

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

80 años

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 80 N° 4

OCTUBRE - DICIEMBRE 2014



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

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

Presidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Past Presidente	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Vice-Presidente	: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui
Secretario General	: Quím Farm. Juan José León Cam
Tesorera	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Secretario del Consejo	
Directivo	: Mg. Hélder Helí LezamaVigo
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
	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián

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

Universidad de Leipzig - Alemania

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

García Herbosa, Gabriel

Universidad Burgos - España

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur - Perú

Muñoz Jáuregui, Ana

Fac. de Farm. y Bioquímica (UNMSM)

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Santiago Contreras, Julio

Facultad de Quím. e Ing. Quím.

UNMSM - Perú

Alarcón Cavero, Hugo Arturo

Facultad de Ciencias. UNI - Perú

Angulo Cornejo, Jorge

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Korswagen Ederi, Richard

Pontificia Universidad Católica del Perú

Picasso, Gino

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of N. Carolina, USA

María del Rosario Sun Kou

Dpto. de Ciencias, Sec. Química, PUCP

Gutiérrez Correa, Marcel

Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Guzmán Duxtán, Aldo

Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - 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: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 80

OCTUBRE - DICIEMBRE 2014

N°4

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol 80 N° 4 - 2014)

- Editorial	223
-------------------	-----

Trabajos originales

- Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje, por María del Rosario Sun-Kou, Daniel Obregón - Valencia, Ángela Pinedo – Flores, Ana Lucía Paredes – Doig, Javier Aylas – Orejón.	225
- Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de n-hexano, por Gino Picasso, Freddy Belleza, César Zavala, Alcides López, Rosario Sun-Kou.	237
- Estudio comparativo del agregado de enmiendas orgánicas e inorgánicas en procesos de biorremediación de suelos norpatogónicos, contaminados con petróleo, por Cecilia E. Silvana Álvaro, Miguel A. Martínez, Lucas A. Arocena.	251
- Nanoestructuras mesoporosas 1D de TiO ₂ obtenidas por el método hidrotermal, por Julieta Cabrera, Alcides López, Ricardo Vilchez, Hugo Alarcón, Juan Rodríguez.	262
- Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr para la combustión de n-hexano, por Gino Picasso, Pedro Navarro, César Zavala, Alcides López, Rosario Sun-Kou.	270
- Determinación de timol y carvacrol en hojas de orégano por HPLC FL, por Lena Téllez, Fermín Arévalo, Henry Juárez, Pedro Altamirano, Karina Ccapa, Jorge Chávez, Lizardo Visitación.	279
- Determinación de compuestos fenólicos, flavonoides totales y capacidad antioxidante en mieles peruanas de diferentes fuentes florales, por Ana María Muñoz Jáuregui, Carlos Alvarado-Ortiz L., Teresa Blanco Blasco, Benjamín Castañeda Castro, Julio Ruiz Quiroz, Ángel Alvarado Yarasca.	287
- Estudio de la cinética de biosorción de iones cadmio (II) en pectina reticulada proveniente de cáscaras de naranja, por Deysi Sánchez Sánchez, Víctor García Villegas, Andrea Yipmanten Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Neptalí Ale Borja, Holguer Maldonado García.	298
- Actividad antioxidante in vitro de un extracto acuoso de <i>Allium sativum</i> , variedad Huaralino, por Silvia Suárez Cunza, Américo Castro Luna, Neptalí Ale Borja.	308

INFORMACIONES

- Del 31° Congreso Latinoamericano de Química.	317
- Homenaje a los 80 años de la Revista.	319
- Índice de materias.	320
- Índice de autores.	323

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.

En caso que el trabajo sea producto de una tesis, el nombre del tesista debe aparecer en primer lugar.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 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.). Tanto el Resumen como el Abstract deben ir en un sólo párrafo.
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 (italica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y [List of Journals Indexed in Index Medicus.](http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html) (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

Corría el año 1933; los químicos del Perú, después de algunas reuniones previas que coordinaban los Doctores Fortunato Carranza y Víctor Cárcamo, fijan el 17 de octubre para firmar el acta de fundación de la Sociedad Química.

Entre los acuerdos tomados por el Primer Consejo Directivo estuvo el poner en marcha inmediatamente lo que pide el Estatuto “Difundir los conocimientos y avances de la ciencia química por medio de un órgano de publicidad que tenga profusa difusión entre sus socios y los centros docentes superiores, dependencias del Estado y empresas privadas, relacionadas con la materia”.

Poco después se nombra la Comisión de Publicaciones con el Sr. Químico José F. Levy como presidente de la misma.

El primer número del Boletín (hoy Revista) se publicó en julio de 1934, 9 meses después de fundada la S.Q.. El segundo número salió en diciembre del mismo año. Desde entonces, y a partir de 1935, serían 4 por año. Publicación nunca interrumpida y con los 321 números siempre separados, hasta el presente.

¡Nuestra Revista ha cumplido los 80 años.!

En sus inicios, los trabajos presentados eran expuestos y discutidos por los socios en reuniones mensuales. La Comisión de Publicaciones elegía los que serían publicados en el Boletín.

Más tarde se empezó a aceptar trabajos de investigadores no socios, peruanos y extranjeros. Muchos de esos trabajos habían sido presentados en los Congresos de Química, nacionales e internacionales organizados por la SQP.

¿Cómo se explica tal persistencia en la publicación de esta Revista?; porque en 80 años de historia, el devenir de los acontecimientos en una sociedad, de la naturaleza que ella sea, pueden ser de tal magnitud que admirarían al lector que los examinara en la retrospectiva del tiempo.

La respuesta en este caso está en un hombre, el Dr. Juan de Dios Guevara Romero. En 1938 fue nombrado presidente de la Comisión de Publicaciones; en 1940 se le nombró Secretario General de la SQ, cargo que pasó a ser permanente a partir de 1953 por decisión de la Asamblea General, y como tal, debía supervisar y facilitar el funcionamiento de todas las Comisiones, de la Sociedad.

A sus manos llegaban los trabajos enviados para su publicación; éstos eran derivados a la Comisión de Publicaciones.

Cuando en algún momento la Comisión fallaba, Juan de Dios la suplía; lo mismo hacía de corrector de estilo, como de las pruebas de imprenta.

Y así número tras número, hasta sus últimos días. Ni el cargo como Decano de la Facultad de Farmacia y Bioquímica o Rector de la UNMSM, durante 8 años fue obstáculo para que siguiera cumpliendo sus funciones como Secretario General y editor del Boletín.

En una de las reuniones en la SQ el Dr. Fortunato Carranza agradecía y felicitaba al Dr. Guevara “por su entusiasmo para trabajar sin desmayo por la Sociedad, especialmente a través de la publicación del Boletín”.

Durante la década de los 90 tuve la suerte y el privilegio de colaborar con el Dr. Guevara, a través de la Comisión de Publicaciones. De él aprendí a encariñarme con la SQ. y con el trabajo de la revista.

A partir del N° 4 del 2003 se cambió el nombre de Boletín por el de Revista de la Sociedad Química del Perú. Se le dio un “formato” más en consonancia con una publicación científica, basado principalmente en las “normas de Vancouver y de la ACS. Para ello se contó con el apoyo del Dr. Naldo Balarezo, desde CONCYTEC, y el de los Doctores Jorge Angulo y Mario Ceroni, presidentes de la Comisión de Publicaciones, consiguiendo indizar la Revista en SciELO y Latindex, y licenciada en EBSCO.

El Boletín ya estaba indizado en el Chemical Abstracts desde el año 1953.

Desde el año 2007 se publica también en versión digital.

Esperemos que los futuros editores rencuenden la historia de la Sociedad Química, la calidad extraordinaria de sus fundadores y de otros que los siguieron como Fortunato Carranza, Víctor Cárcamo, Ángel Maldonado, Alberto Guzmán, Juan De Dios Guevara, Santiago Antúnez de Mayolo, Gastón Pons Muzo, Dionisio Ugaz y tantos otros.

Ello les ayudará a no perder el norte y encariñarse con el trabajo.

Así la Revista llegará seguramente a cumplir los 100 años y más. ¡Dios lo quiera!

Luis Valles F.

ADSORCIÓN DE METALES PESADOS EMPLEANDO CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE SEMILLAS DE AGUAJE

María del Rosario Sun-Kou¹; Daniel Obregón-Valencia²; Ángela Pinedo-Flores¹; Ana
Lucía Paredes-Doig¹; Javier Aylas-Orejón¹.

RESUMEN

La semilla de aguaje (fruto típico de la selva amazónica) fue empleada como un material precursor para la preparación de carbón activado usando ácido fosfórico como agente activante en dos concentraciones diferentes: 0,75 y 1,0 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$. Las propiedades fisicoquímicas se estudiaron mediante mediciones de adsorción de nitrógeno, titulación Boehm, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de rayos X por energía dispersiva. Los carbones activados se utilizaron en la adsorción de tres metales pesados: plomo, cadmio y cromo. La máxima capacidad de adsorción se logró utilizando el carbón activado AG0,75_600 con soluciones con un pH mayor a 4; los valores obtenidos estaban en el siguiente orden: plomo ($74,8 \text{ mg g}^{-1}$), cadmio ($26,5 \text{ mg g}^{-1}$), cromo ($18,8 \text{ mg g}^{-1}$). Los factores más importantes que influyen en el proceso de adsorción fueron el pH de la solución, la estructura porosa y la acidez superficial del carbón activado.

Palabras clave: carbón activado, semillas de aguaje, plomo, cadmio, cromo.

ADSORPTION OF HEAVY METALS USING ACTIVATED CARBONS PREPARED FROM AGUAJE STONES

ABSTRACT

Aguaje seed (a typical Amazonian forest fruit) was used as a precursor material for the production of activated carbon using phosphoric acid as activating agent in two different concentrations: 0,75 and 1,0 $\text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4}/\text{g}_{\text{Precursor}}$. The physicochemical properties were studied by N_2 sorption measurements, Boehm titration, scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Activated carbons were used in the adsorption of three heavy metals: lead, cadmium and chromium. The maximum adsorption capacity was achieved using activated carbon AG0,75_600 in a solution with a pH greater than 4 and the values obtained were in the following order: lead ($74,8 \text{ mg g}^{-1}$), cadmium ($26,5 \text{ mg g}^{-1}$), chromium ($18,8 \text{ mg g}^{-1}$). The most important factors influencing the adsorption process were the pH of the solution, the porous structure and surface acidity of the activated carbon.

Key words: activated carbon, aguaje stones, lead, cadmium, chromium.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para la vida, pero debido a la irresponsabilidad de las personas y a la ausencia de regulaciones gubernamentales que controlen la emisión de los efluentes

¹ Sección Química – Departamento de Ciencias, PUCP.

² Instituto de Corrosión y Protección – Pontificia Universidad Católica del Perú – CEP: Lima 32 – San Miguel – Lima – Perú
Teléfono: (51) 626-2000 – Fax: (51) 626-2853 – * Email: msun@pucp.edu.pe

domésticos e industriales, las diversas fuentes de aguas se encuentran en muchos casos contaminadas con sustancias orgánicas y metales pesados altamente tóxicos, que afecta tanto al ecosistema como a la salud de los pobladores que viven en las riberas de los cursos de agua.

Entre los metales pesados con mayor toxicidad e incidencia¹ se encuentran el plomo, el cadmio y el cromo, cuyos límites máximos permisibles² (MLP) son: 0,05 mg/L para el plomo y cromo, y 0,003 mg/L para el cadmio según la legislación peruana.

Entre los procesos aplicados al tratamiento del agua están: precipitación, ósmosis reversa, reacciones de oxidación avanzada, intercambio iónico, adsorción, entre otros. Siendo el proceso de adsorción el más recomendado por su versatilidad y bajo costo.

El carbón activado (CA) es el adsorbente más usado en la industria. El CA tradicionalmente se obtiene a partir del carbón mineral, el cual es un recurso no renovable; esto conduce, además, a que se incremente el precio. Los materiales lignocelulósicos (residuos agrícolas) son una fuente renovable, abundante y económica para la preparación de carbones activados. Bajo este contexto, en este trabajo se ha utilizado la semilla de aguaje (fruto típico de la amazonía) como material precursor del carbón activado. Para la preparación del CA se siguió una metodología probada en trabajos previos³⁻⁴ en donde se encontró que los CA que presentaron una mayor capacidad de adsorción de metales pesados en solución acuosa, fueron obtenidos a una temperatura de activación de 600°C. El objetivo de este trabajo es estudiar la capacidad de adsorción de los iones Pb^{2+} , $Cr_{(Total)}$, Cd^{2+} a diferentes pH empleando CA preparados a partir de la semilla de aguaje, con diferentes razones de impregnación y activados a la temperatura de 600°C.

PARTE EXPERIMENTAL

Las semillas de aguaje empleadas como material precursor del CA, fueron recolectadas en el Departamento de Ucayali - Perú.

Preparación de carbón activado:

El material precursor (50 g) fue mezclado con una concentración determinada de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Merck) a fin de obtener dos razones de impregnación 0,75 y 1,0 $g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$. La mezcla fue filtrada al vacío y colocada en la estufa a 85 °C por 24 h. El material impregnado y seco fue colocado en el interior de un reactor tubular. Dicho reactor se colocó dentro de un horno y se calentó hasta una temperatura de 600 °C durante una hora. Dentro del reactor se mantuvo un flujo constante de N_2 de 100 cm^3/min . La nomenclatura empleada en este estudio fue: AG = semilla de aguaje, seguido de los valores del grado de impregnación y la temperatura activación. Por ejemplo, AG0,75_600 fue preparado con una razón de impregnación de 0,75 $g_{H_3PO_4}/g_{Precursor}$ y a una temperatura de activación de 600 °C.

Caracterización del carbón activado

Se utilizó las siguientes técnicas:

Titulación Boehm: Se pesó 0,25 mg de CA y se mezcló con 50 mL de una solución de NaOH 0,1 N estándar, bajo agitación durante 24h a temperatura ambiente. Concluido dicho tiempo, la mezcla fue separada por filtración y se tituló la solución con HCl 0,1N estándar para cuantificar la acidez superficial del CA.

Adsorción de nitrógeno: Se empleó un equipo Micromeritics GEMINI VII, modelo 2390t. Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 250 °C durante 2 h. Se cuantificó la cantidad de nitrógeno gaseoso retenida en la superficie del CA a 77 K hasta presiones relativas cercanas a 1. La superficie específica fue calculada de acuerdo al método BET. Se determinó el área microporosa empleando el método t-plot. El área

mesoporosa se calculó por diferencia entre la superficie específica (S_{BET}) y el área microporosa. El diámetro medio de poro se determinó empleando el método BJH.

Microscopía electrónica de barrido (SEM): Se empleó un equipo Phillips modelo 505DX. Las muestras fueron metalizadas previamente con una fina capa de oro a fin de hacer las muestras conductoras.

Espectrometría de rayos X por energía dispersiva (EDX): Se utilizó un equipo FEI modelo QUANTA 200 con un sistema de análisis integrado OXFORD INSTRUMENTS Analytical-Inca con detectores de espectrometría de rayos X por energía dispersiva, se aplicó un voltaje de aceleración: 0,2–30 kV y distancia de foco WD: 10 mm.

Proceso de adsorción

Mediante los ensayos cinéticos realizados previamente^{3,4} se determinó que el tiempo de equilibrio para la adsorción de los iones de Pb^{2+} , Cd^{2+} y $\text{Cr}_{(\text{Total})}$ fue de aproximadamente 2h. Para asegurar haber alcanzado las condiciones de equilibrio, en este trabajo, todas las isoterma se realizaron con un tiempo de contacto de 4 h.

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a temperatura ambiente con concentraciones iniciales del adsorbato entre 2-80 ppm para cada metal. Otro parámetro que se estudió fue el pH de la solución metálica que varió entre 2-5. Para esto se colocó en diferentes viales 15 mg de CA con 20 mL de las soluciones preparadas a distintas concentraciones del metal. La capacidad de adsorción (q_e) que indica la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio fue calculado de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{W} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde, C_0 and C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) son la concentración inicial y en el equilibrio de cada metal, V (L) es el volumen de la fase acuosa; y W (g) es el peso del CA. La concentración residual de los metales fue analizada usando un equipo de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3110. Los resultados experimentales fueron correlacionados con los siguientes modelos de isoterma:

a) Modelo de Langmuir: este modelo asume que la adsorción ocurre en un número finito y definido de sitios localizados idénticos y equivalentes energéticamente que forman una monocapa. Esto ocurre sin ninguna interacción lateral o impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas. La forma lineal del modelo de Langmuir se representa mediante la ecuación:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\text{máx}}} + \frac{C_e}{q_{\text{máx}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

donde, q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) representa la capacidad de adsorción o cantidad del adsorbato retenido en el adsorbente en el equilibrio; C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), es la concentración del adsorbato presente en la solución en el equilibrio; $q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), es la capacidad máxima de adsorción y, K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$), representa la constante de Langmuir relacionada con el calor de adsorción.

b) Modelo de Freundlich: este modelo describe una adsorción no ideal, reversible y heterogénea. Se puede aplicar este modelo para una adsorción en multicapa sin una distribución uniforme de energía o afinidad de adsorción sobre una superficie heterogénea. El modelo en su forma lineal se representa por:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Ecuación 3}$$

donde, q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio y C_e (mg.L^{-1}) es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio. La constante K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) es un parámetro de la capacidad de adsorción del material y $1/n$ (adimensional) representa una medida de la intensidad de la adsorción. El tipo de isoterma depende del valor $1/n$; si dicho valor es mayor o igual a 0,5 la curva de la isoterma es cóncava hacia arriba y la adsorción es desfavorable.

c) Modelo de Redlich-Peterson: Este modelo, debido a su versatilidad, permite representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones y puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos. La ecuación lineal de este modelo se representa por:

$$\ln \left(A_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = G \ln(C_e) + \ln(B_{RP}) \quad \text{Ecuación 4}$$

donde, q_e (mg.g^{-1}) es la capacidad de adsorción en el equilibrio, C_e (mg.L^{-1}) es la concentración de soluto presente en la solución en el equilibrio; A_{RP} , B_{RP} y G son los parámetros de Redlich-Peterson.

El valor de G varía entre 0 y 1 y determina el grado de heterogeneidad de la superficie, siendo más homogéneo al acercarse a 1. De esta manera, la constante G puede caracterizar una isoterma: si G es cercano a 1, la isoterma se aproxima más a la de Langmuir, mientras que si G es cercano a 0, la isoterma se aproxima a la de Freundlich.

d) Modelo de Temkin: Este modelo asume que hay una disminución del valor de adsorción lineal en lugar de logarítmica, como en el modelo de Freundlich, se expresa como:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T) + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde, RT/b se relaciona con el calor de adsorción, R ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), es la constante universal de los gases, T (K) es la temperatura, b (J.mol^{-1}) es la variación de la energía de adsorción y A_T (L.mg^{-1}) es la constante del enlace en el equilibrio correspondiente a la máxima energía de enlace.

La desviación estándar normalizada entre los valores experimentales y los valores predichos por los modelos fue empleada para evaluar el modelo que presentaba el mejor ajuste. La desviación estándar normalizada fue calculada de la siguiente manera:

$$\Delta q_e (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum [q_e(\text{exp}) - q_e(\text{pro}) / q_e(\text{exp})]^2}{N}} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde, $q_{e(\text{exp})}$ es el valor experimental, $q_{e(\text{pro})}$ es el valor correspondiente al q_e pronosticado de acuerdo a la ecuación bajo estudio, N es el número de mediciones. En este estudio el menor valor obtenido de desviación estándar normalizado indicó el mejor ajuste de los resultados experimentales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1-izquierda representa las isotermas de adsorción de N_2 y la figura 1-derecha muestra la distribución de poros de los carbones activados preparados con distintos grados de impregnación. Se puede apreciar que todas las isotermas son del Tipo IV lo cual es característico de materiales micro y mesoporosos. Al aumentar el grado de impregnación se observa un incremento de la superficie específica (S_{BET}) con una reducción de la mesoporosidad (tabla 1). Asimismo, se observa una distribución de poros más heterogénea para el caso de la muestra AG0,75_600 (figura 1- derecha), lo cual se evidencia en la mayor área mesoporosa obtenida (tabla 1). En ambos CA el diámetro promedio de poro se mantuvo constante (2,6 nm).

La acidez superficial disminuye con el incremento de la razón de impregnación (tabla 1). Este comportamiento puede explicarse considerando que para un mayor grado de impregnación se genera una menor cantidad de grupos oxigenados lo cual fue comprobado con los resultados de EDX (figura 2). Este comportamiento concuerda con los resultados reportados por Puziy et al⁵.

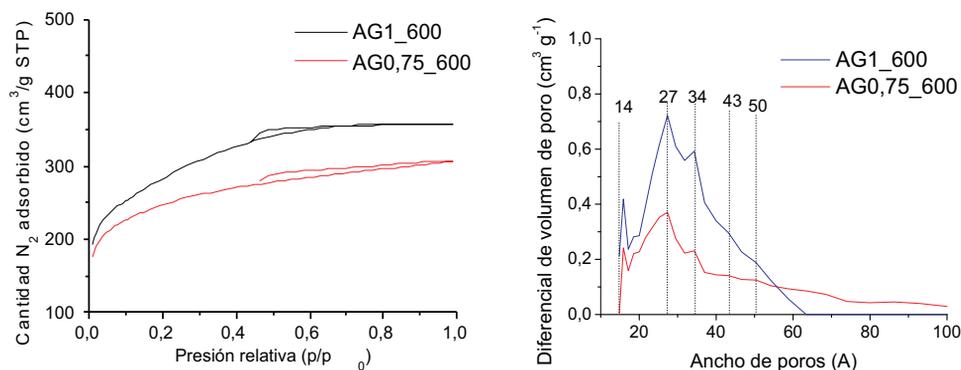


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 y distribución de poros de las muestras AG1_600 AG0,75_600.

Tabla 1. Caracterización textural y de acidez superficial de AG0,75_600 y AG1_600

Muestra	Área ($m^2 g^{-1}$)			Poro: d_{promedio} (nm)	Acidez superficial ($mmol H^+$ g^{-1})
	S_{BET}	S_{Meso}	S_{Micro}		
AG0,75_600	905	140	765	2,6	2,43
AG1_600	1014	76	937	2,6	2,29

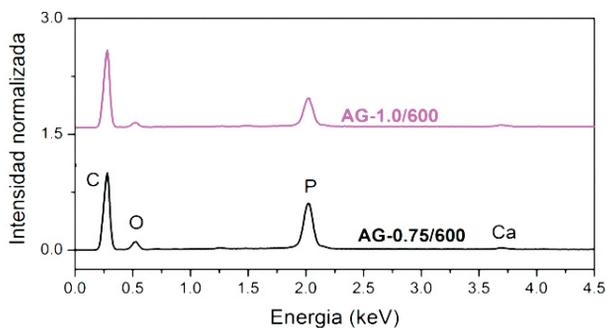


Figura 2. Análisis EDX de las muestras AG0,75_600 y AG1_600.

En la Figura 3 se observan las micrografías SEM de AG0,75_600 y AG1_600 a una magnificación entre 400X y 1000X. La muestra AG0,75_600 evidencia una mayor porosidad del material (figura 3: AG0,75_600 - 400X), con cavidades que presentan en su interior poros de un diámetro aproximado 8 μm en comparación con el otro carbón AG1_600.

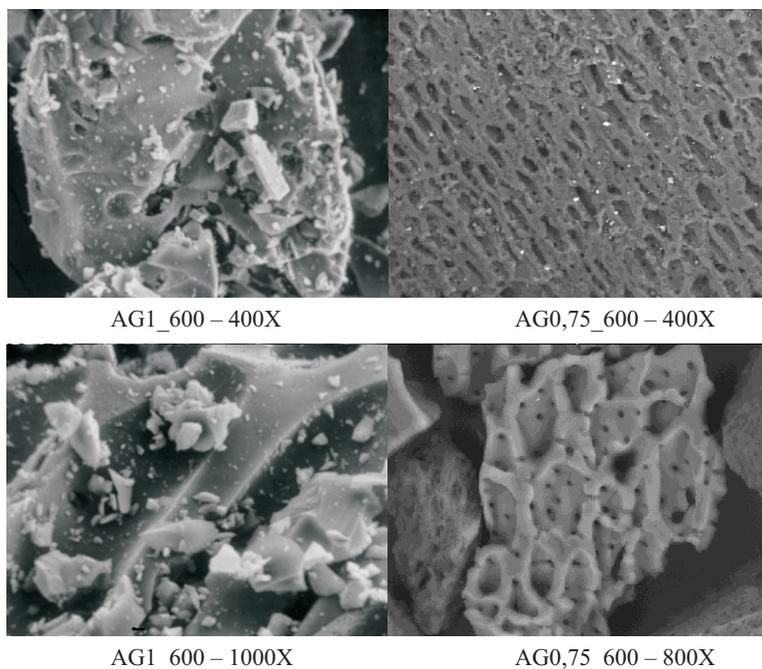


Figura 3. Micrografías SEM de AG1_600 (lado izquierdo) y AG0,75_600 (lado derecho) con aumentos entre 400X y 1000X.

En trabajos previos³⁻⁴ se realizó los ensayos cinéticos a partir de las cuales se determinó que la adsorción de los metales requería un tiempo de 2 h para llegar al equilibrio. En este trabajo se empleó un tiempo de contacto de 4 h para asegurar que el sistema siempre alcanzara el equilibrio.

La forma de la curva cinética (resultados no mostrados) indicó un ascenso lento hasta alcanzar las condiciones de equilibrio. Las curvas cinéticas obtenidas se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden lo que permitió elucidar que el proceso de adsorción es el resultado de una interacción preferentemente del tipo químico (quimisorción). En la figura 4 se muestra las isotermas de adsorción de los tres metales. Las isotermas de cadmio y cromo a pH 2 son cóncavas y se asemejan a una curva tipo L según la clasificación de Giles⁷, mientras que a pH 5 las isotermas son del tipo H (presenta una pendiente inicial muy alta), la cual se caracteriza por una fuerte adsorción del adsorbato. En estas isotermas se alcanza la condición estacionaria a valores de concentraciones en el equilibrio (C_e) de aproximadamente 20 mg L⁻¹ a pH = 2; pero al variar el pH a 5 se incrementa el valor de C_e (figura 4). Con relación al plomo, se observa que las isotermas son del tipo H (independiente del pH) y no alcanza una condición estacionaria a medida que se incrementa los valores de C_e . La capacidad de adsorción aumenta con el incremento del pH 2 a 5. Estos resultados se corroboran con otras investigaciones⁸⁻⁹ realizadas en que se observó que la adsorción del ion de plomo fue superior a la del cadmio. De acuerdo a El-Hendawy¹⁰, el ion de plomo se adsorbe en mayor cantidad en comparación que el ion de cadmio debido a su baja solubilidad y a su alto grado de acomplejamiento el cual se relaciona con la interacción existente entre el metal y los grupos funcionales de la superficie del carbón. Se conoce que el CA presenta en su superficie una serie de grupos funcionales de los cuales algunos son de carácter ácido y otros básicos; esto le confiere al carbón su naturaleza anfótera. En un estudio realizado por Pandey et al¹¹, se comparó los grupos funcionales superficiales del CA con la de otra sustancia como el ácido húmico; los investigadores observaron que se puede formar compuestos de coordinación entre el ácido húmico y los metales. La estabilidad reportada para los complejos metal-ácido húmico fue la siguiente:



El comportamiento descrito anteriormente puede estar asociado a la naturaleza del ion en estudio. En el caso del ion de plomo, el cual es considerado un ácido blando¹², esto significa que la adsorción del plomo no es afectada por el pH de la solución o la acidez superficial del CA. Como se aprecia en la figura 4, las isotermas de plomo presentan para el mismo CA, un comportamiento similar a distinto pH. En el caso del cadmio y el cromo, estos son considerados ácidos duros¹², lo cual indicaría que son sensibles al pH de la solución y a la acidez de la superficie del CA.

Teniendo en cuenta que el punto isoelectrico (pH_{PZC}) de la muestra AG0,75_600 es de 2,55 (evaluado en un trabajo anterior), esto nos indicaría que en soluciones acuosas a pH menores al punto isoelectrico la superficie del CA se encuentra cargada en forma positiva lo cual crearía repulsiones electroestáticas con los iones Cd^{2+} y $\text{Cr}_{(\text{Total})}$; además, a pH bajos se presenta un efecto competitivo en la solución entre los iones H^+ y los iones metálicos, lo cual contribuye a una reducción de la capacidad de adsorción de los metales. Por el contrario, a pH 5 que es mayor al pH_{PZC} , la superficie del CA se encontraría cargada en forma negativa lo cual favorecería las atracciones electrostáticas con los iones metálicos Cd^{2+} y $\text{Cr}_{(\text{Total})}$. Asimismo, se puede observar que la adsorción de cadmio y cromo es mayor en el carbón AG0,75_600. Esto

se puede explicar debido a la mayor acidez superficial de dicho carbón. Adicionalmente, entre estos iones metálicos, el cromo es considerado un ácido más duro que el cadmio, por lo que su adsorción es menos favorecida (figuras 4-B1 y 4-B2).

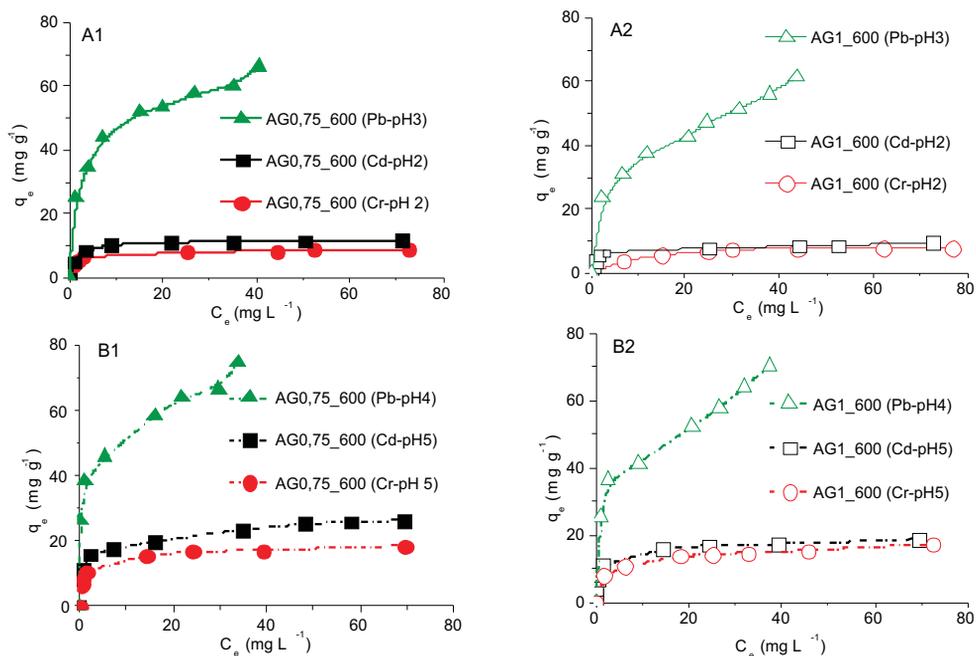


Figura 4. Isothermas de adsorción de plomo, cadmio y cromo en soluciones con distintos pH utilizando los carbones activados AG0,75_600 y AG1_600.

A partir de las isothermas de la figura 4 se observa el siguiente orden de adsorción sobre el carbón activado: Pb(II) > Cd (II) > Cr (III). Esto concuerda con el tamaño relativo de los respectivos iones solvatados. El Cr (III), por su mayor carga y menor radio, posee una mayor capacidad de hidratación y, por ende, un mayor radio solvatado, lo que dificulta su retención en la superficie de carbón activado y explica su menor adsorción en relación con los otros dos metales. Por otro lado, comparando ambos iones divalentes, el Pb (II), de mayor tamaño como ion libre posee un menor radio solvatado que el Cd (II) y encabeza el orden de adsorción. Los valores experimentales de las isothermas obtenidas a diferentes pH se correlacionaron con los modelos de isothermas de adsorción de: Langmuir, Freundlich, Temkin y Redlich-Peterson. Los parámetros correspondientes a dichos modelos se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Parámetros de las isotermas obtenidas de la adsorción de metales pesados empleando los carbones activados AG0,75_600 y AG1_600.

Muestra	Pb (pH 3)		Cr (pH 2)		Cd (pH 2)	
	0,75	1	0,75	1	0,75	1
Freundlich						
K_F	23,91	17,02	4,89	2,67	6,08	3,83
$1/n$	0,28	0,30	0,15	0,27	0,18	0,23
r^2	0,98	0,99	0,91	0,88	0,81	0,80
Δq (%)	4,66	7,02	8,33	8,04	12,33	24,40
Langmuir						
Q_m	68,41	68,28	9,00	8,77	11,87	9,47
K_L	0,25	0,12	0,67	0,15	0,74	0,48
r^2	0,99	0,96	1,00	1,00	1,00	0,99
Δq_e (%)	11,64	14,55	11,25	4,62	1,66	18,98
Temkin						
B	0,21	0,19	2,50	1,48	1,67	1,98
A_T	5,96	2,02	153,79	2,28	69,79	31,73
r^2	0,99	0,93	0,96	0,91	0,87	0,93
Δq_e (%)	3,85	8,25	7,01	6,37	10,64	21,01
Redlich-Peterson						
G	0,84	0,80	1,00	0,82	0,99	0,97
A_{RP}	50	28	9,2	2,50	9	8
B_{RP}	1,38	1,03	1,04	0,61	0,77	0,98
r^2	1,00	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99
Δq_e (%)	3,16	6,24	16,79	11,76	1,86	8,67

Los valores obtenidos con los coeficientes de correlación cercanos a 1 indican que los modelos de Langmuir, Freundlich y Redlich Peterson son los que se correlacionan mejor con los datos experimentales. Dada la similitud observada entre los coeficientes de correlación para los modelos Langmuir (sistema homogéneo) y Freundlich (sistema heterogéneo), se utilizó el parámetro "G" del modelo de Redlich-Peterson para poder determinar la influencia de cada uno de esos modelos en el proceso de adsorción.

Tabla 3. Parámetros de las isothermas obtenidas de la adsorción de metales pesados empleando los carbones activados AG0,75_600 y AG1_600.

Muestra	Pb (pH 4)		Cr (pH 5)		Cd (pH 5)	
	0,75	1	0,75	1	0,75	1
Freundlich						
K_F	36,76	25,64	9,14	7,28	12,03	7,69
$1/n$	0,17	0,24	0,18	0,20	0,19	0,25
r^2	0,98	0,96	0,96	0,99	0,95	0,92
Δq_e (%)	4,76	7,26	7,74	2,15	20,05	8,49
Langmuir						
Q_m	73,34	71,79	18,75	17,83	26,33	17,41
K_L	0,50	0,23	0,64	0,20	0,46	1,63
r^2	0,98	0,97	1,00	0,99	0,99	1,00
Δq_e (%)	33,76	21,71	23,59	16,51	25,52	28,73
Temkin						
B	0,30	0,22	1,09	1,01	0,77	1,10
A_T	113,24	7,99	72,10	14,41	53,43	75,25
r^2	0,93	0,92	0,99	0,99	0,98	0,99
Δq_e (%)	8,66	8,90	4,89	3,01	9,04	49,08
Redlich-Peterson						
G	0,84	0,77	0,97	0,86	0,86	0,89
A_{RP}	1500	250	30	20	90	85
B_{RP}	38,39	8,91	1,90	2,13	6,06	7,25
r^2	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99
Δq_e (%)	5,51	7,04	3,16	2,18	10,90	5,24

De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores de “G” cercanos a 1 indican que en general, la adsorción es predominantemente del tipo Langmuir, lo cual indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en centros activados homogéneos y equivalentes en energía en toda la superficie del CA. En forma particular, para el caso del plomo, se encontró que los valores de “G” eran más bajos en comparación con los otros metales, lo que indicaría la formación de un sistema de adsorción más heterogéneo.

En el caso del ion de cromo, que es un ácido duro, se observó que en las muestras con valores de “G” cercanos a 1, la retención del cromo es mayor y esto se lleva a cabo en un sistema más homogéneo. Por otro lado, también se observó que los valores del parámetro B_{RP} del modelo Redlich-Peterson (relacionado con la energía de adsorción) son más altos cuando el pH de la solución metálica es más ácido (pH 2).

Según los valores de la desviación estándar normalizado, el modelo que mejor ajuste presentó, fue el de Redlich Peterson. En general, se podría decir que la adsorción a pH 2 fue principalmente del tipo Langmuir para el caso del cadmio, sin embargo, para el caso del plomo

y cromo fue Freundlich (con excepción de AG1_600 en contacto con cromo). Al aumentar el pH se observó una curva de adsorción con mayor similitud al modelo de Freundlich en todos los casos.

Finalmente, la máxima capacidad de adsorción se logró con el carbón AG0,75_600 con soluciones de un pH de 4 y 5 en el siguiente orden descendente: plomo ($74,8 \text{ mg g}^{-1}$), cadmio ($26,5 \text{ mg g}^{-1}$), cromo ($18,8 \text{ mg g}^{-1}$).

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se ha podido establecer que, en la preparación del CA, la razón de impregnación y la temperatura de activación son los factores más influyentes en las características fisicoquímicas finales del CA

La acidez superficial del carbón, la porosidad del adsorbato y el pH de la solución son las variables determinantes en el proceso de adsorción de los iones Cd^{2+} , $\text{Cr}_{(\text{Total})}$ y Pb^{2+} utilizando carbón activado.

La presencia de una mayor cantidad de centros ácidos y de un área mesoporosa más desarrollada en el carbón AG0,75_600 se atribuyó como las responsables de la mayor capacidad de adsorción presente en este carbón.

La máxima capacidad de adsorción se logró con el carbón AG0,75_600 con soluciones a un pH de 4 y 5 en el siguiente orden descendente: plomo ($74,8 \text{ mg g}^{-1}$), cadmio ($26,5 \text{ mg g}^{-1}$), cromo ($18,8 \text{ mg g}^{-1}$).

Los resultados experimentales de las isotermas de adsorción tuvieron una mejor correlación con el modelo de Redlich-Peterson en todos los casos. Esto también fue confirmado por los valores normalizados de desviación estándar obtenidos.

A pH bajos ($\text{pH} \approx 3$) y en concordancia con el valor del parámetro G (cercano a 1), se puede establecer que el proceso de adsorción sigue un comportamiento descrito por el modelo de Langmuir, sin embargo, al incrementarse el pH de la solución, la adsorción ocurre en sitios más heterogéneos siguiendo el modelo de Freundlich.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por la Dirección de Gestión de la Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú (DGI-PUCP) a través del Proyecto Interdisciplinario DGI 2010-0099.

REFERENCIAS

1. Agency for toxic substances and disease registry, ATSDR. The Priority List of Hazardous Substances That Will Be the Subject of Toxicological Profiles. Disponible en: <http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>. Acceso: 22 Julio 2013.
2. Ministerio del ambiente. Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM. Estándares Nacionales de Calidad de Ambiental para Agua. Categoría 1: Poblacional y recreacional. Estándares. Lima: El Peruano, 2008.
3. Obregón-Valencia D. Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna. Tesis (Licenciatura en Química) - Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2011.
4. Pinedo A.; Obregón-Valencia D.; Sun-Kou M.R. Estudio de la capacidad de adsorción de cadmio y cromo totales utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de

- aguaje. En: II WORKSHOP ON ADSORPTION, CATALYSIS AND POROUS MATERIALS. Resúmenes. Bogotá, Universidad de los Andes. 2013; 103-104.
5. Puziy A.; Poddubnaya O.; Socha R.; Gurgul J.; Wisniewski M. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *Carbon*, 2008; 46: 2113-2123.
 6. Puziy A.; Poddubnaya O.; Martínez-Alonso A.; Suárez-García F.; Tascón J. Surface chemistry of phosphorous-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, 2005; 43: 2857-2868.
 7. Giles, C.; Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *J Colloid Interf Sci*, 1974; 47: 755-765.
 8. Rao M.M.; Ramana D.K.; Seshaiiah K.; Wang M.C, Chien S.W. Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. *J Hazard Mater*, 2009; 166: 1006–1013.
 9. Wilson K.; Yang H.; Seo C.W.; Marshall W.E. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. *Bioresour Technol*, 2006; 97: 2266–2270.
 10. El-Hendawy A.N. The role of surface chemistry and solution pH on the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions via effective adsorbents from low-cost biomass. *J Hazard Mater*, 2009; 167: 260–267.
 11. Pandey A.K.; Pandey S.D.; Misra V. Stability constants of metal humic acid complexes and Its Role in Environmental Detoxification. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2002; 47: 195-200.
 12. Alfarrá A.; Frackowiak, E.; Béguin, F. The HSAB concept as a means to interpret the adsorption of metal ions onto activated carbons. *Appl Surf Sci*, 2004; 228,: 84-92.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN Cu-Mn PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

Gino Picasso^a, Freddy Belleza^a, César Zavala^a, Alcides López^a, Rosario Sun Kou^b

RESUMEN

Se preparó catalizadores basados en óxidos mixtos de Cu-Mn (relación molar Cu/Mn de 0,33 a 3) por el método sol-gel de autocombustión para la eliminación de n-hexano. Se utilizó dos agentes de combustión: ácido cítrico y etilenglicol, para estudiar su influencia en el catalizador. Además, se preparó los óxidos simples de Cu y Mn con fines de comparación. La caracterización de los catalizadores se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y sorción de N₂ (método BET). Todas las muestras presentaron una superficie específica preferentemente mesoporosa con áreas entre 4 y 50 m²/g. Los difractogramas de los catalizadores mixtos mostraron una buena cristalinidad independiente de su composición, con la presencia de la fase espinela-hopcalita para los óxidos mixtos, a diferencia de los óxidos de Mn y Cu puros que presentaron picos atribuibles a Mn₂O₃, Mn₃O₄ y del CuO, respectivamente. Las curvas de actividad medida como moles convertidos de COV por hora y por gramo de catalizador, considerando la superficie específica, mostraron que los catalizadores mixtos con mayor contenido en Mn fueron los más activos, adicionalmente la muestra preparada utilizando ácido cítrico presentó mayor actividad comparada con la obtenida con los óxidos simples, debido probablemente a una mejor superficie específica y estructura cristalina espinela-hopcalita obtenida.

Palabras clave: óxidos mixtos, Cu-Mn, eliminación de n-hexano.

PREPARATION OF CATALYSTS BASED ON Cu-Mn FOR COMBUSTION OF n-HEXANE

ABSTRACT

Catalysts based on Cu-Mn mixed oxides (with molar ratio Cu/Mn in the range of 0,33 to 3) have been prepared by sol-gel method of self-combustion for removal of n-hexane. Two combustion agents, citric acid and ethylenglycol, were applied to study their influence in the final catalyst. Additionally, simple oxides have been synthesized using the same procedure for comparison reasons. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and sorption of N₂ (BET method). All samples depicted surfaces, preferentially assigned to mesoporosity whose values ranged from 4 to 50 m²/g. All XRD diffractograms of mixed samples showed the presence of a good crystallinity independently of composition, with the formation of spinel-hopcalite phase meanwhile Mn and Cu simple oxide showed peaks attributed to Mn₂O₃, Mn₃O₄ and CuO, respectively. Curves of activity, measured as number of VOC molecules converted per hour and per gram of catalyst, considering the specific surface, showed that mixed oxides with more Mn content were the best, additionally, the sample

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210. Rímac. Lima-Perú *gpicasso@uni.edu.pe

^b Sección Química. Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801. San Miguel. Lima 32

prepared from citric acid was more active than the corresponding values to simple oxides, probably due to the better specific surface and the better spinel-hopcalite structure obtained.

Key words: mixed oxides, Cu-Mn, removal of n-hexane.

INTRODUCCIÓN

El gran número y diversidad de fuentes que emiten compuestos orgánicos volátiles (COV's), el comportamiento de cada COV individual y las grandes diferencias en la composición química, variaciones espaciales y temporales que experimentan las emisiones, han hecho que se incrementen las investigaciones de nuevos métodos con los cuales se pueda mitigar su concentración en el ambiente¹. En el presente trabajo el n-hexano fue elegido como molécula modelo por su amplia aplicación en nuestro país como solvente en la industria de pinturas, tintes y pegamentos.

Los primeros esfuerzos encaminados a reducir la concentración de los COV's, estuvieron enfocados en el uso de catalizadores a base de metales nobles como Pd, Pt, sin embargo, el elevado costo de estos métodos llevó a buscar alternativas cuya aplicación fuera más económica. De esta forma, se empezaron a utilizar óxidos metálicos como catalizadores en la reacción de combustión de los COV's². En este campo, han sido publicados interesantes trabajos en sistemas que utilizan como base el óxido de manganeso, debido a los distintos estados de oxidación que puede tener el manganeso, la oxidación de los COV's sobre su superficie se hace bastante factible³⁻⁶. La presencia de otro metal en el sistema mixto con manganeso ha potenciado sus propiedades oxidativas debido a un efecto de cooperación entre ambos metales⁷⁻¹¹; entre los óxidos mixtos, que se vienen estudiando y que incluyen manganeso, se encuentra la hopcalita, CuMn_2O_4 , la cual ha presentado buena actividad catalítica logrando conversiones importantes de COV's a bajas temperaturas¹²⁻¹³. La actividad del catalizador depende fuertemente del método de preparación debido a que en esa etapa se le puede proporcionar al catalizador características muy importantes, como una alta área superficial, una fase cristalina estable y resistencia a altas temperaturas¹⁴⁻¹⁶.

La parte más importante en toda reacción catalítica es el catalizador, el cual debe ser activo, selectivo a la reacción de interés, estable, económico y de fácil accesibilidad. La aplicación de óxidos de Cu-Mn presenta una singular característica de introducir diversos cationes metálicos superficiales con diferentes estados de oxidación, lo que permite desarrollar sistemas mixtos con gran variedad de sitios ácidos superficiales. La aplicación de óxidos mixtos de Cu-Mn en la remoción de n-hexano, constituye una tecnología novedosa de gran interés en nuestro país, considerando la abundancia y fácil accesibilidad de ambos metales de partida. La preparación de catalizadores basados en Cu-Mn, que sean muy activos y estables para la eliminación de n-hexano, es el principal objetivo de este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de partida

Los materiales de partida fueron los siguientes:

1. Nitrato de cobre (II) trihidratado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99.5% (Merck, PF=241;60 g/mol).
2. Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 98.5% (Merck, PF=251.01 g/mol).
3. Etilenglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 99.5% (Merck, PF=62,07 g/mol).
4. Ácido nítrico, HNO_3 15M (Merck, PF=63 g/mol).
5. Ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 99,5% (Scharlau, PF=192,13g/mol).
6. Solución n-hexano, C_6H_{14} 98% (Merck, PF=86,18 g/mol).

7. Aire sintético, PRAXAIR, 4 ppm de humedad.
8. Agua destilada.

Se prepararon los óxidos mixtos de Cu-Mn por el método sol-gel de autocombustión, método por el cual un compuesto orgánico encapsula las partículas metálicas al punto de lograr un aumento brusco en la viscosidad del sistema formando un gel; los cationes metálicos son complejados y quedan atrapados en este gel, para luego ser sometidos a calcinación. Finalmente, el compuesto orgánico combustiona quedando como producto final el óxido correspondiente. Se utilizaron dos agentes de combustión: etilenglicol (Método EG) y ácido cítrico (Método CIT), considerando su amplia aplicación en la literatura¹⁷⁻²¹.

Preparación de los catalizadores

Método EG.

Se disolvieron cantidades específicas de las sales metálicas (tabla 1) en 10mL de agua, 40mL de EG y 10mL de HNO₃ (relación EG:nitrato= 4:1)¹⁸ siendo la concentración total de metales en la solución de 0,125M. La concentración individual de cada metal fue determinado de acuerdo a la tabla 1, dependiendo de la proporción Cu/Mn que se quiere obtener. Inicialmente, se evaporó la mezcla obtenida a 60°C por 12 horas. Luego, se elevó la temperatura hasta 80°C y se dejó evaporar hasta la formación del gel. Se secó a 110°C y calcinó a 400 °C por 4 h. Las cantidades específicas utilizadas en la preparación de los catalizadores se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Peso de los componentes metálicos utilizado en la preparación por el método EG*

Catalizador	Cu/Mn	M _{cu} (g)	N _{cu} (moles)	M _{Mn} (g)	N _{Mn} (moles)
CuO _x	1:0	1,812	0,0075	---	---
MnO _x	0:1	---	---	1,882	0,0075
Cu1Mn1	1:1	0,906	0,0038	0,941	0,0038
Cu1Mn2	1:2	0,604	0,0025	1,255	0,0050
Cu2Mn1	2:1	1,208	0,0050	0,628	0,0025
Cu1Mn3	1:3	0,453	0,0019	1,412	0,0056
Cu3Mn1	3:1	1,359	0,0056	0,470	0,0019

*número total de moles = 0,0075

Método CIT.

Se disolvió las sales metálicas en cantidades específicas (tabla 2) y el ácido cítrico en 150 mL de agua. Se mantuvo en reflujo por 2 horas a 80°C. Se evaporó a la misma temperatura hasta formación del gel. Se secó a 105°C por 18 horas. Se calentó con una rampa de 5°C/min hasta 500°C, y luego por 2 horas más. Un resumen de la preparación de las muestras se presenta en la tabla 2.

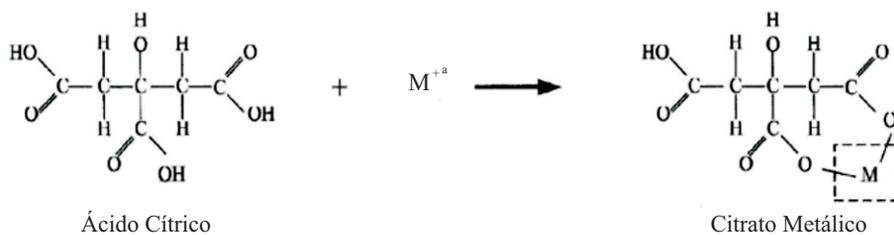
Tabla 2. Peso de los componentes metálicos utilizado en la preparación por el método CIT

Catalizador	Cu/Mn	M _{Cu} (g)	N _{Cu} (moles)	M _{Mn} (g)	N _{Mn} (moles)	*N _{ac. Cit.} (moles)	M _{ac. Cit.} (g)
CuO _x	1:0	1,208	0,005	---	---	0,005	0,961
MnO _x	0:1	---	---	1,255	0,005	0,005	0,961
Cu1Mn1	1:1	1,208	0,005	1,255	0,005	0,010	1,921
Cu1Mn2	1:2	1,208	0,005	2,510	0,010	0,015	2,882
Cu2Mn1	2:1	2,416	0,010	1,255	0,005	0,015	2,882
Cu1Mn3	1:3	0,604	0,003	1,883	0,008	0,010	1,921
Cu3Mn1	3:1	1,812	0,008	0,628	0,003	0,010	1,921

*moles totales de metal= moles de citrato²²

Las reacciones básicas del proceso fueron las siguientes:

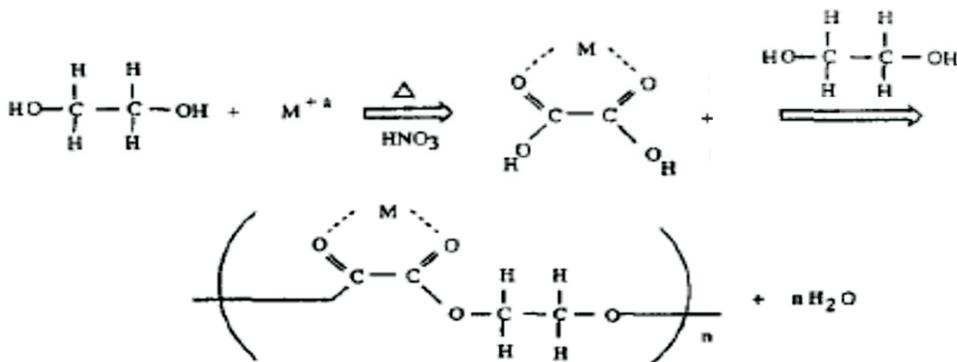
Método CIT:



(Ecuación 1)

En la ecuación 1 se observa la formación de los enlaces de coordinación entre el ácido cítrico y los cationes metálicos²³.

Método EG:



(Ecuación 2)

En la ecuación 2 se muestra el mecanismo de reacción del proceso con etilenglicol¹⁸, como se puede apreciar, el mecanismo de formación de las partículas de óxido metálico se diferencia de acuerdo al agente gelificante utilizado. En el caso del ácido cítrico, la formación del óxido se realiza a partir del complejo citrato mientras que en el caso del etilenglicol es a través de un polímero formado entre las moléculas de etilenglicol y el complejo metálico.

RESULTADOS y DISCUSIÓN

Caracterización por sorción de N₂ (método BET).

Estos análisis fueron realizados en un equipo Micromeritics GEMINI-VII (serie t), utilizando N₂ como gas de adsorción y He como gas de dilución y arrastre; previo a la medición, los catalizadores fueron desgasificados en una corriente de He a 250°C durante 2h.

Las isothermas de las muestras preparadas por el método CIT se presentan en la figura 1, como se observa todas las isothermas son de tipo IV correspondiente a sólidos micro-mesoporosos, con presencia preferente de mesoporosidad. Las isothermas de los óxidos mixtos y del óxido de Cu presentan ciclos de histéresis tipo H1 que es atribuido a la presencia de poros cilíndricos, con excepción de la muestra MnOx que presenta un ciclo de histéresis tipo H3, que revela la presencia de poros laminares. Las isothermas de las muestras preparadas por el método EG son similares como se aprecia en la figura 2, con la diferencia de que todos los ciclos de histéresis corresponden en este caso al tipo H1.

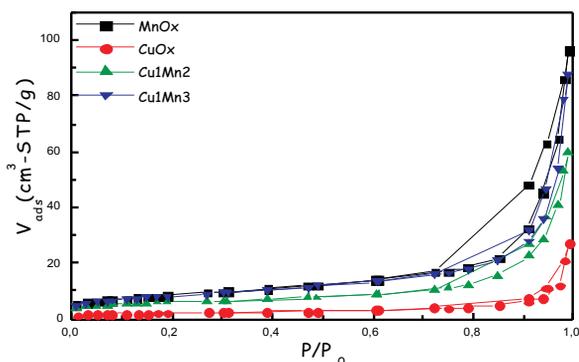


Figura 1. Isothermas de adsorción de los catalizadores preparados por el método CIT.

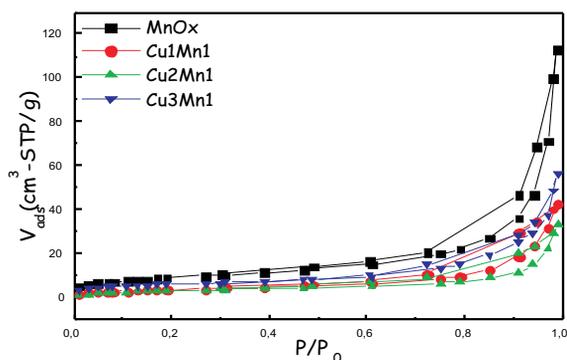


Figura 2. Isothermas de adsorción de los catalizadores preparados por el método EG.

Los valores de superficie específica de los catalizadores preparados por el método EG ($S_{\text{BET}}^{\text{EG}}$) y método CIT ($S_{\text{BET}}^{\text{CIT}}$), así como del tamaño medio de partícula calculado por la expresión: $D \text{ (nm)} = 6/r \cdot S_{\text{BET}}$, donde r es la densidad, para las muestras preparadas por el método EG (D-EG) y CIT (D-CIT), se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Superficies específicas y tamaño medio de partícula de los catalizadores preparados por el método EG y CIT.

Catalizador	$S_{\text{BET}}^{\text{EG}}$ (m^2/g)	D-EG (nm)	$S_{\text{BET}}^{\text{CIT}}$ (m^2/g)	D-CIT (nm)
MnO _x	48,1	14,18	30,0	13,74
CuO _x	4,7	13,88	7,3	24,42
Cu1Mn1	13,7	10,10	23,5	14,79
Cu1Mn2	33,3	13,47	20,1	14,69
Cu2Mn1	12,4	10,85	19,6	14,71
Cu1Mn3	22,3	14,42	29,1	16,63
Cu3Mn1	21,5	10,99	13,7	14,58

Se puede observar en la tabla 3 que por ambos métodos, los óxidos de Mn presentan mayor área superficial en comparación con los óxidos mixtos; esto también se ha observado en otros trabajos¹⁷⁻¹⁸. Se puede observar una variación del área superficial con la composición del óxido mixto. Para el caso del método EG (figura 3), las superficies a partir del valor de MnO_x muestran un decrecimiento con el incremento en la composición hasta composiciones de Cu/Mn 1,0 (con excepción de la muestra Cu1Mn3) donde se observa el valor máximo de área superficial lograda, luego el área superficial baja para la relación Cu/Mn =2, luego la tendencia aumenta con composiciones de Cu/Mn de 3. En el caso del método CIT (figura 4), los valores del área también varían al aumentar la relación Cu/Mn, con una tendencia lineal. Las variaciones en los comportamientos probablemente se deban a diferencias en la reacción de combustión de estos compuestos, ya que esta etapa es determinante en la formación de la textura y porosidad del catalizador. Con ambos métodos se observa también una correlación aproximada entre la superficie específica y el tamaño medio de partícula, $D(\text{nm})$, como se observa en la figura 5 con los catalizadores preparados por el método CIT.

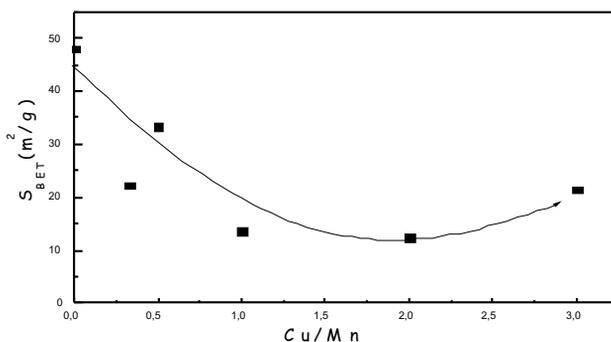


Figura 3. Correlación de los valores de la superficie $S_{\text{BET}}^{\text{EG}}$ con la composición Cu/Mn.

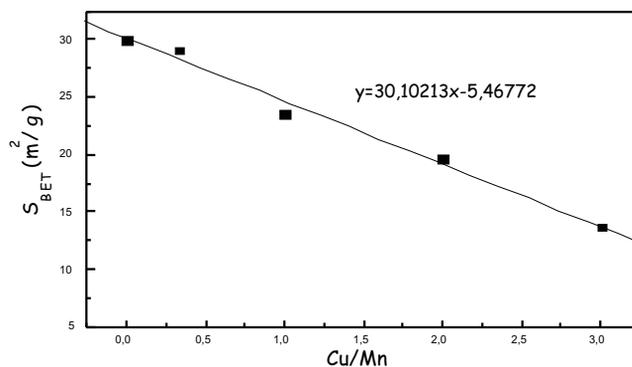


Figura 4. Correlación de los valores de la superficie S_{BET} -CIT con la composición Cu/Mn.

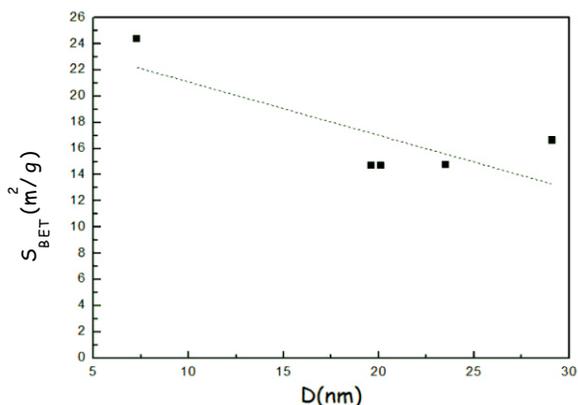


Figura 5. Correlación entre la superficie específica y el tamaño medio de partícula de los catalizadores preparados por el método CIT.

Análisis por difracción de rayos X (XRD)

El análisis XRD se realizó en un equipo RIGAKU modelo Miniflex con tubo de cobre y filtro de níquel; los ensayos se realizaron con 30kV y 15mA; se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación CuK del ánodo de cobre y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 5 y 100° a una velocidad de 0,04°/s.

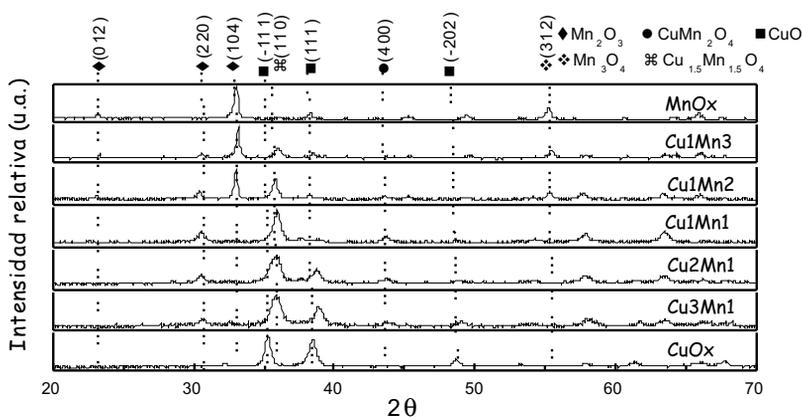


Figura 6. Difractogramas XRD de los catalizadores preparados por el método CIT.

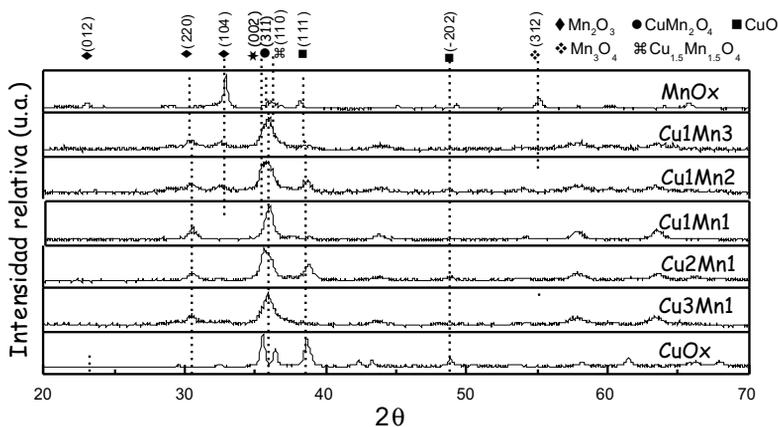


Figura 7. Difractogramas XRD de los catalizadores preparados por el método EG.

Según el análisis XRD, no se observó diferencias sustanciales en los difractogramas de las muestras preparadas con diferentes agentes de combustión: el ácido cítrico (figura 6) y etilenglicol (figura 7). Los difractogramas de los catalizadores basados en óxidos simples muestran la presencia de los correspondientes óxidos simples, en el caso del CuO_x, se observó el CuO y en el caso del MnO_x, se apreció los picos correspondientes a Mn₂O₃ y Mn₃O₄. En los óxidos mixtos, la intensidad de los picos correspondientes a los óxidos simples se debilita a medida que disminuye la concentración del componente simple en el óxido mixto, por ejemplo el pico (d_{104}) del Mn₂O₃, con cierta intensidad en las muestras Cu1Mn3 y Cu1Mn2, desaparece a partir de la muestra Cu1Mn1, al disminuir la composición del Mn. En los

difractogramas de las muestras mixtas se detectó además la presencia de picos correspondientes a las fases CuMn_2O_4 (hopcalita) y $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ en concordancia con otros trabajos¹¹⁻¹².

Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores.

Las pruebas catalíticas se realizaron en un equipo de reacción que consiste de un reactor catalítico de lecho fijo de cuarzo de 60 cm de largo y 0,9 cm de diámetro interno con una fritta fina de cuarzo dentro de un horno hexagonal, similar al descrito en un trabajo anterior¹⁴. En el interior del reactor, en contacto con el lecho fijo se colocó un termopar tipo K. Como flujo de alimentación al reactor se utilizó una corriente de aire saturada con n-hexano a 0°C, esto se consiguió empleando una batería de 3 saturadores. Para el registro de salida de los productos de reacción se usó un cromatógrafo de gases (VARIAN modelo 450-GC) dotado de un detector FID, conectado en línea con el reactor. Se utilizó aire sintético (79% N_2 y 21% O_2) como oxidante y gas de dilución. En todas las pruebas se trabajó con una concentración inicial de n-hexano de 2000 ppm y velocidad espacial respecto al peso del lecho catalítico (WHSV) de 80 h^{-1} . La eficiencia de los catalizadores se han medido por las temperaturas de conversión de n-hexano al 50% (T_{50}) y 95% (T_{95}). Experimentos en blanco (en ausencia de componente activo) realizados previamente a la reacción de combustión, mostraron ausencia de actividad a temperaturas menores a 350°C.

Las curvas de conversión versus la temperatura de reacción mostradas en la figura 8, indican que todos los catalizadores preparados por el método CIT son capaces de lograr la combustión total de n-hexano. Se observa que el óxido de cobre presentó una conversión muy baja comparada con los otros óxidos utilizados, por el contrario, el óxido de manganeso presentó una actividad más alta y cercana a la de los óxidos mixtos; este comportamiento está asociado también con el área superficial del óxido de manganeso que fue mayor a las áreas superficiales de los demás óxidos mixtos, por esta razón la conversión de este óxido fue casi tan alta como la de los óxidos mixtos. Un comportamiento similar fue observado en las muestras preparadas por el método EG (figura 9), con la diferencia que todos los catalizadores tuvieron menor conversión que el correspondiente a MnOx.

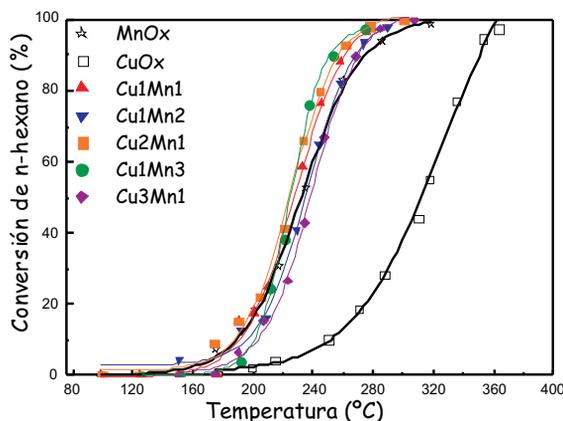


Figura 8. Curvas de conversión de los catalizadores preparados por el método CIT.

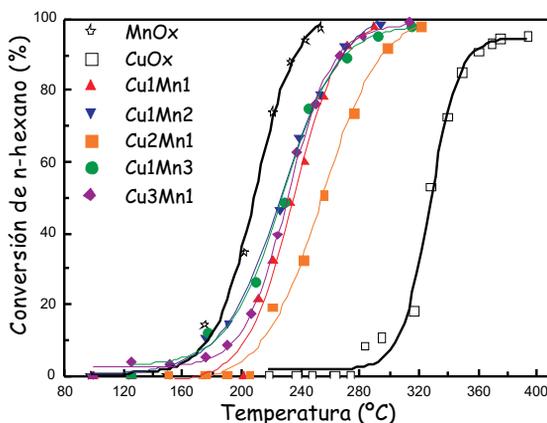


Figura 9. Curvas de conversión de los catalizadores preparados por el método EG.

La actividad, evaluada como velocidad específica expresa la cantidad de n-hexano convertido por unidad de tiempo. El cálculo de la velocidad específica (v_{esp}) a partir de la conversión expresada como fracción convertida de n-hexano (X) fue realizado mediante la ecuación 3:

$$v_{esp} = \left[X \cdot \left(\frac{2000 \mu L_{HEX}}{L_{AIRE+HEX}} \right) \cdot Q \left(\frac{L_{AIRE+HEX}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{1 \text{ mol(HEX)}}{22400 \cdot 10^3 \mu L_{HEX}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{\text{hora}} \right] \cdot S_{BET} \frac{\text{m}^2(\text{cat})}{\text{g}(\text{cat})}$$

(Ecuación 3)

Donde la concentración inicial de n-hexano es 2000 ppmV o $2000 \mu L_{hex}/L_{aire}$, para un caudal Q de alimentación del aire saturado de n-hexano de $0,1 L_{aire+hexano}/\text{min}$ en condiciones estándar (es decir, 1 mol de hexano a 0°C ocupa un volumen de $22400 \times 10^3 \mu L$). Si la actividad se calcula en milimoles de n-hexano por hora de n-hexano para una superficie específica de $S_{BET} \text{ m}^2$ por gramo de catalizador, entonces:

$$v_{esp} = \left[X \cdot \frac{2,0 \cdot 1,60}{22400} \right] \cdot 10^3 \cdot S_{BET} \frac{\text{m}^2(\text{cat})}{\text{g}(\text{cat})}$$

(Ecuación 4)

La medición de la velocidad específica de los catalizadores permitió observar mejor las diferencias en actividad entre los catalizadores mixtos preparados por los métodos CIT (figura 10) y EG (figura 11). Como se observa en la figura 10, el catalizador Cu1Mn3 convierte mayor cantidad de n-hexano por unidad de superficie específica, superando la actividad de MnOx, seguido de Cu1Mn1 y Cu2Mn1.

Como se observa en la figura 11, las muestras mixtas de mayor actividad fueron Cu1Mn2 y Cu1Mn3, aunque no superaron en ningún caso la actividad del óxido MnOx. Con fines de comparación se presenta en la figura 12, las actividades de los catalizadores preparados por los dos métodos, como se aprecia la muestra simple MnOx y las mixtas Cu1Mn2-método EG y Cu1Mn3-método CIT fueron las más activas. En todos los casos, la introducción del Mn en la estructura inicial del CuOx permitió mejorar la actividad de manera significativa, tal como se observa en la tabla 4. Las menores temperaturas $T_{95\%}$ y máxima cantidad de COV convertido a 250°C corresponden a las muestras mixtas Cu1Mn2-método EG y Cu1Mn3-método CIT.

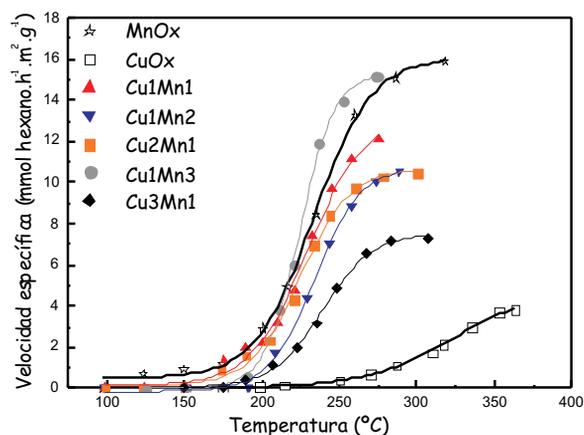


Figura 10. Curvas de velocidad específica de los catalizadores sintetizados por el método CIT.

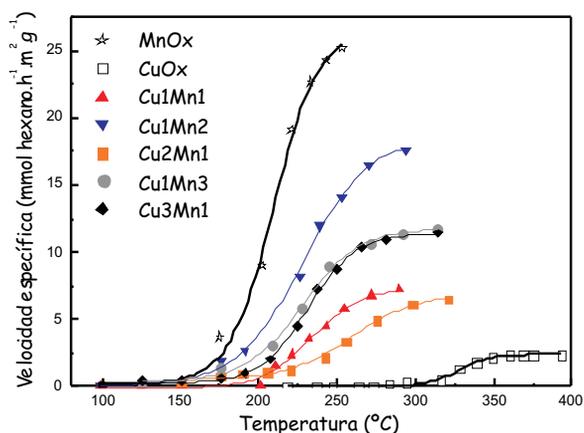


Figura 11. Curvas de velocidad específica de los catalizadores sintetizados por el método EG.

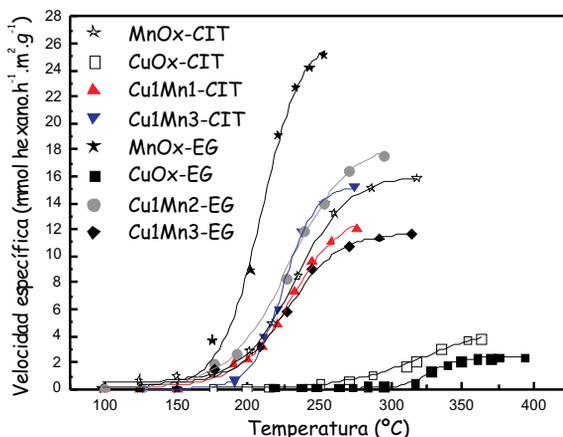


Figura 12. Comparación de la velocidad específica de los catalizadores sintetizados por el método CIT con los preparados por el método EG.

Tabla 4. Temperaturas $T_{50\%}$ y $T_{95\%}$ y cantidad de milimoles de n-hexano convertidos a 250°C de los catalizadores de Cu-Mn en la combustión de n-hexano.

Catalizador	Método CIT			Método EG		
	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{95} ($^{\circ}\text{C}$)	mmol-hex	T_{50} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{95} ($^{\circ}\text{C}$)	mmol-hex
CuOx	311,7	356,3	0,33	328,2	393,0	0
Cu3-Mn1	238,3	279,2	5,0	227,1	287,1	8,7
Cu2-Mn1	224,7	263,8	8,8	254,6	306,5	2,9
Cu1-Mn1	227,5	270,0	10,0	233,9	278,9	5,4
Cu1-Mn2	234,5	277,7	8,0	227,1	277,4	13,6
Cu1-Mn3	224,7	261,7	13,8	230,9	278,9	9,0
MnOx	232,2	287,5	11,5	208,5	243,9	25,0

Los resultados revelan que la superficie específica ha sido un factor importante pues las muestras mixtas con mayor superficie mostraron las actividades más altas como el caso de los catalizadores Cu1-Mn3-método CIT y Cu1-Mn2-método EG (tabla 4). La presencia simultánea del Mn en la estructura del CuOx permitió mejorar la actividad de las muestras, probablemente debido a la estructura hopcalita que permite el establecimiento del equilibrio: $\text{Cu(II)} + \text{Mn(III)} = \text{Cu(I)} + \text{Mn(IV)}$, que se sustenta en la presencia de Mn(III) y Mn(IV)²³, confirmada por el análisis XRD.

CONCLUSIONES

- Se prepararon catalizadores en base a óxidos mixtos de Cu-Mn variando la relación Cu/Mn entre los metales de 0,33 a 3; con fines comparativos se prepararon además los óxidos simples de estos metales.
- Los resultados del área superficial de los catalizadores revelaron que el óxido simple de manganeso (MnOx) fue el de mayor área. Por difracción de rayos X, se detectó que los

catalizadores de óxidos mixtos presentaban los picos característicos correspondientes a los compuestos tipo espinela-hopcalita (CuMn_2O_4 y $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$).

- Todos los catalizadores ensayados permitieron la combustión total de n-hexano. La actividad medida como velocidad específica, por unidad de tiempo y por gramo de catalizador indicó que los catalizadores de Cu-Mn independiente del método de preparación convierte totalmente el n-hexano a temperaturas menores de 300°C. Los resultados mostraron que la superficie específica fue un factor importante, evidenciado por las superficies más altas obtenidas por los catalizadores Cu1Mn2 (método EG) y Cu1Mn3 (método CIT), además de una estructura tipo hopcalita.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto General de Investigación (IGI) de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante el año 2014.

REFERENCIAS

1. Bastos S.S.T., Orfao J.J.M., Freitas M.M.A., Pereira M.F.R., Figueiredo J.L., Manganese oxide catalysts synthesized by exotemplating for the total oxidation of ethanol, *Appl. Catal. B* 2009; 93: 30-37.
2. Li W.B., Zhuang M., Wang J.X., Catalytic combustion of toluene on Cu-Mn/MCM-41 catalysts: Influence of calcination temperature and operating conditions on the catalytic *Catal. Today* 2008; 137: 340-344.
3. Kim S.C., Shim W.G., Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 2010; 98: 180-185.
4. Perez H. Navarro P., Torres G., Sanza O., Montes M., Evaluation of manganese OMS-like cryptomelane supported on SBA-15 in the oxidation of ethyl acetate, *Catal. Today* 2013; 212: 149–156.
5. Perez H. Navarro P., Delgado J.J., Montes M., Mn-SBA15 catalysts prepared by impregnation: Influence of the manganese precursor, *Appl. Catal. A* 2011; 400: 238–248
6. Santos V.P., Pereira M.F.R., Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., The role of lattice oxygen on the activity of manganese oxides towards the oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B* 2010; 99: 353–363.
7. Barroso Quiroga M., Barbero B., Cadus L., Synthesis of a catalyst of Mn-Fe-O by mechano-chemical reaction, *Appl. Catal. A* 2014; 474: 26–33.
8. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation, *Chem. Eng. J.* 2013; 223: 536–546.
9. Azalim S., Franco M., Brahmi R., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Removal of oxygenated volatile organic compounds by catalytic oxidation over Zr-Ce-Mn catalysts, *J. Hazard. Mater.* 2011; 188: 422–427.
10. Ludvíková J., Jiráková K., Klempa J., Boehmová V., Obalová L., Titania supported Co-Mn-Al oxide catalysts in total oxidation of ethanol, *Catal. Today* 2012; 179: 164–169.
11. Hosseini S.A., Niaei A., Salari D., Nabavi S.R., Nanocrystalline AMn_2O_4 (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance, *Ceram. Int.* 2012; 38: 1655-1661.

12. Buciuman F.C., Patcas F., Hahn T., A spillover approach to oxidation catalysis over copper and manganese mixed oxides, *Chem. Eng. Process.* 1999; 38: 563-569.
13. Tanaka Y., Takeguchi T., Kikuchi R., Eguchi K., Influence of preparation method and additive for Cu–Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels, *Appl. Catal. A* 2005; 279: 59-66.
14. Picasso G., Sun Kou M.R., Salazar I., López A., Síntesis de catalizadores nanoestructurados basados en óxido de Mn para la eliminación de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2011; 77 (1): 11-26.
15. Picasso G., M. R. Sun Kou, G. Gómez, E. Hermoza, M. P. Pina, J. Herguido, Nanocatalizadores basados en óxidos de Fe para la combustión catalítica de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2009; 75 (2): 163-176.
16. Picasso G., Sun Kou M.R., Zavala C., Cruz R., López A., Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce/Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2013; 79(4): 367-380.
17. Behar S., Gonzales P., Agulhon P., Quignard F., Swierczynski D., New synthesis of nanosized Cu-Mn spinels as efficient oxidation catalysts, *Catal. Today* 2012; 189: 35-41.
18. Seyyed Ebrahimi S.A., Masoudpanah S.M., Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of Mn Zn ferrite nanoparticles synthesized by a sol–gel autocombustion method, *J. Magn. Magn. Mater.* 2014; 357: 77–81.
19. Ahmad M., Ali I., Grössinger R., Kriegisch M., Kubel F., Rana M.U., Effects of divalent ions substitution on the microstructure, magnetic and electromagnetic parameters of Co₂W hexagonal ferrites synthesized by sol–gel method, *J. Alloys Comp.* 2013; 579: 57–64.
20. Hosseini S.A., Sadeghi M.T., Alemi A., Aligholi Niaei A., Salarr D., Kafi-Ahmadi L., Synthesis, Characterization, and Performance of LaZn_xFe_{1-x}O₃ Perovskite Nanocatalysts for toluene combustion, *Chin. J. Catal.* 2010; 31 (7): 747-750.
21. Szczygieł I., Winiarska K., Bienko A., Suracka K., Gaworska-Koniarek D., The effect of the sol–gel autocombustion synthesis conditions on the Mn–Zn ferrite magnetic properties, *J. Alloys Comp.* 2014; 604: 1–7.
22. Mangalaraja R.V., Ananthakmar S., Manohara P., Gnanama F.D., Awano M., Characterization of Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ synthesized by flash combustion technique, *J. Mater. Sci. Eng. A* 2004; 367: 301–305.
23. Hosseini, S.A., Niaei A., Salari D., Alvarez-Galvan M.C., Fierro J.L.G., Study of correlation between activity and structural properties of Cu-(Cr,MnandCo)₂ nano mixed oxides in VOC combustion, *Ceramics International* 2014; 40: 6157–6163.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL AGREGADO DE ENMIENDAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS EN PROCESOS DE BIORREMEDIACIÓN DE SUELOS NORPATAGÓNICOS CONTAMINADOS CON PETRÓLEO

Cecilia E. Silvana Alvaro^{*a}, Miguel A. Martínez^b, Lucas A. Arocena^a

RESUMEN

Las tecnologías de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos se basan en tratamientos fisicoquímicos, térmicos y biológicos. Dentro de estos últimos, la biorremediación demostró ser una tecnología eficiente y sustentable, comúnmente realizada mediante el aporte de fertilizantes sintéticos (F) y control de las condiciones ambientales del proceso. El presente trabajo, realizado a escala de laboratorio, analiza la eficacia del agregado de biosólidos (B) y compost de biosólidos (CB) en comparación a los métodos convencionales de biorremediación en suelos norpatagónicos contaminados con petróleo. Estudiamos la velocidad de degradación de los hidrocarburos mediante la aplicación de B y CB *vs* tratamientos usuales de biorremediación: aporte de F y laboreo, aireación y humectación (LH). Los resultados obtenidos muestran diferencias estadísticamente significativas en las velocidades de degradación, siendo B>CB>F>LH. Los hidrocarburos de fracción pesada (HFP), considerados resistentes a la biodegradación, mostraron las mayores reducciones siendo el tratamiento con B el más efectivo. Los hidrocarburos aromáticos de menor peso molecular, usualmente llamados BTEX, fueron eliminados rápidamente debido a procesos de volatilización y degradación biológica. El agregado de enmiendas orgánicas optimiza la actividad microbiana produciendo mayor degradación del petróleo respecto a los tratamientos convencionales de biorremediación en este tipo de suelos.

Palabras clave: biorremediación, degradación del petróleo, enmiendas orgánicas, biosólidos.

COMPARATIVE STUDY OF ORGANIC AND INORGANIC AMENDMENTS AGREGATE ON BIOREMEDIATION PROCESSES OF OIL CONTAMINATED NORTH PATAGONIAN SOILS

ABSTRACT

Remediation technologies of oil contaminated soils are based on physicochemical, thermal and biological treatments. Within the latter, bioremediation proved to be an efficient and sustainable technology, commonly performed by adding synthetic fertilizers (F) and control of the environmental conditions process. This work, carry out at laboratory-scale, study the efficacy of adding biosolids (B) and composted biosolids (CB) compared to bioremediation conventional methods in north Patagonian soils contaminated with oil. We study the

^a Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400, (8300) Neuquén, Argentina. silvana_alvaro@hotmail.com/silvanitaces@gmail.com

^b Facultad de Tecnología y Ciencia de los Alimentos, Universidad Nacional del Comahue, Río Negro, Argentina.

petroleum hydrocarbons degradation rate by applying B and CB vs conventional treatments: F addition and landfarming method, aeration, tillage and wetting (LH). The obtained results shows a statistically significant difference in the degradation kinetics, where $B > CB > F > LH$. The heavy hydrocarbon fraction (HFP), considered resistant to biodegradation showed significant reductions, being B the most effective treatment. Volatile aromatic hydrocarbons, usually named BTEX, were eliminated rapidly, due to processes of volatilization and biodegradation. Organic amendments optimize microbial activity producing significant improvement over conventional bioremediation treatments in this type of soils.

Key words: bioremediation, oil degradation, organic amendments, biosolids.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la República Argentina ha incrementado su producción de petróleo, con lo cual varias provincias dependen en gran medida de los ingresos percibidos por la actividad. La provincia de Neuquén, con el descubrimiento y explotación intensiva de los yacimientos Puesto Hernández, Loma de la Lata y del yacimiento de hidrocarburos y gas no convencionales Vaca Muerta, se consolida como provincia energética, contribuyendo en la actualidad con aproximadamente el 23,5 % de la producción de petróleo y el 47,9 % del gas natural producido en el país¹.

La explotación petrolera ocasiona cambios adversos en el ambiente produciendo riesgos potenciales en la salud de la población y las actividades agrícolas de la región. Los derrames de petróleo en el suelo constituyen uno de los principales impactos ambientales causados por la actividad, mas aún, si se tienen en cuenta antiguas prácticas realizadas sin una adecuada prevención de la contaminación del ambiente. Si bien el ambiente puede subsanar los daños ambientales debidos al derrame de hidrocarburos, se requiere mucho tiempo para conseguir el Valor Guía de 10.000 ppm (1%) de hidrocarburos totales del petróleo^{2a} (HTP) mediante atenuación natural.

La remediación de suelos contaminados con petróleo crudo y lodos de perforación derivados de la explotación, es un tema de intensa investigación actualmente³⁻⁶. La materia orgánica (MO), y los minerales del suelo son adsorbentes efectivos de los compuestos orgánicos del petróleo; la capacidad de adsorción de los mismos depende de la naturaleza y cantidad de MO, de la composición mineral y del contenido de humedad del suelo³. Los suelos patagónicos poseen escasa cantidad de MO, muy baja humedad y contenido de arcilla variable. Debido a estas características, solo algunos de los procesos conocidos de transferencia entre suelo, aire y agua ocurren; por lo tanto el modelo de adsorción usual no se aplica⁷.

La biorremediación es una tecnología emergente que acelera la biodegradación natural de los contaminantes, bajo condiciones óptimas de parámetros críticos. Es un proceso eficiente debido a su relación costo-beneficio que utiliza organismos vivos (algas, hongos y bacterias) para absorber, degradar o transformar contaminantes orgánicos e inorgánicos y retirarlos, inactivarlos o atenuar su efecto en suelo, agua y aire. Puede realizarse por dos metodologías: bioaumentación y bioestimulación, siendo esta última la más utilizada. La bioestimulación con fertilizantes orgánicos e inorgánicos aporta nutrientes adicionales aumentando la población microbiana indígena para acelerar el proceso degradativo de los contaminantes⁵.

Con el objetivo de proponer estrategias adecuadas para minimizar el impacto negativo causado por la actividad hidrocarburífera, en el presente trabajo comparamos, a escala de laboratorio, la eficacia de la incorporación de biosólidos (B) y compost de biosólidos (CB) frente a los métodos convencionales de biorremediación: agregado de fertilizantes sintéticos (F), aireación, laboreo y humectación a un suelo típico de la región norpatagónica contaminado con 10% de petróleo.

PARTE EXPERIMENTAL

Suelo y enmiendas utilizadas

Para la experiencia se seleccionó un suelo del sector de bardas, ubicadas hacia el noroeste de la Provincia de Neuquén de características geomorfológicas típicas de la meseta patagónica, con vegetación predominantemente arbustiva, rala y de poca altura. Predominan los suelos moderadamente profundos a someros, de texturas franco-arenosas, arenosos y arcillosos, comúnmente con carbonato de calcio, muy escasa MO, un fuerte déficit hídrico anual y pH ligeramente alcalino⁶. El sitio fue escogido considerando que no se encuentran locaciones de explotación hidrocarburífera en el área circundante.

Las muestras de suelo se tomaron entre los 0 y 30 centímetros de profundidad, despreciando la cubierta vegetal. El material se almacenó temporariamente en bolsas de polietileno para su traslado hasta el laboratorio y luego se secó a temperatura ambiente, sobre bandejas metálicas, durante 48 horas. Se eliminó elementos indeseables tales como piedras y restos vegetales, se homogeneizó con ayuda de mortero y tamizó mediante malla metálica de 2 mm.

Los biosólidos (B) utilizados se obtuvieron de las eras de secado de la planta de tratamiento de efluentes cloacales de la ciudad de Neuquén capital, a dosis de 40 g/kg suelo (base seca). El compost de biosólidos (CB) se obtuvo de la planta de Compostaje de Biosólidos de la ciudad de Bariloche y se utilizó a una dosis de 20 g/kg suelo (base seca). Los fertilizantes sintéticos empleados fueron: Triple 15 (fertilizante químico comercial), grado equivalente N:P:K = 15:15:15 (N: 15%, P₂O₅: 15 % y K₂O: 15 %) y urea (N: 46%). La relación utilizada para la incorporación fue C:N:P = 100:1:0.1. Considerando que el hidrocarburo aporta aproximadamente un 78 % de carbono biodegradable, se incorporó 0,6 g de Triple 15 y 0,65 g de urea por cada kg de suelo seco⁴.

Análisis físico-químicos y bacteriológicos

Se determinó las propiedades químicas y físico-químicas del suelo por triplicado utilizando métodos estándar⁸. Los parámetros fisicoquímicos determinados fueron: pH (método potenciométrico de pasta saturada)⁸, conductividad eléctrica (CE), (puente de Whiston en extracto saturado de suelo)⁸, carbono orgánico (CO) y materia orgánica (MO)⁹, nitrógeno total, (Kjeldahl)⁸, capacidad de intercambio catiónico (CIC) y cationes totales (CT) (método de saturación en acetato de amonio)⁸, fósforo¹⁰, calcio + magnesio (complejometría)⁸, retención hídrica a capacidad de campo (RH) a 0,3 atm y 15 atm (membrana de Richards)⁸. La caracterización de los componentes aromáticos del petróleo se realizó mediante cromatografía gaseosa y detección con masa, CG/MS, método ASTM D-5739/00^{11a}, los hidrocarburos totales del petróleo (HTP) se cuantificaron por el método EPA 418.1¹² y las fracciones de hidrocarburos mediante la Norma del Estado de Texas, método TNRCC (Texas natural resource conservation commission) 1005^{11b}. La tasa de degradación del petróleo se evaluó hasta los 180 días mediante extracciones con *n*-hexano y posterior determinación gravimétrica, Norma NMX-AA-134-SCFI/06¹³. Se determinó sustancias extraíbles con *n*-hexano (HEM) e hidrocarburos de fracción pesada (HFP).

La cuantificación del recuento de microorganismos heterótrofos aerobios totales (HAT) y degradadores de hidrocarburos (DH) presentes en el suelo, se realizó mediante la técnica del Número más Probable (NMP)¹⁴. Los medios de cultivo fueron caldo nutritivo para HAT y solución salina de micronutrientes inorgánicos y queroseno como única fuente de carbono para DH.

Diseño experimental

Los ensayos de laboratorio se realizaron en microcosmos que involucraron cuatro tratamientos de remediación por triplicado para cada muestra. Los microcosmos se armaron en recipientes de vidrio con seis kilogramos de suelo cada uno. Una semana antes de dar inicio a cada tratamiento, se contaminó el suelo con petróleo crudo al 10 % (p/p) proveniente de una línea de conducción local. La homogenización del suelo con el hidrocarburo se realizó mediante agitación y mezcla lenta de todo el material a fin de minimizar la volatilización de hidrocarburos. En el suelo contaminado se formó agregados y se produjo una notable variación en el color. Para la obtención de muestras, se utilizó un muestreo tipo estrella, que consiste en tomar una muestra de cada extremo y una del centro de cada recipiente, descartando los primeros dos centímetros de suelo. Estas muestras se homogeneizaron y la conservación de las mismas se realizó según lo indicado en la norma NMX-AA-134-SFCI-2006. Durante los tratamientos de biorremediación se estudió cuatro muestras de suelo identificadas como: SLH (el suelo sólo recibió aireación, laboreo y humectación), SB (suelo + B), SCB (suelo + CB), SF (suelo + fertilizantes sintéticos).

Condiciones de la experiencia

Durante el período en el que se desarrolló el trabajo, se mantuvo las siguientes condiciones ambientales para todos los tratamientos:

Control de humedad: el aporte de agua se realizó dos veces por semana, incorporando el volumen de agua necesario para alcanzar el 80 % de la capacidad de campo del suelo.

Temperatura ambiente: $20 \pm 4^\circ\text{C}$.

Aireación y mezcla: con el uso de una pala de jardín, se realizó el volteo y mezcla del suelo contenido en cada microcosmo, a fin de asegurar la incorporación de oxígeno al proceso y una completa homogeneización. El proceso se realizó dos veces por semana y el tiempo de mezcla para cada recipiente se estandarizó a un minuto, intentando mantener constante la velocidad de movimiento. Con la finalidad de evitar la contaminación cruzada entre los tratamientos, los microcosmos se separaron de los demás durante el proceso de mezcla.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del suelo y las enmiendas utilizadas

Los resultados fisicoquímicos del suelo mostrados en la tabla 1 son promedio de tres determinaciones obtenidas a tiempo cero. De acuerdo a los mismos, el suelo estudiado posee muy bajo contenido de materia orgánica (MO <1%) y nitrógeno y altos porcentajes de arena, lo que conduce a escasa cantidad de cationes totales (CT) y porcentaje de sodio intercambiable (PSI), baja capacidad de intercambio de catiónico (CIC) y de retención hídrica (RH); el pH es moderadamente alcalino, lo cual se atribuye a la presencia de CaCO_3 , característico de las zonas áridas³. Considerando su conductividad eléctrica (CE), PSI y porcentaje de sodio intercambiable, el suelo se clasifica como normal y dentro de los rangos frecuentes para la región⁶, no presentando problemas de sodificación y dispersión de arcilla. Estos resultados son de especial interés en nuestro estudio ya que permiten descartar la influencia del Na^+ y otras sales en la estimación de factores que alteran los procesos de descomposición y disponibilidad de nutrientes³, favoreciendo la actividad metabólica de los microorganismos indígenas presentes en el suelo.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del suelo.

Determinaciones	Suelo
pH pasta	8,5 ± 0,14
CE (mS/cm ³)	0,5 ± 0,02
M.O. (%)	0,18 ± 0,05
C.O. (%)	0,11 ± 0,03
CIC (meq/100 g)	10,2 ± 0,5
CT (meq/100 g)	1,50 ± 0,2
PSI (meq/100 g)	5,6
Na ⁺ (meq/100 g)	0,57 ± 0,06
K ⁺ (meq/100 g)	0,26 ± 0,01
Ca ⁺⁺ (meq/l)	9,37 ± 0,4
Mg ⁺⁺ (meq/l)	9,37 ± 0,4
Na ⁺ (meq/l)	0,57 ± 0,02
K ⁺ (meq/l)	0,26 ± 0,03
RH 0.3 atm (%)	3,3
RH 15 atm (%)	2,52
% Agua útil	0,78
Textura	Af
% arcilla	9,7 ± 0,1
% limo	9,7 ± 0,1
% arena	80,6 ± 0,3

Las propiedades de las enmiendas empleadas se presentan en la tabla 2 y fueron obtenidas por promedio de tres determinaciones. Las principales diferencias entre B y CB se observan en las concentraciones totales de CO y N- NO₂⁻ + NO₃⁻, las restantes características son similares en ambos productos. Por otra parte, las fracciones de carbono orgánico oxidable determinadas en las enmiendas presentaron marcadas diferencias siendo la fracción menos lábil f3, muy alta en B (31%) respecto a CB (12 %); las fracciones mas lábiles f2 + f1 fueron 7,1 % y 6,3 % para B y 2 % y 15 % para CB, respectivamente¹⁵.

La determinación de metales tóxicos y bifenilos policlorados (PCB) indicó que ambas enmiendas cumplen con las normas nacionales^{2b} e internacionales^{2c} para ser utilizados con la finalidad propuesta.

Tabla 2: Características de las enmiendas orgánicas empleadas.

Determinaciones	Compost de biosólidos (CB)	Biosólidos (B)
pH (1:10)	4.7 ± 0.12	5.5 ± 0.11
CE mS/cm ³	1.3 ± 0.1	1.8 ± 0.1
CO (%)	24.3 ± 0.4	36.3 ± 0.4
N (%)	1.7 ± 0.2	4.6 ± 0.2
N-NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ (mg/kg)	214 ± 4	723 ± 4
N-NH ₄ ⁺ (mg/kg)	178 ± 2	180 ± 2
Ca (%)	0.78 ± 0.1	1.33 ± 0.1
Mg (%)	0.37 ± 0.02	0.27 ± 0.01
K (%)	0.13 ± 0.01	0.11 ± 0.01
P (%)	0.57 ± 0.1	0.60 ± 0.1
P Olsen (mg/kg)	680 ± 6	440 ± 6
Arsénico (mg/kg)	<10,0	<10,0
Zinc (mg/kg)	144	118
Cromo total (mg/kg)	10,2	6,3
Plomo (mg/kg)	27,7	24,2
Mercurio (mg/kg)	< 0,8	< 0,8
Níquel (mg/kg)	< 5,0	< 5,0
PCB (mg/kg)	< 0,5	< 0,5

Caracterización del petróleo

El petróleo utilizado para la contaminación de los microcosmos, se obtuvo de una línea de conducción ubicada en el Área Centenario de la provincia de Neuquén.

La concentración de HTP a tiempo cero expresada en mg HTP kg⁻¹ de suelo seco correspondiente a cada tratamiento de remediación se indica a continuación:

$$SLH = 3288 \pm 34 \text{ mg HTP kg}^{-1}$$

$$SB = 3424 \pm 46 \text{ mg HTP kg}^{-1}$$

$$SCB = 3430 \pm 46 \text{ mg HTP kg}^{-1}$$

$$SF = 3200 \pm 46 \text{ mg HTP kg}^{-1}$$

La composición de hidrocarburos contenidos en el petróleo se muestra en la tabla 3.

Tabla 3: Composición de hidrocarburos del petróleo utilizado en la experiencia.

Composición	% Peso
Total parafínicos	32,0 ± 0.4
Total nafténicos	28,7 ± 0.2
Total aromáticos	5,40 ± 0.3
Total isoparafínicos	33,9 ± 0.2

La determinación de los hidrocarburos monoaromáticos (BTEX) expresada % en peso de suelo seco arrojó los siguientes resultados: Benceno = 0,98; tolueno = 1,84; *m*- y *p*- xilenos = 1,96; *o*- xileno = 0,57.

El petróleo utilizado contenía 38 Grados API y se clasifica como petróleo ligero. Se determinó una gran proporción de hidrocarburos de bajo peso molecular, hasta C9 (dato no mostrado).

Evolución del proceso de biorremediación

El seguimiento del proceso de remediación se realizó mediante la cuantificación de BTEX, material extraíble en *n*-hexano (HEM), hidrocarburos de fracción pesada (HFP) y del recuento de microorganismos degradadores de hidrocarburo (DH) y de heterótrofos aerobios totales (HAT).

La determinación de BTEX se realizó solamente hasta los catorce días de la experiencia debido a su rápida disminución registrada durante ese periodo. Los valores obtenidos para benceno y tolueno a los catorce días fueron < 0,05 µg/g peso seco, límite de detección del método y para xilenos 8,4 µg/g peso seco. Este resultado puede deberse a la volatilización producida durante el proceso de homogeneización del suelo con el petróleo y a la rápida acción del metabolismo microbiano sobre dichos componentes. Estos resultados están en concordancia con otros estudios informados¹⁶, que coinciden en que gran parte de los hidrocarburos monoaromáticos se volatilizan durante los procesos de aireación del suelo.

Los HEM y HFP se determinaron a los 0, 90 y 180 días. Es importante recalcar que los HEM están constituidos por hidrocarburos no volátiles, aceites vegetales, grasas animales, ceras, jabones, grasas y materia relacionada (norma NMX-AA-134-SCFI-2006), por lo que el parámetro apropiado para realizar el seguimiento del proceso degradativo de hidrocarburos son los HFP. Los resultados de ambos ensayos se muestran en las figuras 1 y 2. Los mismos son el promedio de los triplicados, para cada tratamiento, expresados en porcentaje.

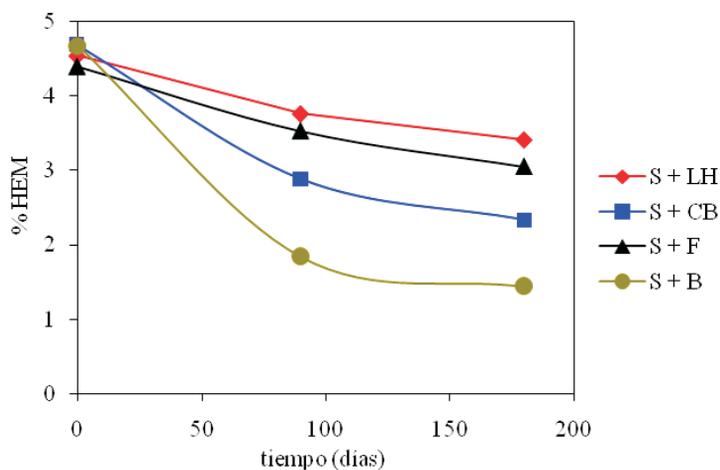


Figura 1. Evolución de las sustancias extraíbles con *n*-hexano (HEM) después de la aplicación de las enmiendas. Símbolos: S = suelo, LH = laboreo y humec-tación, B = biosólido, CB = compost de biosólido, F = fertilizantes sintéticos.

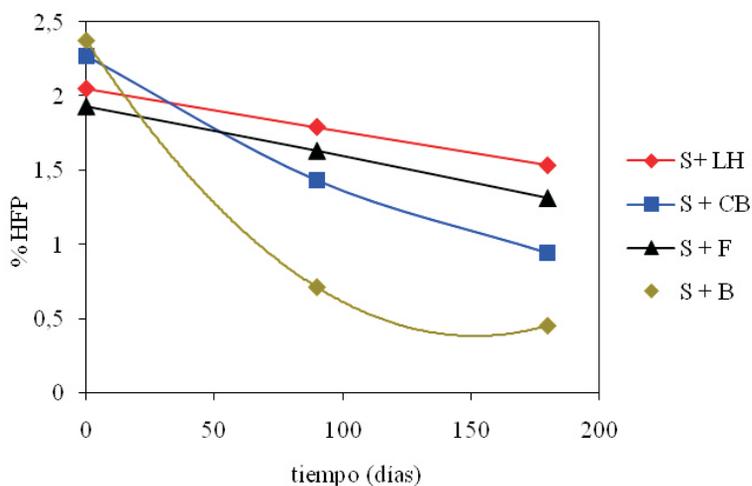


Figura 2. Evolución de los hidrocarburos de fracción pesada (HFP) después de la aplicación de las enmiendas orgánicas. Símbolos como en figura 1.

Se puede observar en las figuras 1 y 2, que la reducción final de HEM, en comparación con la HFP, es menor. Ello puede deberse a la relación entre la degradación de hidrocarburos y el consiguiente aumento de material soluble en *n*-hexano, generado principalmente por productos del metabolismo microbiano y por biomasa microbiana muerta^{5,17}.

Al finalizar la experiencia los HEM mostraron una marcada reducción con las enmiendas B y CB, (63 y 49 %), respectivamente, siendo sustancialmente menor la reducción de HEM en el tratamiento con aporte de F (22 %) y en el cual solo se realizó aireación, laboreo y humectación, LH, (15 %). El tratamiento con F muestra concentraciones de HEM levemente inferiores al tratamiento LH, tendencia que se acentúa hasta finalizar el proceso, superándolo en apenas un 7% en el total del porcentaje de reducción.

La misma tendencia se observa en la degradación de los HFP al finalizar la experiencia 83 y 65 % para los tratamientos con B y CB, respectivamente, 35 % para el tratamiento F y 25 % para LH. En los tratamientos con aporte de materia orgánica, la degradación de HEM y HFP se produjo principalmente durante los primeros noventa días de iniciada la biorremediación.

Para evaluar cuál de los procesos de biorremediación analizados produjo la mayor velocidad de degradación de HFP, se realizó un Test de Tukey HSD¹⁸ con un nivel de significación del 5 %. Los resultados del análisis estadístico indican que existen diferencias entre las velocidades de degradación de los tratamientos, siendo B>CB>F>LH y permiten concluir que el tratamiento con aporte de B fue significativamente superior a los demás tratamientos. A su vez, el tratamiento con incorporación de F demostró una mejora estadísticamente significativa con respecto al tratamiento que sólo recibió aireación y humectación.

Análisis microbiológico

Se realizó el recuento de microorganismos heterótrofos aerobios totales (HAT) y degradadores de hidrocarburos (DH) para el suelo sin contaminar (S) y las enmiendas B y CB, a tiempo cero y al finalizar los tratamientos mediante la técnica del número más probable (NMP).

Los resultados se presentan en las tablas 4 y 5.

Tabla 4: Recuento de microorganismos heterótrofos aerobios totales para los distintos tratamientos de biorremediación. Técnica del Número Más Probable.

Día	Microorganismos HAT (NMP/g suelo)						
	S	B	CB	S + B	S + CB	S + F	S + LH
0	1,2 x 10 ²	5,5 x 10 ⁵	2,7 x 10 ⁴	-----	-----	-----	-----
180	-----	-----	-----	3 x 10 ⁷	2,1 x 10 ⁶	6,5 x 10 ⁵	1,0 x 10 ⁴

Tabla 5: Recuento de microorganismos degradadores de hidrocarburos para los distintos tratamientos de biorremediación. Técnica del Número Más Probable.

Día	Microorganismos DH (NMP/g suelo)						
	S	B	CB	S + B	S + CB	S + F	S + LH
0	16	10	2,71 x 10 ²	-----	-----	-----	-----
180	-----	-----	-----	12 x 10 ⁶	8,4 x 10 ⁴	2,6 x 10 ³	5,3 x 10 ²

Las enmiendas presentaron un mayor número de microorganismos/g que el suelo sin contaminar; sin embargo, teniendo en cuenta que la dosis añadida al suelo fue de sólo 20 g por kg de suelo contaminado se deduce el aporte de microorganismos no es importante.

El recuento de microorganismos **HAT** y **DH** realizado durante el proceso de biorremediación indicó diferencias significativas respecto al suelo sin contaminar (ver tablas 4 y 5). Al finalizar los ensayos, los recuentos de microorganismos mostraron que el contenido natural de los suelos se incrementó con la contaminación de hidrocarburos y fue marcadamente superior en los casos del agregado de enmiendas, siendo el aporte de **B** > **CB**. Estos resultados pueden deberse a que ambas enmiendas orgánicas tienen mayor concentración de nutrientes que los fertilizantes utilizados; poseen una liberación rápida de nutrientes (**N** y **P**) y mayor disponibilidad de carbono orgánico para los microorganismos, reduciendo el tiempo requerido para la biorremediación^{5,17}.

CONCLUSIONES

El recuento de microorganismos degradadores de hidrocarburos a tiempo cero fue bajo, tanto en suelo como en las enmiendas orgánicas; sin embargo, la aplicación de biosólidos y compost de biosólidos al suelo contaminado produjo un rápido aumento de la población microbiana optimizando su actividad, lo que produjo una mejora estadísticamente significativa en la tasa de degradación de hidrocarburos respecto a los tratamientos convencionales de biorremediación (laboreo, humectación y agregado de fertilizantes sintéticos).

Los hidrocarburos de fracción pesada, considerados resistentes a la biodegradación debido a su complejidad estructural, baja volatilidad y escasa lixiviación fuera del sistema mostraron reducciones significativas, siendo el tratamiento con biosólidos el más efectivo. Este resultado indicaría que la madurez de las enmiendas orgánicas influyó en la tasa de remoción de hidrocarburos, siendo la enmienda menos estabilizada la que produjo mayor tasa de degradación. Se considera que el metabolismo microbiano se estimuló debido a la adición de los nutrientes presentes en las enmiendas orgánicas, demostrándose el éxito del proceso de remediación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Comahue, Proyecto I183, el apoyo financiero otorgado; a la Planta de Tratamiento de Efluentes Cloacales de la ciudad de Neuquén y a la Dra. Francisca Laos por el asesoramiento y aporte del Compost de Biosólidos proveniente de la planta de Compostaje de la ciudad de Bariloche, Río Negro, utilizados en el presente trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Instituto Argentino del Petróleo y del Gas, IAPG. Producción de petróleo por provincia, **2011**; dispo-nible en www.iapg.org.ar
2. a) Secretaría de Medio Ambiente de la Provincia de Neuquén, Decreto N° 000759/09, Política Nacional de Medio Ambiente de Argentina, Ley 25675.
b) Ministerio de Desarrollo Social y Medio Ambiente de Argentina, Resolución 97/01, **2001**.
c) United States Environmental Protection Agency, USEPA, 40 CFR, 1999.
3. Nudelman NS, Ríos SM, Katusich O, Application of some physical organic chemistry models to the study of oil spills residues in Patagonian soils, *J. Phys Org. Chem.*, **2008**; **21**: 324-337.

4. Alvaro CES, Laos F, Arocena LA, Olave AJ, Garrido ND, Nudelman NS. Biorremediación de suelos afectados por la producción hidrocarburífera en la región del Comahue. *Revista Petroquímica, Petróleo, Gas & Química*. CONICET, **2012**; 278: 236-239.
5. Lladó S, Solanas AM, Lapuente J, Borrás M, Viñas M. A diversified approach to evaluate biostimulation and bioaugmentation strategies for heavy-oil contaminated soil, *Sci. of the Total Environ.*, **2012**; 435-436: 262-269.
6. Alvaro CES, Olave AJ, Schmid PM, Nudelman NS. Microbial remediation performance of environmental liabilities from oil spills in Patagonian soils: A laboratory-scale. *Int. J. Res. Chem. Environ.*, **2014**; 4 (3): 119-126.
7. Nudelman NS, Ríos SM, Interaction of Oil Residues in Patagonian Soil, in *Interfacial Applications in Environmental Engineering*. M.A. Keane, (ed.), Vol 108, University of Kentucky Lexington, Kentucky. Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A., Ch.10, **2003**.
8. Sparks D.L., Environmental Soil Chemistry, (Hardcover) 2nd ed., San Diego, California USA, Elsevier Science, **2003**.
9. Walkley A, Black I.A, An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents, *Soil Sci.*, **1934**; 63: 251-263.
10. Olsen S, Cole C, Watanabe F, Dean L, Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate, USDA Circular Nr 939, US Gov. Print. Office, Washington, D.C, **1954**.
11. a) American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Oil Spill Identification by Gas Chromatography and Positive Ion Electron Impact Mass Spectrometry, W. Conshohocken PA, **2000**.
b) American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Screening Fuel aromatic compounds in Soils. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States, **2009**.
12. United States Environmental Protection Agency, USEPA, Total Petroleum Hydrocarbons in Analytical Methods and Laboratories. *Petrochemicals-Oils*, Washington DC, **1983**.
13. Norma NMX-AA-134-SCFI. Suelos, Hidrocarburos de Fracción Pesada por Extracción y Gravimetría. Secretaría de Economía. Programa Nacional de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2001-2006, México, **2006**, 27 pp.
14. Wooster P.L., Most Probable Number Counts. SSSA Book Series, **1994**; 5: 59-79.
15. Alvaro CES, Laos F, Arocena LA, Garrido ND, Torre AM. *Biorremediación de suelos contaminados con hidrocarburos de petróleo en Norpatagonia*. *Industria y Química*, **2011**; 363: 9-12.
16. Margesin R, Walder G, Chinner SF. Bioremediation Assessment of a BTEX-Contaminated Soil. *Acta Biotechnol.*, **2003**; 23 (1): 29-36.
17. Trimbake PD, Ambawade MS, Mane AV. Isolation of Phenol Degrading Microorganisms from Sewage and Degradation under Optimized Conditions. *Int. J. Res. Chem. Environ.* **2014**; 4 (2): 18-30).
18. Montgomery, DC, Diseño y Análisis de Experimentos. Ed. Limusa Wiley, México, **2003**.

NANOESTRUCTURAS MESOPOROSAS 1D DE TiO₂ OBTENIDAS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

Julietta Cabrera*, Alcides López^{1,2}, Ricardo Vélchez¹, Hugo Alarcón¹ y Juan Rodríguez¹

RESUMEN

Estructuras unidimensionales (1D) mesoporosas tipo nanotubos/nanobarras de TiO₂ fueron sintetizadas por el método hidrotermal en medio alcalino, empleando como material de inicio nanopartículas de TiO₂ obtenidas por el proceso Sol Gel (SG-TiO₂). Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (MEB-EC) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) mostraron la formación de nanoestructuras tipo tubo de 8 nm de diámetro y tamaños mayores a 400 nm de largo luego del tratamiento hidrotermal de 18 y 24 horas; éstas nanoestructuras se conservaron luego del proceso de intercambio iónico con ácido clorhídrico (HCl). Luego de la calcinación, se convirtieron a estructuras tipo barras de TiO₂ anatasa como lo muestran los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX). La conversión de nanopartículas a nanotubos y posteriormente a estructuras tipo barras fue también confirmada por la variación en el área superficial BET de alrededor de 201, a 269 y 97 m²/g, respectivamente. Las isothermas de adsorción-desorción revelaron curvas de histéresis típicas de materiales mesoporosos. Estas cualidades resultan atractivas en aplicaciones tales como remoción de contaminantes en agua.

Palabras clave: Área superficial BET, mesoporoso, método hidrotermal, nanoestructuras 1D de TiO₂.

MESOPOROUS 1D TiO₂ NANOSTRUCTURES OBTAINED BY THE HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT

Mesoporous one dimensional nanostructures (1D) such as nanotubes/nanorods of TiO₂ were synthesized by alkaline hydrothermal treatment of TiO₂ nanoparticles obtained by Sol Gel process (SG-TiO₂). The electronic microscopy images revealed the nanotubes formation of approximately 8 nm in diameter and more than around 400 nm long after hydrothermal treatment of 18 h and 24 h. These tube-like structures were maintained after acid treatment but after annealing at 400 °C during 2 hours these turn into rod-like structures of crystalline TiO₂ corresponding to anatase phase as revealed the diffraction patterns obtained by X-Ray Diffraction (XRD). The conversion of nanoparticles into nanotubes and afterward into rod-like shape was also confirmed by the variations in the BET surface area from 201, 269 and 97 m²/g around, respectively. The adsorption-desorption isotherms also revealed hysteresis loop typical of mesoporous materials. These qualities are attractive to use these materials for the treatment of pollutants in water, for example.

Key words: BET surface area, hydrothermal method, mesoporous 1D TiO₂ nanostructures.

¹ U Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

* julietacs@gmail.com

² Instituto Peruano de Energía Nuclear; Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, nanoestructuras unidimensionales (1D) tales como nanotubos, nanobarras, nanohilos y nanocintas de materiales inorgánicos han atraído gran atención debido a que podrían ofrecer una mayor área superficial en comparación a las nanopartículas.¹ En este sentido, las nanoestructuras a base de TiO₂ son unos de los materiales inorgánicos más ampliamente estudiados debido a que poseen un elevado poder de oxidación, un ancho de banda relativamente pequeño (3,2 eV), además de ser biológica y químicamente inertes y poseer buena estabilidad frente a la corrosión óptica y química; por ello vienen siendo ampliamente estudiados en aplicaciones como fotocatalisis,^{1,2} celdas solares,^{2,3} desnaturalización del agua,⁴ entre otros.⁵ Estas aplicaciones podrían ser potenciadas si además de contar con un material con elevada área superficial éste presenta características mesoporosas ya que se tendría un elevada área superficial en una estructura continua en lugar de partículas discretas.⁶ Diferentes métodos se han desarrollado para obtener nanoestructuras 1D basadas en TiO₂, tales como métodos asistidos con plantillas,⁷ oxidación anódica electroquímica⁸ y tratamiento hidrotermal.^{2,9} De éstos, el tratamiento hidrotermal de partículas de TiO₂ en soluciones alcalinas es una de las técnicas más simples para producir estructuras 1D, ya que es un proceso de química húmeda simple, favorable para reacciones a gran escala y producción de materiales con bajo costo, comparado con otros métodos, como los métodos asistidos con plantillas.³

En este trabajo se reporta la síntesis de nanoestructuras 1D, tales como nanotubos de titanatos y nanobarras de TiO₂ anatasa, por el método hidrotermal con NaOH usando como material de inicio nanopartículas obtenidas por el método Sol Gel (SG NP) a partir de isopropóxido de titanio. Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por MEB-EC, MET-AR, DRX. Las propiedades texturales, volumen de poro, tamaño de poro y área superficial BET, se han estudiado a través de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Considerando que los nanotubos de titanatos obtenidos por el método hidrotermal poseen propiedades de intercambio iónico y también se caracterizan por una elevada área superficial y volumen de poro, ellos pueden ofrecer un ambiente especial para la adsorción de cationes presentes en colorantes básicos, a través del mecanismo de intercambio iónico. Por lo tanto, puede ser una importante tarea examinar las potenciales aplicaciones de estos nanotubos en aplicaciones medioambientales¹⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El isopropóxido de titanio, NaOH y HCl, de grado analítico, fueron proveídos por Merck. Agua ultrapura se utilizó para la síntesis del coloide de TiO₂ y para el lavado de las nanoestructuras, obtenidas luego del proceso hidrotermal, se utilizó agua destilada. Todos los reactivos fueron usados tal como se recibieron, sin ninguna purificación posterior.

Síntesis de nanopartículas de TiO₂ por el método Sol Gel.

En la síntesis de nanopartículas a partir del método Sol-Gel, se obtuvo una solución coloidal añadiendo lentamente gotas de isopropóxido de titanio a otra solución ácida (HCl 0,1 M) agitada vigorosamente a temperatura ambiente. La suspensión resultante fue calentada a 70° C por 2 h para peptizar los agregados de partículas y obtener las nanopartículas; el coloide resultante fue llevado a un tratamiento hidrotermal en un envase de teflón y autoclave de acero inoxidable a 220°C por 12 h. Luego de ello, se obtuvo una solución transparente sobrenadante y un precipitado blanco. El precipitado blanco fue lavado y posteriormente secado a 80 °C en una estufa.

Síntesis de las nanoestructuras 1D por el método hidrotermal

Los nanotubos/nanobarras fueron sintetizados por el método hidrotermal; se utilizó 1 g de polvos de TiO_2 en una solución 10 M de NaOH a 130 °C por 18 h y 24 h. Luego del tratamiento hidrotermal se obtuvo un precipitado blanco el cual fue filtrado y lavado con agua hasta neutralidad, posteriormente se lavó con una solución de HCl para promover el intercambio iónico de Na^+ y H^+ y luego nuevamente lavado hasta neutralidad. Finalmente la muestra fue calcinada a 400 °C por 2 h.

Caracterización de las nanoestructuras

Las nanoestructuras obtenidas fueron caracterizadas por difracción de Rayos-X (DRX) en un difractómetro Rigaku usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$). La morfología fue estudiada por Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (MEB-EC, con un microscopio FE-SEM SUPRA 40 Carl Zeiss, operando a 5 keV) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR, empleando un equipo JEOL JEM-2010F operando a 200 keV). Las muestras para MET-AR fueron preparadas dispersando una pequeña cantidad de la muestra en etanol con ayuda de un baño ultrasónico para luego colocar pequeñas gotas de esta dispersión sobre una rejilla de cobre cubierta con carbón para mejorar la conducción de los electrones. El área superficial específica fue calculado por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que la distribución de tamaño de poros, volumen y tamaño de poro fueron obtenidos usando el modelo Barret-Joyner-Halenda (BJH) a partir del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en un equipo Micromeritics GEMINI VII modelo 2390t .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la imagen obtenida por MEB-EC de las nanopartículas mesoporosas de TiO_2 obtenidas por el método Sol Gel (SG- TiO_2). Luego del tratamiento hidrotérmico, las partículas esféricas del material de inicio se tornaron en estructuras unidimensionales (1D) como lo muestran las imágenes en la figura 2. Los análisis obtenidos por MET-AR revelaron que éstas corresponden a estructuras tipo tubo cuyos diámetros externos están alrededor de 8 nm. Así mismo, se observa que estas nanoestructuras 1D conservan su forma tubular luego del proceso de intercambio iónico con HCl; sin embargo, luego de la calcinación a 400 °C por 2 horas, las muestras se tornaron en estructuras tipo barra, independientemente del tiempo de tratamiento hidrotermal de 18 h y 24 h, cuya fase correspondería a TiO_2 anatasa al observarse las distancias interplanares correspondientes a los planos (101). Es preciso señalar que a fin de tratar de conservar la estructura tipo tubo, se calcinó a 300 °C la muestra tratada hidrotérmicamente a 24 h. Sin embargo, como muestra la imagen MET en la figura 2i, las estructuras tipo tubo colapsaron dando lugar a estructuras tipo barra. Esto, como también sugieren otros autores, podría deberse a la remoción completa de los iones sodio en el proceso de intercambio, lo cual ocasiona la disminución del espaciado inter laminar de los titanatos promoviendo el cambio de estructuras tipo tubos hacia estructuras tipo barras,

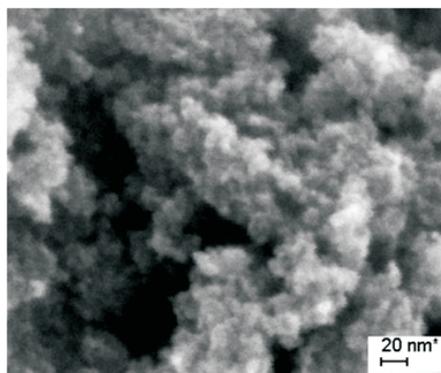


Figura 1. Imagen MEB-EC de las nanopartículas mesoporosas de TiO₂ obtenidas por el método Sol Gel.

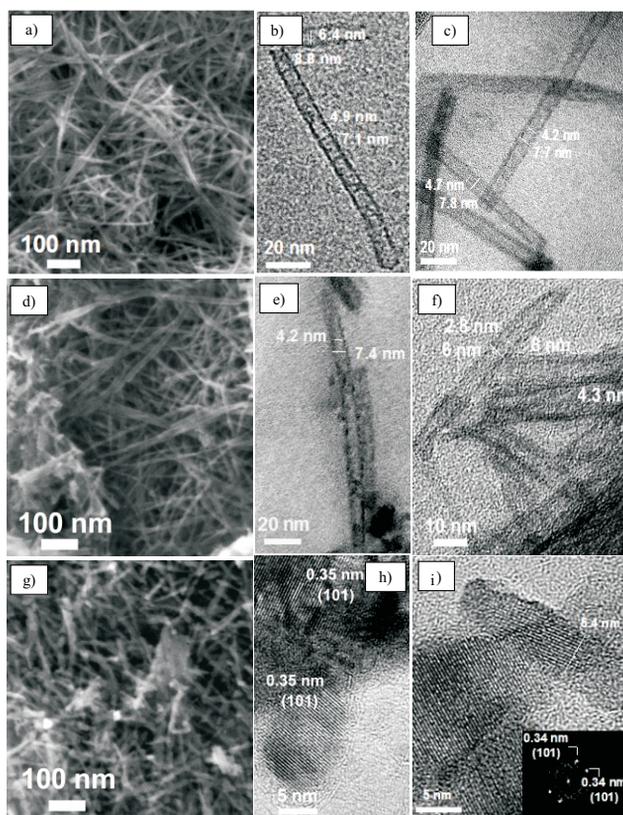


Figura 2. Imágenes MEB-EC y MET-AR de las nanoestructuras 1D obtenidas con 18 h (izquierda y centro) y 24 h (derecha), (a, b y c: muestras luego del tratamiento hidrottermal; d, e y f: muestras luego del intercambio iónico con HCl y g, h, i: muestras calcinadas)

Al igual que con microscopía electrónica, en los resultados obtenidos por DRX no se observan diferencias significativas entre las muestras sintetizadas con 18 y 24 h. La figura 3 muestra los patrones de difracción de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas por sol gel y de los productos obtenidos luego del tratamiento hidrotermal a 24 h. El patrón DRX de las nanopartículas muestra que éstas corresponden a TiO_2 anatasa y una pequeña porción de brokita ya que se observa uno de sus picos de reflexión característico alrededor de $30,8^\circ$ correspondiente a la reflexión de los planos (121). Luego del tratamiento hidrotermal se observan reflexiones de picos a $9,8$; $24,5$; $28,4$ y $48,3$ grados 2θ . Estos picos han sido asignados para la difracción de titanatos de sodio con fórmula química $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 3, 6, 9$).^{11,12} De acuerdo a la data JCPDS N° 31-1329 y 33-1293 podríamos describir éstos como una mezcla de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$, designados de forma general como titanatos de sodio.^{12,13} Luego del tratamiento de intercambio iónico con HCl, los picos alrededor de $9,8^\circ$ y $28,4^\circ$ (correspondientes al espaciamiento interlamina de los titanatos) son prácticamente insignificantes; esto indicaría la completa remoción de los iones sodio, con lo cual el patrón de difracción correspondería ahora al titanato de hidrógeno ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Luego de la calcinación únicamente se observa la presencia de la fase cristalina anatasa; los picos bien definidos alrededor de $25,3^\circ$; $37,8^\circ$; $48,0^\circ$ 2θ son característicos de los planos (101), (004) y (200), respectivamente, de anatasa cristalina de TiO_2 . Analizando el ancho de pico a la mitad de la reflexión máxima de acuerdo a la ecuación de Scherrer en la dirección del plano (101) en la figura 3, el tamaño de la cristalita fue alrededor de 5 nm y 16 nm, para las semillas de TiO_2 obtenido por Sol Gel y las estructuras tipo barra, respectivamente. Este resultado muestra que el tamaño de la cristalita aumenta cuando se forma la estructura tipo barra.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (figura 4a) muestran el comportamiento mesoporoso de las muestras al observarse curvas de Tipo IV con histéresis. Asimismo, la isoterma de adsorción no presenta una meseta verdaderamente horizontal a presión relativa mayor a 0,1 y la pendiente observada es asociada con el llenado de mesoporos (poro entre 2 y 50 nm). De acuerdo a la clasificación de la IUPAC,¹⁴ el circuito de histéresis para las nanopartículas de TiO_2 (SG- TiO_2) serían del tipo H2, la cual está asociada a la presencia de poros desordenados (poros con forma “ink bottle”); mientras que las nanoestructuras 1D muestran histéresis más parecidas al tipo H3 asociadas a agregados de partículas tipo láminas (poros con forma de grietas). La figura 4b muestra las curvas de distribución de tamaño de poros de la muestra obtenida con 24 h de tratamiento hidrotermal y su producto luego de calcinación a 400°C por 2 h (los resultados a 18 h no se muestran pero fueron muy similares). Dichas curvas fueron calculadas a partir de la isoterma de sorción con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En ésta podemos ver que los poros correspondientes a la muestra SG- TiO_2 están centradas en un solo punto alrededor de 5 nm. Sin embargo, luego del tratamiento hidrotermal, la distribución de tamaños de poro se centra en tres puntos, alrededor de 3 nm, 9 nm y 11 nm. Luego de la calcinación únicamente se observa poros alrededor de 3 nm y 10 nm; la desaparición de los poros alrededor de 9 y 11 nm, observados para las estructuras tipo tubos, podría deberse a la formación de las nanobarras. Algunos autores sugieren que los poros más pequeños corresponderían a los diámetros internos de los nanotubos mientras que los poros más grandes podrían atribuirse a los espacios que resultan en la agregación de las nanoestructuras 1D.

Los parámetros texturales así como morfológicos se resumen en la tabla 1; el área superficial BET de los nanotubos obtenidos a 18 h fue de $269\text{ m}^2/\text{g}$. En contraste, el de las nanopartículas de TiO_2 fue aproximadamente $201\text{ m}^2/\text{g}$. Luego del proceso de calcinación el área superficial

BET disminuye drásticamente hasta 97 m²/g; este resultado concuerda con la transformación morfológica observada por MET-AR. Los valores mostrados de volumen y tamaño de poro se obtuvieron de la isoterma de adsorción a partir del método BJH. Como reportamos en un trabajo anterior, estos resultados sugieren que la conversión de partículas hacia nanobarras ocurre por un proceso de disolución-precipitación que involucra la transformación de TiO₂ a titanato de sodio, seguido de intercambio iónico para producir el titanato ácido y, finalmente, cristalización a anatasa luego del proceso de calcinación. La estructura cristalina evoluciona a través de todos estos pasos, dando compuestos más cristalinos con menor área superficial.

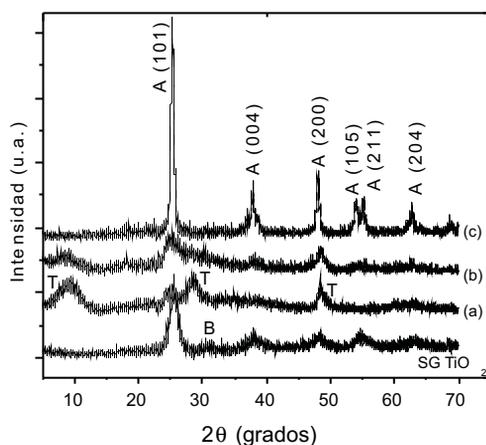


Figura 3. Patrones DRX de las nanopartículas obtenida por sol-gel, (a) muestra luego de 24 h de tratamiento hidrotérmico, (b) con posterior tratamiento de intercambio iónico con HCl y (c) calcinada a 400 °C (A=anatasa, B= brookita T=titanatos).

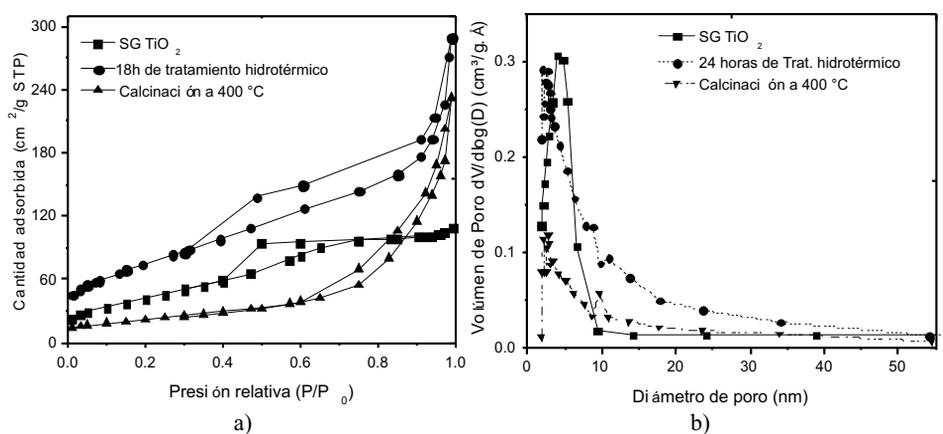


Figura 4. Isothermas sorción de N₂ (a) para las muestras obtenidas con 18 h de tratamiento hidrotérmico y (b) distribución de tamaño de poros (BJH) para la muestra obtenida con 24 h de tratamiento hidrotérmico.

Tabla 1. Propiedades de las muestras obtenidas.

Muestra	S _{BET} , m ² /g	V _{poro} , cm ³ /g	Tamaño de poro, nm	Fase (DRX)	Tamaño de cristalito, nm ^a	Forma (MEB/MET)
SG TiO ₂	201,53	0,16	3,79	A, B	5,4	Nanopartículas
Luego de 18 h de tratamiento hidrotérmico	269,07	0,44	6,42	T	-	Nanotubos
Después de calcinción a 400 °C	97,36	0,43	13,77	A	16	Nanobarras

^a Calculado usando la ecuación de Scherrer A=anatasa B=brookita T=Titanatos

CONCLUSIONES

Se ha sintetizado nanoestructuras 1D tipo tubo y barra con elevada área superficial y características mesoporosas. La conversión de partículas hacia nanobarras ocurriría por un proceso de disolución-precipitación que involucra la transformación de TiO₂ a titanato de sodio, seguido de un intercambio iónico para producir el titanato ácido y, finalmente, la cristalización a anatasa luego del proceso de calcinción. La estructura cristalina evoluciona a través de todos estos pasos dando compuestos más cristalinos con menor área superficial. Dado que las estructuras 1D tipo tubo conservan su forma luego del proceso de intercambio iónico y además, preservan su elevada área superficial, esto acompañado de sus características mesoporosas, podrían aprovecharse en aplicaciones como adsorbentes de moléculas contaminantes, por ejemplo en aguas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue parcialmente financiado por el Programa de Ciencia y Tecnología de Perú contrato N° 58-2010-FINCYT-BDN, contrato N°140-FINCYT-IB-2013 y el Programa de la Alianza del Pacífico periodo 2013-2 a través de la Secretaría de Relaciones Exteriores de México. Los autores también agradecen a los Dres. Roberto Candal y Dwight Acosta por sus valiosos aportes en los análisis por microscopía electrónica.

REFERENCIAS

1. Yamin Y, Keller N, Keller V. WO₃-modified TiO₂ nanotubes for photocatalytic elimination of methylethylketone under UVA and solar light irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2012;245:43–57.
2. Pavasupree S, Ngamsinlapasathian S, Nakajima M, Suzuki Y, Yoshikawa S. Synthesis, characterization, photocatalytic activity and dye-sensitized solar cell performance of nanorods/nanoparticles TiO₂ with mesoporous structure. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2006;184(1-2):163–169.
3. Adachi M, Murata Y, Okada I, Yoshikawa S. Formation of Titania Nanotubes and Applications for Dye-Sensitized Solar Cells. *J Electrochem Soc.* 2003;150(8):G488.

4. Cowan A, Tang J, Leng W. Water splitting by nanocrystalline TiO₂ in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. *J. Phys.* 2010;4208–4214.
5. Ren Y, Liu Z, Pourpoint F, Armstrong A R, Grey CP, Bruce PG. Nanoparticulate TiO₂(B): an anode for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2012;51(9):2164–7.
6. Andersson M, Birkedal H, Franklin NR, et al. Ag/AgCl-Loaded Ordered Mesoporous Anatase for Photocatalysis. *Chem Mater.* 2005;17(6):1409–1415.
7. Maiyalagan T, Viswanathan B, Varadaraju U V. Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method. *Bull Mater.* 2006;29(7):705–708.
8. Neupane MP, Park IS, Bae TS, Yi HK, Watari F, Lee MH. Synthesis and Morphology of TiO₂ Nanotubes by Anodic Oxidation Using Surfactant Based Fluorinated Electrolyte. *J Electrochem Soc.* 2011;158(8):C242. doi:10.1149/1.3598164.
9. Thennarasu S, Rajasekar K, Balkis Ameen K. Hydrothermal temperature as a morphological control factor: Preparation, characterization and photocatalytic activity of titanate nanotubes and nanoribbons. *J Mol Struct.* 2013;1049:446–457.
10. Lee C-K, Wang C-C, Juang L-C, Lyu M-D, Hung S-H, Liu S-S. Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2008;317(1-3):164–173.
11. Li G, Zhang L, Fang M. Facile Fabrication of Sodium Titanate Nanostructures Using Metatitanic Acid (TiO · HO) and Its Adsorption Property. *J Nanomater.* 2012;2012:1–5.
12. Qamar M, Yoon CR, Oh HJ, et al. Effect of post treatments on the structure and thermal stability of titanate nanotubes. *Nanotechnology.* 2006;17(24):5922–5929.
13. Chen Q, Zhou W, Du GH, Peng L-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv Mater.* 2002;14(17):1208–1211.
14. Sing K. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl Chem.* 1985;57(4):603–619.
15. Cabrera J, Alarcón H, López A, Candal R, Acosta D, Rodríguez J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of 1D TiO₂ nanostructures. *Water Sci Technol.* 2014;70(6):972–9.

PREPARACION DE CATALIZADORES BASADOS EN Ce-Pr PARA LA COMBUSTION DE n-HEXANO

Gino Picasso^a, Pedro Navarro^a, César Zavala^a, Alcides López^a, Rosario Sun Kou^b

RESUMEN

Catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce-Pr, $Ce_xPr_{1-x}O_2$, fueron preparados por coprecipitación (con x de 0,1 a 0,9) para la combustión de n-hexano. Con fines de comparación, los correspondientes óxidos simples fueron también preparados. Todas las muestras fueron caracterizadas por sorción de N_2 (S_{BET}) y difracción de rayos X (XRD). El análisis textural de los catalizadores mostró la formación de isothermas tipo IV, con áreas superficiales entre 9,1 y 62,3 m^2/g , predominando la formación de mesoporos. Los patrones de difracción de rayos X de todas las muestras mostraron la presencia mayoritaria de la fase fluorita. La introducción de Pr en la composición del óxido mixto no alteró la estructura de tipo fluorita original. La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo, para una concentración inicial de n-hexano de 2000 ppm y con una velocidad espacial (WHSV) de 80 h^{-1} . Las temperaturas de combustión total para los catalizadores mixtos estuvieron entre 356 y 437 °C. Con el óxido $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ se obtuvo la más alta velocidad específica (calculada por hora y gramo de catalizador, considerando la superficie específica), comparada con las correspondientes a la de los otros óxidos mixtos y óxidos simples puros como resultado de una mayor superficie específica obtenida.

Palabras clave: óxidos mixtos, Ce-Pr, eliminación de n-hexano

PREPARATION OF CATALYST BASED ON Ce-Pr FOR COMBUSTION OF n-HEXANE

ABSTRACT

Catalysts based on Ce-Pr mixed oxides, $Ce_xPr_{1-x}O_2$, were prepared by coprecipitation (x ranged from 0,1 to 0,9) for combustion of n-hexane. For comparison purposes, the pure simple oxides were also prepared. Catalysts were characterized by sorption of N_2 and X-ray diffraction (XRD). The analysis of adsorption isotherms of catalysts showed profiles of type IV, with specific surfaces ranging from 9,1 to 62,3 m^2/g , with the prevalence of mesoporosity. The X-ray diffractogram patterns for pure and mixed oxide catalysts show the majority presence of stable fluorite phase. The introduction of Pr in mixed oxide composition maintains the crystal structure of fluorite-like type. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor with a starting concentration of n-hexane of 2000 ppm and weight hourly space velocity (WHSV) of 80 h^{-1} . The total combustion temperatures for mixed oxides catalysts were in the range of 356 to 437 °C. The $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ oxide showed higher specific rate (evaluated per hour, gram of catalyst considering the specific surface) than the other

^a Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, *gpicasso@uni.edu.pe

^b Departamento de Ciencias-Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

mixed oxides and pure simple oxides as a result of a higher value of surface area obtained.

Key words: mixed oxides, Ce-Pr, removal of n-hexane.

INTRODUCCIÓN

En septiembre 2005, la Comisión de las Comunidades Europeas, en el marco del programa "Clean Air for Europe" (CAFE), publicó su estrategia temática sobre la contaminación atmosférica. Esta estrategia establece los objetivos en la salud, en el ecosistema y en la reducción de emisiones para los principales contaminantes del aire. Para lograr estos objetivos, las emisiones de SO_2 , NO_x , compuestos orgánicos volátiles (COV's), amoníaco y materia particulada $\text{PM}_{2.5}$ deberán disminuir en 82%, 60%, 51%, 27% y 59%, respectivamente, con relación a las emisiones registradas en el 2000¹. La combustión catalítica es la técnica más eficaz de eliminación de COV's debido al empleo de menores temperaturas respecto a la incineración térmica, evitando la formación de óxidos de nitrógeno². Los catalizadores empleados para la oxidación de COV's son óxidos soportados o no soportados conteniendo metales sólo o formulaciones complejas de los mismos. Como una alternativa a los metales nobles, los óxidos de metales de transición, en particular, los óxidos basados en ceria han resultado catalizadores prometedores para esta reacción⁴⁻⁶.

Los materiales basados en ceria (dióxido de cerio) son capaces de someterse a ciclos redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ rápidos y reversibles, a temperaturas moderadas, debido a la alta movilidad de los iones metálicos desde la superficie del sólido hacia el seno del sistema (bulk) de reacción y viceversa⁷⁻⁹. En muchos casos, las propiedades redox y la actividad química de la ceria pura pueden ser reforzadas mediante dopamiento con un segundo metal en la red cristalina del óxido¹⁰⁻¹². Entre los elementos reducibles, praseodimio, es particularmente adecuado para obtener disoluciones sólidas con cerio. En los óxidos mixtos, se puede formar estados de oxidación mixtos con ambos cationes Pr^{3+} y Pr^{4+} . Además, en las soluciones sólidas Ce-Pr, ambos elementos pueden optar estados de oxidación +3 y +4, y las vacancias aniónicas son más móviles en este sistema¹³⁻¹⁷. En trabajos previos se ha estudiado algunos catalizadores basados en Ce-Mn, Ce-Zr, Fe-Mn en la combustión de n-hexano, empleando catalizadores máscos y soportados; se determinó la existencia de una fuerte influencia de la estructura y composición del sistema mixto en la eficiencia de la reacción¹⁸⁻²¹. Este trabajo persigue estudiar la influencia de las propiedades estructurales del sistema mixto Ce-Pr en la combustión de n-hexano, un alcano muy difundido en nuestro país, especialmente como solvente en la industria química.

PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales de partida en este trabajo fueron los siguientes:

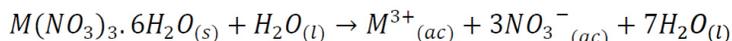
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ Aldrich 99,99% de pureza.
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ Aldrich 99,99% de pureza.
- $\text{NH}_4\text{OH}_{(conc)}$ Merck 99% de pureza.

Los catalizadores fueron preparados en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Los óxidos mixtos de cerio-praseodimio, $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0,1; 0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8$ y $0,9$) fueron preparados mediante el método de coprecipitación, usando $(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursores e hidróxido de amonio como agente precipitante. Las cantidades requeridas de cada precursor fueron disueltas en agua destilada y se mezclaron volúmenes en la proporción de los catalizadores deseados. Luego, se agregó hidróxido de amonio gota a gota (1 mL/min) hasta

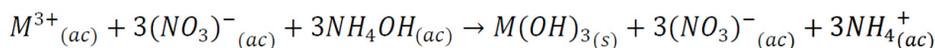
que se completó la precipitación (pH 9). El sólido formado (óxido/hidróxido) fue recuperado por filtración a vacío. El precipitado se secó en un horno a 110°C por 24h, luego se calcinó a 500°C por 1h en aire estático. Finalmente, las muestras se tamizaron hasta obtener partículas de tamaño igual o menor a 150 µm.

Las reacciones químicas y procesos físicos que ocurren en cada etapa se muestran a continuación, donde M puede ser Ce o Pr:

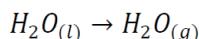
Disolución:



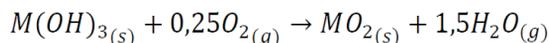
Precipitación:



Secado:



Calcinación:



Como se observa, es en la etapa de precipitación donde se forma el hidróxido metálico, que después del proceso de calcinación se obtiene el correspondiente óxido metálico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por sorción de N₂ y XRD.

Las áreas superficiales de las muestras fueron determinadas por adsorción de N₂ a -196°C usando un equipo Gemini VII automático modelo 2390t (Micromeritics). Previo al análisis, las muestras fueron desgasificadas por 2h a 250°C en un ambiente inerte de He. Los resultados de la caracterización textural de los catalizadores frescos (sin uso) se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Superficies específicas y diámetro medio de poro (método BJH) y tamaño de cristalita de los catalizadores frescos (sin uso).

n°	Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	d _{BJH} (nm) ¹	d(nm) ²
1	CeO ₂	50,4	5,8	76,6
2	Ce _{0,9} Pr _{0,1} O ₂	62,3	3,9	64,2
3	Ce _{0,8} Pr _{0,2} O ₂	60,6	6,7	77,2
4	Ce _{0,65} Pr _{0,35} O ₂	28,4	18,2	76,6
5	Ce _{0,5} Pr _{0,5} O ₂	53,4	19,8	63,7
6	Ce _{0,35} Pr _{0,65} O ₂	22,2	19,1	76,6
7	Ce _{0,2} Pr _{0,8} O ₂	48,9	27,6	76,6
8	Ce _{0,1} Pr _{0,9} O ₂	9,1	31,2	95,9
9	PrO ₂	37,4	20,3	89,3

¹Calculado por el método Barrett-Joyner-Halenda, ²Calculado por la fórmula de Scherrer: $d(nm) = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$ donde K=0,1; λ=1,5418 Å; β: ancho del pico y θ: ángulo de difracción.

Todos los catalizadores han presentado isoterma tipo IV que corresponden a sólidos micro-mesoporosos con formación preferente de mesoporosidad (figura 1). La presencia de pequeños ciclos de histéresis del tipo H1 (que se atribuye a sólidos con poros estrechos o cilíndricos), aparecen en las isoterma de los catalizadores mixtos $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$, $Ce_{0,65}Pr_{0,35}O_2$ y $Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$, talizador puro de PrO_2 , mientras que en la isoterma correspondiente al óxido mixto equimolar se observó un ciclo de histéresis del tipo H3, con formación preferente de poros laminares. Por otro lado, la isoterma del $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ presenta un comportamiento similar a la isoterma del CeO_2 .

La inserción de Pr en la estructura del produce un mayor aumento del área en el catalizador $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ de 50,4 a 62,3 m²/g y una disminución en el diámetro de poro de 5,8 hasta 3,9 nm, para luego aumentar paulatinamente con la presencia del Pr hasta 31,2nm (tabla 1).

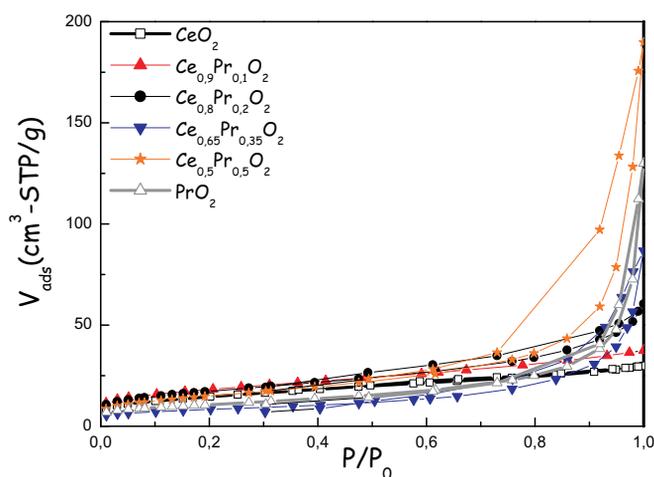


Figura 1. Evolución de las isoterma al aumentar la concentración de Pr en los catalizadores.

La figura 2 muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores frescos. La muestra de CeO_2 presentó la estructura fluorita estable, típica de este material (JCPDS file: 34-0394). Los picos de difracción XRD de los catalizadores mixtos frescos aparecieron en la misma posición que los de CeO_2 ; sin embargo, para el caso del PrO_2 se observa un corrimiento de los picos hacia menores ángulos, que es consistente con la formación de dos posibles especies cristalinas: $PrO_{1,83}$ o Pr_6O_{11} (JCPDS file: 06-0329 y 42-1121, respectivamente) y los hombros, observados a menores ángulos, sugieren la presencia de la fase PrO_2 (JCPDS file: 24-1006)¹³. Los difractogramas de las muestras mixtas mostraron tener la misma estructura, tipo fluorita, de la ceria pura con un ligero aumento del ancho de los picos a medida que aumenta el contenido de Pr. El tamaño de cristallita varió entre 63 y 96 nm, con tendencia a aumentar a mayores contenidos de Pr; su magnitud guarda una correlación lineal aproximada con la magnitud de la superficie específica.

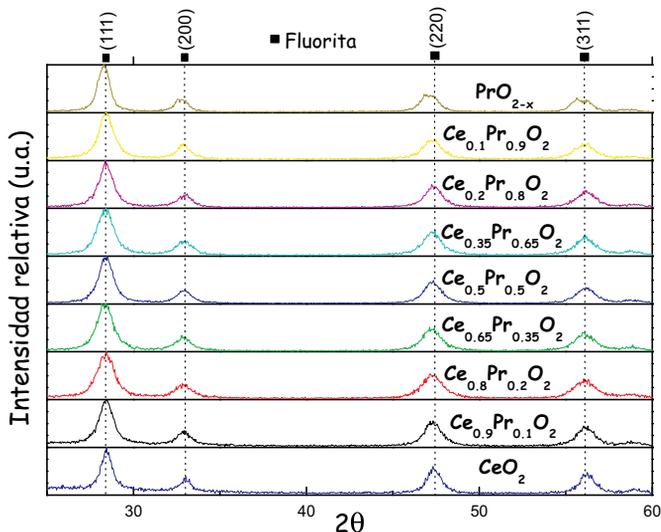


Figura 2. Difractogramas XRD de los catalizadores de Ce-Pr preparados.

Evaluación de la actividad catalítica.

Los catalizadores puros y mixtos basados en Ce-Pr, fueron ensayados en el reactor de lecho fijo que consiste en un tubo de cuarzo de 60 cm de largo y 0,9 cm de diámetro interno con una frita fina de cuarzo dentro de un horno hexagonal, similar al descrito en trabajos anteriores¹⁸⁻²¹. En el interior del reactor, en contacto con el lecho fijo se colocó un termopar tipo K. El lecho fijo consistió en una mezcla 100 mg de catalizador con 200 mg de cuarzo pulverizado, ambos previamente pasados a través de un tamiz de 150 μm . Como flujo de alimentación al reactor se utilizó una corriente de aire saturada con n-hexano a 0°C, esto se consiguió empleando una batería de 3 saturadores, para una concentración inicial del alcano de 2000 ppm y velocidad espacial respecto al peso del lecho de 80 h^{-1} . Para homogenizar el reactor con la corriente de alimentación se dejó pasar el aire saturado de n-hexano a 0°C; durante aproximadamente 11 horas; esto se realizó un día antes del ensayo. Luego de la homogenización, la corriente de aire saturada con hexano se analizó por cromatografía de gases para verificar que la concentración inicial de hexano alimentado sea de 2000 ppm. Luego se dejó el horno a 100°C durante 30min para poder estabilizar el sistema. Después se realizaron los ensayos en el cromatógrafo por duplicado, obteniendo así los cromatogramas para la combustión catalítica de n-hexano a la temperatura inicial de 100°C. Para determinar el efecto de la temperatura se realizó, de manera análoga a la descrita, una serie de ensayos en el intervalo de 100°C a 450°C, con intervalos de 30 °C hasta obtener una conversión del 95%.

La conversión catalítica de las muestras mixtas se inició aproximadamente a 250°C y alcanzó la conversión de 95% a temperaturas menores de 440°C (figura 3 y tabla 2). La inserción de cierta cantidad de praseodimio en la red cristalina de la ceria involucró un efecto positivo en la

actividad del óxido mixto resultante. Particularmente, con el catalizador mixto $Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ se logró una mayor conversión que las obtenidas con los correspondientes óxidos simples puros y los otros óxidos mixtos, debido probablemente a una mayor superficie específica (tabla 2).

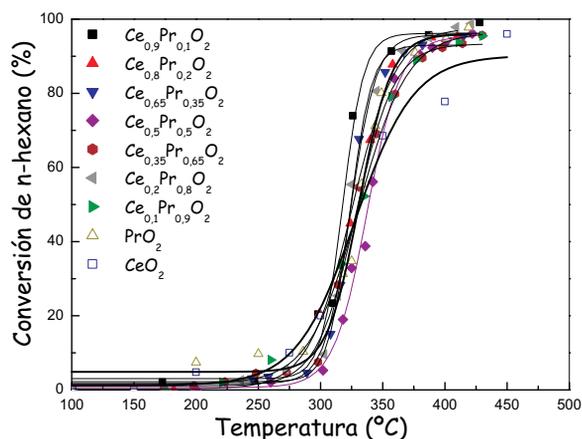


Figura 3. Curvas de ignición de los catalizadores basados en óxidos simples CeO_2 , PrO_2 y en óxidos mixtos $Ce_xPr_{1-x}O_2$ ($x = 0,1$ a $0,9$) obtenidas en la combustión de n-hexano.

Tabla 2. Temperatura de combustión total ($T_{95\%}$) y cantidad de milimoles de n-hexano convertido a $400^\circ C$ de los catalizadores Ce-Pr en la combustión de n-hexano.

Catalizador	$T_{95\%}(^\circ C)$	mmol n-hexano
CeO_2	450,0	19,8
PrO_2	389,5	19,1
$Ce_{0,1}Pr_{0,9}O_2$	437,0	4,6
$Ce_{0,2}Pr_{0,8}O_2$	374,1	25,1
$Ce_{0,35}Pr_{0,65}O_2$	422,8	10,9
$Ce_{0,5}Pr_{0,5}O_2$	402,8	27,1
$Ce_{0,65}Pr_{0,35}O_2$	407,6	14,2
$Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$	388,2	31,2
$Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$	356,2	32,2

La medición de la actividad catalítica se realizó evaluando la velocidad específica en milimoles de n-hexano convertidos por hora, gramo de catalizador, considerando la superficie específica. Las ecuaciones de aplicación en detalle se presentaron en trabajo previo²². Como se observa de la figura 4, las diferencias en actividad entre los catalizadores mixtos y simples son más pronunciadas, siendo las muestras con mayor contenido de Ce ($Ce_{0,9}Pr_{0,1}O_2$ y $Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_2$) las que presentaron mayor cantidad de alcano convertido que corresponden a una mayor superficie específica obtenida (tabla 1). El aumento de una pequeña

cantidad de Pr en la estructura del óxido mixto permitió un aumento pronunciado de 19,8 mmol de n-hexano convertido en CeO_2 hasta 32,2 con el catalizador $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ y 31,2 con el $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_2$. Estos resultados indicarían que el reemplazo de un átomo de mayor tamaño como el Pr en la estructura de la fluorita parece mejorar el grado de reducibilidad de los catalizadores y el enriquecimiento superficial del Pr determinado por análisis XPS (resultados no mostrados), como sugieren otros autores¹³.

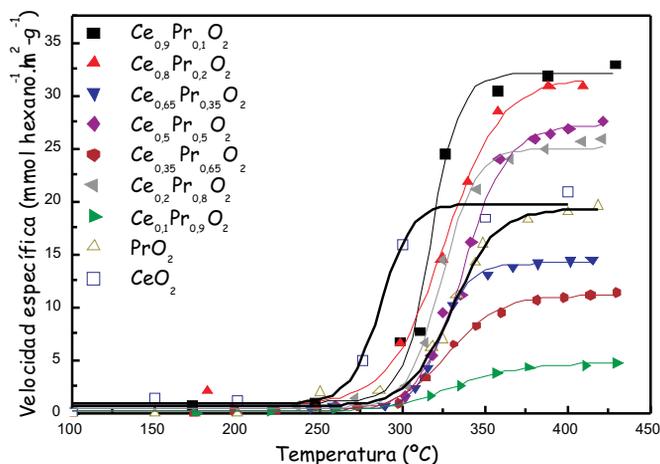


Figura 4. Curvas de velocidad específica de los catalizadores simples CeO_2 , PrO_2 y de los mixtos $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ (x de 0,1 a 0,9) en combustión de hexano.

CONCLUSIONES

- Se preparó catalizadores mixtos de $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$, con las siguientes composiciones x=0, 0,1; 0,2; 0,35; 0,5; 0,65; 0,8; 0,9 y 1,0
- Se caracterizó los catalizadores mediante las técnicas de sorción de N_2 y XR, mostrando texturas preferentemente mesoporosas, con superficies específicas entre 9,1 y 62,3 m^2/g . Los difractogramas mostraron que la introducción de Pr en el catalizador mantuvo la estructura tipo fluorita estable.
- Con el catalizador $\text{Ce}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{O}_2$ se logró una mayor actividad comparada con las muestras simples debido probablemente a una mayor superficie específica (S_{BET}) y mejor posicionamiento del Pr en el óxido mixto.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto General de Investigación (IGI) de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante el año 2014.

REFERENCIAS

1. Thematic Strategy on Air Pollution Communication from the Commission to the Council and The European Parliament, *Commission of the European Communities*, COM (2005) 446 final, Brussels, 2005, p 2-5.
2. Papaefthimiou P., Ionnides T., Verykios X. E., Combustion of non-halogenated volatile organic compounds over group VIII metal catalysts, *Appl. Catal. B* 1997; 13: 175-184.
3. Fierro J.L.G.(Editor), *Metal Oxides Chemistry and Applications*, CRC Press, U.S.A. 2006, p. 215-236.
4. Perez A., Molina R., Moreno S., Enhanced VOC oxidation over Ce/CoMgAl mixed oxides using a reconstruction method with EDTA, *Appl. Catal. A* 2014; 477: 109-116.
5. Azalim S., Brahmi R., Agunaou M., Beaurain A., Giraudon J.M., Lamonier J.F., Washcoating of cordierite honeycomb with Ce-Zr-Mn mixed oxides for VOC catalytic oxidation, *Chem. Eng. J.* 2013; 223: 536-546.
6. De Rivas B., Sampedro C., García-Real M., López-Fonseca R., Gutiérrez-Ortiz J.I., Promoted activity of sulphated Ce/Zr mixed oxides for chlorinated VOC oxidative abatement, *Applied Catalysis B* 2013; 129: 225-235.
7. Vicario M., Llorca J., Boaro M., De Leitenburg C., Trovarelli A., Redox behavior of gold supported on ceria and ceria-zirconia based catalysts, *J. Rare Earth* 2009; 27 (2): 196-203.
8. Aneggi E., Boaro M., De Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A., Insights into the dynamics of oxygen storage/release phenomena in model ceria-zirconia catalysts as inferred from transient studies using H₂, CO and soot as reductants, *Catal. Today* 2006; 112: 94-98.
9. Boaro M., Giordano F., Recchia S., Dal Santo V., Giona M., Trovarelli A., On the mechanism of fast oxygen storage and release in ceria-zirconia model catalysts, *Appl. Catal. B* 2004; 52: 225-237.
10. Konsolakis M., Carabineiro S.A.C., Tavares P.B., Figueiredo J.L., Redox properties and VOC oxidation activity of Cu catalysts supported on Ce_{1-x}Sm_xO₈ mixed oxides, *J. Hazard. Mat.* 2013; 261: 512-521.
11. Solsona B., Garcia T., Aylón E., Dejoz A.M., Vázquez I., Agouram S., Davies T.E., Taylor S., Promoting the activity and selectivity of high surface area Ni-Ce-O mixed oxides by gold deposition for VOC catalytic combustion, *Chem. Eng. J.* 2011; 175: 271-278.
12. Barakat T., Idakiev V., Cousin R., Shao G.S., Yuan Z.Y., Tabakova T., Siffert S., Total oxidation of toluene over noble metal based Ce, Fe and Ni doped titanium oxides, *Appl. Catal. B* 2014; 146: 138-146.
13. De Rivas b., Guillén-Hurtado n., López-Fonseca R., Coloma-Pascual F., García-García A., Gutiérrez-Ortiz J.I., Bueno-López A., Activity, selectivity and stability of praseodymium-doped CeO₂ for chlorinated VOCs catalytic combustion, *Appl. Catal. B* 2012; 121-122: 162-170.
14. Cabral A.C., Cavalcante L.S., Deus R.C., Longo E., Simões A.Z., Moura F., Photoluminescence properties of praseodymium doped cerium oxide nanocrystals, *Ceram. Int.* 2014; 40 (3): 4445-4453.
15. Biswas M., Bandyopadhyay S., Nano-crystalline Pr³⁺-ceria powder by urea-formaldehyde gel combustion route, *Advanced Powder Technology* 2014; 25(2): 536-542.

16. Kaddouri A., Béguin B., Methane steam reforming in the absence and presence of H₂S over Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-δ}; Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-δ} and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} SOFCs anode materials, *Catal. Commun.* 2014; 46: 22-27.
17. Bueno-López A., Diesel soot combustion ceria catalysts, *Appl. Catal. B* 2014; 146: 1-11.
18. Picasso G., Sun Kou M.R., Zavala C., Cruz R., López A., Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de Ce/Mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2013; 79(4): 367-380.
19. Picasso, G., Sun Kou, M.R., Salazar I., Síntesis de catalizadores nanoestructurados basados en óxido de Mn para la eliminación de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2011; 77 (1): 11-26.
20. Picasso G., Sun Kou M.R., Gómez G., Hermoza E., López A., Pina M.P., Herguido J., Catalizadores nanoestructurados basados en óxidos de Fe para la combustión de n-hexano”, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2009; 75 (2): 163-176.
21. Picasso G., Gutiérrez M., Pina M.P., Herguido J., Preparation and characterization of Ce-Zr and Ce-Mn based oxides for n-hexane combustion: Application to catalytic membrane reactors, *Chem. Eng. J.* 2007; 126: 119-130.
22. Picasso G., Belleza F., Zavala C., López A., Sun Kou M. R., Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de n-hexano, *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2014, en imprenta.

DETERMINACIÓN DE TIMOL Y CARVACROL EN HOJAS DE ORÉGANO POR HPLC FL

Lena Téllez^a, Fermín Arévalo^a, Henry Juárez^b, Pedro Altamirano^a, Karina Ccapa^a, Jorge Chávez^c, Lizardo Visitación^a

RESUMEN

El orégano (*Origanum vulgare* L.) es una planta aromática originaria del mediterráneo; tradicionalmente es cultivada en la zona sur del Perú. Se adapta muy bien a los valles interandinos sobre los 2600 m.s.n.m. Debajo de esa altitud, la concentración de aceites esenciales (timol y carvacrol) disminuye. El desarrollo del presente método tiene por finalidad dotar de herramientas para tomar decisiones sobre la identificación de regiones donde uno o más ecotipos pueden desarrollarse potencialmente con respecto a la calidad de sus aceites esenciales en función al contenido de timol y carvacrol. Como parte de las actividades del proyecto fue necesario el desarrollo de un protocolo para la cuantificación por HPLC para el cultivo de orégano.

El método propuesto consiste de un sistema HPLC con detector de Fluorescencia, fase móvil isocrática de acetonitrilo y agua (ACN):H₂O (50:50), columna Purospher® STAR rp-18e (4,6 x 150 mm, 5 µm), flujo de 1 mL/min, volumen de inyección de 20 µL y un tiempo de corrida de 15 minutos. El método ha presentado una linealidad mayor a 0,999, precisión 2,27 y 2,4 intra día, y 2,47 y 1,94 inter diario para el carvacrol y timol, respectivamente. Los límites de detección determinado LOD y límite de cuantificación LOQ fue de 0,0007 - 0,002 mg/L para el timol y 0,002 - 0,005 mg/L para el carvacrol, con una recuperación de 98,68 % y 90,95 %, respectivamente. Los resultados muestran que el protocolo desarrollado es un método adecuado para la determinación de timol y carvacrol en hojas de orégano.

Palabras clave: Orégano, timol, carvacrol, aceites esenciales, HPLC.

DETERMINATION OF THYMOL AND CARVACROL ON OREGANO LEAVES VIA HPLC FL

ABSTRACT

Oregano (*Origanum vulgare* L.) is an aromatic native plant originated from the Mediterranean region and it's traditionally grown in the south of Peru. The crop has adapted well over 2600 m.a.s.l. Bellow this altitude, the concentration of essential oils (thymol and carvacrol) decreases. The development of this method is essential to provide tools for decision making to identify regions where one or more ecotypes can potentially grow and produce high quality of essential oils contents of thymol and carvacrol. As part of the activities, it was necessary to develop a protocol to quantify HPLC for the oregano crop.

^a Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental del Departamento Académico de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM Lima –Perú.

* ltellez@lamolina.edu.pe

^b Molinos Cusco SA, Kilometro 76, Cusipata, Quispicanchi, Cusco

^c Instituto de Investigación en Bioquímica y Biología Molecular de la UNALM Lima –Perú

The proposed method uses a HPLC with a fluorescence detector, isocratic mobile phase of acetonitrile and water (ACN): H₂O (50:50), a column Purospher® STAR rp-18e (4.6 x 150mm, 5µm), flow 1 ml/minute, injection volume of 20 µL and run time of 15 minutes. The present method has a linearity greater than 0.999, precision 2.27, 2.4 intra-day, and 2.47 and 1.94 for daily measurements for carvacrol and thymol respectively. Detection limits (DL) and quantification limits (QL) were 0.0007 to 0.002 mg/L for, thymol and 0.002 to 0.005 mg/L for carvacrol with a recovery of 98.68% and 90.95% respectively. Results show that the protocol is an appropriate method to quantify carvacrol and thymol via HPLC in oregano leaves.

Key words: Oregano, Thymol, Carvacrol, essential oils, HPLC.

INTRODUCCIÓN

La determinación de timol y carvacrol en muestras de orégano y otras plantas, ha sido realizado por muchos autores utilizando métodos por HPLC¹⁻⁵ y cromatografía de gases con detector FID o de masas.^{1,3,6,7} La cromatografía de gases es muy útil para realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los componentes no volátiles del aceite esencial; pero no puede ser utilizado para dosis grandes. El método por HPLC es una técnica muy precisa para cuantificar los componentes volátiles y no volátiles de una planta¹, logrando una buena separación y una rápida determinación del contenido de timol y carvacrol en el aceite esencial de orégano. La diferencia principal entre los diferentes métodos de determinación por HPLC radica en el tipo de detector a utilizar; éstos pueden ser: Detector por arreglo de diodos en el rango UV^{1,2,3,5} o de fluorescencia⁴. Los detectores de fluorescencia tienen la capacidad de medir señales de luz muy débiles comparados con los detectores de absorción UV tal como el DAD 8. Los diferentes métodos de determinación hacen uso de diferentes tipos de columnas de marcas registradas y diversas longitudes, pero todas tienen en común el uso de una columna de fase reversa C-18.

En el presente trabajo se validó el método de determinación por HPLC con detector de Fluorescencia de timol y carvacrol en muestras de *Origanum vulgare*, bajo las condiciones mencionadas en el artículo, utilizando la linealidad, límites de detección y cuantificación, selectividad, precisión, recuperación^{1,9,10}. Para el caso de la selectividad se utilizó la resolución de picos cromatográficos¹¹.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en los Laboratorio del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM, Laboratorio de Instrumentación del Instituto de Investigación en Bioquímica y Biología Molecular y los campos experimentales de cultivo de Molinos, Cusco S.A.

Material de plantas

Se colectó hojas de *Origanum vulgare* provenientes de zonas de cultivo en Tacna, Perú.

Extracción del aceite esencial

Se utilizó la hidrodestilación con trampa de Clevenger. Se tomó 1000 g de material fresco de hojas de *O. vulgare*. Se secó a temperatura ambiente en sombra, obteniéndose 200 g de hojas secas. Se extrajo durante 120 minutos. El aceite esencial obtenido fue secado con sulfato de sodio anhidro y almacenado a +4°C antes de su uso.

Reactivos químicos

Agua grado HPLC.

Acetonitrilo grado HPLC.

Instrumentación

El equipo de HPLC utilizado es Hitachi Elite LaChromm, con el Software EZChrom Elite v3.3.2, equipado con bomba L-2130, válvula gradiente baja presión L-2130ACC, degasificadora L-2000ACC, Interface USB IFU, horno de columnas L-2350, Inyector manual 7725i-006, mezclador cuaternario de solventes; el detector utilizado fue el Hitachi FL Detector L-2485; se utilizó la longitud de onda de excitación: 230 nm, longitud de onda de emisión: 280 nm.

Los cromatogramas fueron elaborados en: Instituto de Investigación en Bioquímica y Biología Molecular de la UNALM, 2014.

Cuantificación por Cromatografía Líquida de Alta Resolución**Acondicionamiento**

Se buscó las condiciones de estabilidad del sistema cromatográfico, previos a la corrida de los estándares o muestras. Con la finalidad de eliminar las impurezas de la muestra posterior a la corrida de la muestra, se realizó un lavado de la columna, de tal forma, que queda limpia para la inyección de la siguiente.

Preparación de los estándares

Las soluciones Stock de timol (3 mg/mL) y carvacrol (0,3 mg/mL) fueron preparadas separadamente con una mezcla de solventes ACN:H₂O (80:20). Se preparó diferentes concentraciones a partir de la solución stock (0,6 - 18 µg/mL de timol y 0,06 - 1,8 µg/mL para carvacrol); se plateó la curva de calibración.

Preparación de la muestra

Se utilizó 200 mg/L de muestra del aceite esencial disueltos en ACN:H₂O (80:20). Se inyectó por triplicado.

Identificación y cuantificación

Se determinó la identidad de los componentes de la muestra en base a los tiempos de retención de los estándares puros. Se determinó la concentración de los componentes de la muestra a partir de la curva de calibración por regresión lineal y luego se llevó a masa de la hoja.

Validación**Linealidad**

Para la verificación de la distribución normal de los resultados, se evaluó la linealidad a través de la relación entre la concentración del timol - carvacrol y la absorbancia por el detector de FL-HPLC. La determinación del coeficiente (r^2) se calculó por ajuste de mínimos cuadrados. La línea de calibración fue realizada a través de dos réplicas para concentración de timol o carvacrol, para conocer la extensión de la variabilidad total de la respuesta que puede ser explicada por el modelo de regresión lineal.

Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección (LODs) y cuantificación (LOQs) fueron calculados usando las expresiones $3,3\sigma/s$ y $10\sigma/s$, respectivamente; en donde σ es la desviación estándar interceptada y s es la pendiente de la curva de calibración.

Selectividad

Para el desarrollo del método cromatográfico, se requiere una separación de los picos; se evaluó la resolución de los picos de timol y carvacrol.

Precisión

La precisión del método indica el grado de dispersión entre la determinación de la misma muestra. Tres muestras en tres intervalos (80, 100 y 120 %) fueron analizadas en el mismo día (intra diario) y por tres días consecutivos (inter diario) y se determinó la desviación estándar relativa (% RSD). Las tres muestras de cada nivel fueron preparadas e inyectadas en el HPLC por tres veces.

Recuperación

Este parámetro muestra la proximidad entre el valor experimental y el valor real. Esto asegura que no se ha producido pérdidas durante el proceso de análisis. Este método fue llevado por el método recuperación después de la adición de dos concentraciones de estándar 0,1 y 1,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de carvacrol y 0,7 y 7,0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ de timol. Para cada nivel se realizó la determinación por triplicado en el equipo de HPLC. Se determinó con la muestras de menor concentración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Condiciones cromatograficas

Se realizó un acondicionamiento por 30 min con la mezcla acetonitrilo agua 50:50, flujo 1 mL/min, logrando la estabilización de la señal del equipo.

La corrida de los estándares fue realizada con una fase móvil isocrática formada por acetonitrilo y agua (ACN):H₂O (50:50), columna Purospher® STAR rp-18e (4.6 x 150 mm, 5 μm), flujo de 1 mL/min., volumen de inyección de todas las muestras y estándares de 20 μL y un tiempo de corrida de 15 minutos.

El lavado fue utilizando 5 min 100 % agua, flujo 1 mL/min, 5.1 min 50:50% agua acetonitrilo flujo 1 mL/min, 10 min 50:50% agua acetonitrilo, flujo 2 mL/min, 30 - 60 min 50:50% agua acetonitrilo flujo 1 mL/min, 60.1 a 90 min 50:50% agua metanol, flujo 1 mL/min.

Identificación

Se determinó que los estándares de carvacrol y timol se encuentran bien definidos con tiempos de retención de 9,5 y 10,6 minutos, como se observa en el cromatograma siguiente (figura 1).

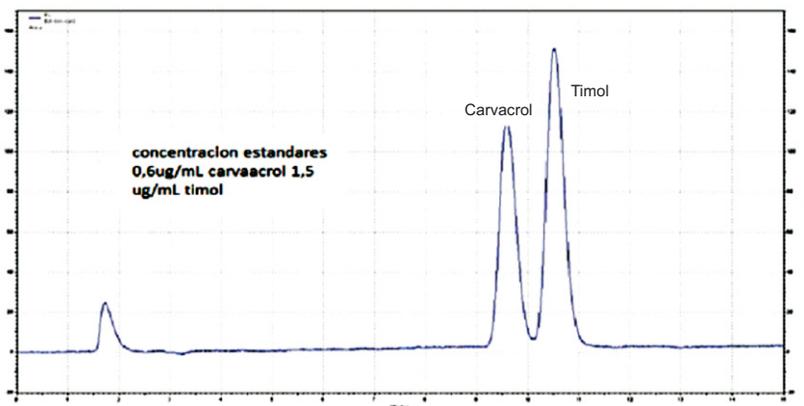


Figura 1. Cromatograma de los estándares de carvacrol y timol

Validación

Linealidad

Como se observa en la figura 2 la curva de calibración del timol presenta un valor de r^2 de 0,999967 para concentraciones de 0,3 hasta 9,6 mg/L

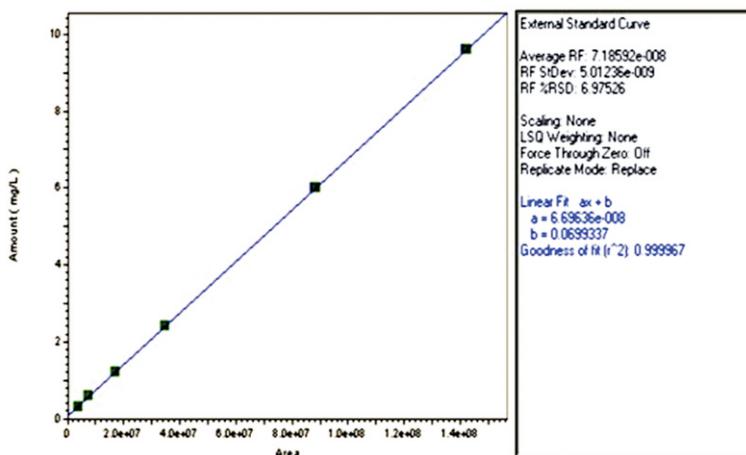


Figura 2. Curva de calibración del timol

En la figura 3 la curva de calibración del carvacrol presenta un valor de r^2 de 0,999811 para concentraciones de 0,03 hasta 0,96 mg/L.

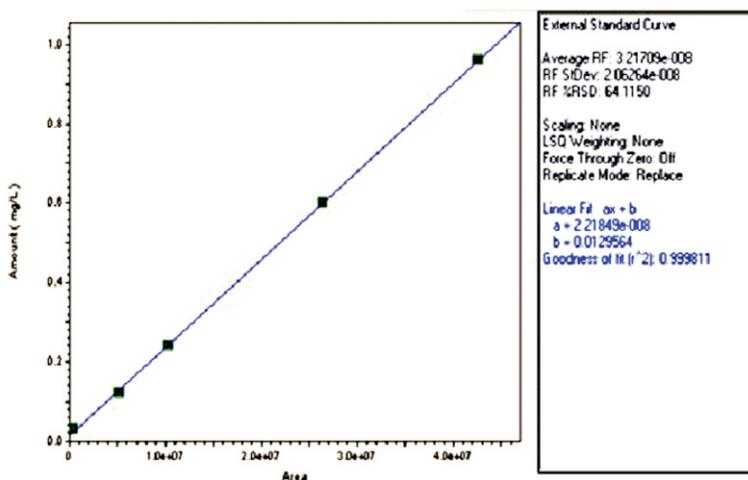


Figura 3. Curva de calibración del carvacrol

Límites de detección y cuantificación

Para el timol, el límite de detección determinado (LOD) es 0,0007 mg/L y el límite de cuantificación (LOQ) es 0,002 mg/L. Para el carvacrol, el límite de detección determinado LOD es 0,002 mg/L y el límite de cuantificación (LOQ) es 0,005 mg/L.

Selectividad

Se ha determinado un valor de resolución R_s de 1,65, lo que indica una buena resolución de los picos de timol y carvacrol.

Precisión

La precisión de los resultados del análisis de timol y carvacrol, respectivamente, fue RSD% 2,27 y 2,4 intra día, y RSD% 2,47 y 1,94 inter diario para el carvacrol y timol, respectivamente.

Recuperación

Se obtuvo una recuperación máxima de carvacrol y timol de 98,68 % y 90,95 % respectivamente para los dos niveles.

Elección de la dilución óptima de las muestras

De la muestra de 200 mg/L del aceite esencial disueltos en ACN:H₂O (80:20), se requirió una dilución 1:10. Se obtuvo el cromatograma de la figura 4, donde la concentración de carvacrol fue de 0,003 mg/L y la de timol fue de 0,189 mg/L.

Aplicación del método a muestras de orégano

El método es de fácil aplicación para la muestra de orégano extraída por Klevenger.

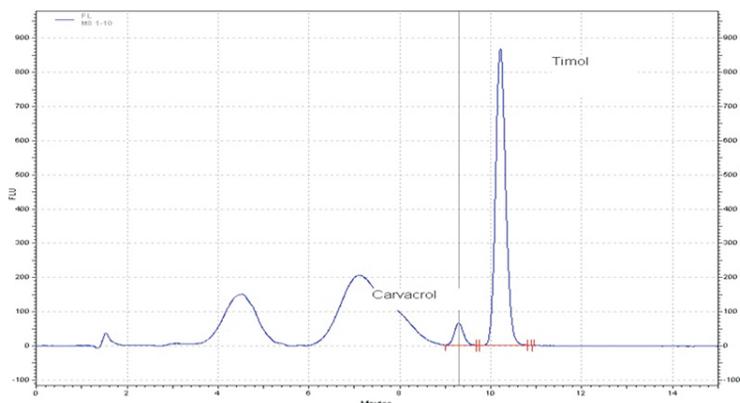


Figura 4. Muestra de Orégano.

Expresión de resultados

El porcentaje de carvacrol y timol en el aceite esencial:

$$\text{mg carvacrol/100 mg aceite esencial} = L_{HPLC} * F * 100/Co$$

$$\text{mg timol/100 mg aceite esencial} = L_{HPLC} * F * 100/Co$$

Donde:

L_{HPLC} : mg/L de carvacrol o carvacrol medidos en el HPLC

F: Factor de dilución ejm: 1 en 10 = 10

Co: Concentración del aceite esencial en la muestra a analizar mg/L

La muestra analizada por este método contiene 1,04 y 19,95 % de carvacrol y timol. Estos valores son similares a los encontrados para *Origanum x aplii* and *Origanum x majoricum* donde el timol presenta valores de 33,8 y 12,9 %, respectivamente y para el carvacrol se encontró valores menores a 1,0 %¹².

CONCLUSIONES

El método de determinación es adecuado para la cuantificación del timol y carvacrol en muestras de hojas de orégano secadas al aire bajo sombra y extraídos por el método de Klevenger durante 2 horas.

AGRADECIMIENTO

El proyecto fue financiado por el Fondo de Innovación en Ciencia y Tecnología – FINCyT, Fondo de Investigación y Desarrollo Para la Competitividad (FIDECOM) con el Contrato PCyT – FIDECOM – Molinos Cusco – Convenio N°049-2012. Este proyecto se desarrolló en conjunto entre Molinos Cusco SA y el Centro de Investigación en Química Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) del Departamento Académico de Química y el apoyo del Instituto de Investigación en Bioquímica y Biología Molecular de la UNALM.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Hajimehdipoor, M. Shekarchi, M. Khanavi, N. Abid, M. Amri, A validated high performance liquid chromatography method for the analysis of thymol and carvacrol in *Thymus vulgaris* L. volatile oil. *Pharmacognosy Magazine*; 2010; 6 (23): 154-158.
2. A. Ghasemi Pirbalouti, M. Rahimmalek, F. Malekpoor, A. Karimi, Variation in antibacterial activity, thymol and carvacrol contents of wild populations of *Thymus daenensis* subsp. *daenensis* Celak. *Plants Omics Journal*; 2011; 4(4): 209-214.
3. I. S. Al-Sheibany, K. H. Kadeem, A. S. Abdullah. Isolation and Identification of Volatile oils from Iraqi Thyme (*Thymbra Spicata*) and study the antimicrobial activity. *National Journal of Chemistry*; 2005;18: 289-298
4. L. P. Roldán. Evaluación del uso de los aceites esenciales como alternativa al uso de antibióticos promotores de crecimiento en pollos de engorde. Tesis de Magíster en Producción Animal, línea de profundización en nutrición de monogástricos. Bogotá – Colombia. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Medicina Veterinaria y Zootecnia; 65 -72, 2010.
5. V. Solinas, C. Gessa, L. Falchi Delitala, High-performance liquid chromatographic analysis of carvacrol and thymol in the essential oil of *Thymus capitatus*. *Journal of Chromatography A* ; 1981; 219, (2): 332–337.
6. C.C. Liolios, O. Gortzi, S. Lalas, J. Tsaknis, I. Chinou; Liposomal incorporation of carvacrol and thymol isolated from the essential oil of *Origanum dictamnus* L. and in vitro antimicrobial activity. *Food Chemistry* ; 2009; 112, (1): 77–83.
7. D. R. Vásquez C. El orégano de monte (*Lippia origanoides*) del Alto Patía: Efecto del método de obtención de sus extractos sobre la composición y la actividad antioxidante de los mismos. Bogotá – Colombia. Tesis Maestría en Ciencias Química Universidad Nacional de Colombia; 29 -30, 2012.
8. H. Franz, V. Jendrezik. Fluorescence Method Development Handbook. Thermo Fisher Scientific, Germering, Germany; 1 -2, 2013.

9. Instituto de Salud Pública. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos". Santiago, Chile, 21-45, 2010.
10. Methodology (CPMP/ICH/281/95) London: ICH Topic Q2B, Validation of Analytical Procedures. 6 November. 1996.
11. E.Katz, R.Eksteen, P. Schoenmakers, N. Miller. Handbook of HPLC, Chromatographics science series, V 78: 66-67. 1998.
12. C. Amadio, M. E. Zimmermann, R. Medina, S. Miralles, C. Dediol. Aceite esencial de orégano: un potencial aditivo alimentario. *Rev. FCA UNCUYO*. ISSN 0370-4661. 2011; 43 (1): 237-245.

DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS, FLAVONOIDES TOTALES Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE EN MIELES PERUANAS DE DIFERENTES FUENTES FLORALES

Ana María Muñoz Jáuregui^{1*}, Carlos Alvarado-Ortiz Ureta², Teresa Blanco Blasco²,
Benjamín Castañeda Castañeda³, Julio Ruiz Quiroz⁴, Ángel Alvarado Yarasca³.

RESUMEN

Se realizó el estudio en doce mieles de diferentes marcas colectadas en supermercados de Lima, determinándose el contenido de compuestos fenólicos totales según Pérez *et al*, flavonoides totales por Zhishen *et al*, ensayo de 2-desoxi-D-ribose por Sandoval *et al*, capacidad antioxidante por el método ABAP/ABTS, según Overveld *et al.*, su efecto antioxidante sobre el anión superóxido según Bermúdez-Campos *et al* y contenido de fenólicos por HPLC según Muñoz *et al*.

La miel silvestre del callejón de Huaylas tuvo mayor contenido (207,89 mg/100g) de fenólicos, mientras la multifloral de Piura, mayor contenido (3,839 mg QE/100g) de flavonoides totales y apigenina (1,799 ppm), pero menor inhibición del anión superóxido (53,21%), mientras la de eucalipto de la sierra central, mayor capacidad antioxidante por el método ABTS (68,452 µg TEAC / 100 g) y de inhibición del anión superóxido (64,73%). Por otro lado, la de Zapote en panal de Piura presentó menor contenido (0,914 mg QE/100g) de flavonoides totales, pero mayor inhibición (54,80%) de radical oxhidrilos y de clorogénico (0,866¹ mg/kg). Asimismo se encontró mayor contenido de ácido coumárico en la de algarrobo (1,572 ppm). Se concluyó que la miel contiene una gran capacidad antioxidante, relacionada al contenido de compuestos fenólicos, variando según su origen floral y procedencia.

Palabras clave: Fenólicos totales, flavonoides, miel, antioxidante

DETERMINATION OF PHENOLIC COMPOUNDS, TOTAL FLAVONOIDS AND ANTIOXIDANT ACTIVITY IN PERUVIAN HONEY FROM DIFFERENT FLOWER'S SOURCES

Ana María Muñoz Jáuregui^{1*}, Carlos Alvarado-Ortiz Ureta², Teresa Blanco Blasco²,
Benjamín Castañeda Castañeda³, Julio Ruiz Quiroz⁴, Ángel Alvarado Yarasca³.

ABSTRACT

The study was realized in twelve different brands of honey collected from supermarkets in Lima, determining the content of total phenolic compounds according to Pérez *et al*, total

¹ Escuela de Ciencia de los Alimentos. Facultad de Farmacia y Bioquímica UNMSM. Jr. Puno 1002. Lima, Perú. amariamj@yahoo.es

² Escuela de Postgrado. Universidad San Ignacio de Loyola

³ Instituto de Investigación. Facultad de Medicina Humana, USMP

⁴ Facultad de Farmacia y Bioquímica. UNMSM.

flavonoids by Zhishen *et al* trial Desoxy-D-ribose by Sandoval *et al*, antioxidant capacity method ABAP / ABTS as Overveld *et al.*, its antioxidant effect on superoxide as Bermudez-Campos *et al* and phenolic content by HPLC according to Muñoz *et al*.

Wild honey Huaylas had higher content (207,89 mg / 100 g) of phenol, whereas the higher content from Piura multiflora (QE 3,839 mg / 100g) of total flavonoids and apigenin (1,799 ppm) but less inhibition of superoxide anion (53,21 %), while the central mountain eucalyptus higher antioxidant capacity by ABTS method (TEAC 68,452 mg / 100 g) and inhibition of superoxide anion (64,73%). Furthermore the honeycomb Zapote Piura showed less content (QE 0,914 mg / 100g) of total flavonoids but greater inhibition (54,80%) of oxhidrilos radical and chlorogenic (0,866 mg / kg). Also higher content of coumaric found in carob (1,572 ppm). It was concluded that honey contains a high antioxidant capacity related to the content of phenolic compounds varies by floral source and origin.

Key words: Total phenolics, flavonoids, honey, antioxidant

INTRODUCCIÓN

La miel es un producto de la colmena preparado por las abejas a partir de sustancias azucaradas, el néctar y otros derivados de muchas plantas¹. La miel se compone principalmente de los azúcares glucosa y fructosa, y su tercer componente más grande es agua. También contiene muchos otros tipos de azúcares, así como ácidos, proteínas y minerales².

Los fitoquímicos son sustancias que se encuentran en los alimentos de origen vegetal, biológicamente activos; se encuentran en las plantas y son ampliamente investigados por los científicos por su promoción de la salud. La miel tiene una amplia gama de fitoquímicos, como los polifenoles, que actúan como antioxidantes³.

Los antioxidantes son sustancias nutritivas y no nutritivas que pueden retardar o inhibir la oxidación y/o neutralizar los efectos perjudiciales de los radicales libres. En los seres humanos, el estrés oxidativo está implicado en un número cada vez mayor de enfermedades crónicas, como las cardiovasculares y el cáncer. Mayor contenido de antioxidantes en el organismo podría ayudar a proteger contra el daño celular y el desarrollo de enfermedades crónicas. La investigación indica que la miel contiene numerosos antioxidantes fenólicos y no-fenólicos; la cantidad y tipo dependen, en gran medida, de la fuente floral de la miel. Miel más oscuras son generalmente más altas en contenido de antioxidantes que las mieles más claras; se ha demostrado ser similares en la capacidad antioxidante al de las frutas y vegetales⁴.

Los polifenoles y ácidos fenólicos encontrados en la miel varían de acuerdo a las condiciones geográficas y climáticas. Algunos de ellos fueron reportados como un marcador específico del origen botánico de la miel. Se ha encontrado diferencias considerables, tanto en la composición como en el contenido de compuestos fenólicos de las diferentes mieles florales⁵. Los principales metabolitos en las mieles son: pinobanksina, crisina, hesperetina, luteolina, 3-metil quercetina, isoramnetina, pinocembrina, dimetil cafeato, fenil etil cafeato, miricetina-3,7,4',5'-metiléter, galangina, galangina-3-metiléter, tectocrisina, ácido elágico, 8-metoxikaempferol, apigenina, dimetilalil cafeato, quercetina, kaempferol, pinobanksin-3-acetato⁶.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra

Las muestras fueron colectadas de los supermercados de la capital (Lima-Perú) y almacenadas a temperaturas de refrigeración en el Centro de Investigación de Bioquímica y Nutrición.

Doce muestras de mieles fueron colectadas de diferente origen floral; entre ellas el algarrobo (*Prosopis pallida*), eucalipto (*Eucalyptus globulus*), faique (*Acacia macracantha*), zapote (*Capparis angulata*), vichayo (*Capparis ovalifolia*), pájaro bobo (*Tesalia integrifolia*), chilco (*Bacharis Lanciolata*), suelda y mano de ratón (tabla 1).

Tabla 1. Lista de muestras; su origen geográfico y botánico.

Mieles	Origen geográfico	Floración
M001	Callejón de Huaylas	Eucalipto
M002	Callejón de Huaylas	Silvestre
M003	Valles andinos	Algarrobo
M004	Costa norte	Zapote silvestre
M005	Sierra central	Eucalipto
M006	Oxapampa	Silvestre
M007	Oxapampa	*
M008	Costa norte, Piura	Multifloral Silvestre
M009	Costa norte	Multifloral
M010	Costa norte, Piura	Zapote
M017	Costa norte	Eucalipto
M018	Costa norte	Silvestre

*Floración no indica.

Reactivos

Ácido gálico, Folin-Ciocalteu, catequina, 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), 2,2'-Azobis (2-methylpropionamide) dihydrochloride (ABAP), 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS), 2-desoxi-D-ribose, pirogalol; fueron obtenidos de Sigma (Sigma-Aldrich GmbH, Sternheim, Alemania).

Métodos de Análisis

Polifenoles totales

El contenido de polifenoles totales fue determinado mediante el método descrito por Pérez et al¹. Se tomó de 0,5 a 0,6 g de miel aproximadamente; 25 µL del extracto fue mezclado con 450 µL de agua desionizada y 1500 µL de la solución A (1 % de SDS, 0,4 % NaOH, 2 % de Na₂CO₃, 0,16 % tartrato de sodio y potasio); a la solución A, se adicionó 1000 µL de CuSO₄ al 4 %. La mezcla fue incubada a 37 °C por 10 minutos. Luego se agregó 150 µL del reactivo Folin-Ciocalteu 0,2 N. La absorbancia fue medida a 750 nm y se utilizó ácido gálico como estándar de referencia.

Flavonoides totales

Los flavonoides totales fueron determinados por el método desarrollado por Zhishen et al⁷; una alícuota de 250 µL del extracto de la muestra fue mezclada con 1000 µL de agua desionizada; inmediatamente después se añadió 75 µL de NaNO₂ y se dejó reaccionar 5 minutos. Posteriormente, 75 µL de AlCl₃ al 10 % fue adicionado y 500 µL de NaOH 1 M. La mezcla fue centrifugada a 3500 r.p.m. durante 5 minutos. Los flavonoides totales fueron expresados en mg CAT/100 g de muestra. Las absorbancias fueron medidas a 510 nm.

Actividad antioxidante

Ensayo de DPPH

La actividad antioxidante se determinó mediante el método modificado por Brand-Williams *et al.*⁸; consistió en hacer reaccionar 50 μL de la dilución con 950 μL de DPPH a 100 μM . La actividad antioxidante de las mieles fue expresada como μg de vitamina equivalente (VCEAC) por 100 g de muestra. El tiempo de reacción fue de 5 minutos y los valores de absorbancia fueron registrados a 515 nm.

Ensayo de ABTS/ABAP

Las mediciones del potencial antioxidante por radical-trapping (TRAP) fue desarrollado por el ensayo ABAP/ABTS, usando el método descrito por Overveld *et al.*⁹. Los radicales ABTS⁺ fueron generados por descomposición termal del compuesto soluble en agua, 2,2'-azobis (2-amidopropano) hidrocloreto (ABAP), generando un compuesto de color verde debido a la formación estable del radical catiónico 2,2'-azino bis (3-etilbenzotiazolino-6-ácido sulfónico) ABTS⁺. El producto de oxidación es medido a 414 nm. Los resultados fueron expresados como μg de trolox equivalente (TEAC) por 100 g de muestra.

Ensayo de 2-desoxi-D-ribosa

Para la determinación de captura del radical OH se usó el método utilizado por Sandoval *et al.*¹⁰. Una cantidad de 200 μL de 2-desoxi-D-ribosa (2 mM), 200 μL de KH_2PO_4 (20 mM), 100 μL de FeCl_3 (100 μM), 100 μl de EDTA (100 μM), 100 μl de H_2O_2 (1 mM), 100 μL de ácido ascórbico (100 μM) y 50 μL de muestra o estándar fueron mezclados. La reacción fue incubada por 2 horas a 37 °C. Después de este tiempo se adicionó TBA al 1 % y se llevó a 100 °C por 20 minutos. El producto color rosado generado por la reacción con TBA fue medido a 540 nm.

Ensayo del anión superóxido

Se acondicionó los métodos descritos por Bermúdez-Camps *et al.*¹¹. El medio de reacción contenía un volumen final de 3 mL de las siguientes concentraciones finales: 1000 μL Tris-HCl de 50 mM a pH 8,2; 1000 μL EDTA a 1 mM, 500 μL de muestra y 500 μL de pirogalol a 1 mM. Los valores de absorbancia se registraron a 420 nm.

Determinación de compuestos fenólicos por HPLC

Se pesó 50g de miel, y se diluyó esa muestra hasta completar 250 mL con agua acidificada con HCl a pH 2. Las columnas cromatográficas se llenaron con amberlita, y se llevó a empaquetar con agua destilada; luego se lavó la columna con un flujo de 200 mL de agua destilada seguido por 100 mL de agua acidificada con HCl a pH 2, luego de lo cual se añadió 250 mL de muestra previamente filtrada, después de lo cual se agregó 150 mL de agua acidificada con HCl a pH 2 y luego se agregó 300 mL de agua destilada para retirar los azúcares de la muestra presentes en la columna con la amberlita empaquetada y obteniendo un pH neutro; finalmente, se añadió 300 mL de metanol p.a. para la extracción de compuestos fenólicos presentes en la muestra (miel o polen). Para finalizar el proceso y trabajar las siguientes muestras se lavó la columna con 100 mL de agua destilada seguido por 150 mL de agua acidificada con HCl a pH 2, y se continuó con el mismo proceso indicado anteriormente. Una vez extraído los compuestos fenólicos en los balones de vidrio de base plana, se llevó a evaporar en baño maría a 80 °C hasta sequedad; luego ese residuo se disolvió con 5 mL de agua destilada y se extrajo los compuestos fenólicos con éter dietílico realizando el lavado tres veces en una pera de decantación; ese último extracto se evaporó a temperatura ambiente en una campana de extracción y el residuo obtenido se reconstituyó con 2 mL de metanol grado CG, para posteriormente ser analizadas en el HPLC.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en todas las tablas fueron evaluados estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA) y al ser significativo su análisis, se realizó el test de comparación múltiple, aplicando la prueba de Duncan ($p < 0,05$), donde las letras iguales indican que son muestras estadísticamente similares, mientras que letras diferentes indican que son muestras estadísticamente diferentes.

Contenido de polifenoles totales y flavonoides totales

En la tabla 2 se muestra el contenido de polifenoles totales en distintas muestras de miel expresado como ácido gálico (GAE) / 100 g muestra. La muestra 2 “miel silvestre” fue la que tuvo el mayor contenido de polifenoles totales, y la muestra 5 “miel eucalipto” la que tuvo menor contenido de polifenoles totales. El contenido hallado es superior a los encontrados por Muñoz y colaboradores⁶ en mieles chilena, cuyo valor máximo fue de 8,8mg/100g. Por otro lado, Vit y colaboradores determinaron polifenoles en mieles producidos por la abeja *Tetragonisca fiebrigi* de Argentina y Paraguay, cuyos contenidos de compuestos fenólicos fue un promedio de 240,7mg/100g y 148,3 mg/100g respectivamente.¹²

Tabla 2. Contenido de polifenoles totales en distintas muestras de miel expresado como ácido gálico (GAE) / 100 g muestra.

N°	Característica: Floración	mg GAE/100g muestra		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	180,37	2,56	h
2	Miel silvestre	207,89	2,18	i
3	Miel algarrobo	121,81	1,85	d
4	Miel zapote y otros	143,72	2,73	f
5	Miel eucalipto	83,15	4,09	a
6	Miel flora silvestre	112,14	2,12	c
7	no indica	102,72	0,91	b
8	Miel multifloral de Piura	145,28	1,89	f
9	Multifloral (3ra semana 16;8%)	177,05	2,69	h
10	Zapote miel en panal de Piura	134,87	1,20	e
17	Miel eucalipto	150,08	3,32	g
18	Miel silvestre	150,91	1,69	g

Tabla 3. Contenido de flavonoides totales en distintas muestras de miel expresado como quercetina (QE) / 100 g muestra.

N°	Característica: Floración	mg QE/ 100g muestra		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	1,4058	0,02	b
2	Miel silvestre	1,4032	0,08	b
3	Miel algarrobo	1,0063	0,01	a
4	Miel zapote y otros	0,9651	0,01	a
5	Miel eucalipto	1,5736	0,05	bc
6	Miel flora silvestre	1,7563	0,06	c
7	no indica	2,0755	0,07	d
8	Multifloral de Piura	3,8391	0,15	e
9	Multifloral (3ra semana 16,8%)	0,9692	0,02	a
10	Zapote miel en panal de Piura	0,9139	0,02	a
17	Miel eucalipto	1,6264	0,31	c
18	Miel silvestre	1,4329	0,06	b

En la tabla 3 se muestra el contenido de flavonoides totales en distintas muestras de miel expresado como quercetina (QE) / 100 g muestra. El máximo contenido en mieles multifloral en Piura (3,83 mg QE/100g) fueron cercanos a los encontrados por Ciappini y colaboradores que arrojó valores promedio de : $3,28 \pm 1,13$ mg QE/100 g de miel de “trébol”, $3,95 \pm 1,29$ mg QE/100 g de miel de “eucalipto” y $3,63 \pm 0,74$ mg QE/100g para mieles de “alfalfa”¹³.

La muestra 8 “miel multifloral” fue la que tuvo el mayor contenido de flavonoides totales, y las muestras 3, 4, 9 y 10 (miel algarrobo, miel zapote y otros, multifloral-3ra semana 16,8% y miel de zapote en panal respectivamente) las que tuvieron estadísticamente menor contenido de flavonoides totales.

Ensayo de DPPH

En la tabla 4 se muestra la capacidad antioxidante medido por el ensayo de DPPH en distintas muestras de miel expresado como μg de vitamina C equivalente (VCEAC) / 100 g muestra.

La muestra 9 “multifloral (3ra semana 16,8%)” fue la que tuvo la mayor capacidad antioxidante, y la muestra de Oxapamapa, la que tuvo menor capacidad antioxidante; ambas medidas por el ensayo DPPH expresado como μg de vitamina C equivalente (VCEAC) / 100 g muestra. Otros estudios encontrados por Ciappiani y col., determinaron valores de capacidad antioxidante por el ensayo de DPPH expresado en trolox ($x=42,55 \pm 33,19$ mg TE/100 g) en mieles¹³.

Tabla 4. Capacidad antioxidante medido por el ensayo de DPPH en distintas muestras de miel expresado como μg de vitamina C equivalente (VCEAC) / 100 g muestra.

N°	Característica: Floración	$\mu\text{g}/100\text{g}$ muestra *		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	6,740	0,013	def
2	Miel silvestre	6,769	0,001	ef
3	Miel algarrobo	6,738	0,037	d
4	Miel zapote y otros	6,788	0,054	f
5	Miel eucalipto	6,721	0,009	d
6	Miel flora silvestre	6,669	0,005	c
7	no indica	6,370	0,010	a
8	Miel multifloral de Piura	6,579	0,012	b
9	Multifloral (3ra semana 16.8%)	6,850	0,056	g
10	Zapote miel en panal de Piura	6,778	0,006	ef
17	Miel eucalipto	6,715	0,017	d
18	Miel silvestre	6,773	0,005	ef

Tabla 5. Capacidad antioxidante medido por el ensayo de ABTS en distintas muestras de miel expresado como μg Trolox equivalente (TEAC) / 100 g muestra.

N°	Característica: Floración	$\mu\text{g}/100\text{g}$ muestra *		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	37,464	0,032	f
2	Miel silvestre	36,480	0,001	e
3	Miel algarrobo	58,863	0,009	j
4	Miel zapote y otros	28,747	0,002	a
5	Miel eucalipto	68,452	0,026	l
6	Miel flora silvestre	56,869	0,004	i
7	no indica	47,617	0,005	h
8	Miel multifloral de Piura	67,825	0,005	k
9	Multifloral (3ra semana 16.8%)	33,740	0,010	b
10	Zapote miel en panal de Piura	34,257	0,012	c
17	Miel eucalipto	34,417	0,001	d
18	Miel silvestre	40,694	0,008	g

Ensayo de ABTS/ABAP

En la tabla 5 se muestra la capacidad antioxidante medido por el ensayo de ABTS en distintas muestras de miel expresado como μg Trolox equivalente (TEAC) / 100 g muestra.

La muestra 5 “miel de eucalipto” fue la que tuvo la mayor capacidad antioxidante, y la muestra 4 “miel zapote y otros” la que tuvo menor capacidad antioxidante; ambas medido por el ensayo ABTS en distintas muestras de miel expresado como μg Trolox equivalente (TEAC) / 100 g muestra. Otros estudios encontrado por Ciappiani¹³ y col; indican contenidos de 102,02 \pm 44,69 μg TE/100 g).

Ensayo de 2-desoxi-D-ribosa

En la tabla 6 se muestra el ensayo de desoxi-D-ribosa en distintas muestras de miel expresado como porcentaje de inhibición para cada muestra. Las muestras 7 y 10 fueron las que tuvieron estadísticamente el mayor porcentaje de inhibición (54,62 y 54,80% respectivamente), y la muestra 2 “miel silvestre” la que tuvo el menor porcentaje de inhibición; ambas medido por el ensayo 2-desoxi-D-ribosa en distintas muestras de miel expresado como porcentaje de inhibición para cada muestra. Otros estudios realizados por Rodríguez y colaboradores en la miel proveniente de *Apis mellifera*, obtuvieron un mayor porcentaje de inhibición (62,73%)¹⁴.

Tabla 6. Ensayo de desoxi-D-ribosa en distintas muestras de miel expresado como porcentaje de inhibición del radical OH para cada muestra.

Nº	Característica: Floración	% inhibición		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	31,56	1,89	d
2	Miel silvestre	1,72	0,42	a
3	Miel algarrobo	33,11	3,79	d
4	Miel zapote y otros	30,57	1,04	d
5	Miel eucalipto	11,78	0,78	b
6	Miel flora silvestre	15,74	2,93	c
7	no indica	54,62	1,59	f
8	Miel multifloral de Piura	10,65	2,23	b
9	Multifloral (3ra semana 16.8%)	43,61	0,83	e
10	Zapote miel en panal de Piura	54,80	1,64	f
17	Miel eucalipto	42,63	0,98	e
18	Miel silvestre	45,19	2,69	e
P*	Catequina	79,23	1,17	

P* corresponde al patrón “Catequina”

Ensayo de anión superóxido

En la tabla 7 se muestra el ensayo de anión superóxido en distintas muestras de miel expresado como porcentaje de inhibición para cada muestra.

Las muestras 1, 2, 3, 5, 6, 10, 17 y 18 fueron las que tuvieron estadísticamente el mayor porcentaje de inhibición del anión superóxido, siendo la muestra 17 de eucalipto la de mayor inhibición (64,73 %) y las muestras 3, 4, 8 y 9 las que tuvieron, estadísticamente, el menor porcentaje de inhibición. Otros estudios realizados por Rodríguez y colaboradores obtuvieron un valor promedio de 69,06 % de inhibición en miel proveniente de *Apis mellifera*¹⁴.

Tabla 7. Ensayo de anión superóxido en distintas muestras de miel expresado como porcentaje de inhibición para cada muestra.

Nº	Característica: Floración	% inhibición		
		PROM	SD	Duncan
1	Miel eucalipto	62,72	2,90	cd
2	Miel silvestre	62,56	3,12	cd
3	Miel algarrobode valles andinos	58,68	2,83	abcd
4	Miel zapote y otros	58,25	3,24	abc
5	Miel eucalipto	61,34	3,76	bcd
6	Miel flora silvestre	59,43	3,77	bcd
7	no indica	62,33	2,85	cd
8	Miel multiflora de Piura	53,21	3,17	a
9	Multiflora (3ra semana 16.8%)	56,06	3,40	ab
10	Zapote miel en panal de Piura	61,30	3,36	bcd
17	Miel eucalipto	64,73	3,29	c
18	Miel silvestre	63,33	3,16	cd

Determinación de compuestos fenólicos por HPLC en mieles

En la tabla 8 se muestra el contenido de compuestos fenólicos: ácido clorogénico, síringico, rutina, coumárico y apigenina en distintas muestras de miel expresado como mg/kg de muestra; letras distintas indican que son muestras estadísticamente diferentes, siendo para el contenido de ácido clorogénico (0,866 mg/kg) la muestra 10 quien tuvo estadísticamente el mayor contenido, y las muestras 1 y 2 las que tuvieron, estadísticamente, los menores contenidos; ambas para el contenido de ácido clorogénico (0,007 y 0,009mg/kg).

El contenido de ácido síringico en la muestra 3 “miel algarrobo” (0,722 mg/kg) fue la que obtuvo estadísticamente el mayor contenido, y la muestra 2 “miel silvestre” la de menor contenido (0,018 mg/kg).

El contenido de rutina en la muestra 18 “miel silvestre” (0,121 mg/kg) fue la que obtuvo estadísticamente el mayor contenido, y la muestra 5 “miel eucalipto” (0,006 mg/kg) la de menor contenido.

El contenido de coumárico en la muestra 3 “miel algarrobo” (0,722 mg/kg) fue la que obtuvo estadísticamente el mayor contenido, y la muestra 2 (0,010 mg/kg) la de menos contenido.

El contenido de apigenina en la muestra 8 “miel multiflora” (1,799 mg/kg) fue la que obtuvo estadísticamente el mayor contenido, y la muestra de Oxapampa (0,027 mg/kg) la de menor contenido. Los flavonoides identificados en la miel son normalmente de los grupos de Flavanonas, flavononas y flavonoles, siendo importante la fuente de origen del néctar de la flor.

Tabla 8. Contenido de compuestos fenólicos: ácido clorogénico, siríngico, rutina, coumárico y apigenina en distintas muestras de miel expresado como mg/kg de muestra.

N°	Característica: Floración	Compuestos fenólicos				
		Clorogénico	Siríngico	Rutina	Coumárico	Apigenina
1	Miel eucalipto	0,007 ^a	0,037 ^b	0,012 ^c	0,011 ^a	0,144 ^e
2	Miel silvestre	0,009 ^a	0,018 ^a	0,034 ^c	0,010 ^a	0,346 ^f
3	Miel algarrobo de valles andinos	0,029 ^b	0,722 ^l	0,073 ^b	1,572 ^k	0,191 ^d
4	Miel zapote y otros	0,075 ^d	0,374 ⁱ	0,057 ^f	0,118 ^e	0,045 ^b
5	Miel eucalipto	0,116 ^e	0,301 ^f	0,006 ^a	0,797 ⁱ	0,341 ^f
6	Miel flora silvestre	0,041 ^c	0,340 ^g	0,008 ^b	0,925 ^j	0,472 ^g
7	no indica	ND	0,365 ^h	0,065 ^g	0,075 ^c	0,027 ^a
8	Miel multifloral de Piura	0,195 ^g	0,117 ^c	ND	0,261 ^g	1,799 ^j
9	Multifloral (3ra semana 16.8%)	0,762 ^h	0,490 ^j	0,086 ⁱ	0,112 ^d	0,224 ^e
10	Zapote miel en panal de Piura	0,866 ⁱ	0,24 ^k	ND	0,052 ^b	0,189 ^d
17	Miel eucalipto	0,144 ^f	0,224 ^d	0,024 ^d	0,121 ^f	0,682 ^j
18	Miel silvestre	0,036 ^{bc}	0,289 ^e	0,121 ^j	0,404 ^h	0,652 ^h

CONCLUSIONES

La miel silvestre del callejón de Huaylas tuvo mayor contenido (207,89 mg/100g) de fenólicos, mientras la multifloral de Piura mayor contenido (3,839 mg QE/ 100g) de flavonoides totales y apigenina (1,799 ppm) pero menor inhibición del anión superóxido (53,21%).

La miel de eucalipto de la sierra central tuvo mayor capacidad antioxidante por el método ABTS (68,452 µg TEAC/ 100 g) y de inhibición del anión superóxido (64,73%).

La miel de zapote en panal de Piura presentó menor contenido (0,914 mg QE/100g) de flavonoides totales pero mayor inhibición (54,80%) de radical oxhidrilos y mayor contenido de clorogénico (0,866ⁱ mg/kg).

Asimismo, se encontró mayor contenido de coumárico en la de algarrobo (1,572 ppm). Se concluyó que la miel contiene una gran capacidad antioxidante relacionada al contenido de compuestos fenólicos, variando según su origen floral y procedencia.

AGRADECIMIENTOS

Loa autores agradecen a la facultad de Medicina Humana de la USMP y la Empresa Apiaros Llona y Bojórquez, por el soporte dado al desarrollo de la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Pérez E, Rodríguez-Malaver A, Vit P. Antioxidant capacity of Venezuelan honey in wistar rat homogenates. *Journal of Medicinal Food* 2006; 9: 510–516.
2. National Honey Board (NHB). Carbohydrates and the sweetness of honey. <http://www.honey.com/downloads/carb.pdf>. Release 10, 2009.
3. Jaganathan S, Mandal M. Antiproliferative effects of honey and of its polyphenols: A review. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* 2009; doi:10.1155/2009/830616
4. National Honey Board.. Honey and antioxidants. National Honey Board Web site. <http://www.honey.com/consumers/honeyhealth/nutritionresearch/antioxidants.asp>. Release 10, 2009.

5. Amiot M, Aubert S, Gonnet M, Tacchini M. Les composés phénoliques des miels: étude préliminaire sur l'identification et la quantification par familles. *Apidologie*. 1989 ; 20 : 115 – 125.
6. Muñoz O, Copaja S, Speisky H, Peña R, Montenegro G. Contenido de flavonoides y compuestos fenólicos de mieles chilenas e índice antioxidante. *Química Nova*. 2007; 30: 848 – 851.
7. Zhishen J, Mengcheng T, Jianming W. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*. 1999; 64: 555 – 559.
8. Brand-Williams W, Cuvelier M, Berset, C.. Use of a free Radical method to Evaluate Antioxidant Activity. *Lebensm. Wiss. Tol*. 1995; 28: 25-30.
9. Overveld FWPC, Haenen GRMM, Rhemrev J, Vermeiden JPW, Bast A.. Tyrosine as important contributor to the antioxidant capacity of seminal plasma. *Chemico-Biological Interactions*. 2000; 127(2): 151 – 161.
10. Sandoval M, Okuhama NN, Angeles FM. Técnicas de investigación para determinar la actividad antioxidativa y antiinflamatoria de plantas medicinales de la amazonía. 1st Internacional Workshop del 13 al 15 de agosto. Iquitos, Perú. 27 p. 2001.
11. Bermúdez-Camps I, Reyes-Hernández I, León-Fernández OS. Evaluación de la actividad antioxidante del propóleo de la región de Manzanillo. Provincia Granma. Cuba. *IMBIOMED: Bioquímica*. 2000; 25(3): 69 – 74.
12. Vit P, Gutierrez M, Rodríguez- Malaver J, Aguilera G, Fernández-Díaz C, Tricios A. Comparación de mieles producidas por la abeja yateí(*Tetragonisca fiebrigi*) en Argentina y Paraguay. *Acta Bioquím Clín Latinoam*. 2009; 43 (2): 219-26.
13. Ciappini M, Stoppani F, Martinet R, alvarez M. Actividad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos y favonoides en mieles de tréboles, eucalipto y alfalfa. *Rev. Cienc. Tecnol*. 2013;15(19):45-51.
14. Rodríguez A, Pérez E , Vit, P. Capacidad antioxidante de mieles venezolanas de los géneros Apis, Melipona y Tetragonisca, evaluada por tres métodos. *INHRR* [online]. 2007[acceso 26de noviembre de 2014]; 38(2):[13-18]. Disponible en http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0798-04772007000200002&script=sci_arttext

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE IONES CADMIO (II) EN PECTINA RETICULADA PROVENIENTE DE CÁSCARAS DE NARANJA

Deysi Sánchez Sánchez,^a Víctor García Villegas,^b Andrea Yipmantin Ojeda,^a Enrique Guzmán Lezama,^{a,b} Neptalí Ale Borja,^b Holger Maldonado García.^{a,b}

RESUMEN

Se ha estudiado la cinética de biosorción de cadmio a 20°C en pectina extraída de cáscaras de naranja obteniéndose una capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e , igual a 99,56 mg/g en el rango de pH de 4,5-5,5. El material péctico fue extraído mediante hidrólisis ácida (pH: 1,5, temperatura: 90°C, tiempo: 30 min) y reticulado con formaldehído en medio ácido para disminuir su capacidad de hidratación e hinchamiento, así como impedir que se produzca la lixiviación del polisacárido al encontrarse en medio acuoso. Los datos experimentales de cinética de biosorción presentaron mayores coeficientes de correlación para el modelo matemático de pseudo segundo orden. Los parámetros fisicoquímicos: influencia de tamaño de partícula (125 μm - 500 μm y 0 μm - 125 μm) y concentraciones de biosorbente y metal en la solución, fueron evaluados en la cinética de biosorción. La constante de pseudo segundo orden, $k_2 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, para el biosorbente con tamaño de partícula 125-500 μm , aumentó en 13,7% cuando la granulometría disminuyó a 0-125 μm , mientras que la q_e se incrementó de 140,7 a 148,4 mg/g a las mismas condiciones. La concentración residual de plomo (II) en las soluciones se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica. Para el procesamiento de datos y tratamiento estadístico se empleó el programa informático Origin 6.0, ajustándolos mediante regresión no lineal a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Palabras clave: Biosorción, pectina, cadmio, cinética, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden

KINETICS STUDY OF CADMIUM (II) BIOSORPTION ON CROSS-LINKED PECTIN FROM ORANGE PEELS

ABSTRACT

Biosorption kinetics of cadmium (II) on cross-linked pectin extracted from orange peels at 20°C was studied, obtaining an equilibrium sorption capacity, q_e , of 99.56 mg/g in pH range 4.5-5.5. Pectic material was extracted through acid hydrolysis (pH: 1.5, temperature: 90°C, time: 30 min) and crosslinked with formaldehyde acidic solution in order to diminish hydration capacity and swelling, as well as polysaccharide leaching when found in aqueous environment. Biosorption kinetics experimental data showed greater coefficients of

^a Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri. Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima 31 deysi.sanchez@upch.pe

^b Facultad de Quim. e Ing. Quim., Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1 vrgv03@gmail.com

correlation (R^2) on pseudo second order mathematic model. Physical chemistry parameters: particle size influence (125 μm - 500 μm and 0 μm - 125 μm) and biosorbent and metal concentrations in solution were evaluated in the biosorption kinetics. Pseudo second order constant, $k_2 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, of biosorbent with particle size 125-500 μm increased in 13.7% as particle size decreased to 0-125 μm , meanwhile, q_e increased from 140.7 to 148.4 mg/g at the same conditions. Lead (II) residual concentrations in solution were determined by atomic absorption spectroscopy. For data processing and statistic treatment of non-linear regression, Origin 6.0 informatics program was used.

Key words: Biosorption, pectin, cadmium, kinetic, pseudo-first order, pseudo-second order.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, el aprovechamiento de los recursos hídricos de las cuencas hidrográficas en el Perú adolece de una planificación integral, provocando el deterioro de la calidad de este recurso, el cual se ve afectado por una descarga anual de 960,5 millones de metros cúbicos (MMC) de desagües sobre el agua superficial, subterránea y marina.¹

Entre los contaminantes más comunes que afectan los diversos ecosistemas se encuentran los metales pesados provenientes de relaves mineros, la industria metal-mecánica, curtiembre, fotografía, entre otras.² Como ejemplo se tiene la desaparición del camarón del río Locumba debido a la deposición de relaves mineros.¹ Además de afectar el medioambiente, los metales pesados también perjudican seriamente la salud.³

El cadmio es un elemento peligroso, muy tóxico y causa gran daño medioambiental al no ser biodegradable.⁴ Es por ello que, debido a la necesidad de remover el ion cadmio de los efluentes industriales, se ha diseñado diversos métodos de tratamiento como los procesos de intercambio iónico, precipitación química, adsorción en carbón activado, entre otros. Sin embargo, la aplicación de tales procesos es a menudo restringida por limitaciones económicas. La biosorción de metales pesados es una de las tecnologías más prometedoras que intervienen en la eliminación de estos iones tóxicos de las aguas residuales al seguir procesos convencionales debido al bajo costo, porque se obtienen de materiales de desechos biológicos (bacterias, algas, hongos, alginatos y residuos agrícolas), la minimización del volumen de producto químico y/o lodos biológicos al ser biodegradables y no hay necesidad de nutrientes.

Estos desechos biológicos presentan biopolímeros estructurales, los cuales son responsables de la interacción con metales pesados, entre los cuales tenemos al quitosano, alginato, carragenanos, pectinas, entre otros. La pectinas están conformadas, principalmente, por polisacáridos aniónicos con unidades de ácido α -D-galacturónico, con grupos carboxílicos que tienden a desprotonarse en solución acuosa predominando la forma aniónica y dependiendo del pH del medio. Esto ocasiona que interactúe con especies cargadas positivamente, como es el caso de los metales. Esta alternativa de control para metales pesados en efluentes representa un método efectivo, económico y de gran rendimiento.

Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción se puede determinar mediante la siguiente relación:

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m}$$

Donde:

q : Capacidad de adsorción (mg.g^{-1})

V : Volumen de la solución (L)

C_0 : Concentración inicial de plomo (ppm)

C_{eq} : Concentración del residual de plomo en el equilibrio (ppm)

m : Masa del biosorbente (g)

Cinética de biosorción

El estudio cinético del proceso de biosorción permite determinar la velocidad de fijación del soluto en el biosorbente en el tiempo. Se ha propuesto que este proceso ocurre en dos fases: una de forma rápida y otra donde la velocidad disminuye hasta alcanzar el equilibrio.^{5,6}

El mecanismo cinético es bastante complejo ya que puede involucrar reacciones o interacciones entre grupos funcionales del biosorbente y del soluto. Además, hay que tener en cuenta los procesos de transferencia de materia, tales como transporte de especies en el seno de la fase líquida hasta la superficie del sólido.^{5,6}

Modelo de pseudo primer orden (Largegren, 1898)

Este modelo asume la biosorción como una reacción de primer orden en cada uno de sus reactantes a partir de:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t)$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración desde $t = 0$ hasta $t = t$ se tiene:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Donde:

q_e : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente, (mg.g^{-1}).

q_t : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente al tiempo t , (mg.g^{-1}).

k_1 : Constante de velocidad de pseudo primer orden, (min^{-1}).

La constante k_1 se puede determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica:

q_t vs t .

Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos de la biomasa.⁷

En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:⁶

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración desde $t = 0$ hasta $t = t$ se obtiene:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$$

Donde:

k_2 : Constante de velocidad de pseudo segundo orden, ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Las constantes k_2 y q_{eq} se pueden determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica: q_t vs t .

El objetivo de este trabajo fue encontrar el pH óptimo y el modelo matemático que represente mejor la cinética de biosorción de plomo en pectina reticulada extraída de cáscaras de naranja.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de la pectina:

El aislamiento del material péctico fue realizado mediante el método de hidrólisis ácida (pH 1,5 y temperatura igual 90 °C), utilizando solución de ácido clorhídrico como agente extractante.⁷

Reticulación:

Los polímeros reticulados presentan una gran estabilidad frente a la temperatura y el pH. La reticulación se realizó a 50 °C en presencia de H_2SO_4 0,1 M y de formaldehído.⁸

Obtención del pH óptimo para la biosorción de Cd^{2+}

Se preparó 2L de solución de 42,25 ppm de Cd^{2+} empleando $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ y se vertió en 10 frascos de vidrio hasta un volumen de 100mL ajustando cada muestra a diferentes pH (1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 y 6,0). Se añadió 25 mg de biosorbente (material péctico reticulado, 0 μm -125 μm) a cada muestra y se colocó, seguidamente en el agitador orbital (*Barnstead/Lab-line, MaxQ 4000*) a 250 rpm, durante 72 h y a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, el biosorbente fue separado de las muestras; se filtró y se midió el pH final de las soluciones y se procedió a preservarlas con una gota de HNO_3 1:1. La concentración residual de cadmio (c_e) en dichas soluciones fue determinada mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica de llama.

Cinética de biosorción de Cd (II)

Para el estudio cinético, considerando el tamaño de partícula, se preparó 2 soluciones de 1L de Cd(II) de 39,15 ppm ajustando al pH óptimo (pH 5,5); se agregó 100 mg de biosorbente (0 - 125 $\mu\text{m}/\text{L}$ y 125 - 500 $\mu\text{m}/\text{L}$ en cada caso) y se puso en agitación magnética durante 48h. Seguidamente se procedió a registrar el tiempo de reacción, considerando $t = 0$ el instante en que el biosorbente se pone en contacto con la solución. A partir de $t = 0$ se tomó muestras de 10 mL periódicamente hasta $t = 2880$ min. Finalmente, se determinó la concentración de plomo (c_t) para cada muestra mediante la técnica de Espectrometría de absorción atómica de llama (equipo modelo Perkin Elmer AAnalyst 100).

Para el estudio de la cinética con diferentes concentraciones de metal se preparó tres soluciones de 1L de sal de cadmio (II) de 19,28; 39,15 y 70,97 ppm ajustando al pH óptimo (pH 5,5) y luego se agregó 100 mg de biosorbente (0 - 125 $\mu\text{m}/\text{L}$) a cada solución. La cinética de biosorción fue determinada para cada sistema de la misma forma que se describe en el análisis cinético considerando diferente tamaño de partícula.

En el estudio cinético con diferentes cantidades de biosorbente se preparó tres soluciones de

1L de sal de cadmio (II) de 38,68 ppm ajustando al pH óptimo (pH 5,5) y se agregó 150, 250 y 350 mg de biosorbente (0 - 125 $\mu\text{m/L}$) a cada vaso, respectivamente. La cinética de biosorción fue determinada de la misma forma que se describe en los dos casos anteriores.

Procesamiento de datos

Los datos experimentales fueron procesados ajustándolos a modelos de regresión no lineal, utilizando el programa Origin 6.0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra la disminución del pH después de producirse la quelación con el metal debido a la desprotonación de grupos carboxílicos del ácido galacturónico desde el momento en que se ponen en contacto con el medio acuoso. El pH en donde se produce la mayor adsorción, 4,5-5,5, se debe al aumento de grupos carboxílicos en su forma aniónica. La disminución del pH a valores más bajos del pH inicial se hace menos considerable debido a que el exceso de iones H^+ en la solución desplaza el equilibrio hacia la forma protonada de los grupos carboxilo.⁹ Sin embargo, a pH 6, y posiblemente a pH superiores, se observa un decrecimiento en la cantidad de metal adsorbido, lo cual puede ser atribuido a la presencia de especies hidratadas del metal, a los cambios en la carga de la superficie de la pectina o a la precipitación de la sal correspondiente del metal.¹⁰ Por ello, el pH seleccionado como óptimo fue de 5,5, con una capacidad de adsorción, q , de 99,56 mg/g.

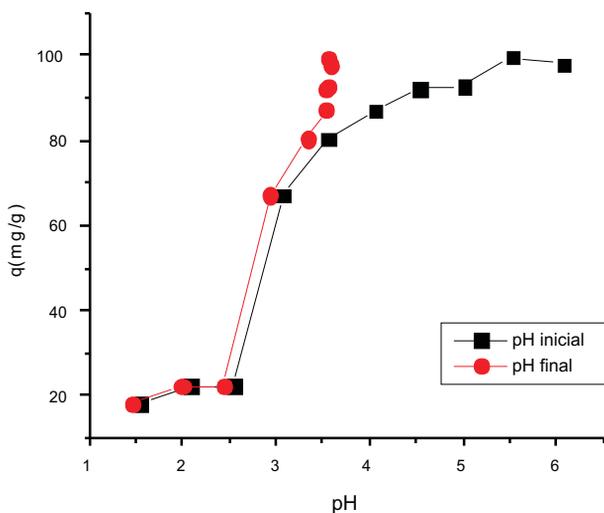


Figura 1: Capacidad máxima de sorción, q , en mg/g a diferentes valores de pH al inicio de la reacción y al final. Co: 42,25 ppm, W: 25 mg y V: 100 mL

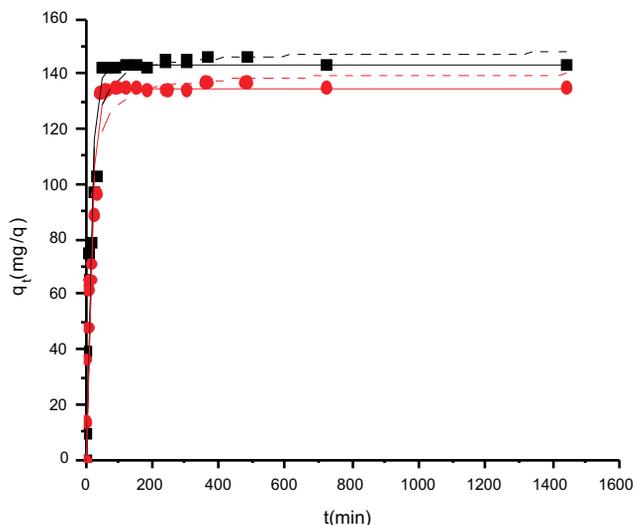


Figura 2: Curvas de tendencia de la cantidad de cadmio adsorbida por unidad de masa de biosorbente con respecto al tiempo (q_t en mg/g) para diferentes granulometrías de biosorbente ($0 < S2 < 125\mu\text{m} < S7 < 500\mu\text{m}$) e igual concentración de metal y biosorbente (39,15 ppm de Cb y 100 mg de pectina). Los ajustes para el modelo de pseudo-primer orden están representados por la línea continua () y para el modelo de pseudo segundo orden por la línea punteada (-----).

En la figura 2 se observa que al comparar los estudios cinéticos de biosorción utilizando diferentes tamaños de partícula se obtiene mayor rendimiento para sistemas con partículas de menor tamaño. Según Pérez-Marín *et al.*¹¹, el tamaño de partícula no influye en la biosorción de metales. Sin embargo, Muñoz¹² encontró que para la absorción de Pb(II) la capacidad de biosorción aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula, debido a la presencia de una mayor área superficial para formar enlaces con el biosorbente. Por otro lado, Volesky^{13,14} explica que las partículas de mayor tamaño presentan una mejor sorción debido a que tienen una mayor transferencia de masa dentro de las partículas del sorbente. Sin embargo, cuando el proceso de adsorción de los iones de un metal se da a nivel de la superficie de la partícula, se observa una mejor adsorción en partículas más pequeñas.

Como se observa en la tabla 1, los valores de R^2 de los datos experimentales obtenidos en la cinética de biosorción comprueban que presentan un mejor ajuste para el modelo de pseudo segundo orden para S2 y S7. La constante de pseudo segundo orden, $k_2 = 8,0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, para S7 aumentó en 13,7% cuando la granulometría disminuyó a 0-125 μm , mientras que la q_e se incrementó de 140,7 a 148,4 mg/g a las mismas condiciones.

Tabla 1: Cinética de biosorción de cadmio en pectina reticulada. Parámetros de las ecuaciones cinéticas de Pseudo 1er Orden y Pseudo 2do Orden para diferentes tamaños de partícula ($C_i = 39,15$ ppm y $S = 100$ mg)

Tamaño de partícula	Pseudo 1er Orden			Pseudo 2do Orden		
	q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^5$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
S2*	142,9	68,7	0,9086	148,4	91	0,9491
S7*	134,5	63,4	0,9398	140,7	80	0,9613

* $0 < S2 < 125\mu\text{m} < S7 < 500\mu\text{m}$

En la figura 3 se observa que el tiempo de contacto entre el cadmio (II) y el biosorbente para alcanzar el equilibrio fue mayor (cerca de 200 min) cuando se trabajó con concentraciones iniciales de cadmio iguales a 70,97 ppm; sin embargo, para concentraciones más bajas (40-20ppm) el tiempo se redujo hasta cerca de 45 minutos, aumentando la constante de velocidad, k_2 , con respecto a S3 en factores de 4 y 20, respectivamente, como se muestra en la tabla 2 debido, posiblemente, a que existe una menor población de iones que migran hacia el biosorbente. Cabe decir que, a concentraciones más altas, todos los iones de cadmio presentes en solución pueden interactuar con los sitios de unión, logrando de esta manera la saturación del biosorbente y alcanzar su capacidad máxima de adsorción. Por otro lado, a concentraciones más bajas, fue menor el rendimiento de biosorción porque, probablemente, no se llegó a alcanzar la saturación de los sitios activos para aprovechar el máximo rendimiento.¹⁵ Los coeficientes de determinación, R^2 , de los datos experimentales también comprueban que S1, S2, S3, S4, S5 y S6 presentan un mejor ajuste para el modelo de pseudo segundo orden. Entre los sistemas con iguales concentraciones de metal S4, S5 y S6, el que presentó mayor saturación del biosorbente con los iones metálicos fue el de menor cantidad de material péctico, S4 (alrededor de 80mg/g). Esto se debe a que hay menor disponibilidad de los sitios de unión para la formación de complejos de iones metálicos. Sin embargo, la capacidad de adsorción en el equilibrio, q_e , se redujo con el incremento de la cantidad de biosorbente (alrededor de 60mg/g), aumentando k_2 con respecto a S4 en factores de 4,5 y 5,5, pudiéndose atribuir a la superposición o agregación de sitios en el biosorbente que disminuyen el área superficial total y aumentan la longitud de la trayectoria de difusión.^{15,16}

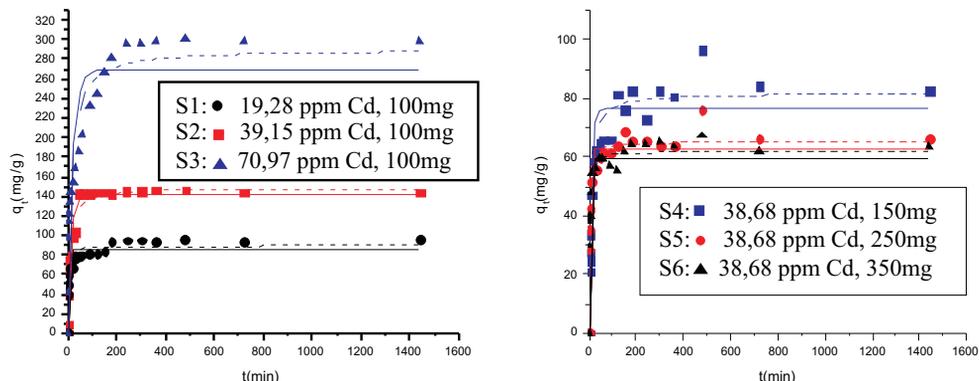


Figura 3: Curvas de tendencia de la cantidad de cadmio adsorbido por unidad de masa de biosorbente con respecto al tiempo, $q(t)$ en mg/g para diferentes concentraciones de metal, manteniendo constante la masa de biosorbente (S1, S2 y S3) y para diferentes cantidades de biosorbente, manteniendo constante la concentración de metal (S4, S5 y S6). Los ajustes para el modelo de pseudo-primer orden están representados por la línea continua (—) y para el modelo de pseudo segundo orden por la línea punteada (- - - -).

Tabla 2: Cinética de biosorción de cadmio en pectina. Parámetros de las ecuaciones cinéticas de Pseudo 1er Orden y Pseudo 2do Orden (tamaño de partícula: 0 – 125 μm).

Sistema	C_i (ppm)	m (mg)	Pseudo 1er Orden			Pseudo 2do Orden		
			q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^5$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
S1	19,28	100	85,9	279,9	0,8382	89,4	497	0,9286
S2	39,15	100	142,5	72,2	0,9094	148,2	92	0,9491
S3	70,97	100	268,4	51,7	0,8092	290,3	26	0,8988
S4	38,68	150	76,3	111,6	0,8832	81,9	175	0,9443
S5	38,68	250	62,8	337,8	0,8802	65,1	792	0,9489
S6	38,68	350	59,9	371,4	0,8767	61,9	973	0,9498

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de cadmio en pectina reticulada correspondió al rango de pH 4,5-5,5, lo cual se explica porque en este rango ocurre una desprotonación dejando libre los grupos carboxilos para la sorción del metal.

A partir del procesamiento de datos se observó que el ajuste no lineal para el modelo de pseudo-segundo orden presenta coeficientes de correlación más altos, en comparación del modelo de pseudo-primer orden.

Al usar un menor tamaño de partícula (0 - 125 μm) se obtiene una mayor disminución de la concentración inicial de cadmio en la solución y una mayor capacidad de adsorción del biosorbente (148,4 mg/g), debido a un incremento en el área superficial. Mientras que a concentraciones bajas de cadmio en la solución, se obtienen menores rendimientos en la biosorción en pectina, sin embargo, aumenta la velocidad de quelación con el metal.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado en la presente investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ministerio de Agricultura. Sector agrario: hidrometeorología. Problemática. [Monografía en internet]. [Consultado el 24 de marzo del 2013]. Disponible en: <http://www.minag.gob.pe/portal/sector-agrario/hidrometeorolog%C3%ADa/cuencas-e-hidrograf%C3%ADa/problem%C3%A1tica>
2. Pacheco, M., Pimentel, J. & Roque, W.. Cinética de la bioadsorción de iones cadmio (II) y plomo (II) de soluciones acuosas por biomasa residual de café (*Coffea arabica*). *Revista Sociedad Química del Perú* 2010; 76(3): 279 - 292.
3. El Comercio. Huánuco: 15 niños intoxicados con plomo, cadmio y arsénico van a lima. [Noticia en internet]. Publicado 18 de enero del 2012. [Consultado el 24 de marzo del 2013]. Disponible en: <http://elcomercio.pe/peru/1362403/noticia-huanuco-15-ninos-intoxicados-plomo-cadmio-arsenico-van-lima>
4. Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I & Dumitriu, D. Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents. *Water, air, and soil pollution* 2003; 142(1-4): 357–373.
5. Siccha, Al. Eficacia de la biosorción de Plomo mediante cochayuyo pre-tratado (*Chondracanthus chamissoi*). Universidad Nacional del Callao. Facultad de Ciencias de la Salud Escuela Profesional de Enfermería 2012.
6. Pinzón-Bedoya, M. & Vera Le. Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Revista DYNA* 2009; 76(160): 25 -106.
7. Devia, J. Proceso para producir pectinas cítricas 2003; Universidad Eafit. 129
8. García, V., Yipmantin, A., Guzmán, E., Pumachagua, R. & Maldonado, H. Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectina reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2011; 77: 173- 181
9. Yu, Q. & Kaewsarn, P. A Model for pH Dependent Equilibrium of Heavy Metal Biosorption. *Korean Journal of Chemistry Engineering* 1999; 16(6): 753-757.
10. Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M. & Ruiz-Núñez, L. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry* 2005; 40: 2649–2654.
11. Pérez-Marín, A., Zapata, V., Ortuño, J., Aguilar, M., Sáez, J. & Lloréns, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of hazardous materials* 2007; 139(1): 122-131.
12. Muñoz, J. Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja "*Citrus cinensis*" pretratada. Universidad Mayor de San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería química 2007.

13. Volesky, B. Sorption and Biosorption. *BV-Sorbex, Inc.* St .Lambert, Quebec, Canada 2004.
14. Volesky, B. Biosorption of heavy metals. CRC Press 1990.
15. Beena, S., King, P. & Prasad, V. Biosorption of copper from aqueous solution by *Chaetomorpha antennina* algae biomass. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2011; 8(4): 353-362.
16. Jaikumar, V. & Ramamurthi, V. Effect of Biosorption Parameters Kinetics Isotherm and Thermodynamics for Acid Green Dye Biosorption from Aqueous Solution by Brewery Waste. *International journal of chemistry* 2009; 1(1): 2-12.

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE *in vitro* DE UN EXTRACTO ACUOSO DE *Allium sativum* variedad HUARALINO

Silvia Suárez Cunza^{*}, Américo Castro Luna, Neptalí Ale Borja

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue evaluar la actividad antioxidante *in vitro* del bulbo de *Allium sativum* (ajo) variedad **hualalino**. Se realizó ensayos para estudiar los metabolitos secundarios azufrados, cuantificando alicina y compuestos orgánicos de bajo peso molecular con grupo tiol. Para los metabolitos oxigenados se evaluó polifenoles y flavonoides. Estos ensayos se realizaron por espectrofotometría. También se cuantificó los minerales por absorción atómica. Los ensayos para estudiar la capacidad antioxidante *in vitro* se hicieron por formación de carbonilos en albúmina tratada con peróxido de hidrógeno y niveles de especies reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS) en glóbulos rojos tratados también con peróxido de hidrógeno. Los principales resultados sobre metabolitos azufrados y oxigenados fueron: a) alicina 2,8 mg/g de bulbo fresco pelado, b) tioles de bajo peso molecular 0,95 μmol cisteína (cis)/ g masa seca, c) polifenoles 2,52 mg equivalente ácido gálico/g masa seca y d) 1,71 mg equivalente quercetina/g masa seca. El extracto ejerce protección antioxidante disminuyendo significativamente ($p < 0,05$) la formación de carbonilos y los niveles de TBARS. En conclusión, el extracto acuoso del bulbo de *Allium sativum* variedad hualalino tiene metabolitos antioxidantes azufrados y oxigenados con capacidad de ejercer efecto antioxidante *in vitro*.

Palabras clave: *Allium sativum*, ajo, actividad antioxidante, carbonilo proteico, lipoperoxidación.

ANTIOXIDANT ACTIVITY *in vitro* OF AQUEOUS EXTRACT OF *Allium sativum* variety HUARALINO

ABSTRACT

The aim of this studio was to evaluate *in vitro* the bulb antioxidant activity of *Allium sativum* var. hualalino. Tests were conducted to study the sulfur secondary metabolites, allicin and quantifying organic compounds of low molecular weight with thiol group. For oxygenated metabolites it was evaluated polyphenols and flavonoids. These assays were performed by spectrophotometry. Mineral was also quantified by atomic absorption. Assays for *in vitro* antioxidant activity were made by carbonyl formation in albumin treated with hydrogen peroxide and thiobarbituric acid reactive species (TBARS) levels in red blood cells also treated with hydrogen peroxide. The main results of sulfur and oxygenated metabolites were: a) allicin 2.8 mg / g of fresh peeled bulb, b) low molecular weight thiols μmol 0.95 cysteine

¹ C.I. de Bioquímica y Nutrición-Facultad de Medicina-UNMSM

² Facultad de Farmacia y Bioquímica-UNMSM

³ Facultad de Química e Ingeniería Química-UNMSM

* ssuarezc@unmsm.edu.pe

(Cys)/g dry mass, c) 2.52 mg polyphenols EAG / g dry mass d) EQ 1.71 mg / g dry mass. The extract had antioxidant protection: decreased significantly the formation of protein carbonyl and TBARS levels ($p < 0.05$). In conclusion, the aqueous extract of *Allium sativum* var. huaralino bulb has oxygenated and sulfur antioxidant metabolites capable of exerting an antioxidant effect *in vitro*.

Keywords: *Allium sativum*, garlic, antioxidant activity, protein carbonyl, lipoperoxidation.

INTRODUCCIÓN

El hombre, a través de la historia, ha empleado una serie de fuentes naturales, no sólo para su alimentación sino también para paliar una serie de dolencias. Parte de esta riqueza de productos naturales empleados ancestralmente es el *Allium sativum* (ajo). Éste constituye uno de los recursos vegetales más antiguo del mundo, usado en el arte culinario y como recurso medicinal por sus diversas actividades biológicas y farmacológicas, que incluyen funciones antimicrobiana, antitrombótica, antiateroesclerótica, anticarcinógeno, antiinflamatorio y antioxidante^{1,2}.

Allium sativum es una hortaliza cuyo bulbo, de sabor fuerte, especialmente en crudo y ligeramente picante, crece hasta 70cm de altura. La raíz bulbosa, está compuesta de 6 a 20 bulbillos, conocidos como "dientes de ajo", reunidos en su base por medio de una película delgada, formando lo que se conoce como "cabeza de ajos". Cada bulbillo se encuentra envuelto por una túnica blanca, a veces algo rojizo, membranoso, transparente y muy delgado, semejante a las que cubren todo el bulbo³. Sus metabolitos secundarios más conocidos son compuestos azufrados; también contiene otros tipos de metabolitos como los oxigenados.

Durante el almacenamiento de los bulbos a bajas temperaturas, la aliina se acumula naturalmente. En promedio el bulbo contiene hasta 0,9% de γ -glutamilcisteína y hasta 1,8% aliina. Además de estos principales compuestos azufrados, los bulbos de ajos intactos contienen una pequeña cantidad de S-alil-cisteína (SAC) pero no de alicina.

El SAC es formado del catabolismo de γ -glutamil cisteína y se le ha reportado como el contribuyente de los beneficios saludables de sus preparaciones. Cuando el ajo es procesado, sea cortándolo o triturándolo, o cuando es deshidratado, pulverizado y luego expuesto al agua, la enzima vacuolar aliinasa (E.C. 4.4.1.4, S-alquil-L-cisteína liasa), rápidamente actúa sobre la aliina, y forma alicina, de olor intenso.

En las últimas décadas se viene estudiando la capacidad antioxidante de diversos productos naturales debido a que los procesos biológicos implican reacciones redox, especialmente en los organismos aerobios; procesos fisiológicos como el envejecimiento, fisiopatológicos como la respuesta inflamatoria y patológicos como la diabetes o enfermedades cardiovasculares son estados en los que la generación de radicales libres y la defensa antioxidante son claves para conservar la homeostasis de los sistemas biológicos y el balance redox⁴; estos estudios incluyen trabajos previos en extractos de ajo de diversas variedades^{5,6}.

Desde hace relativamente poco tiempo se realiza investigaciones rigurosas para crear la base científica que permita una visión y una utilización que conduzca a darle solidez al uso tradicional y a mejorar las diversas formas de conocimiento popular. La creciente demanda de productos naturales de países como el nuestro en mercados internacionales va en paralelo a exigencias cada vez mayores en cuanto a la calidad del producto en los aspectos fisicoquímicos, microbiológicos, genéticos y también en los aspectos bioquímicos, puesto que la optimización de las condiciones de cultivo para conseguir la homogeneidad del recurso tiene que mantener las cualidades terapéuticas por las que se les conoce tradicionalmente.

El interés de la contribución es aportar conocimientos generados en nuestro país, sobre las propiedades químicas y bioquímicas relacionados con sus capacidades antioxidantes de *Allium sativum* cultivado en nuestro territorio.

En el presente trabajo se analizó la variedad huaralino del *Allium sativum* producido por la Estación Experimental Donoso en la provincia de Huaral, departamento de Lima, ubicado a 188 msnm y a 87,6 km al norte de Lima.

El objetivo principal ha sido la evaluación de la actividad antioxidante *in vitro* del extracto acuoso de este bulbo mediante técnicas químicas y bioquímicas *in vitro*.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra

Los bulbos de *Allium sativum* variedad huaralino fueron donados por la Estación Experimental Donoso de la ciudad de Huaral, en los meses de octubre y noviembre del año 2006 y 2007. Los bulbos tenían en promedio un peso de $51,1 \pm 12$ g, diámetro de 5,72 cm y 14 ± 3 bulbillos o dientes por bulbo; el peso promedio por diente fue de 3,64 g. Los reactivos usados en el presente estudio fueron de la casa Sigma-Aldrich Co y de la casa Merck.

Los ensayos mediante espectrofotometría se realizaron en el Centro de Investigación de Bioquímica y Nutrición de la Facultad de Medicina, y las medición de metales por absorción atómica se realizó en la Facultad de Química e Ingeniería Química, ambas de la UNMSM.

Evaluación de metabolitos secundarios azufrados y oxigenados

Cuantificación de alicina y tioles de bajo peso molecular: Para la cuantificación de la alicina se empleó el método de Mirón⁷ usando 4-mercaptopiridina (4-MP); basado en la formación de un enlace disulfuro mixto, 4-alilmercaptotioipiridina. El ensayo se mide por disminución de la absorbancia del 4-MP a 324 nm como producto de la reacción con la alicina. El $\epsilon_{324\text{ nm}}$ es $39600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. El resultado se obtuvo aplicando la siguiente fórmula⁷:

$$[\text{alicina}] \text{ mg/mL} = [A_{324\text{ nm}} (\text{4-MP sin ajo}) - A_{324\text{ nm}} (\text{4-MP con ajo})] \times 0,499$$

Para este ensayo, la muestra se preparó con bulbos frescos de ajo pelados obteniendo un extracto acuoso con agua bidestilada de 46,67 %w/v.

Para el análisis de tioles de bajo peso molecular, se procedió de acuerdo a Di Simplicio et al⁸, con algunas modificaciones. El fundamento es la reacción del grupo tiol con el reactivo de ácido dinitrobenzoico (DTNB). Se preparó un extracto de ajo a una concentración de 40 mg/mL en etanol absoluto (para precipitar las proteínas) y en presencia de 5 mg de ácido ascórbico (agente reductor).

El reactivo DTNB se preparó a una concentración de 5 mM. Se empleó como estándar cisteína, preparando una curva de calibración de cinco concentraciones entre 0,1 a 1,0 mM. En el tubo de reacción se tuvo buffer fosfato de sodio 0,1 M pH 7,0, EDTA 1mM, DTNB 0,5 mM y 100 μL de muestra de ajo o estándar. Después de cinco minutos a temperatura ambiente se leyó a 412 nm.

Cuantificación de polifenoles y flavonoides (metabolitos oxigenados): La cuantificación del contenido de polifenoles se realizó siguiendo el procedimiento de la International Organization for Standardization (ISO) 14502-1; primero se procedió a la extracción de estos metabolitos⁹. Se preparó un extracto con ajo en polvo a una concentración de 40 mg/mL en agua bidestilada a 70°C, se agitó por 10 minutos. Se centrifugó a 200 g x 10 minutos. Se realizó una segunda extracción con el sobrenadante. Ambos extractos fueron unidos y se ajustó el volumen a 10 mL. Este extracto se diluyó 100 veces con agua bidestilada. Cada tubo de reacción se preparó con 100 μL de extracto o referencia y se agrega 500 μL de reactivo Folin-Ciocalteu y 400 μL de Na_2CO_3 7,5%w/v. La lectura se realizó en espectrofotómetro a 765 nm contra agua.

El resultado es expresado como equivalentes de ácido gálico (EAG) en mg/g de materia seca. La concentración de polifenoles en las muestras fue derivada de una curva de ácido gálico de 10 a 50 $\mu\text{g/mL}$. ($y = 0,0123x$; $R^2 = 0,9992$).

La cuantificación del contenido de flavonoides se realizó según el procedimiento De Stalikas¹⁰, empleando tricloruro de aluminio. Se preparó un extracto etanólico de ajo en polvo de 50 mg/mL a 80°C. Agitándose vigorosamente, se dejó por 2 horas y luego se centrifugó a 4000 rpm por 10 minutos. La reacción en el tubo fue: 360 μL del extracto, 40 μL de AlCl_3 5% y 600 μL de agua bidestilada. Después de 30 minutos se leyó a 425 nm. Se preparó una curva de calibración empleando como referencia quercetina (Q), con concentraciones de 10 a 100 $\mu\text{g/mL}$. ($y = 0,0687x$; $R^2 = 0,9996$). El resultado es expresado como equivalentes de quercetina (EQ) en mg/g masa seca.

Evaluación de metales asociados a defensa antioxidante

Se determinó Cu, Zn, Mn, Fe y Se mediante el análisis multielemental de la muestra por ICP-MS (Inductively coupled plasma-mass spectrometry) siguiendo el protocolo EPA 3050B para la preparación de la muestra y el protocolo EPA 6020A, para el procedimiento analítico. En resumen, se trabajó con 0,3417 g de muestra seca, se procedió a una digestión con adición repetida de ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. La digestión resultante se llevó a un volumen de 50 mL. Se usó agua desionizada. Los resultados se reportan en mg/kg.

Evaluación de la actividad antioxidante *in vitro*

Se realizó dos ensayos:

a) Inducción de Estrés Oxidativo en un modelo *in vitro* en eritrocitos humanos

Se trabajó con la metodología de Murphy et al¹¹. Todos los ensayos se realizaron por triplicado de manera independiente.

Se obtuvo los glóbulos rojos (GR) 6 mL de sangre venosa con heparina en ayuno. La muestra de extracto acuoso de ajo se preparó en tres concentraciones: 100 mg/mL, 10 mg/mL y 1 mg/mL.

Se preparó 8 tubos denominados de la siguiente manera:

T1: referencia, GR y PBS, **T2:** estrés, GR y peróxido de hidrógeno, **T3:** estrés y extracto de allium 10 mg/mL, **T4:** estrés y extracto de allium 1 mg/mL, **T5:** estrés y extracto de allium 0,1 mg/mL, **T6:** referencia y extracto de allium 10 mg/mL, **T7:** referencia y extracto de allium 1 mg/mL, **T8:** referencia y extracto de allium 0,1 mg/mL.

Para los ensayos, se preparó GR a una concentración de 25% en buffer fosfato salino (PBS) y NaN_3 2mM. Se colocó el tubo en baño de maría a 37°C con agitación por 30 minutos.

Se preparó la batería de los 8 tubos, cada uno con un volumen total de 0,8 mL. Se colocó en cada tubo 0,32 mL de GR y 80 μL de ajo según la denominación de los tubos indicados arriba, se completa con PBS. Se continuó con el baño de maría a 37°C por 30 minutos y luego se añadió 0,4 mL de peróxido de hidrógeno a los tubos T2, T3, T4 y T5; nuevamente baño de maría 37°C por 60 minutos. Después de concluido el tratamiento, se procedió a medir TBARS.

Determinación de especies reactivas al ácido tiobarbitúrico (TBARS)

Se midió, por espectrofotometría, el complejo MDA-TBA formado por la reacción del malondialdehído (MDA) con el ácido tiobarbitúrico (TBA) a la longitud de 535 nm.

Procedimiento: En tubos con tapa rosca se colocó 0,3 mL de muestra y 0,6 mL de ácido tricloroacético al 20%; se llevó a baño de maría hirviendo por 15 minutos. Se retiró y se añadió 0,9 mL de ácido tiobarbitúrico 0,67% preparado en HCl 0,25N. Se continuó con baño en las mismas condiciones durante 30 minutos, luego se enfrió y se llevó a centrifugación 6000 rpm durante 10 minutos. Los resultados se obtienen empleando el coeficiente de extinción del complejo MDA-TBA, $1,56 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

b) Segundo ensayo: Los **carbonilos proteicos** se producen por el ataque de radicales libres sobre las estructuras proteicas; la presencia de este grupo funcional es evidencia del daño oxidativo a proteínas. El daño oxidativo se realizó empleando peróxido de hidrógeno y Cu^{+2} . La detección de carbonilos se realizó con el 2,4-dinitrofenilhidracina (DNPH)¹².

Para producir el daño oxidativo, en cada tubo se colocó 0,5 mL de albúmina 10 mg/mL y/o ajo 10 mg/mL; se añadió 0,1 mL de sulfato cúprico 5 mM y 0,1 mL de peróxido de hidrógeno 10 mM y completó con agua bidestilada hasta un volumen total de 5 mL. Las muestras no oxidadas se prepararon en el mismo volumen empleando las mismas cantidades exceptuando la adición de los reactivos oxidantes.

Se llevó a agitación a temperatura ambiente durante media hora. Luego se trabajó con dos tubos para cada sistema, preparados colocando 1 mL de muestra y 4,0 mL de HCl 0,25 M para los tubos control; y el mismo volumen de DNPH 10 mM para los tubos de reacción.

Se colocó en baño a temperatura ambiente con agitación durante 1 hora. Se añadió 5,0 mL de TCA 20%; se dejó por 10 minutos en baño de hielo. Se centrifugó a 7000 rpm por cinco minutos. El sedimento se lavó con 4,0 mL de TCA 10% y luego, por tres veces, con 4,0 mL de una mezcla de etanol: acetato de etilo (1:1). El precipitado se disolvió con 2,0 mL de guanidina 6 M, durante 10 minutos a 37°C, agitando.

Se llevó a leer a 365 nm. Para los cálculos se empleó el $\epsilon = 2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Los resultados se expresan en nmol/mg proteína.

Determinación de proteínas: La muestra control disuelta en guanidina se leyó a 280 nm. Se preparó una curva de calibración con una solución de albúmina 2 mg/mL disuelto en la solución de guanidina con concentraciones de 0,25, 0,5, 1,0 y 1,5 mg/mL. La lectura de proteínas de cada tubo se determinó en el tubo control después de añadirle la guanidina. La curva de calibración dio la recta: $y = 0,4791x + 0,0253$; $R^2 = 0,9984$.

Todos los ensayos se hicieron por duplicado en tres determinaciones independientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido de alicina, metabolito secundario mejor conocido del *Allium sativum* resultó ser 1,31 mg/mL de extracto, expresado en ajo fresco pelado corresponde a 2,8 mg alicina/g. Este resultado se encuentra dentro de lo reportado por la literatura: 2,5 a 4,5 mg/g de peso fresco. Resultados reportados por Eagling y Sterling¹³, sobre ajo australiano, muestran valores de alicina entre 7 y 9 mg/g de ajo fresco, determinados por HPLC, mencionan que son los de mayor contenido a nivel mundial pues otros estudios dan resultados desde 1,7 mg/g de peso fresco. Estos autores hacen notar que los mayores niveles de alicina se producen en regiones con climas cálidos, secos y con suelos de alto pH, debido a que en estas condiciones se favorece la captación de sulfato, además de las condiciones de almacenamiento.

La cuantificación de tioles de bajo peso molecular resultó en $0,95 \pm 0,118 \mu\text{mol Cis/g}$ de masa seca en presencia del reductor ácido ascórbico; en ausencia de este agente no se pudo detectar; lo que significa que los tioles se encuentran oxidados.

Sobre los metabolitos oxigenados los resultados para los polifenoles y flavonoides fue $2,52 \pm 0,01 \text{ mg EAG/g}$ masa seca y $1,71 \pm 0,00 \text{ mg EQ/g}$ masa seca, respectivamente. El contenido de polifenoles también fue ensayado en medio metanólico (1,45 mg EAG/g masa seca); el extracto acuoso fue significativamente superior ($p < 0,001$) al extracto metanólico; lo interesante de este resultado es que la literatura consigna de manera preferente la extracción metanólica para la determinación de polifenoles, significa que en el caso del ajo investigado estos metabolitos secundarios son principalmente hidrosolubles, constituyendo una gran ventaja por la economía de este solvente y su aplicación en preparados nutricionales y otros.

Comparando los resultados de los extractos acuoso y metanólico expresados en mg EAG/g masa fresca resultaron superiores a otros ajos reportados en la literatura. Sin embargo, Gorinstein et al⁵ reportaron que el contenido de polifenoles en ajos de Polonia, un valor de 19,4 mg EAG/g masa seca.

En la determinación de flavonoides, también se empleó dos solventes alcohólicos: metanol y etanol. Los resultados fueron significativamente mayores con el solvente etanol ($p < 0,001$). Resalta para ambas determinaciones polifenoles y flavonoides, la menor extracción con metanol; importante, dada la toxicidad de este solvente.

Comparando con otras hortalizas, Pérez-Gregorio et al¹⁴ mostraron que el contenido de flavonoides en cebolla fresca, fue de 390 mg EQ/kg masa fresca y este contenido aumentó a alrededor de 570 mg EQ/kg de masa fresca, cuando fue expuesto a la luz durante 16 días. El bulbo de ajo huaralino exhibió un contenido de 647 mg EQ/kg de masa fresca.

Los resultados de la evaluación de los metales asociados al sistema antioxidante se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Minerales determinados por Análisis Multielemental mediante Inducción de Plasma Acoplada.

Analito	Concentración mg/kg	Analito	Concentración mg/kg
Cobre	2,8	Mn	< 0,1
Hierro	16,7	Cinc	31,2
Potasio	11230	Selenio	< 0,03

La tabla 1 muestra la detección de estos minerales en el ajo como masa seca; los metales antes mencionados fueron detectados aunque estos valores son ligeramente menores a los reportados por USDA National Nutrient Database for Standard Reference: Fe 56,5; Cu 5,33; Mn 9,79; Se 0,239 mg/kg, excepto para el cinc que fue 31,2 mg/kg, ligeramente mayor a 29,9 mg/kg. Es importante mencionar que el mineral más abundante es el potasio. Estos resultados pueden diferir por la variedad del bulbo, clima, suelo y condiciones agronómicas que resultan en diversos contenidos de minerales.

Los ensayos que se realizaron para determinar las actividades antioxidantes in vitro se muestran en las figuras 1 y 2.

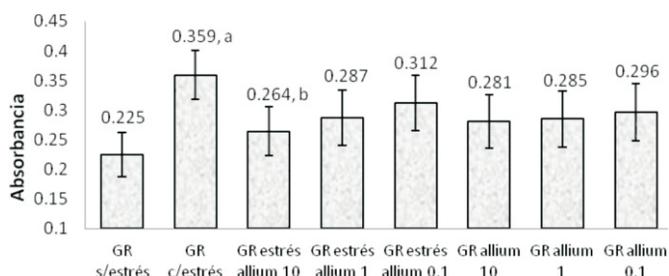


Figura 1. Prevención de la formación de TBARS por efecto de la presencia del extracto acuoso de *Allium sativum* variedad huaralino en un modelo de estrés oxidativo in vitro en eritrocito humano.

a: $p < 0,05$ frente al grupo de glóbulos rojos sin estrés (GRs/estrés), b: $p < 0,05$ frente al grupo de glóbulos rojos con estrés (GRc/estrés).

Los extractos acuosos de ajo huaralino preparados a tres concentraciones también exhibieron significativo efecto protector *in vitro* sobre la lipoperoxidación (TBARS) de los glóbulos rojos humanos (figura 1) a la concentración de 10 mg/mL ($p < 0,05$). Los tratamientos con 1 y 0,1 mg/mL presentaron una disminución de 20% y 13% con respecto al grupo glóbulo rojo oxidado pero sin significancia estadística.

En la misma figura se observa que la presencia del extracto de ajo en el medio de los glóbulos rojos también produce un ligero incremento, no significativo, en comparación con la muestra control; este ligero incremento fue casi homogéneo en las tres concentraciones de extracto; es decir, independiente de la concentración.

En la literatura se reporta que el extracto de ajo, en especial sus componentes orgánicos disulfuros, puede atravesar la membrana del eritrocito y realizar diversas actividades en el medio citoplasmático, probablemente modificando diversas proteínas. Estas actividades ejercen modificaciones favorables. Takasu et al³ han reportado los

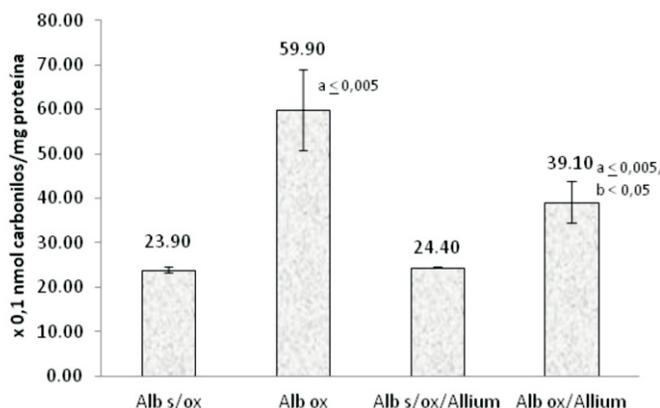


Figura 2. Prevención de la formación de carbonilos proteicos por efecto de la presencia del extracto acuoso de *Allium sativum* variedad huaralino.

a: $p \leq 0,005$ frente a albúmina sin oxidación (Alb s/ox), b: $p < 0,05$ frente a albúmina oxidada (Alb ox)

beneficios del consumo de ajos envejecidos en pacientes con anemia falciforme en un tratamiento por un mes, produjeron disminución significativa ($p < 0,05$) de 58,9% inicial a 29,8% al final del tratamiento.

Ameen et al¹⁵ también han reportado los efectos benéficos en un modelo experimental con ratas hembras sometidas a la toxicidad pulmonar de crisotilo (silicato) por periodos de hasta 180 días. Los principales resultados fueron una inhibición en la formación de TBARS y de la actividad de la enzima arilhidrocarburo hidroxilasa hacia los 90 y 180 días, así como la recuperación del GSH. También se observó inducción de la actividad de la glutatión S-transferasa; entendiéndose con ello que el extracto de ajo puede dar protección mediante cambios en el sistema enzimático de detoxificación.

Los resultados que se reportan en el presente trabajo dan cuenta de ese efecto protector medido por la disminución de la formación de TBARS.

En el caso de la detección de carbonilos proteicos puede observarse en la figura 2 la efectividad del cobre y el peróxido de hidrógeno en la oxidación de la albúmina ($p < 0,005$) y el efecto protector en la formación de los carbonilos del ajo huaralino en comparación con la muestra de albúmina oxidada ($p < 0,05$). El contenido de carbonilos en los ensayos de los tubos de ajo y en el ajo oxidado fue los más bajos, 0,14 y 0,23 nmol carbonilos/mg proteína, respectivamente. Se interpreta que el extracto de ajo no contribuye al incremento de carbonilos, aun cuando este ha sido sometido a un daño oxidativo. Lo expuesto permite plantear el beneficio del extracto de ajo en la protección al daño oxidativo a proteínas. La formación de carbonilos producto del daño oxidativo a proteínas, ha sido demostrado en sistemas biológicos *in vitro* e *in vivo*, por lo que la búsqueda de metabolitos naturales que puedan proteger o remover estos carbonilos será importante con fines fitoterapéuticos. Estudios realizados por Ashraf et al⁶ dan pruebas que los extractos vegetales son capaces de atenuar la formación de carbonilos, de manera semejante al mostrado en este trabajo.

CONCLUSIONES

El extracto acuoso de *Allium sativum* variedad huaralino contiene metabolitos secundarios azufrados (alicina y otros) y oxigenados (polifenoles y flavonoides), así como metales asociados al sistema antioxidante que explicarían el efecto de protección antioxidante *in vitro* disminuyendo la formación de carbonilos proteicos y de peroxidación lipídica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Medicina de la UNMSM por el apoyo parcial económico y a la Estación Experimental Donoso de la ciudad de Huaral por la donación de las muestras.

REFERENCIAS

1. Banerjee SK, Maulika M, Mancahandab SC, Dindac AK, Gupta SK and Maulik SK. Dose-dependent induction of endogenous antioxidants in rat heart by chronic administration of garlic. *Life Sciences*. 2002; 70:1509–1518.
2. Takasu J, Uykimpang R, Sunga MA, Amagase H and Niihara Y. Aged garlic extract is a potential therapy for sickle-cell anemia. *J. Nutr*. 2006; 136: 803S–805S.
3. Pendbhaje NS, Narang AP, Pathan SM, Raotole SA and Pattewar SV. Ethnopharmacology, pharmacognosy and phytochemical profile of *allium sativum* L.: A Review. *Pharmacologyonline*. 2011; 2:845-853.
4. Ceci R, Reyes M, Duranti G, Dimauro Y, Quaranta F, Pittaluga M, Sabatini S, Caserotti P, Parisi P, Parisi A and Caporossi D. Oxidative stress responses to a graded maximal exercise test in older adults following explosive-type resistance training. *Redox Biology*. 2014; 2:65–72.
5. Gorinstein, S; Leontowicz, H; Leontowicz, M; Namiesnik, J; Najman, K; Drzewiecki, J; Cvikrová, M; Martincová, O; Katrich, E and Trakhtenberg, S. Comparison of the main bioactive compounds and antioxidant activities in garlic and white and red onions after treatment protocols. *J. Agric. Food Chem*. 2008; 56: 4418–4426.
6. Ashraf M, Butt MS, Pasha I and Sheikh MA. Phytochemical profiling of pakistani garlic varieties; special attention to antioxidant status. *Pakistan Journal of Science*. 2013; 65 (4): 478–485.

7. Miron T, Shin I, Feigenblat G, Weiner L, Mirelman D, Wilchek M and Rabinkov A. A spectrophotometric assay for allicin, alliin, and alliinase (alliin lyase) with a chromogenic thiol: reaction of 4-mercaptopyridine with thiosulfates. *Analytical Biochemistry*. 2002; 307: 76–83.
8. Di Simplicio P, Cacace MG, Lusini L, Giannerini F, Giustarini D and Rossi R. Role of protein -sh groups in redox homeostasis—the erythrocyte as a model system. *Archives of Biochemistry and Biophysics*. 1998; 355(2): 145–152.
9. Anesini C, Ferraro GE and Filip R. Total polyphenol content and antioxidant capacity of commercially available tea (*camellia sinensis*) in Argentina. *J. Agric. Food Chem.* 2008; 56: 9225–9229.
10. Stalikos CD. J. Extraction, separation, and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *J. Sep. Sci.* 2007; 30: 3268–3295.
11. Murphy PG, Davies MJ, Columb MO and Stratford N. Effect of propofol and thiopentone on free radical mediated oxidative stress of the erythrocyte. *British Journal of Anaesthesia*. 1996; 76: 536–543.
12. Punchard NA and Kelly FJ, editors. Free radicals a practical approach. London: Oxford University Press; 1996.
13. Eagling D and Sterling S. A cholesterol-lowering extract from garlic. Australia: Rural Industries Research and Development Corporation. 2000; 18pp.
14. Pérez-Gregorio M.R., García-Falcón M.S., Simal-Gándara J. Flavonoids changes in fresh-cut onions during storage in different packaging systems. *Food Chemistry*. 2011; 124: 652–658.
15. Ameen M, Musthapa MS, Abidi P, Ahmad I and Rahman Q. Garlic attenuates chrysotile-mediated pulmonary toxicity in rats by altering the phase I and phase II drug metabolizing enzyme system. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*. 2003; 17 (6): 366–371. DOI: 10.1002/jbt.10100.

INFORMACIONES

DEL 31° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA (Lima) Del 14 al 17 de octubre

Trabajos de investigación

Se presentaron 593 trabajos de investigación, repartidos entre las secciones: Química Analítica, Química Inorgánica, Química Orgánica, Fisicoquímica, Bioquímica, Educación Química, Química de los Alimentos, Química Ambiental, Química Cosmética, Química Industrial, Química de los Materiales, Química Médica, Química de los Polímeros, Química de los Productos Naturales, Química Teórica y Computacional, Química Verde e Historia y Filosofía de la Química.

Conferencias

Fue un total de 52 Conferencias ofrecidas durante los 4 días de Congreso. Entre los temas tratados destacó la exposición del Dr. Carlos Bustamante. Manifestó que los métodos desarrollados en Bioquímica han hecho posible seguir en tiempo real el comportamiento individual de moléculas sujetas para medir la energía generada en el curso de una reacción.

El Dr. Javier García Martínez destacó que la producción de energía, el uso de recursos y el progreso económico deben gestionarse de manera óptima para asegurar la supervivencia a largo plazo de la especie humana. Recalcó la importancia de incluir a los jóvenes científicos en la conversación acerca de la sostenibilidad, ya que los cambios que se produzcan los involucrará directamente.

Comentó que Global Young Academy (GYA) es la primera red internacional de jóvenes investigadores, que pone énfasis en la promoción de la ciencia y la participación de jóvenes en diversas cuestiones científicas clave como, por ejemplo, la sostenibilidad, e invitó a los jóvenes peruanos a participar en esta red.

Otras conferencias trataron sobre el desarrollo de materiales, que por su estructura cristalina, alta superficie específica y una microporosidad con canales bien definidos y ordenados, ofrecen potenciales aplicaciones industriales. Se trató también el tema de los avances logrados en la síntesis de nanopartículas y sus posibles aplicaciones biomédicas y en catálisis.

En el área de la Química Inorgánica, y más concretamente en la Química de Coordinación, se trató del avance logrado, debido a la amplia variedad de interacciones posibles, que abren paso a una gran diversidad de estructuras, como los armazones metal-orgánicos y los polímeros de coordinación de altas dimensionalidad.

Simposios

I Simposio Iberoamericano de Nanotecnología

Participaron como expositores los Doctores Javier García, Carlos Cabrera, María Quintana, José Vega, Roberto Candal, y como moderadora la Ing. Ana María Osorio.

Entre los diversos temas tratados, destacan:

- Importancia de las celdas de combustible y biosensores en la nanotecnología.
- Uso de los nanomateriales para encarar el grave deterioro del medio ambiente.
- El material grafeno ofrece un amplio campo para diferentes aplicaciones, dadas su alta resistencia mecánica y su gran conductividad electrónica.
- Entre los nanomateriales resaltan los óxidos metálicos, por su alta capacidad catalítica y

su elevada área superficial.

Simposio sobre los aminoácidos: Son piezas fundamentales de la salud

Fue auspiciado por Ajinomoto del Perú S.A.

Participaron los Doctores: Teresa Blanco, Saby Mauricio, Rafael Figueredo. Actuó como moderadora la Dra. Ana María Muñoz.

Se vio la importancia de los aminoácidos en la nutrición humana, y como sustrato para síntesis del glutatión, principal antioxidante endógeno, e involucrado en la regulación osmótica del estado de hidratación celular.

Simposio sobre dermocosmética

Tuvo como expositores a los Doctores: Omar Hugo Santamaría, Elane B. Schulz, Krishna M. Kumakawa. Como moderador el Dr. José R. Juárez E.

El Simposio cumplió ampliamente con el objetivo de fomentar el conocimiento de los aspectos más importantes relacionados con los efectos de la radiación solar y la prevención del cáncer de la piel.

Simposio de investigación en educación química

Los expositores fueron los Doctores Melanie Cooper, María T. Oliver-Hoyo, Johanna Camacho G., Carolina Lizarazo C. Actuó como moderadora la Dra. Patricia Morales Bueno.

Durante el Simposio se intercambiaron experiencias en torno a cuatro temas principales:

- Aprendizaje y enseñanza de la Química. Formación del profesorado. Divulgación de la Química. Innovación en Química.

Asimismo, se establecieron vínculos para un trabajo en conjunto, con proyección a la creación de redes de investigación.

Mesa redonda: Experiencias y desafíos en la búsqueda de la innovación en productos naturales.

Como expositores participaron los Dres.: María Inés Carazo, Rosario Uría, Mirtha Navarro, Elmer Lava.

Los panelistas fueron los Dres.: Javier Verástegui, Eduardo Ferré, Genaro Vivanco y Luis Rosa-Pérez. Actuó como moderadora la Dra. Diana Flores.

Se cumplió con los objetivos fijados: Difundir el conocimiento de la ciencia, la tecnología y la innovación para alcanzar el desarrollo y sostenibilidad de los Productos Naturales en nuestros países latinoamericanos, con el fortalecimiento de capacidades, y la comercialización.

Festival de química

En el marco del Congreso se realizó el FESTIVAL DE QUÍMICA, una actividad promovida por la American Chemical Society (ACS) que se ha realizado con mucho éxito anteriormente en países como México, Puerto Rico, Chile y Colombia. Este año, la ACS ha tenido a bien encargar a la Dra. Patricia Morales Bueno, Decana del Colegio de Químicos del Perú, la coordinación local de la actividad, cuya organización se realiza conjuntamente con la Sociedad Química del Perú, el Colegio de Químicos del Perú y el Grupo de Investigación y Desarrollo de Estrategias para la Enseñanza de la Química (GIDEEQ, PUCP).

La cita fue el martes 14 de octubre, de 11:00 a.m. a 4:00 p.m., en la zona de estacionamiento del centro comercial Plaza San Miguel (Cruce de la Av. La Marina y Av. Riva Agüero). Este

evento tuvo como fin la difusión de la disciplina dirigida al público en general, pero principalmente en edad escolar.

Las actividades estuvieron diseñadas para promover la comprensión pública de la Química en las comunidades locales y comunicar el valor y el impacto de la Química en sus vidas. Se demostró la importancia de la Química en la vida diaria.

HOMENAJE A LOS 80 AÑOS DE LA REVISTA

Durante la ceremonia de clausura del Congreso se recordó los 80 años de vida de la Revista (Boletín) de la Sociedad Química del Perú. Se pasó un video con una lista de los socios que más contribuyeron, con la publicación de sus trabajos, a la difusión del Boletín durante los primeros años:

Fortunato Carranza Sánchez,
 Víctor Cárcamo Márquez,
 Ángel Maldonado Alcázar
 Alberto Guzmán Barrón
 Santiago Antúnez de Mayolo

Un recuerdo especial fue para el Dr. Juan de Dios Guevara Romero, quien durante 60 años como Secretario General permanente, respondió de todo el proceso de publicación del Boletín (Revista) de la SQP.

En el mismo video apareció una lista de investigadores que publicaron en la Revista durante los últimos 25 años.

Olga Lock SIng	Eduardo Castro
Lothar Beyer	María del Rosario Sun Kou
Antonio Monge Vega	Gino Italo Picasso E.
Emilio Guija Poma	Abel Navarro
Hielke Haak Mores	Bertha Llanos
Noemí Belloni	Rosario Rojas
César M. Fuertes Ruitón	Adolfo La Rosa Toro
Armando Yarlequé Chocas	Ana María Muñoz Jáuregui
Jorge Angulo Cornejo	Julio Santiago Contreras

A ellos y a todos los que publicaron algún trabajo les llega el mérito de que la Revista haya cumplido 80 años de publicación, con 4 números por año, nunca interrumpidos.

Durante la ceremonia de homenaje hizo uso de la palabra el actual editor, Luis Valles Fernández quien recibió una placa recordatoria de manos del presidente de la Sociedad Química del Perú, Dr. Mario Ceroni.

ÍNDICE DE MATERIAS
Rev. Soc. Quím. Perú
(Vol 80 - Año 2014)

- Actividad antioxidante y fotoprotectora <i>in vitro</i> de una loción y gel elaborados extracto estabilizado de camu camu (<i>Myrciaria dubia</i> , Kunth), por Miguel A. Inocente Camones, Gloria Eva Tomas Chota, Juana Huamán Malla, Ana María Muñoz Jáuregui, Rosa Isabel García Morán, Glorinda Quispe Fuentes, Christian Jesús Palomino Pacheco, Evelyng del Rosario Taype Espinoza	65
- Actividad antioxidante <i>in vitro</i> de un extracto acuoso de <i>Allium sativum</i> , variedad huaralino, por Silvia Suárez Cunza, Américo Castro Luna, Neptalí Ale Borja.	308
- Actividad emulsificante y de remoción de metales pesados del ramnolípido producido por <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PB 25, por Daniel Giraldo, Susana Gutiérrez y Fernando Merino	35
- Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje, por María del Rosario Sun-Kou, Daniel Obregón - Valencia, Ángela Pinedo - Flores, Ana Lucía Paredes - Doig, Javier Aylas - Orejón.	225
- Análisis de biodiesel preparado a partir de residuos de aceite doméstico, mediante RMN, por Juan Carlos Cedrón, Arturo Moncada, Piero Mendoza.	3
- Caracterización de una espirolactona sesquiterpénica α -metilénica obtenida de <i>Ambrosia arborescens</i> Miller y evaluación de su actividad biológica en <i>Tripanosoma cruzi</i> , por Teresa Cano de Terrones	124
- Cuantificación de polifenoles en hojas de un clon de <i>Uncaria tomentosa</i> (Wild. ex Schult) D.C., proveniente de tres localidades de la región Ucayali, por Ruth S.R. Gilberto Dominguez. Deysi R- Guzmán	174
- Decoloración del anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton, por Carlos Gamarra Güere, Adolfo La Rosa-Toro Gómez.	24
- Determinación de compuestos fenólicos, flavonoides totales y capacidad antioxidante en mieles peruanas de diferentes fuentes florales, por Ana María Muñoz Jáuregui, Carlos Alvarado-Ortiz L., Teresa Blanco Blasco, Benjamín Castañeda Castro, Julio Ruiz Quiróz, Angel Alvarado Yarasca.....	287
- Determinación de timol y carvacrol en hojas de orégano por HPLC FL, por Lena Téllez, Fermín Arévalo, Henry Juárez, Pedro Altamirano, Karina Ccapa, Jorge Chávez, Lizardo Visitación.	279
- Estudio comparativo del agregado de enmiendas orgánicas e inorgánicas en procesos de biorremediación de suelos norpatogónicos, contaminados con petróleo, por Cecilia E. Silvana Alvaro, Miguel A. Martínez, Lucas A. Arocena. ...	251
- Estudio teórico de las propiedades ópticas no lineales en especies 4-amino-4'-nitro difenilsulfuro-3-sustituído, por Jean P. Incháustegui, Rodolfo Pumachagua..	157

- Estudio de parámetros fisicoquímicos para la fitorremediación de Cd (II) y Hg (II) con la especie *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), por Víctor Raúl Poma Llantoy, Ana C. Valderrama Negrón. 164
- Estudio de la reactividad en moléculas fenólicas mediante la función de Fukui, por Carlos A. Sernaqué, Luis G. Calvo, Rodolfo Pumachagua. 97
- Estudio de la biosorción de Rojo ácido 18, Azul básico 99 y Amarillo básico 57, presentes en los tintes de cabellos, con residuos de hojas de té verde, por Luciano Bellatín, Oscar Herrera, Abel Navarro, Rosario Sun-Kou y Bertha Llanos. 9
- Estudio de la cinética de biosorción de iones cadmio (II) en pectina reticulada proveniente de cáscaras de naranja, por Deysi Sánchez Sánchez, Víctor García Villegas, Andrea Yipinantin Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Neptalí Ale Borja, Holguer Maldonado García. 298
- Micropartículas de Ag/Ag₂S tipo core-shell como sensor potenciométrico para la detección de cianuro, por Adolfo La Rosa-Toro Gómez, Renzo Olazo Quispe. 51
- Monitoreo y evaluación del grado de contaminación en los laboratorios de la FQIQ, UNMSM, y su impacto en la salud y medio ambiente, por Juana Sandívar, Ana Laura Lengua, Norma Salas, Hilda Carhuancho, María Lino, Manuel Béjar, José Pino, Pilar Pino, Sheyla Chero, Wilver Auccahuasi. 211
- Nanoestructuras mesoporosas 1D de TiO₂ obtenidas por el método hidrotermal, por Julieta Cabrera, Alcides López, Ricardo Vilchez, Hugo Alarcón, Juan Rodríguez. 262
- Optimización de la técnica de voltamperometría de adsorción (Adsv) en la determinación de amaranth sobre electrodos serigrafados de carbono. Efecto de surfactantes en la sensibilidad, por Karen Licet Bolaños, Edgar Nagles, Verónica Arancibia, Manuel Otiniano, Yaritza Leiva, Adrián Mariño, Laura Scarpetta. 115
- Phytochemical study of *Echinopsis peruviana*, por Pedro A. Baldera-Aguayo y Víctor M. Reyna Pinedo. 202
- Polifenoles, micronutrientes minerales y potencial antioxidante de papas nativas, por Silvia Suarez, Neptalí Ale, Juan Trabucco, Oswaldo Sanabria. 108
- Preparación de catalizadores basados en Ce-Pr para la combustión de n-hexano, por Gino Picasso, Pedro Navarro, César Zavala, Alcides López, Rosario Sun-Kou. 270
- Preparación de catalizadores basados en Cu-Mn para la combustión de n-hexano, por Gino Picasso, Freddy Belleza, César Zavala, Alcides López, Rosario Sun-Kou. 237
- Selección de sistemas de pintura para control de corrosión atmosférica en un campo de explotación petrolera en la costa norte de Perú, por Claver Hugo Guerra Carvallo. 192

- Síntesis, caracterización y aplicación de armazones metal-orgánicos en la adsorción de dimetilamina, por María del Rosario Sun Kou, Fabiola Bravo Hualpa, Rodrigo Suito, Gino Picasso Escobar, Christian Samanamu. 85
- Síntesis y caracterización de celulosa amorfa a partir de triacetato de celulosa, por José Vega Baudrit, María Sibaja B., Svetlana Nikolaeva N., Andrea Rivera A. 45
- Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido tradicional y alternativo que utiliza acomplexantes de cromo, por Hansel Miguel Córdova Bravo, Rocío Vargas Parker, Mary Flor Cesare Coral, Lisveth Flores del Pino, Lizardo Visitación Figueroa. 183
- Utilización de la química computacional: Método semiempírico PM3, para elucidar la estructura del complejo bis (1,5-difenil-1,2,4-triazol-3-tionato) plomo (II) (Pb (DTT)), por Jorge R. Angulo-Cornejo, Carlo F. Tovar Taboada. 136

ÍNDICE DE AUTORES
Rev. Soc. Quím. Perú
(Vol 80 - Año 2014)

A.	Ale, B., Neptalí	108,	G.	Gamarra G., Carlos	2
	Altamirano, Pedro			García M., Rosa	65
	Alvarado-Ortiz, Carlos			García V., Víctor	
	Alvarado Y., Angel			Giraldo, Daniel	35
	Angulo C., Jorge R.	136		Guerra C., Clever H.	1
	Arancibia, Verónica	115		Gutiérrez, Susana	35
	Arévalo, Fermín			Guzman L., Enrique	
	Anccahuasi, Wilver	211		Guzmán, Deysi R.	174
B.	Baldera A., Pedro A.	202	H.	Herrera, Oscar	9
	Béjar, Manuel	211		Huamán M., Juana	65
	Bellatín, Luciano	9			
	Beltrán S., Rodrigo	85			
	Blanco B., Teresa		I.	Incháustegui, Jean P.	157
	Bolaños, Karen L.	115		Inocente C., Miguel A.	65
	Bravo H., Fabiola	85			
C.	Calvo, Luis G.	97	J.	Juárez, Henry	
	Cano de T., Teresa	124			
	Carhuanchu, Hilda	211	L.	La Rosa-Toro, Adolfo	24, 51
	Castañeda C., Benjamín			Leiva, Yaritza	115
	Castro L., Américo			Lengua, Laura	211
	Ccapa, Karina			Lino, María	211
	Cedrón, Juan C.	3		Llanos, Bertha	9
	Cesare C., Mary F.	183		Lock S., Olga	1
	Chávez, Jorge				
	Chero, Sheyla	211	M.	Maldonado G., Holgue	
	Córdova B., Hansel M.	183		Mariño, Adrián	115
 				Mendoza, Piero	3
D.	Domínguez, Gilberto	17		Merino, Fernando	35
 				Moncada, Arturo	3
F.	Flores del P., Lisveth	183		Muñoz J., Ana María	65, 7

N.	Nagles, Edgar	115	T.	Taype E., Evelyng	
	Navarro, Abel	9		Téllez, Lena	
	Nikolaeva N., Svetlana			Tomas Ch., Silvia E.	65
O.	Olazo Q., Renzo	51		Tovar T., Carlo F.	136
	Osorio, Ana	211		Trabucco, Juan	108
	Otiniano, Manuel	115	V.	Valderrama N., Ana C.	1
P.	Palomino P., Christian J.			Valles F., Luis	83, 140
	Picasso E., Gino	85		Vargas P., Rocío	183
	Pino, José	211		Vega B., José	45
	Pino, Pilar	211		Visitación F., Lizardo	
	Poma LL., Víctor R.	164	Y.	Yipmantin O., Andre	
	Pumachagua, Rodolfo	97,			
Q.	Quispe F., Gloria	65			
R.	Reyna P., Víctor M.	202			
	Rivera A., Andrea	45			
	Romero, Ruth S.	174			
	Ruiz Q., Julio				
S.	Salas, Norma	211			
	Samanamú, Christian	85			
	Sanabria, Oswaldo	108			
	Sánchez S., Deysi				
	Sandívar, Juana	211			
	Santiago, Julio	155			
	Scarpetta, Laura	115			
	Sernaqué, Carlos	97			
	Sibaja B., María	45			
	Suárez C., Silvia	108,			
	Sun Kou, María del R.	9, 85,			

Edición gráfica:
ESERGRAF
Jr. Los Halcones 293
Bellavista - Callao
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)

80

BOLETIN
DE LA

años

SOCIEDAD QUIMICA DEL PERU

SUMARIO

EDITORIAL	5
BIOGRAFIA DEL Ing. JOSE R. de la PUENTE	8
GASES DE COMBATE, por el Dr. Miguel Noriega del Aguila	11
GASES TOXICOS EN EL SUBSUELO DE LIMA, por el Dr. Fortunato Carranza	36
DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE GRASAS, PROTEINAS Y AZUCARES EN LAS LECHES CONDENSADAS, por los señores Dr. Fortunato Carranza y Sr. Jorge Barcellos	40
ESTUDIO QUIMICO DE LAS AGUAS DE LA LAGUNA DE BOZA, por el señor Víctor Carcamo	44
VALORACION DE LA GLUCOSA URINARIA, por el señor Abel Castilla	49
ANALISIS DE TRABAJOS QUIMICOS	51
ECOS DE LA SOCIEDAD QUIMICA	56
TABLA DE PESOS ATOMICOS INTERNACIONALES	57

Vol. I

JULIO
1934

No. 1