidada y adicionando 9,5mL de solución buffer 0,3M de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a pH=6,3 medidas en intervalos de 4 minutos. En todos los casos se partió de un blanco a t=0 minutos, antes de iniciar la electrólisis. En la figura 5 se muestra la evolución de los valores de ORP según el avance de la electrólisis para lo cual se utilizó electrodos de las series PSb y PRu como ánodos.

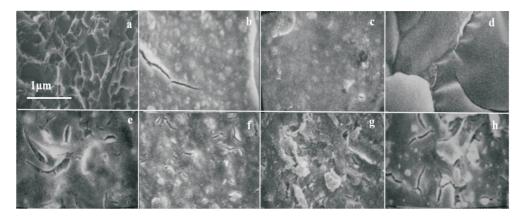


**Figura 5.** ORP de una disolución de NaCl al 2% electrolizada a 2,5 mA/cm² empleando electrodos de la serie a) PSb y b) PRu

Los electrodos preparados son sometidos a electrólisis para analizar su efectividad en la producción de especies oxidantes. Las gráficas parten de un valor inicial promedio de ORP de 259mV y se llega a alcanzar valores de hasta 727mV. Los electrodos preparados por el método Pechini, PSb y PRu son más eficientes que el electrodo DTSb en la producción de especies oxidantes.

# Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 6 se muestra la imagen correspondiente al soporte de titanio tras el tratamiento químico descrito; se caracteriza por presentar una superficie rugosa con microcavidades lo cual favorece la adherencia del óxido al soporte.



**Figura 6.** *Imágenes SEM. 10000X*, a) Soporte de titanio tras el ataque con ácido oxálico. Eelectrodos: b) PSb1, c) PSb2, d)PSb3, e) DTSb, f) PRu1, g) PRu2 y h) PRu3.

Las micrografías de los electrodos PSb1 y PRu1 caracterizados por contener mayor cantidad de TiO<sub>2</sub>, como dopante, presentan una superficie más compacta, en tanto las que contiene un mayor contenido de rutenio presentan una superficie más rugosa y microfisurada.

# Difracción de rayos X

Los electrodos fueron caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X; para el análisis se utilizó tubo de Cu k $\alpha$  (1.541874 nm) en un difractómetro SHIMADZU modelo DRX-6000, con energía de 40KV, 30 mA.

En la figura 7 se comparan los difractogramas del electrodo patrón DTSb obtenido a partir de una disolución etanólica frente al electrodo PSb obtenido por Pechini; ambos de la misma composición. En ambos casos se evidencia como dominante la fase cristalina de casiterita (SnO<sub>2</sub>) con la presencia de picos adicionales correspondientes al soporte de titanio. En el caso del espectro DRX del electrodo PSb se observa mejor perfilado y las líneas de difracción del titanio se observan atenuadas debido al mayor espesor de la capa de óxido.

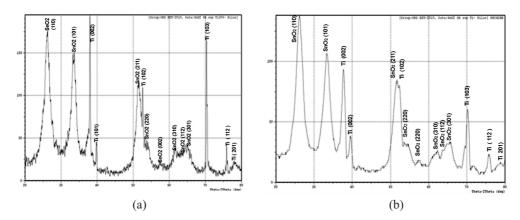


Figura 7. Difractograma de rayos X de los electrodos a) DTSb y b)PSb.

Los difractogramas de la figura 8 presentan picos dominantes correspondiente al mineral casiterita (SnO<sub>2</sub>) y como fondo del soporte de titanio metálico. No se observa picos adicionales asignables a la presencia de otras fases cristalinas pudiendo suponerse que el SnO<sub>2</sub> se encuentra conformando soluciones sólidas con los dopantes de Sb y Ru en sus formas oxidadas adoptando la estructura tipo rutilo. Los difractogramas de los electrodos preparados mediante la técnica Pechini presentan picos más anchos y perfilados, indicador de cristalitas de menor tamaño.

En los difractogramas mostrados, figuras 7 y 8, el pico de difracción correspondiente al plano (200) del  $SnO_2$  (2 $\theta$  = 37,982) se encuentra enmascarado por el intenso pico de difracción de la red del titanio metálico, correspondiente al plano Ti (002) con 2 $\theta$  = 38,422.

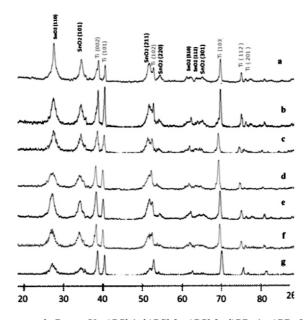


Figura 8. Difractograma de Rayos X. a)PSb1, b)PSb2, c)PSb3, d)PRu1, e)PRu2, f)PRu3, g)DTSb.

## **CONCLUSIONES**

Los electrodos preparados mediante la técnica Pechini presentan mayor actividad electrocatalítica que los electrodos preparados a partir de disolución etanólica y descomposición térmica, observado mediante la medida de ORP y la disminución del potencial de evolución de oxígeno, cuantificado a partir del análisis de los voltagramas correspondientes. Este comportamiento podría atribuirse a una morfología rugosa y de mayor área superficial como consecuencia de la disminución del tamaño de partícula.

La incorporación de rutenio en los electrodos de la serie PRu incrementa significativamente su tiempo de vida útil, comparativamente mayor frente al aporte mostrado por el TiO<sub>2</sub> (serie PSb); este comportamiento es atribuible a la naturaleza de metal noble y estabilidad química del rutenio frente al cloro. El electrodo PRu3 presenta la mayor estabilidad electroquímica con un tiempo de vida de 675 horas electrolizando a *j*=50 mA.cm<sup>-2</sup>.

Los mejores electrodos basados en SnO<sub>2</sub>, con mayor actividad electrocatalítica y estabilidad electroquímica, fueron obtenidos empleando la técnica de precursor polimérico (Pechini) dopándolos con mayor contenido de rutenio.

#### **AGRADECIMIENTO**

Al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la UNI, por el soporte económico al presente proyecto.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1. HB Beer. Brit. Patent, 1965; (1): 147-442.
- 2. Alonso Vante Nicolás. *Electroquímica y electrocatálisis*. Buenos Aires. 2003; 75-76.
- 3. Hardee K.L., Mitchell L.K., Rudd. E.J. *Plating and Surface Finishing* 1989; 68:71.
- 4. Peidong Yao., Xueming Chen., Hao Wu., Dahui Wang. Sience Direct. Surface & Coatings Technology. 2008; 202: 3850.
- 5. Juliane Cristina Forti, Paulo Olivi, Adalgisa R. de Andrade. *Electrochimica Acta*, 2001; (47): 913-920.
- 6. T. Arikawa., Y. Murakami., Y. Takasu. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998; (28): 511-516.
- 7. Heine A. Hansen., Isabela C. Man., Felix Studt, Frank Abild-Pedersen., Thomas Bligaard., Jan Rossmeisl. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010; (12): 283-290.
- 8. Vladimir Panic., Aleksandar Dekanski., Slobodan Milonji., Slobodan Milonji., Vesna B. Miskovic-Stankovic, Branislav Nikolic. *Journal Serbian Chemical Society*, 2006; (71): 1173-1186.
- 9. Erzsébet Horváth., J. Kristóf., L. Vázquez-Gómez., Á. Redey., Veronika Vágvölgyi. *Journal of Thermal and Calorimetry*, 2006; (86): 141-146.
- 10. Comninellis C. *Electrochimica Acta*, 1994; (39): 1857.
- 11. Kaijin Zhu., Wencai Zhang., Huifang Wang., Zhongliang Xiao. *Clean*, 2008; (36): 97-102
- 12. Ararat C., Varela J.A., Rodriguez P. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2005; 44 (4): 215-222.
- 13. Vicent F., Morallón E., Quijada C., Vazquez J. L., A. *Journal of Applied Electrochemestry*, 1998; (28): 610.
- 14. Jiang Tao K, Shao Yuan S, Journal of Environmental Sciences, 2007; (19): 1380-1386.
- 15. R. Berenguer., C. Quijada., E. Morallón. Electrochimica Acta, 2009; (54): 5230-5238.
- 16. Mosquera A., Rodriguez P. Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 2008; 47 (5): 278-286.
- 17. Ochoa Y., Ortegón Y., Vargas M., Rodríguez J. Rev. Latin Am. Metal. Mater, 2009; (3): 932.
- 18. Roberta D. Coteiro, Fernando S. Teruel, Josimar Ribeiro and Adalgisa R. de Andrad, J. Braz. *Chem. Soc*, 2006; 17 (4): 771-779.
- 19. A. La Rosa-Toro., M. Ponce Vargas, *Revciuni*, 2010; 13 (1): 11-16.
- 20. Miguel Armando Ponce Vargas. Preparación y Caracterización de Electrodos de Ti/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de Ti/PbO<sub>2</sub>, y su Evaluación en la Oxidación Electroquímica de Colorantes Azo. Tesis para optar el título de Licenciado en Química. Lima, Perú. Universidad Nacional de Ingeniería 2008; 51,52.

# EFECTO DEL PROCESAMIENTO DE PURÉ DE AGUAYMANTO (Physalis peruviana L.), SOBRE LOS COMPUESTOS BIOACTIVOS Y LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE

Rosella Málaga Barreda<sup>a\*</sup>, Américo Guevara Pérez<sup>b</sup>, Miguel Araujo Vargas<sup>c</sup>

#### RESUMEN

En esta investigación se evaluó el efecto del proceso de obtención del puré de aguaymanto, sobre los compuestos bioactivos (vitamina C, compuestos fenólicos totales y carotenoides totales) y la capacidad antioxidante. Mediante el análisis de muestras en cada etapa del proceso, se obtuvo retenciones finales, en comparación con la composición inicial del aguaymanto, en vitamina C de 52,85±1,32% b.s., en compuestos fenólicos totales de 56,45±1,92% b.s. y en carotenoides totales de 38,91±3,29% b.s. En la capacidad antioxidante hidrofílica y lipofílica, las retenciones fueron de 62,75±2,00 y 49,15±1,44% b.s., respectivamente. El aporte de cada compuesto bioactivo a la capacidad antioxidante, fue establecido mediante coeficientes de correlación.

Palabras clave: Vitamina C, compuestos fenólicos totales, carotenoides.

## EFFECT OF GOLDEN BERRY (*Physalis peruviana* <u>L.</u>) PUREE PROCESS ON BIOACTIVE COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT CAPACITY

#### **SUMARY**

In this investigation, the effect of golden berry puree process on the bioactive compounds (vitamin C, total phenolic compounds and total carotenoides) and antioxidant capacity was evaluated. Through analysis of samples in each process stage, the final retentions, in comparison to golden berry initial composition, were obtained, in vitamin C  $52,85\pm1,32\%$  d.b., in total phenolic compounds  $56,45\pm1,92\%$  d.b. and in total carotenoids  $38,91\pm3,29\%$  d.b. In the hydrophilic and lipophilic antioxidant capacities, the retentions were  $62,75\pm2,00$  and  $49,15\pm1,44\%$  d.b., respectively. The contribution of each bioactive compound to the antioxidant capacity was established through correlation coefficients.

Key words: Vitamin C, total phenolic compounds, carotenoids

Rev Soc Quím Perú. 79 (2) 2013

.

<sup>&</sup>lt;sup>a\*</sup> Mg.Sc. Ingeniero en Industrias Alimentarias. E-mail: rosella\_malaga@hotmail.com

Dr. Ingeniero en Industrias Alimentarias. Profesor principal del Departamento de Tecnología de Alimentos. Facultad de Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), Lima.

<sup>&</sup>lt;sup>c</sup> Mg.Sc. Ingeniero en Industrias Alimentarias. Profesor principal de la Facultad de Industrias Alimentarias. Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), Lima.

#### INTRODUCCIÓN

Los vegetales son ricos en compuestos de interés funcional; sin embargo, éstos tienden a cambiar durante el procesado y el almacenamiento. El procesado de frutas puede derivar en la degradación de sus compuestos bioactivos, resultando en pérdida de actividad antioxidante<sup>1,2,3</sup>. La exposición de los componentes de los alimentos al procesado con calor es una de las causas de cambios detectables, no sólo en la calidad nutricional, sino también en la actividad antioxidante<sup>4</sup>.

La ingesta constante de alimentos ricos en antioxidantes naturales como las frutas, se correlaciona bien con una reducción del riesgo de padecer ciertas enfermedades. En particular se ha observado una correlación inversa entre el consumo de alimentos ricos en compuestos biológicamente activos como polifenoles, con las enfermedades cardiovasculares. Además, esos alimentos pueden ejercer efectos anticarcinogénicos y se asocian con un menor riesgo de padecer enfermedades degenerativas como la arterioesclerosis. Hay una creciente evidencia de que la vitamina C y los carotenoides puedan proporcionar efectos protectores contra enfermedades como el cáncer<sup>4</sup>.

En el Perú se produce varias frutas que en función a la composición química se consideran dentro del grupo de alimentos funcionales; una de ellas es el aguaymanto<sup>5</sup>. Las exportaciones del fruto fresco se ha incrementado de 6,9 TM en el 2007 a 59,2 TM en el 2011, principalmente a Estados Unidos (40%) y Alemania (20%)<sup>6</sup>.

El aguaymanto contiene compuestos fenólicos, posee capacidad antioxidante y es fuente vitamina C<sup>7</sup>. Asimismo, contiene importantes cantidades de carotenoides<sup>8</sup>. El aguaymanto está considerado dentro del grupo de moderada actividad antioxidante<sup>9,10</sup>. Sin embargo, no se tienen referencias de las variaciones en el contenido de compuestos bioactivos y en la capacidad antioxidante durante el procesado para la obtención de un producto tipo puré.

De acuerdo con lo expresado se consideró conveniente llevar a cabo un trabajo de investigación, planteando como objetivo, la determinación de la influencia del procesamiento de puré de aguaymanto sobre la variación de los compuestos bioactivos (vitamina C, compuestos fenólicos totales y carotenoides totales) y de la capacidad antioxidante hidrofílica y lipofilica.

#### PARTE EXPERIMENTAL

#### Materiales y métodos

#### Lugar de ejecución

El trabajo de investigación se llevó a cabo en la planta piloto de Tecnología de Alimentos y Productos Agropecuarios (TAPA) y en los laboratorios de físico química, biotecnología e investigación, instalaciones pertenecientes a la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM), Lima.

#### Materia prima e insumos

Aguaymanto (*Physalis peruviana* L.) proveniente de la provincia de Cajamarca.

Azúcar blanca refinada industrial (sacarosa).

Almidón modificado ELIANE: Fosfato de di-almidón hidroxipropilado (1442).

Envases de vidrio de una capacidad nominal de 156 cm<sup>3</sup>, con tapa metálica.

#### Reactivos

Estándares: ácido ascórbico, ácido gálico 100%, SIGMA-ALDRICH, β-caroteno 99%,

SIGMA-ALDRICH y TROLOX (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxilic acid), 97% SIGMA-ALDRICH.

Los indicados en los métodos de análisis.

#### **Equipos y materiales**

DATA TRACE TEMP SYSTEM ®, computadora COMPAQ PRESARIO CQ-50-103LA, estufa eléctrica digital MEMMERT 100-800. Beschickung — Loading model, espectrofotómetro UNICO® UV-2100; centrífuga digital HETTICH, D-78522, potenciómetro HANNA INSTRUMENTS, modelo HI8424, refractómetro digital ATAGO® Pocket PAL-1, 0-53%. d=0,01.

#### Análisis físico químico

Vitamina C (mg/100g): Método adaptado<sup>11</sup>.

Compuestos fenólicos totales (mg AGE/100g): Método adaptado<sup>12</sup>.

Carotenoides (mg β-caroteno eq./100g): Método adaptado<sup>13</sup>.

Capacidad antioxidante ABTS (umol TROLOX eq./g): Método adaptado<sup>14</sup>.

#### Análisis estadístico

Los análisis estadísticos para evaluar el efecto del proceso en los compuestos bioactivos, se realizaron usando el programa Statgraphys Centurion XV.II.

El proceso y los análisis se realizaron por triplicado. Los resultados se expresaron como la media  $\pm$  error estándar. Los resultados de cada etapa se compararon entre sí y con respecto a la materia prima.

Las diferencias estadísticamente significativas entre las medias, con un intervalo de confianza del 95%, se analizaron en base a un DCA, considerando un solo factor categórico (proceso de producción del puré de aguaymanto) con cuatro niveles (etapas del proceso). Se realizó el análisis de varianza y las correspondientes pruebas de comparación múltiple DLS.

Se estableció la correlación entre cada compuesto bioactivo y la capacidad antioxidante, en base a los coeficientes de determinación y de correlación, obteniéndose modelos matemáticos que describen la relación entre dichas variables (p < 0.05).

#### Diseño experimental

Se determinó la variación de los compuestos bioactivos y de la capacidad antioxidante por efecto del proceso de elaboración del puré de aguaymanto (materia prima, pulpeado, estandarizado y pasteurizado), calculando los porcentajes parciales y acumulados en cada etapa. Asimismo, se determinó la retención de dichos compuestos, en comparación con la composición inicial del fruto fresco.

Se evaluó el grado en que cada compuesto bioactivo contribuye a la capacidad antioxidante, evaluando la correlación existente y estableciendo los modelos matemáticos correspondientes.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Compuestos bioactivos y capacidad antioxidante del aguaymanto

En la tabla 1 se presentan los resultados de los compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante de la materia prima.

Se obtuvo  $24,21\pm0,81$  mg/ 100 g b.h.  $(131,10\pm4,38$  mg/ 100 g b.s.) de vitamina C, menor a 28,55 mg/100 g b.h. <sup>15</sup>; se encuentra dentro del rango 20 a 43 mg/ 100 g b.h. <sup>8</sup>. Las variaciones,

son atribuidas al estado de madurez y el tiempo transcurrido entre la cosecha y el momento del análisis.

En cuanto a compuestos fenólicos totales (mg AGE/ 100 g) se obtuvo  $58,60\pm1,96$  b.h.  $(317,28\pm10,63$  b.s.), dentro del rango de 39,15 a  $40,45^8$  y  $87^{10}$  (b.h.).

Análisis	*base húmeda b.h.	*base seca b.s.
Compuestos bioactivos (mg/ 100 g):		
Vitamina C	$24,21\pm0,81$	131,10±4,38
Compuestos fenólicos totales (AGE)	58,60±1,96	317,28±10,63
Carotenoides totales (β-caroteno eq.)	$2,94\pm0,43$	$15,93\pm2,31$
Capacidad antioxidante (umol TROLOX eq./ g):		
Hidrofilica	$3,62\pm0,14$	$19,56\pm0,78$
Lipofilica	$0,50\pm0,06$	$2,73\pm0,35$
Total	$4,12\pm0,18$	$22,29\pm1,00$

Tabla 1. Compuestos bioactivos y capacidad antioxidante del aguaymanto

Se obtuvo un contenido de carotenoides totales (mg  $\beta$ -caroteno eq./ 100 g) de 2,94 $\pm$ 0,43 b.h. (15,93 $\pm$ 2,31 b.s.), cercano a 2,64 b.h. <sup>16</sup>. Las diferencias en composición en cuanto a carotenoides, son debido a factores como la variedad, el estado de madurez, clima (la luz solar incrementa la producción de carotenoides en la planta), geografía del lugar de producción y prácticas agrícolas (uso de ciertos herbicidas, afectarían negativamente) <sup>17</sup>.

La capacidad antioxidante ABTS (umol TROLOX eq./ g) hidrofílica de  $3,62\pm0,14$  b.h. (19,56 $\pm0,78$  b.s.) y lipofílica de  $0,50\pm0,06$  b.h. (2,73 $\pm0,35$  b.s.), siendo la capacidad antioxidante total,  $4,12\pm0,18$  b.h. (22,29 $\pm1,00$  b.s.), valor que está dentro del rango 3,89 y 4,44 b.h., para índices de madurez de 5 y 6, respectivamente <sup>16</sup>.

## Variación de los compuestos bioactivos por efecto del proceso de obtención de puré de aguaymanto

En el pulpeado se observó un aumento aparente de los compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante hidrofílica, debido a la modificación de la proporción de sólidos, como consecuencia de la separación de semillas y fibra durante el refinado.

#### Ácido ascórbico

En la figura 1 se muestra la variación del contenido y del porcentaje de retención del ácido ascórbico durante el proceso de obtención del puré de aguaymanto.

<sup>\*</sup>Análisis realizado por triplicado.

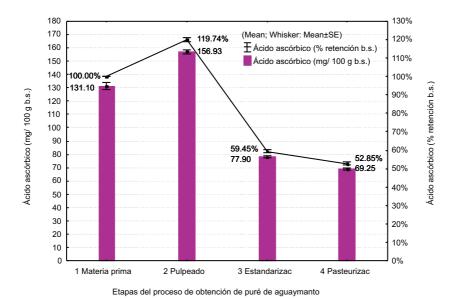


Figura 1. Variación del ácido ascórbico (b.s.) durante el proceso de obtención de puré de aguaymanto.

En el pulpeado, se observó un aumento aparente del contenido de ácido ascórbico (20% b.s.); sin embargo, ocurrió una pérdida (8% b.h.). En presencia de oxígeno, el ácido ascórbico se degrada a ácido deshidroascórbico, el cual es menos estable y sufre una reacción rápida e irreversible, formándose el ácido 2,3-dicetogulónico, que carece de actividad vitamínica; esto se da como consecuencia de la lesión mecánica que sufren los tejidos vegetales, que da lugar a la liberación y acción de la ascórbico oxidasa, al oxígeno, la luz, la presencia de trazas metálicas y la actividad de agua, que también incrementan la velocidad de reacción<sup>1,2</sup>.

En la estandarización se tuvo una pérdida 4% b.h. (60% b.s.), como consecuencia de que la pulpa continuó en contacto con el oxígeno del aire, produciéndose la oxidación catalizada por las enzimas liberadas en el pulpeado.

Durante la pasteurización el ácido ascórbico se redujo en 10% b.h. (7% b.s.). La reacción de degradación del ácido ascórbico es lenta en productos con pH ácido¹. Adicionalmente, en esta etapa se fueron inactivando las enzimas a medida que avanzaba el tratamiento térmico.

La retención total fue  $78,11\pm1,95\%$  b.h.  $(52,85\pm1,32\%$  b.s.), teniendo el puré de aguaymanto  $18,91\pm0,36$  b.h.  $(69,25\pm1,30$  mg/ 100 g b.s.). El ácido ascórbico es estable a pHs menores a  $5.5^2$ .

#### Compuestos fenólicos totales

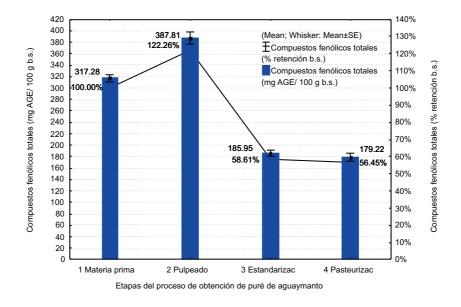
En la figura 2, se muestra la variación del contenido y del porcentaje de retención de los compuestos fenólicos totales durante el proceso de obtención del puré de aguaymanto.

En el pulpeado, se observó un aumento aparente del contenido de compuestos fenólicos en 22% b.s; sin embargo, al ser evaluados los resultados en base húmeda, ocurrió una pérdida de 6%. Al respecto, se puede mencionar que, operaciones como el pulpeado pueden derivar en

actividad de la polifenoloxidasa (PPO) y la subsecuente degradación de los compuestos fenólicos<sup>3</sup>.

En la estandarización se tuvo una pérdida 7% b.h. (64% b.s), como consecuencia de que la pulpa continuó en contacto con el oxígeno del aire, produciéndose la oxidación catalizada por las enzimas liberadas en el pulpeado. La oxidación después del pulpeado, puede ser sustancial y proporcional al período de tiempo antes de la inactivación de la enzima PPO<sup>3</sup>; además, se tiene información sobre el efecto adverso de la luz y el oxígeno sobre los polifenoles<sup>18</sup>.

Durante la pasteurización, se produjo una pérdida no significativa (p<0,05) de 4% b.h. (2% b.s.). Los tratamientos a altas temperaturas y tiempos cortos, realizados inmediatamente después del pulpeado, protegen los compuestos fenólicos de la oxidación y en el caso de jugos y dulces de fruta, el tratamiento puede mejorar la biodisponibilidad de los compuestos fenólicos<sup>3</sup>.



**Figura 2**. Variación de los compuestos fenólicos totales (b.s.) durante el proceso de obtención de puré de aguaymanto.

La retención total de los compuestos fenólicos fue de  $83,43\pm2,84\%$  b.h.  $(56,45\pm1,92\%$  b.s.), teniendo el puré de aguaymanto  $48,93\pm3,26~$  mg AGE/ 100~g b.h.  $(179,22\pm11,94~$ mg AGE/ 100~g b.s.).

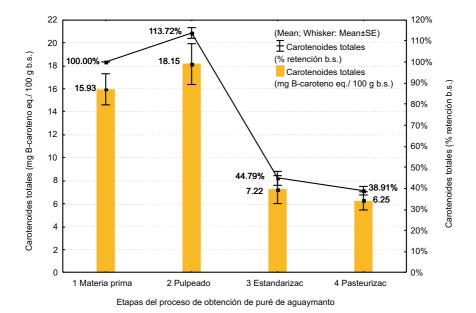
#### **Carotenoides totales**

En la figura 3 se muestra la variación del contenido y del porcentaje de retención de los carotenoides totales durante el proceso de obtención del puré de aguaymanto.

En el pulpeado se observó un aumento aparente del contenido de carotenoides (14% b.s.); sin embargo, al ser evaluados los resultados en base húmeda, ocurrió una pérdida de 12%, atribuida a que la separación de la cáscara resulta en una pérdida de carotenoides, ya que estos

se encuentran más concentrados en la cáscara que en la pulpa<sup>17</sup>. Asimismo, a consecuencia del procesado, las membranas celulares quedan destruidas, quedando expuestos los carotenoides, a sufrir el efecto de la luz y el oxígeno<sup>4</sup>.

En la estandarización se tuvo una pérdida de 20,29% b.h. (69% b.s), como consecuencia de que la pulpa continuó en contacto con el oxígeno del aire, produciéndose la oxidación catalizada por las enzimas liberadas en el pulpeado. La retención de los carotenoides decrece con el tiempo de proceso y el pulpeado del alimento que los contiene<sup>17</sup>. Tanto las lipooxigenasas como las peroxidasas participan en la degradación de los carotenoides<sup>19</sup>.



**Figura 3.** Variación de los carotenoides totales (b.s.) durante el proceso de obtención de puré de aguaymanto.

Durante la pasteurización se produjo una pérdida no significativa (p<0,05), de 9% b.h. (6% b.s.). La causa mayor de destrucción es la oxidación enzimática (lipooxigenasas), la no enzimática y la isomerización de *trans* a *cis* durante el tratamiento térmico<sup>17</sup>. Sin embargo, los carotenoides son relativamente estables durante el procesado térmico, no produciéndose cambios significativos en productos a base de frutas<sup>20</sup>. Al respecto, el  $\beta$ -caroteno puede ser estable aun después de tratamientos térmicos como la esterilización<sup>18</sup>.

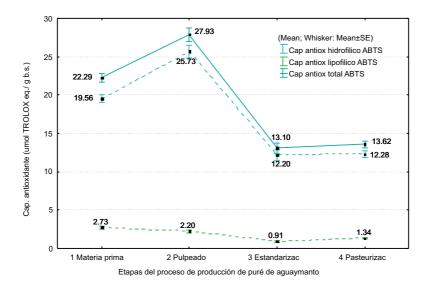
Se observó una retención total de carotenoides de 57,51 $\pm$ 4,86% (38,91 $\pm$ 3,29% b.s.), teniendo el puré de aguaymanto, 1,70 $\pm$ 0,39 mg  $\beta$ -caroteno eq./ 100 g b.h. (6,25 $\pm$ 1,44 mg  $\beta$ -caroteno eq./ 100 g b.s.).

#### Capacidad antioxidante ABTS

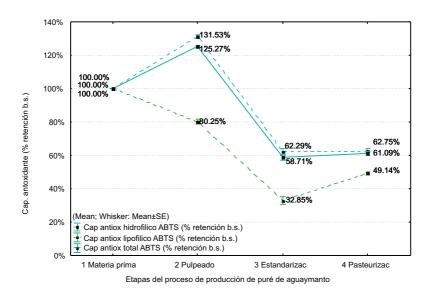
En las figuras 4 y 5 se muestra la variación del contenido y la retención de la capacidad antioxidante, respectivamente, durante el proceso de obtención del puré de aguaymanto.

En el pulpeado, la actividad antioxidante hidrofilica tuvo un aumento de 32% b.s. Esto puede deberse a que la actividad antioxidante de los compuestos fenólicos puede incrementar, ya que pueden estar atrapados en células de pared resistente, como la fibra y ser liberados<sup>21</sup>. Asimismo, el mejoramiento de

las propiedades antioxidantes estaría relacionado a la presencia de polifenoles con un estado de oxidación intermedio, que pueden exhibir una mayor extinción de radicales<sup>18</sup>.



**Figura 4.** Variación de la capacidad antioxidante ABTS (b.s.) durante el proceso de obtención de puré de aguaymanto



**Figura 5.** Retención de la capacidad antioxidante ABTS (b.s.) durante el proceso de obtención de puré de aguaymanto.

En el estandarizado se dio una pérdida de 9% b.h. (69% b.s.). La pérdida registrada no se atribuye solamente a la estandarización per se (la adición de almidón y sacarosa, varió la proporción de sólidos), sino también, a que en la pulpa aún se tiene actividad enzimática y oxígeno disponible.

Luego de la pasteurización, la actividad antioxidante hidrofílica permaneció constante (p<0,05), esto puede deberse a que la temperatura inactivó enzimas como la ácido ascórbico oxidasa y PPO, causantes del deterioro oxidativo. La disminución de capacidad antioxidante en frutas tratadas térmicamente, se da debido al consumo de acido ascórbico y polifenoles como reactantes en el pardeamiento; los productos de estas reacciones, pueden exhibir tanto propiedades antioxidantes, como pro oxidantes<sup>18</sup>.

El puré de aguaymanto tuvo un valor final de capacidad antioxidante hidrofílica de  $3,42\pm0,12$  umol TROLOX eq./ g b.h. ( $12,28\pm0,73$  umol TROLOX eq./ g b.s.), equivalente a una retención de 95% b.h. (63% b.s.), con respecto al fruto fresco.

En el pulpeado, la capacidad antioxidante lipofilica se redujo en 40% b.h. (19% b.s.) Este comportamiento se daría en la mayoría de los casos, debido a que el procesado de frutas es causa de pérdidas significativas de los antioxidantes naturales, ya que estos son relativamente inestables, dándose la isomerización del  $\beta$ -caroteno<sup>18</sup>.

En el estandarizado se redujo la capacidad antioxidante lipofílica en 11% b.h. (47% b.s.). Se asume que sería debido a que los antioxidantes se oxidan por la acción de los productos de la oxidación lipídica (hidroxiperóxidos) o por acción directa del oxígeno<sup>4</sup>.

La capacidad antioxidante lipofilica se incrementó en la pasteurización en un 23% b.h. (16% b.s.); indicando que en esta etapa, no hubo pérdida significativa de carotenoides. Al respecto, cabe indicar que durante el proceso térmico, los carotenoides pueden liberarse de la matriz celular<sup>20</sup>. El tratamiento térmico tiene la capacidad de incrementar la biodisponibilidad de los carotenoides contenidos en vegetales<sup>22</sup>.

El puré de aguaymanto tiene una capacidad antioxidante lipofílica de 0,37±0,04 umol TROLOX eq./g b.h. (1,34±0,14 umol TROLOX eq./g b.s.), equivalente a una retención de 73 % b.h. (49% b.s.) con respecto al fruto fresco.

La capacidad antioxidante total del puré de aguaymanto fue 3,78±0,15 umol TROLOX eq./g b.h. (13,62±0,75 umol TROLOX eq./g b.s.), equivalente a una retención de 92% b.h. (61% b.s.).

#### Correlación entre los compuestos bioactivos y la capacidad antioxidante

En la figura 6 se observa la correlación lineal entre el ácido ascórbico y la capacidad antioxidante hidrofílica y total, con coeficientes R de 98,59 y 99,09% b.s, respectivamente.

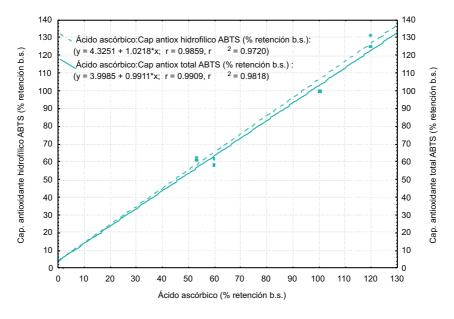


Figura 6. Correlación (b.s.) del ácido ascórbico con la capacidad antioxidante hidrofilica y total.

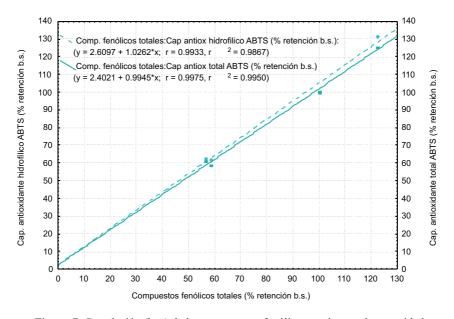


Figura 7. Correlación (b.s.) de los compuestos fenólicos totales con la capacidad antioxidante hidrofílica y total.

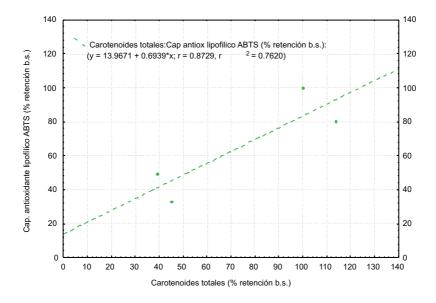


Figura 8. Correlación (b.s.) de los carotenoides totales con la capacidad antioxidante lipofilica

En la figura 7 se tiene la correlación lineal entre los compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante hidrofilica y total, con coeficientes R de 99,33 y 99,75% b.s., respectivamente. Se encontró una correlación positiva entre el contenido de fenoles totales y la capacidad antioxidante en vegetales<sup>21</sup>.

En la figura 8 se observa la correlación lineal entre la retención de los carotenoides totales con la capacidad antioxidante lipofilica, con un coeficiente R de 87,29, lo que indica un aporte positivo de los carotenoides en la capacidad antioxidante lipofilica.

#### **CONCLUSIONES**

El contenido de ácido ascórbico del aguaymanto fresco, 131,10±4,38 mg/ 100 g b.s., aumentó durante el pulpeado en 19,70% y disminuyó en la estandarización y la pasteurización en 60,28% y 6,60%, respectivamente. La retención total con respecto al fruto fresco fue de 52,85±1,32%, conteniendo el puré 69,25±1,30 mg/ 100 g b.s.

El contenido de compuestos fenólicos totales del aguaymanto fresco, 317,28±10,63 mg AGE/ 100 g b.s., aumentó durante el pulpeado en 22,23%, disminuyó en la estandarización en 63,62% y permaneció constante (p<0,05) en la pasteurización. La retención total con respecto al fruto fresco fue de 56,45±1,92%, conteniendo el puré 179,22±11,94 mg AGE/ 100 g b.s.

El contenido de carotenoides totales del aguaymanto fresco,  $15,93\pm2,31$ mg  $\beta$ -caroteno eq./ 100 g b.s., aumentó durante el pulpeado en 13,93% y disminuyó en la estandarización y pasteurización en 68,57% y 6,16%, respectivamente. La retención total con respecto al fruto fresco fue de  $38,91\pm3,29\%$ , conteniendo el puré  $6,25\pm1,44$  mg  $\beta$ -caroteno eq./ 100 g b.s.

La capacidad antioxidante (umol TROLOX eq./ g b.s.) hidrofilica del fruto fresco,  $19,56\pm0,78$ , se incrementó en el pulpeado en 31,58%, decreció en la estandarización en 69,20% y permaneció constante (p<0,05) en la pasteurización, teniendo el puré  $12,28\pm0,73$ , equivalente a una retención de  $62,75\pm2,00\%$ . La capacidad antioxidante lipofilica del fruto fresco,  $2,73\pm0,35$ , varió decreciendo durante el pulpeado y la estandarización en 19,74% y 47,32%, respectivamente y se incrementó en la pasteurización en 15,90%, teniendo el puré  $1,34\pm0,14$ , equivalente a una retención de  $49,15\pm1,44\%$ . La capacidad antioxidante total del aguaymanto fue  $22,29\pm1,00$ , la cual disminuyó durante el proceso, quedando el puré con  $13,62\pm0,75$ , equivalente a una retención de  $61,09\pm2,07\%$ .

Se obtuvo una correlación lineal entre el porcentaje de retención (con respecto a la materia prima), del ácido ascórbico y de las capacidades antioxidantes hidrofílica y total, con coeficientes de 98,59% y 99,09% b.s., respectivamente. La correlación lineal de los compuestos fenólicos totales y de las capacidades antioxidantes hidrofílica y total, estuvo determinada por los coeficientes 99,33% y 99,75% b.s., respectivamente. Asimismo, la correlación de los carotenoides totales con la capacidad antioxidante lipofílica, fue lineal con un coeficiente de 87,29% b.s.

#### **AGRADECIMIENTO**

Al Ing. Mg. Sc. Francisco Salas.

#### BIBLIOGRAFÍA

- Coultate T. P. Manual de química y bioquímica de los alimentos. 3 ed. Zaragoza, España: Acribia; 2007.
- 2. Fennema, O. Química de los alimentos. Zaragoza, España: Acribia; 2010.
- Tomás-Barberán, F.A.; Ferreres, F. y Gil, M.L. Antioxidant phenolic metabolites from fruit and vegetables and changes during fostharvest storage and processing. Department of Food Science and Technology. Murcia, España. Studies in Natural Products Chemistry 2000; 23: 739-795.
- 4. Pokorny, J.; Yanishlieva, N.; Gordon, M. 2001. Antioxidantes de los alimentos. Aplicaciones prácticas. Zaragoza, España: Acribia; 2001.
- 5. Araujo, G.E. El cultivo de aguaymanto o tomatillo (*Physalis peruviana* L.): Manejo Técnico en los Andes del Perú. Cultivos Andinos. Guía técnica de recopilación bibliográfica. Cajamarca, Perú. 2009. Disponible en http://aguaymanto.blog.galeon.com
- 6. SIICEX (Sistema Integrado de Información de Comercio Exterior). Exportación del Producto Aguaymanto según sus Principales Mercados en Kg. período 2007-2012. Consultado 25 jun. 2012. Disponible en http://www.siicex.gob.pe
- 7. Pantelidis, G.E.; Vasilakakis, M.; Manganaris, G.A. y Diamantidis G. Antioxidant capacity, phenol, anthocyanin and ascorbic acid contents in raspberries, blackberries, red currants, gooseberries and Cornelian cherries. Faculty of Agriculture. Aristotle University. Grecia, Francia. *Food Chemistry* 2007; 102:777–783. Consultado 10 oct. 2010. Disponible en http://www.sciencedirect.com
- 8. Puente, L.A., Pinto, C., Castro, E. y Cortes, M. *Physalis peruviana* Linnaeus, the multiple properties of a highly functional fruit: A review. Santiago, Chile. *Food Research International* 2011; 44: 1733–1740.
- Muñoz Jáuregui, A.M.; Ramos-Escudero, D.; Alvarado-Ortiz Ureta, C. y Castañeda, B. Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios. Lima, Perú. Revista de la Sociedad Química del Perú 2007; 73(3): 142-149.

- Vasco, C.; Ruales, J. y Kamal-Eldin, A. Total phenolic compounds and antioxidant capacities of major fruits from Ecuador. Quito, Ecuador. Food Chemistry 2008; 111(4): 816–823.
- 11. AOAC International (Association of Analytical Communities, USA). Official Methods of Analysis. 18<sup>th</sup> edition. Current through revision 2, 2007.
- 12. Swain, T. and Hillis, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. The quantitative analysis of phenolic constituents. Melbourne, Australia. *Journal of Science of Food and Agriculture* 1959; 10: 63–68.
- 13. Talcott S. T. and Howard L. R. Phenolic Autoxidation Is Responsible for Color Degradation in Processed Carrot Puree. Texas, USA. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 1999; (5): 2109-2115.
- 14. Arnao, M.; Cano, A. y Acosta, M. The hidrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity. Department of plant biology. University of Murcia. Murcia, España. *Food Chemistry* 2001; 73: 239-244.
- 15. Encina CH. Influencia del descerado y composición del almíbar en la optimización del tratamiento térmico de la conserva de aguaymanto (*Physalis peruviana* Linnaeus, 1753.) para la mayor retención de ácido ascórbico. [Tesis Mg. Sc.]. Lima, Perú. Universidad Nacional Agraria La Molina; 2006.
- Repo De Carrasco, R. y Encina Zelada, C. Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos de frutas nativas peruanas. Lima, Perú. Revista de la Sociedad Química del Perú 2008; 74(2): 108-124.
- 17. Dutta, D.; Chaudhuri, U.R. y Chakraborty, R. Review. Structure, health benefits, antioxidant property and processing and storage of carotenoids. Department of Food Technology and Biochemical Engineering. Jadavpur University. Kolkata-700032, India. *African Journal of Biotechnology* 2005; 4 (13): 1510-1520. Disponible en http://www.academicjournals.org/AJB
- 18. Nicoli, M.C.; Anese, M. y Parpineli, M. Infuence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. Italia. *Trends in Food Science & Technology* 1999; 10: 94-100.
- 19. Koh, E.; Charoenprasert, S. y Mitchell, A. Effects of industrial tomato paste processing on ascorbic acid, flavonoids and carotenoids and their stability over one-year storage. USA. Society of Chemical Industry. *Journal Science Food Agricultural* 2011; 92: 23–28.
- 20. Barrett, D. M. And Lloyd, B. Advanced preservation methods and nutrient retention in fruits and vegetables. California, USA. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 2012; 92: 7–22.
- 21. Adefegha, S.A. y Oboh, G. Cooking enhances the antioxidant properties of some tropical green leafy vegetables. Biochemistry Department. Federal University of Technology. Akure, Nigeria. *African Journal of Biotechnology* 2011; 10(4): 632-639.
- González-Cebrino, F., García-Parra, J., Contador, R., Tabla, R. and Ramírez, R. Effect of High-Pressure Processing and Thermal Treatment on Quality Attributes and Nutritional Compounds of "Songold" Plum Purée. Badajoz, España. *Journal of Food Science* 2012; 77: C866–C873

## ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE LÁMINA FLEXIBLE DE MANGO (Mangifera indica)

Hernández-Varela, Josue<sup>1\*</sup>; Moncayo, Arturo<sup>1</sup>; Fernández, Viluzca<sup>1</sup>; Sulbarán, Betzabé<sup>1</sup>

#### RESUMEN

Una forma de concentrar las propiedades nutricionales de la fruta es mediante la elaboración de láminas flexibles, las cuales se realizan al secar una capa muy delgada de puré de fruta para obtener un producto con una textura blanda. En este trabajo se evaluó la actividad antioxidante y el contenido de polifenoles totales en láminas flexibles de mango *cv. Tommy Atkins* cultivados en el municipio Mara del estado Zulia. La actividad antioxidante de la lámina fue 0,38±0,02 mM TROLOX/100g y 81,57±0,76 vitamina C/100g. El contenido de polifenoles totales en la lámina fue 76,81±2,67 mg GAE/100g. Las láminas flexibles aportan una mayor cantidad de compuestos polifenólicos totales por lo que es una manera alternativa de consumir compuestos antioxidantes y nutritivos en la dieta.

Palabras clave: Antioxidante, fruta, lámina flexible, TROLOX.

## ANTIOXIDANT ACTIVITY IN MANGO FRUIT LEATHER (Mangifera indica)

#### **ABSTRACT**

A way to concentrate the nutritional properties of the fruit is through the development of fruit leathers, which are made by drying a very thin layer of mashed fruit to obtain a product with a soft texture. This study evaluated the antioxidant activity and total polyphenol content in fruit leathers of mango cv. Tommy Atkints grown in Mara municipality, Zulia state. The antioxidant activity of the fruit leathers was  $0.38\pm0.02$  mM TROLOX/100g y  $81.57\pm0.76$  vitamin C/100g. The total polyphenol content in the leathers was  $76.81\pm2.67$  mg GAE/100g. The fruit leathers provide a greater amount of total polyphenolic compounds which is an alternative way of consuming antioxidant compounds and nutritious diet.

**Key words**: Antioxidant, fruit, fruit leathers, TROLOX.

#### INTRODUCCIÓN

Las láminas flexibles de frutas constituyen una forma de concentrar las propiedades nutricionales de la fruta, las cuales se realizan al secar una capa muy delgada de puré de fruta para obtener un producto con una textura blanda<sup>1</sup>. La presentación de frutas en láminas facilita un consumo en niños y adultos que no posean regímenes alimenticios de frutas marcados<sup>2</sup>; adicionalmente su consumo ha aumentado en especial para meriendas y aperitivos lo que permite incrementar la rentabilidad del cultivo de frutales mediante la diversificación de sus usos industriales<sup>3</sup>.

Diversos compuestos cromógenos son utilizados para determinar la capacidad de los compuesto fenólicos que contiene los frutos para captar los radicales libres generados. El

-

<sup>&</sup>lt;sup>1\*</sup> Universidad de Zulia. Facultad Experimental de Ciencias, Dpto. de Química. Laboratorio de Alimentos. Maracaibo, Venezuela, 4012.

ofiuco2011@hotmail.com

método más aplicado es la generación del radical ABTS [2,2′-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-ácido sulfónico)] por su elevada sensibilidad, practicidad, rapidez y estabilidad, lo que lo hace muy adecuado para compuestos puros, extractos de plantas o de alimentos<sup>4,5</sup>. En esta investigación se evaluó la actividad antioxidante de láminas flexibles de fruta elaborada a partir de pulpa de mango (*Mangifera indica*) como una alternativa de consumo de alimentos funcionales para niños y adultos.

#### PARTE EXPERIMENTAL

*Elaboración de la lámina flexible*: Se realizó según lo reportado por Ashaye y col.<sup>2</sup> y Vijayanand y col.<sup>6</sup> La lámina obtenida fue almacenada en bolsas herméticas a 25 °C y protegidas de la luz, hasta su análisis.

*Obtención del extracto*: La extracción de los compuestos polifenólicos y antioxidantes se realizó según Araya y col. El extracto obtenido fue almacenado en envases ámbar a -15 °C hasta su análisis, el cual se realizó en un tiempo máximo de cuarenta y ocho (48) horas luego de la obtención del extracto.

**Determinación del contenido de polifenoles totales:** Se realizó usando el reactivo de Folin-Ciocalteu de acuerdo a lo descrito por Arnous y col. <sup>8</sup> Los análisis se realizaron en un equipo UV-visible GENESYS a 750 nm empleando acido gálico como patrón.

*Determinación de la actividad antioxidante*: Se evaluó por el método ABTS reportado por Miller y col., y Rice-Evans y col. <sup>9,10</sup>

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

*Preparación de las láminas flexibles.* Para la elaboración de las láminas se añadió azúcar comercial (sacarosa) con el fin de homogeneizar la mezcla y favorecer la polimerización de los carbohidratos (azúcares) presentes cuando se calienta en medio ligeramente ácido<sup>10</sup>. Badui<sup>11</sup> indica que la reacción de polimerización ocurrirá de manera efectiva en presencia de calor, por lo cual la mezcla fue calentada a 80 °C para facilitar la salida del agua libre en la fruta. Posterior al tratamiento térmico se realizó el enfriamiento de la mezcla para que ocurra la gelificación al disminuir los movimientos moleculares y se empiezan a forman los puentes que se mantendrán unidos en la mezcla<sup>11</sup>.

Actividad antioxidante en láminas flexibles. Los resultados de la evaluación de la actividad antioxidante y contenido de polifenoles totales para la lámina flexible de mango se muestran en la tabla 1.

Muestra	Polifenoles totales	TEAA <sup>a</sup>	VCEAA <sup>b</sup>
	(mg GAE/100g)	(mM/100g)	(mg/100g)
Lámina m eango	$76,81\pm2,67$	$0,38\pm0,02$	81,57±0,76

Tabla 1. Contenido de polifenoles y actividad antioxidantes de láminas flexibles

La mayoría de los compuestos polifenólicos que actúan en la actividad antioxidante de las frutas se caracterizan por ser hidrosolubles y estables a temperatura ambiente pero son susceptibles a los cambios químicos (maduración de la fruta), físicos en el procesamiento del fruto (trituración y picado: estos compuestos forman parte de la organización tisular y de estructuras que al romperse se lixivian y se destruyen parcialmente al contacto con el aire) y térmicos, ya que el aumento excesivo del calor modifica el pigmento de los alimentos<sup>12</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> antioxidante equivalente a TROLOX; <sup>b</sup> antioxidante equivalente a vitamina C

El aumento del contenido de polifenoles totales de la lámina (76,81±2,67mg GAE/100g) en comparación con el obtenido en el fruto (36,67±0,91 mg GAE/100g) puede atribuirse al aumento de los azúcares (°Brix) debido a que desde el punto de vista químico los polifenoles se caracterizan por la presencia de uno o más anillos tipo benceno con radicales hidroxilos, normalmente acoplados a azúcares (glucósidos)<sup>11</sup>, así a mayor contenido de azúcares mayor será la cantidad de glucósidos y de esta forma el contenido de polifenoles aumenta considerablemente.

#### CONCLUSIÓN

La lámina flexible de mango es una manera alternativa de consumir compuestos antioxidantes y nutritivos a la dieta.

#### BIBLIOGRAFÍA

- 1. Henriette M. C., Brito E., Moreira G., Farias V., Bruno L. Effect of drying and storage time on the physicochemical properties of mango leathers. *Inter. J. Food Sci. Tech.* 2006; 41: 635-638.
- Ashaye O.A., Babalola S.O., Babalola A.O., Aina J.O., Fasoyiro S.B. Chemical and organoleptic characterization of pawpaw and guava leathers. *J AgricSci*. 2005; 1 (1): 50-51.
- 3. Lemus-Moncada R., Betoret N., Vega-Galvéz A., Lara-Aravena E. Dehydration characteristics of papaya (*Carica Pubenscens*): determination of equilibrium moisture content and diffusion coefficient. *J. Food Process. Eng.* 2009; 32: 645-663
- 4. Re R., Pellegrini N., Proteggente A., Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic. Biol. Med.* 1999; 26 (10): 1231-1237
- 5. Kuskoski M., Asuero A., Troncoso A., Mancini-Filho J., FettR.Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos. *Cien. Tecnol. Aliment.* 2005; 24 (4): 726-732
- 6. Vijayanand P., Yadav A., Balasubramanyam P., Narasimham P. Storage stability of guava fruit bar prepared using a new process. *Lebensm Wiss Technol*. 2000; 33: 132-137
- 7. Araya H., Clavijo C., Herrera C. Capacidad antioxidante de frutas y verduras cultivados en Chile, Archivos Latinoamericanos de Nutrición. *ALAN*. 2006; 56 (4): 361-365
- 8. Arnous A., Makris D., Kefalas P.Correlation of pigment and flavone content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. *J Food Comps. Anal.* 2000; 15: 655-665
- 9. Miller N., Sampson J., Candeias L., Bramley P., Rice-Evans C. Antioxidant activities of carotenes and xhanthophylis. *Febs. Lett.* 1996; 384: 240-242
- 10. Rice-evans C., Miller N., Paganag G. Structure- antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biol. Med.* 1996; 20 (7): 933-956
- 11. Badui S., Química de los alimentos, Cuarta Edición, Editorial Pearson Educación, México, pp. 26-28, 55-65, 70-82, 303-306.1999
- 12. Agostini L., Morón M., Ayala A., Ramón A. Determinación de la capacidad antioxidante de flavonoides en frutas y verduras frescas y tratadas térmicamente. *ALAN*. 2004; 54, (1): 89-92.

#### Historia de la Química

#### CONSIDERACIONES SOBRE EL MODELO DEL ÁTOMO DE BOHR

Celso Luis Levada<sup>a\*</sup>, Huemerson Maceti<sup>b</sup>, Ivan José Lautenschleguer<sup>b</sup>, Miriam de Magalhâes Oliveira Levada<sup>b</sup>

#### RESUMEN

El modelo de Bohr, presentado en 1913, fue el resultado final de trabajos muy importantes realizados por varios científicos a finales del siglo XIX y principios del siglo XX. Grupos aislados de investigadores buscaban distintos objetivos, y la genialidad de Bohr logró combinar un gran número de conocimientos para formular la primera hipótesis concreta sobre la estructura de la materia.

Palabras clave: Estructura de la materia, átomo de hidrógeno, modelo de Bohr

#### CONSIDERATIONS ABOUT THE ATOMIC MODEL OF BOHR

#### **ABSTRACT**

The Bohr model, introduced in 1913, was the end result of very important work done by various scientists in the late nineteenth and early twentieth century. Isolated groups of investigators pursued different objectives and the genius Bohr led to a combination of a large number of knowledge to formulate the first hypothesis on the actual structure of the material.

**Key words:** Structure of the material, hydrogen atom, Bohr model

#### INTRODUCCIÓN

Este trabajo tiene como objetivo principal reconocer el trabajo de Niels Bohr, publicado en 1913 en el "*Philosophical Magazine*", en el año que se celebra su centenario. El objetivo secundario es mostrar las deducciones realizadas por Bohr en el desarrollo de su modelo atómico. Asimismo, se informa que este artículo ha sido realizado mediante una investigación bibliográfica, que consta de cuatro fuentes de consulta<sup>1-4</sup>.

#### EL ÁTOMO DE BOHR

Adoptando el modelo de Rutherford, Bohr propuso para el átomo de hidrógeno, un núcleo formado por una partícula positiva, y girando alrededor de ella, un electrón. Este es el modelo planetario donde el núcleo es el sol y los electrones los planetas. Consideró que las leyes de Newton y de Coulomb eran válidas e igualó la fuerza centrípeta con la electrostática. La fuerza coulumbina de atracción electrostática entre dos cargas q y q' en un medio de constante dieléctrica o permisividad al vacío  $\varepsilon_n$ , viene dada por:

$$F_c = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \cdot \frac{q \cdot q'}{r^2} \tag{1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> Academia da Força Aérea de Pirassununga – SP

Centro Universitário Hermínio Ometto (Uniararas) - SP celsolevada@yahoo.com.br

siendo r la distancia entre las cargas.

Considerando que la carga del electrón es igual a la carga del protón (en módulo), se representa en ambos casos por la letra e, y dejando de lado la constante  $1/4\pi\epsilon_a$ , tenemos:

$$F_c = \frac{e^2}{r^2} \tag{2}$$

La fuerza centrípeta  $(F_n)$ , que actúa sobre una masa m que recorre un círculo de radio r con una velocidad v, es:

$$F_n = \frac{mv^2}{r} \tag{3}$$

Igualando (2) con (3), obtenemos:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

0

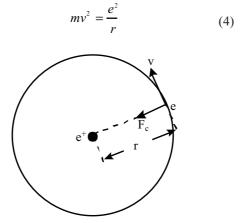


Figura 1. Representación de las fuerzas que actúan sobre el electrón en el modelo de Bohr.

La ecuación (4), deducida en el libro de Tipler (1978), establece una relación entre un par de variables: v y r. Si una de ellas es conocida, la otra puede ser determinada. En los casos macroscópicos, como el gravitatorio y de fuerza electrostática, no existe límite para escoger ese par de valores y el número de soluciones es infinito. En el caso del átomo de hidrógeno, Bohr impuso una condición restrictiva basada en las ideas de Plank y enunció sus dos famosos postulados (figura 1).

#### Primer postulado de Bohr

Los electrones del átomo sólo pueden encontrarse en determinados orbitales para los que el momento angular es un múltiplo entero de  $h/2\pi$ , siendo h la constante de Plank (Bohr, 1913).

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \tag{5}$$

Esto significaba que el electrón no puede tener cualquier velocidad, y por lo tanto no puede ocupar cualquier orbital. Solamente podría ocupar aquellos orbitales cuyas velocidades cumplen la relación (1.15), donde n es siempre un número entero positivo (n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7... etc) (figura 2).

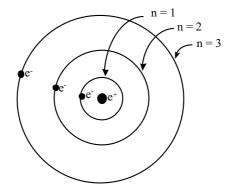


Figura 2. Posibles orbitales del modelo de Bohr.

Despejando el valor del radio de la órbita del electrón en el primer postulado de Bohr (1913), ecuación 5, tenemos:

$$r = \frac{nh}{2\pi mv} \tag{6}$$

y substituyendo en (4) se obtiene:

$$mv^2 = \frac{e^2}{\frac{nh}{2\pi mv}} \tag{7}$$

o también:

$$v = \frac{2\pi e^2}{nh} \tag{8}$$

Al escribir la ley de Coulomb, para facilitar el raciocinio, omitimos la constante  $1/4\pi\epsilon_o$ . Cuando se introduce en la ecuación (8), el valor correcto de la velocidad debe ser:

$$v = \frac{e^2}{2\varepsilon_o nh} \tag{9}$$

$$r = \frac{\varepsilon_o n^2 h^2}{\pi m e^2} \tag{10}$$

En la ecuación de arriba,  $\varepsilon_o$ , h,  $\pi$ , m y e son constantes, y sólo n es un número entero que varía de 1 a  $\infty$ . Hay que tener en cuenta, por tanto que el primer postulado fija los posibles orbitales. El primero tiene radio r, obtenido mediante la ecuación (10) cuando n = 1; el segundo  $r_2$  para n = 2; el tercero  $r_3$  para n = 3 y así sucesivamente.

Ahora se puede calcular la energía total  $E_n$  del electrón orbital. Según el concepto clásico, la energía total de una partícula es la suma de su energía cinética más su energía potencial.

$$E_n = E_c + E_p$$

#### Calculemos $E_c$ y $E_p$ .

La ecuación de equilibrio de las fuerzas electrostática y centrípeta, debe ser escrita correctamente de la siguiente forma:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{e^2}{r^2} \tag{11}$$

y como  $E_c = mv^2/2$ , obtenemos:

$$E_c = \frac{1}{8\pi\varepsilon} \cdot \frac{e^2}{r} \tag{12}$$

Por otro lado, la energía potencial según el concepto clásico, es igual al producto de las cargas por el inverso de la distancia:

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon r} \tag{13}$$

Sumando (12) y (13), se obtiene la energía total  $E_n$ :

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_a r} \tag{14}$$

y como ya conocemos el valor de r (eq. 10), tenemos :

$$E_{n} = -\frac{me^{4}}{8\varepsilon_{n}^{2}n^{2}h^{2}}$$
 (15)

Igualmente, el electrón de cada orbital tiene un valor distinto de energía total, que depende de n. En las ecuaciones (10) y (15) se observa que cuando  $n = \infty$  entonces  $E_n = 0$ , es decir, el electrón se encuentra tan lejos del núcleo (electrón libre) que su energía es considerada nula. Cuanto menor sea n, menor es el radio, el electrón se encuentra más cerca del núcleo y su energía es más negativa.

Con el fin de explicar las líneas espectrales emitidas por el hidrógeno, Bohr enunció su segundo postulado.

#### Segundo postulado de Bohr

El electrón no irradia energía mientras permanece en un orbital, y la emite cuando pasa de un estado más elevado de energía a otro más bajo; esta variación de energía es igual a la cantidad de radiación emitida hf (Bohr 1913).

**Observación**: también es válida la hipótesis recíproca, es decir, un electrón solo pasa de un nivel inferior a un nivel superior de energía cuando absorbe una cantidad de radiación *hf*. De acuerdo con el 2º postulado, si un electrón salta de un orbital superior a uno inferior, liberará una energía equivalente a la diferencia de energía entre esos dos orbitales:

$$\Delta E = E_i - E_f = hf \tag{16}$$

donde  $E_i$  es la energía del electrón en la órbita  $n_i$ , y  $E_f$  es la energía del electrón en el orbital  $n_f$ . La ecuación (15) nos enseña cómo calcular la energía de un electrón del hidrógeno, en una órbita  $n_i$ . Por lo tanto, sabemos calcular la diferencia de energía entre esas dos órbitas  $n_i$  y  $n_f$ 

$$hf = \left[ \frac{-me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2 n_i^2} - \frac{-me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2 n_f^2} \right]$$
(17)

0

$$hf = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^2} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]$$
 (18)

0

$$f = \frac{me^4}{8\varepsilon_o^2 h^3} \left[ \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right]$$
 (19)

Donde f es la frecuencia de la radiación electromagnética emitida (o absorbida) por un electrón que salta de un orbital de número  $n_t$  para otro de número  $n_t$  (figura 3).

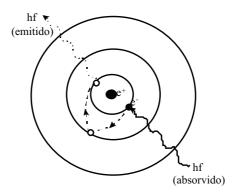


Figura 3. Emisión y absorción de un fotón en un átomo, según la teoría de Bohr.

Una vez obtenida la ecuación (19), Bohr puede dar una explicación para las líneas espectrales del hidrógeno, así como comprobar la fórmula empírica de Rydberg-Balmer y el valor de la constante *R*.

#### COMENTARIOS SOBRE EL MODELO DE BOHR

Según Tipler (1978)¹ el modelo atómico de Bohr tiene una importancia científica considerable, como ya se ha demostrado, pero posee serias limitaciones cuando se quiere extender este modelo a los demás átomos diferentes del hidrógeno. Con átomos que contienen más de un electrón, se observó discrepancias entre las longitudes de onda de los radios espectrales emitidos y los complementos de onda calculados. Sin embargo, la física consiguió evolucionar basándose en los postulados de Bohr que no tenían justificación teórica. La teoría de Bohr fue ampliada, revisada y a pesar de las grandes modificaciones que fueron introducidas, permanecía incompleta, porque no explicaba todos los fenómenos observados. Entonces se constató que la deficiencia era del modelo porque no representaba la realidad de la naturaleza.

Las limitaciones del modelo de Bohr fueron el punto de partida para el desarrollo de la Mecánica Cuántica, cuyos conceptos, mucho más amplios, explican la estructura del átomo. Sin embargo, las ecuaciones obtenidas a través de la mecánica cuántica no permiten la visualización de un "modelo" de átomo y, por esta razón el modelo planetario de Bohr permanece como una necesidad para comprender la teoría atómica (Halliday, Resnick, Walke, 2005)<sup>4</sup>.

En su teoría Bohr explica el comportamiento de un electrón del átomo de hidrógeno, en órbita circular fija. Más tarde, en 1915, el propio Bohr y Sommerfeld admitieron la existencia de orbitales elípticos, donde el núcleo del átomo ocupa uno de los focos. Con el concepto de orbitales elípticos, se podría concluir que puede existir varios conjuntos de orbitales con momentos angulares diferentes, pero con la misma energía.

Esto obligó a introducir otro número cuántico (l), el orbital. Finalmente en 1925, fue introducido el cuarto número cuántico, spin (s), para indicar el sentido de rotación del electrón sobre su propio eje. Por lo tanto, el estado energético de un electrón orbital está caracterizado por un conjunto de números cuánticos (n, l, m, s).

#### **BIBLIOGRAFÍA**

- 1. Tipler, P.A. Física v.2, Editorial Guanabara dois, Rio de Janeiro, 1978.
- 2. Átomo de Bohr, Disponible en http://pt.wikipedia.org/wiki/Atomo de Bohr, accedido el 10/12/2012.
- 3. Bohr, N. On the Constitution of Atoms and Molecules. *Philosophical Magazine* 1913; 26(1): pp. 476.
- 4. Halliday, D., Resnick, R., e Krane, K. S. Fundamentos de Física 4: Ótica e Física Moderna cuarta edición, Río de Janeiro: Editora LTC, 2005.

#### INFORMACIONES

#### A. De la Sociedad Química

#### Reunión con la Presidenta del CONCYTEC

El día 4 de abril el Dr. Mario Ceroni, Presidente; Dra. Ana María Muñoz, Vicepresidenta; Ing. Flor Sosa, Tesorera de la SQP, junto con la Dra. Olga Lock, se reunieron con la Dra. Gisella Orjeda, Presidenta del CONCYTEC, con la finalidad de hacerle llegar nuestro saludo y comunicarle las actividades que realiza y ha realizado nuestra institución a lo largo de sus 80 años de creación. Asimismo, se plantearon algunas actividades que podrían realizarse entre la SQP y el CONCYTEC.

#### El ECI 2013 lleva el nombre de Sociedad Química del Perú

El evento que organiza el Dr. Modesto Montoya, Encuentro Científico Internacional (ECI) de invierno de este año lleva el nombre de Sociedad Química del Perú en mérito a sus 80 años de vida institucional. Para tal efecto, nuestros socios desarrollarán una serie de conferencias en dicho evento a realizarse del 31 de julio al 2 de agosto del 2013. Más información en <a href="http://www.encuentrocientificointernacional.org/">http://www.encuentrocientificointernacional.org/</a>

#### 44 Congreso Mundial de Química IUPAC

Informamos a nuestros estimados investigadores que este año se realizará el 44 Congreso Mundial de Química (IUPAC) en Estambul, Turquía, el mes de agosto. Más datos en http://www.iupac2013.org/.

Agradeceremos hacernos saber si han considerado asistir a ese evento para realizar las coordinaciones necesarias y formar una delegación peruana.

#### Actualización de datos personales de nuestros socios

Nuestra Institución se encuentra organizando un directorio actualizado de trabajos de investigación y/o especialidades profesionales de nuestros socios, con la finalidad de promover y canalizar información que puede ser de interés para las instituciones públicas y privadas a tener en cuenta en los procesos de selección de personal altamente calificado.

La SQP desea ofrecer a sus socios un espacio, en nuestro portal web y otros medios electrónicos, para que sus trabajos de investigación y/o sus especialidades profesionales puedan ser conocidos por el mayor público posible. Nuestra idea es dar a conocer una breve descripción de la especialidad profesional y líneas de investigación de todos ustedes, mediante un directorio actualizado de nuestros socios.

Mucho les agradeceremos completar la ficha de actualización que se les envió en el correo electrónico y nos las remitan a nuestro correo electrónico. Además, deberá sustituir el nombre del archivo (Formulario de Actualización de Datos Personales) por sus apellidos y nombres. Si no tienen el formulario lo pueden solicitar a sqperu@gmail.com

#### Conferencias de los "Jueves Científicos" en la Sociedad Química del Perú

 "Aislamiento y caracterización del principio activo responsable de la actividad antioxidante de la *Bauhinia guianensis* var. kuntiana Aubl", a cargo del Mg. Golfer Muedas Taipe, el día miércoles 15 de mayo del 2013. - "Muestreo de contaminantes en escuelas del cono norte de Lima" a cargo del Mg. Jaime Languasco Bambarén, el día miércoles 29 de mayo del 2013.

II Curso-taller de didáctica en Química: "Nuevo enfoque de la enseñanza de la Química" A realizarse del 11 de mayo al 29 de junio del 2013, con un total de 150 horas académicas distribuidas en cuatro módulos. Los expositores son catedráticos de amplia trayectoria de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Este evento tendrá como objetivo principal remarcar el aspecto social del aprendizaje, toda vez que el Perú, cuenta con innumerables recursos para desarrollar la tecnología de transformación en beneficio del desarrollo industrial del país.

#### 80º Aniversario de la Sociedad Química del Perú

En el marco de las celebraciones por sus 80 años de fundación institucional la SQP ha programado realizar diversas actividades académicas, a las que está cordialmente invitado a participar activamente, con la seguridad que ello colmará las expectativas de actualización de conocimientos y de intercambio de experiencias con los colegas que nos honrarán con su asistencia.

Entre las actividades programadas en nuestro local institucional podemos citar las siguientes:

Simposio : "Seguridad Alimentaria"

Dr. José Juárez Eyzaguirre

Presidente de la Comisión Organizadora

Curso-Taller : "Nuevo Enfoque de la Enseñanza de la Química"

Ing. Ana María Osorio Anaya

Presidenta de la Comisión Organizadora

Simposio : "Alimentos Nativos", en el marco de las celebraciones por el "Año

Internacional de la Quinua" Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Presidenta de la Comisión Organizadora

ECI "Sociedad Química del Perú"

Responsable: Graciela Untiveros

Simposio : "Plantas Medicinales Peruanas"

Dra. Olga Lock Sing

Presidenta de la Comisión Organizadora

Simposio : "Principales Problemas Ambientales en el Perú"

Mg. Jorge Loayza Pérez

Presidente de la Comisión Organizadora

#### Octubre : a) Ceremonia Central por el 80º Aniversario de la SQP

Q.F. Nora Herrera Hernández y Q.F. Gabriela Soriano Chávez. Presidenta y miembro, respectivamente, de la Comisión Organizadora.

**b) Cena por el 80º Aniversario de la SQP** Química María Angélica Best de Rodríguez Presidenta de la Comisión Organizadora.

#### Noviembre : II Simposio Peruano de Nanotecnología

Ing. Ana María Osorio Anaya

Presidenta de la Comisión Organizadora

Durante el presente año continuamos con las conferencias de los "Jueves Científicos" y la "Agenda Química Virtual" <agenda quimica virtual@gmail.com>, siempre con el objetivo de resaltar los aportes de la química y contribuir con su difusión en la comunidad en general.

#### Agenda Química Virtual (AQV)

La Agenda Química Virtual (AQV) nace con el objeto de difundir temas en los que la química ha desempeñado un papel destacado o ha ayudado a resolver un problema social, resaltando sus aportes en beneficio de la humanidad. Se inició en el Departamento de Química de la Universidad Nacional Agraria La Molina, con motivo de la declaración del 2011 como "AÑO INTERNACIONAL DE LA QUÍMICA". En cada semana de ese año se publicó un tema y desde julio del 2012 la dirección y responsabilidad fue asumida por la Sociedad Química del Perú. En este período hemos publicado los temas siguientes:

Tema 54	Lavoisier y la nutrición
Tema 55	Una 'gota' de ácido úrico
Tema 56	Tradición del ayer drogas del mañana (I)
Tema 57	Peripecias de la fenil -alanina
Tema 58	Radioisótopos: temidos pero útiles
Tema 59	Carbono -14: el reloj biológico
Tema 60	Sustancias químicas peligrosas
Tema 61	Células madre: la promesa terapéutica
Tema 62	Quinua: el grano de oro de los incas
Tema 63	La chicha de mi tierra
Tema 64	Intoxicación por mercurio
Tema 65	El saturnismo de los artistas
Tema 66	Tierras raras: tesoro actual
Tema 67	Metilmercurio: neuro tóxico ambiental
Tema 68	Los freones y la capa de ozono
Tema 69	Granos andinos y desnutrición infantil
Tema 70	Aromáticos y peligrosos
Tema 71	Las sorpresas del teflón
Tema 72	El plomo: una antigua amenaza

Los temas son colaboraciones voluntarias preparados por profesionales de la química o de áreas afines y se difunden a través de: páginas web, correos electrónicos, vitrinas y murales de colegios, universidades, institutos, etc. Están dirigidos a la comunidad en general, no sólo a los químicos o profesionales en química. En nuestro blog (<a href="www.agendaquimica.blogspot.com">www.agendaquimica.blogspot.com</a>) puede revisarse los 72 temas publicados y dejar sus comentarios.

Agradecemos a los destacados profesionales nacionales y extranjeros que han colaborado con la elaboración y redacción de los temas y también a quienes colaboran con su difusión: reenviándolos, imprimiéndolos y publicándolos en sus instituciones, en sus páginas web, etc. Esperamos seguir contando con su importante participación, sin ella sería imposible continuar esta labor.

Las personas que deseen recibir directamente la AQV sólo tienen que enviarnos su dirección electrónica. Los socios de la SQP que deseen publicar algún tema en la AQV o los que quieran enviarnos sus opiniones y sugerencias les agradeceremos se dirijan al correo electrónico que figura a continuación.

Comité Editorial de la Agenda Química Virtual Sociedad Química del Perú <agendaquimicavirtual@gmail.com>

## Encuentro Científico Internacional 2013 de Invierno (ECI 2013) "Sociedad Química del Perú" Conferencias

http://www.encuentrocientificointernacional.org / http://sqperu.org.pe

#### Hrs. Miércoles 31 de julio

#### 9:00 El análisis multivariado en la química analítica

Christian Jacinto Hernández Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Ingeniería

#### 9:50 Cromatografía de intercambio iónico

Viviana Scotto Zumaeta Departamento de Ciencias Exactas Universidad Peruana Cayetano Heredia

#### 10:40 Muestreo de contaminantes en escuelas del cono norte de Lima

Jaime Languasco Bambarén Departamento de Ciencias Exactas Universidad Peruana Cayetano Heredia

## 11:30 Síntesis y caracterización de nanopartículas de Au y Ag y sus aplicaciones como inhibidoras de la proliferación microbiana.

Alberto Corzo Lucioni Facultad de Ciencias Universidad Nacional de Ingeniería

#### Hrs. Jueves 01 de Agosto

Un viaje asombroso por el colon y la fibra alimentaria.

9:00 Dra. Teresa Blanco

Facultad de Farmacia y Bioquímica

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

#### Calidad del agua de los recursos hídricos del Perú

9:50 Dra. María Luisa Castro de Esparza

#### Conferencia

Julio César Santiago Contreras

10:40 Facultad de Química, Ing. Química e Ing. Agroindustrial

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### Determinación directa de Hg en sólidos y líquidos: Análisis automatizado con descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría de absorción atómica

Mercy Macalupu

11:30

Científica Andina S.A.C.

#### Hrs. Viernes 02 de Agosto

#### Conferencia

Ana María Muñoz Jáuregui

9:00 Facultad de Farmacia y Bioquímica

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### Preparación y caracterización de carbones activados químicamente y su uso en el tratamiento de efluentes industriales que contienen cadmio

9:50 Jacqueline Peralta Arroyo

Departamento de Ciencias Exactas

Universidad Peruana Cayetano Heredia

#### Conferencia

Ana María Osorio Anaya

10:40 Facultad de Químicae Ingeniería Química

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

### Uso de los diagramas potencial — pH en el tratamiento de aguas residuales industriales

11:30 Hernán Zapata Gamarra

Departamento de Química y Metalúrgica

Tecsup

#### Premio al Mérito Científico 2012

El jueves 23 de mayo, la Universidad Nacional Mayor de San Marcos hizo entrega de los premios al Mérito Científico 2012 a 22 docentes de sus diversas Facultades. El acto se llevó a cabo en el auditorio de la Universidad y fue presidido por el Sr. Rector de dicha casa de estudios, Dr. Pedro Cotillo Zegarra.

Entre los premiados estuvo la Dra. Ana María Muñoz Jáuregui, presidenta del Comité Editor de nuestra revista, de la Facultad de Farmacia y Bioquímica.

También recibió dicho premio la bióloga Fanny Elizabeth Lazo Manrique.

La Sociedad Química del Perú felicita a ambas socias por tan merecido premio.

#### **B.** Otras informaciones

#### **IUPAC 2013**

#### 47th General Assembly y 44th World Chemistry Congress

Evento a realizarse en Estambul, Turquía, en el mes de agosto del presente año. Mayor información en http://www.iupac2013.org/

Nuestra institución está organizando la delegación peruana para asistir a este evento.

#### 7ma. Edición del Premio Adulto Mayor Prima AFP

Por séptimo año consecutivo, Prima AFP lanzó la convocatoria del Concurso Premio Adulto Mayor Prima AFP. A través de este concurso, se busca revalorar la imagen del adulto mayor, reconociendo el esfuerzo de quienes sobresalen por su trayectoria de vida y de quienes demuestran que la edad no es obstáculo para emprender nuevos retos.

El concurso considera dos categorías:

<u>Premio Reconocimiento Adulto Mayor Destacado</u>: para quien sobresale por una trayectoria de vida brindando valiosos aportes a la sociedad. Los candidatos deben ser personas mayores de 60 años que hayan destacado en el ámbito empresarial, intelectual, artístico o de servicio social.

<u>Premio Adulto Mayor Emprendedor</u>: para quien se atrevió a emprender un nuevo proyecto empresarial demostrando que forma parte del capital humano y productivo de nuestro país. Los candidatos deben ser personas mayores de 60 años que hayan constituido un negocio o empresa después de los 50 años de edad.

Las postulaciones se recibirán hasta el día 05 de junio del 2013.

#### Cámara de Comercio de Lima

La Sociedad Química del Perú expresa sus sinceras felicitaciones al *Econ*. César Zeballos Heudebert, por su reciente elección en el cargo de Presidente de la Comisión de Innovación, Ciencia y Tecnología de la Cámara de Comercio de Lima. Asimismo, se puso en su conocimiento que contamos con destacados profesionales que estarían complacidos de poder formar parte del selecto grupo de expertos investigadores nacionales que su representada promueve.

Edición gráfica: **ESERGRAF** Jr. Los Halcones 293

Jr. Los Halcones 293 Bellavista - Callo Telf.: 998-513-545 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. 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)



Cumple 80 años (1933 - 2013)