

ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

Volumen 88 N° 4
OCTUBRE - DICIEMBRE 2022



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)
ISSN impreso: 1810-634X
ISSN on line: 2309-8740

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón
Miembros : Julio Santiago Contreras
Lisveth Flores Del Pino
Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

COMITÉ CONSULTIVO

Dr. Alarcón Cavero, Hugo
Universidad Nacional de Ingeniería
UNI

Dra. Larrea Valdivia, Adriana
Universidad Nacional de San Agustín
de Arequipa -- UNSA

Dr. Areche Medina, Carlos
Universidad de Chile
Chile

Ruiz Quiroz, Julio
Universidad Nacional Mayor de San
Marcos UNMSM

M. Sc. Bautista Cruz, Nelson
Universidad Nacional Mayor de San
Marcos - UNMSM

Santiago Contreras, Julio
Universidad Nacional Mayor de San
Marcos UNMSM

Dr. Kong, Maynard
Pontificia Universidad Católica del Perú
PUCP

Valderrama Negrón, Ana Cecilia
Universidad Nacional de Ingeniería
UNI

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

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 88

OCTUBRE - DICIEMBRE 2022

N° 4

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2022 – marzo 2024)

Presidente	:	Mg. Nora Gabriela Herrera Hernández
Vice-Presidente	:	Dra. Santos Haydeé Chávez Orellana
Tesorera	:	Dra. Ana Lucy Siccha Macassi
Secretario	:	Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga
Director Administrativo	:	Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Vocales	:	Q.F. Gabriela Soriano Chávez Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas Mg. Fernando Carlos Carrasco Solís Dra. Magali Camila Vivas Cuéllar Dra. Mercedes Puca Pacheco MSc. Christian Ronald Jacinto Hernández

Comisión de Economía y Finanzas
Presidenta: Dra. Ana María Osorio Anaya

Comisión de Publicaciones
Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas
Presidenta: Mg. Fernando Carrasco Solís

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CONTENIDO
(Vol. 88 – N° 4 – 2022)

Trabajos Originales

- Eficiencia de la harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) en la remoción de turbidez de aguas residuales domésticas por, Mark Gabriel Pinchi Del Aguila, Lady Sheyla Carranza Reátegui, Carmelino Almestar Villegas. 301

- Estudio del contenido de los ácidos grasos y alcanos en la especie vegetal Sanqui (*Corryocactus brevistylus* subsp. puquiensis) por, Nadia Rodríguez Hamamura, Otilia Acha de la Cruz†, Ingrit Elida Collantes Díaz. 309

- Estudio teórico de la adsorción de moléculas de catequina, quercetina y ácido gálico sobre hierro como potenciales inhibidores de corrosión: simulación computacional por, Carlos H. Córdova, Adolfo La Rosa-Toro G. 323

- Remoción de arsénico del agua del río Locumba (distrito de Ite, región de Tacna-Perú), utilizando cloruro férrico por Angélica Machaca Rodríguez, Jean Carlos Pizarro Rabanal, Lorena Cornejo Ponce, Dante Morales Cabrera, Edgardo Avendaño Cáceres. 333

- Validación de un método por cromatografía líquida de ultra alta presión (UHPLC/MS/MS) para la cuantificación de carbamatos en suelo agrícola por, Gloria Cosco Salguero, Luis Gómez Guerrero. 351

- Informaciones** 365

Revista Arbitrada

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

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

EFICIENCIA DE LA HARINA DE CÁSCARA DE CACAO (*THEOBROMA CACAO*) EN LA REMOCIÓN DE TURBIDEZ DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS

Mark Gabriel Pinchi Del Aguila^a, Lady Sheyla Carranza Reátegui^a, Carmelino Almestar Villegas^a

RESUMEN

El objetivo del artículo fue analizar la eficiencia de la harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) en la remoción de turbidez de aguas residuales domésticas. Las dosis del coagulante fueron 600, 800 y 1000 mg/L, con velocidad rápida de 180 RPM por un minuto, velocidad lenta (40 y 60 RPM) por 15 minutos y tiempo de sedimentación de 15 minutos. El volumen de cada jarra fue de 1 L. Se encontró un p-valor de 0,001 para el factor velocidad lenta; es decir existe diferencia significativa de la turbidez para los dos valores de velocidad lenta. Para el factor concentración de floculante, el p-valor fue 0,737; es decir, no existe diferencia significativa de la turbidez para los cuatro valores de concentración de floculante. Asimismo, el p-valor para la interacción (velocidad lenta * concentración) fue 0,737; es decir no fue significativo. Se concluye que el uso de floculantes naturales es una alternativa sustentable para la remoción de turbidez del agua residual doméstica.

Palabras claves: coagulante natural, floculante natural, turbidez

EFFICIENCY OF COCOA SHELL FLOUR (*THEOBROMA CACAO*) IN THE REMOVAL OF TURBIDITY FROM DOMESTIC WASTEWATER

ABSTRACT

The objective of the article was to analyze the efficiency of cocoa (*Theobroma cacao*) shell flour in removing turbidity from domestic wastewater. The coagulant doses were 600, 800, and 1000 mg/L, with a fast speed of 180 RPM for one minute, a slow speed (40 and 60 RPM) for 15 minutes, and a settling time of 15 minutes. The volume of each jar was 1 L. A p-value of 0.001 was found for the slow speed factor; that is, there is a significant difference in turbidity for the two slow speed values. For the flocculant concentration factor, the p-value was 0.737; that is, there is no significant difference in turbidity for the four values of flocculant concentration. Likewise, the p-value for the (slow speed * concentration interaction) was 0.737; that is, it was not significant. It is concluded that the use of natural flocculants is a sustainable alternative for the removal of turbidity from domestic wastewater.

Keywords: natural coagulant, natural flocculant, turbidity

^a Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Peruana Unión, Jr. Los Mártires 340, Tarapoto, Perú, markpinchi@upeu.edu.pe, código Postal 22201

INTRODUCCIÓN

El agua potable es una necesidad básica en todo el mundo; sin embargo, las actividades antropogénicas ponen en peligro la calidad que esta posee, en especial en los países que están en proceso de desarrollo, originando así que cualquier población o comunidad se vea afectada¹.

En el Perú más de la mitad de los habitantes no tienen acceso a los servicios de saneamiento y agua potable en sus viviendas, generalmente, las personas sin acceso a este recurso viven en zonas alejadas más conocidas como áreas rurales, centros poblados, caseríos, etc².

El departamento de San Martín, a pesar de estar rodeada por diferentes fuentes hídricas, no está libre de esta problemática, principalmente en las zonas alejadas de las principales ciudades. El agua potable debe cumplir ciertas características para que pueda ser consumida. Uno de los parámetros más importantes es la turbidez, la cual puede ser removida por diferentes procesos. Dentro de ellos está la coagulación, que consiste en la agregación y retiro de componentes coloidales responsables de la turbidez³.

Existen coagulantes químicos que son mayormente utilizados para el proceso de remoción de turbidez de agua residuales como son el sulfato de aluminio, aluminato de sodio y sulfato ferroso, pero estos tienen una desventaja al momento de sedimentarse, debido a que son compuestos químicos que generan una problemática ambiental⁴.

Desde otra perspectiva, muchos investigadores vienen desarrollando como alternativa de solución polímeros naturales de origen vegetal y animal, debido a que son rentables económicamente, de tal manera que permiten contrarrestar el uso excesivo de coagulantes convencionales en el tratamiento de aguas residuales⁵.

En tal sentido resultó de mucha importancia la selección del cacao (*Theobroma cacao*) como coagulante para la remoción de turbidez de las aguas residuales domésticas. De lo antes mencionado, en el presente estudio se busca analizar la eficiencia de la harina de cacao (*T. cacao*) para la remoción de turbidez del agua residual doméstica. Asimismo, en el departamento de San Martín, el cacao es uno de los cultivos principales y que durante la etapa de post cosecha se genera grandes cantidades de residuos, los cuales pueden ser aprovechados como coagulantes naturales.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en el campus de la Universidad Peruana Unión- filial Tarapoto, ubicado en el departamento de San Martín, provincia de San Martín, distrito de Morales, el cual se encuentra a una altitud de 283 m.s.n.m., teniendo como coordenadas 345607 (E) y 9284368 (N).

El método que se utilizó fue experimental, ya que se determinó la eficiencia de remoción de turbidez de aguas residuales con la harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*), por medio del cual se observaron los efectos que se producen en la variable independiente.

Para la muestra se consideró un volumen de 25 L de agua residual doméstica de la Urbanización La Planicie, Distrito de Morales. La toma de muestra tuvo las coordenadas 345375 (E) y 9284789 (N). El diseño experimental estuvo compuesto por dos factores: Dosis de solución madre de harina de cáscara de cacao con tres niveles y un control (600, 800 y 1000 mg/L), con velocidad rápida de 180 RPM durante un minuto, velocidad lenta (40 y 60 RPM) en un tiempo de 15 minutos y tiempo de sedimentación de 15 minutos. El volumen de cada jarra fue de 1 L. Los tratamientos del ensayo fueron: 0 mg /L x 40 RPM, 600 mg/L x 40 RPM, 800 mg/L x 40 RPM, 1000 mg/L x 40 RPM, 0 mg /L x 60 RPM, 600 mg/L x 60 RPM, 800 mg/L x 60 RPM y 1000 mg/L x 60 RPM⁶. Para obtener la harina de cáscara de cacao se utilizó la metodología de Deviran⁷, la cual se indica el en siguiente flujograma.

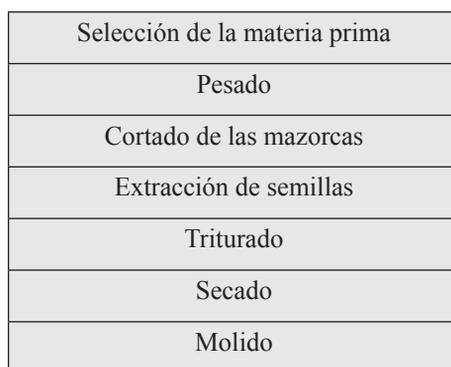


Figura 1. Diagrama de flujo de obtención de la harina de cáscara de cacao

A continuación, se describen las operaciones de la obtención del floculante natural⁷:

Selección de la materia prima: Se escogió las mazorcas de cacao con un índice de madurez adecuado.

Pesado: En esta operación se procedió a pesar las mazorcas de cacao seleccionados teniendo como resultado 4,450 kg.

Cortado de mazorcas: Esta etapa consiste en cortar las mazorcas en dos partes iguales.

Extracción de semillas: Se realizó la extracción de semillas de aquellas mazorcas de cacao cortadas en dos partes iguales.

Triturado: Consiste en cortar o triturar la mazorca de cacao en cuadros pequeños para dar un secado adecuado.

Secado: Se procedió a secar la mazorca de cacao triturado en cuadritos durante 5 días.

Molido: Se procedió a moler 3 veces consecutivas la cáscara de cacao seco en un molino manual, obteniendo así 0,105 g de harina de cáscara de cacao.

Almacenado: La harina de cáscara de cacao obtenida se colocó en una bolsa Ziploc para su almacenado correspondiente a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la turbidez

Al desarrollar el análisis de varianza, se encontró un p-valor de 0,001 para el factor velocidad lenta; es decir, existe diferencia significativa de la turbidez para los dos valores de velocidad lenta. Por otro lado, para el factor concentración de floculante, el p-valor fue 0,737; es decir no existe diferencia significativa de la turbidez para los cuatro valores de concentración de floculante. Asimismo, el p-valor para la (velocidad lenta * concentración) fue 0,737; es decir, no fue significativo (Tabla 1).

Tabla 1. Identificación y obtención de extractos para la marcha fitoquímica.

Origen	Suma de cuadrados	GL	Cuadrático promedio	F	p-valor
Modelo corregido	4,425,167	7	632,17	2,31	0,079
Interceptación	168337,500	1	168337,50	613,90	0,000
Velocidad lenta	4056,000	1	4056,00	14,79	0,001
Concentración	350,833	3	116,94	0,43	0,737
(Velocidad lenta * Concentración)	18,333	3	6,11	0,02	0,995
Error	4387,333	16	274,21		
Total	177150,000	24			
Total corregido	8812,500	23			

Al realizar el gráfico de medias de la turbidez del agua residual después del tratamiento, se encontró menores valores de turbidez con la velocidad lenta de 60 RPM con un valor promedio de 70,75 NTU, mientras que para la velocidad lenta de 40 RPM con un valor promedio de 96,75 NTU (Figura 1).

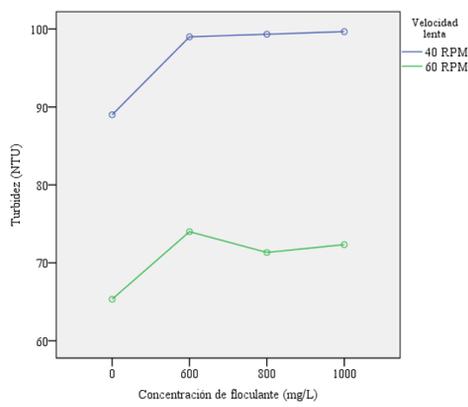


Figura 2. Gráfico de medias de los tratamientos

Análisis del pH

El menor valor del pH del agua residual se obtuvo para el tratamiento 0 mg/L x 40 RPM con un valor de 6,97; mientras que el mayor valor de pH se obtuvo para el tratamiento 1000 mg/L x 60 RPM con un valor de 7,32 (Tabla 2).

Tabla 2. Valor del pH de los tratamientos

Tratamiento	Descripción	pH
T1	0 mg /L x 40 RPM	6,97
T2	600 mg/L x 40 RPM	7,20
T3	800 mg/L x 40 RPM	7,26
T4	1000 mg/L x 40 RPM	7,26
T5	0mg /L x 60 RPM	7,21
T6	600 mg/L x 60 RPM	7,28
T7	800 mg/L x 60 RPM	7,31
T8	1000 mg/L x 60 RPM	7,32

Índice Willcomb

El menor valor del índice de Willcomb se obtuvo para los tratamientos 0 mg /L x 40 RPM y 0 mg /L x 60 RPM con un valor de 2, es decir un flóculo visible, uniformemente distribuido y con una sedimentación lenta. Mientras que mayor era el valor del índice de Willcomb, se obtuvo para los tratamientos 1000 mg /L x 40 RPM y 800 mg /L x 60 RPM con un valor de 6; es decir, se obtuvo un flóculo de tamaño considerablemente grande, pero que precipita con lentitud (Tabla 3).

Tabla 3. Índice de Willcomb en los tratamientos

Tratamiento	Descripción	Eficiencia porcentual (%)
T1	0 mg /L x 40 RPM	2
T2	600 mg/L x 40 RPM	4
T3	800 mg/L x 40 RPM	4
T4	1000 mg/L x 40 RPM	6
T5	0 mg /L x 60 RPM	2
T6	600 mg/L x 60 RPM	4
T7	800 mg/L x 60 RPM	6
T8	1000 mg/L x 60 RPM	4

Eficiencias de remoción de turbidez

La mayor eficiencia de remoción de turbidez del agua residual se obtuvo con el tratamiento de 0 mg/L x 60 RPM con un valor de 50,51%; mientras que la menor eficiencia se obtuvo con 1000 mg/L x 40 RPM con un valor de 24,49% (Tabla 4).

Tabla 4. Eficiencias de remoción de turbidez

Tratamiento	Descripción	Eficiencia porcentual (%)
T1	0 mg /L x 40 RPM	32,58
T2	600 mg/L x 40 RPM	25,00
T3	800 mg/L x 40 RPM	24,75
T4	1000 mg/L x 40 RPM	24,49
T5	0 mg /L x 60 RPM	50,51
T6	600 mg/L x 60 RPM	43,94
T7	800 mg/L x 60 RPM	45,96
T8	1000 mg/L x 60 RPM	45,20

DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos, podemos determinar que el uso de la harina de cáscara de cacao para la remoción de turbidez en aguas residuales domésticas es eficiente con la velocidad lenta de 60 RPM con un valor promedio de 70,75 NTU, mientras que la velocidad lenta con 40 RPM dio como valor promedio de 96,75 NTU. Consecutivamente en el análisis de varianza se encontró un p-valor de 0,001 para el factor velocidad lenta; es decir, existe diferencia significativa de turbidez para los dos valores de velocidad lenta. Por otro lado, para el factor concentración de floculante, el p-valor fue de 0,737; es decir, no existe diferencia significativa de la turbidez para los cuatro valores de concentración de floculante. De acuerdo con Barreto y Vargas⁸, quienes utilizaron como coagulante natural materia prima de aguacate y mucílago de café, encontraron que el derivado de aguacate pudo remover un 44,27% de turbidez, mientras que la solución de mucílago de café con buffer de fosfato fue el que tuvo un mejor resultado consiguiendo una remoción remover 65% de turbidez. De la misma forma, Aguirre y colaboradores⁹ afirman que en su investigación aplicaron variedades de coagulantes de origen vegetal, tales como moringa, cactus, neem y maíz, con tiempo de coagulación de 10 segundos a 120 RPM (mezcla rápida), floculación de 20 minutos a 45 RPM y sedimentación de 20 minutos, obteniendo el valor más alto de remoción de turbidez en la moringa, logrando remover un 96,8%. Así como lo confirma Vásquez¹⁰, manifestando en su investigación la importancia y eficiencia de la moringa oleífera como coagulante de origen vegetal para la remoción de turbidez, teniendo como metodología 5 tratamientos de 400 mg cada uno, con

distintas dosis (0 mL, 10 mL, 15 mL, 20 mL, 25 mL y 30 mL), el tiempo de floculación fue de 30 minutos, obteniendo la dosis óptima de 15 mg con 0 UNT, obteniéndose un 100% de remoción. Massa también¹¹ utilizó como coagulante natural las semillas de guanábana (*Anona muricata*) en la tratabilidad de aguas residuales domésticas, aplicando una cantidad de 0,8 g/500 mL, logrando remover un 54,78% de turbiedad. Igualmente cabe señalar que el coagulante de origen vegetal afectó ligeramente el pH del agua, hallándose entre 8,92 y 7,58. Por otro lado, Davirán utilizó⁷ los residuos de la cáscara de cacao para elaborar un coagulante natural, con el cual obtuvo un porcentaje de remoción de turbidez del 91,2%, mientras que la eficiencia para los sólidos suspendidos fue 48,78% y para el color fue 73,19%.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a la Universidad Peruana Unión campus Tarapoto por facilitarnos el laboratorio donde se desarrolló la investigación. Asimismo, agradecemos al señor Carlos Campos Amasifuén por brindarnos la materia prima para la obtención de la harina de cacao.

CONCLUSIONES

Se encontró un p-valor de 0,001 para el factor velocidad lenta; es decir, existe diferencia significativa de la turbidez para los dos valores de velocidad lenta. Para el factor concentración de floculante, el p-valor fue 0,737; es decir, no existe diferencia significativa de la turbidez para los cuatro valores de concentración de floculante. Asimismo, el p-valor para la interacción (velocidad lenta * concentración) fue 0,737; es decir, no fue significativo. Se concluye que el uso de floculantes naturales es una alternativa sustentable para la remoción de turbidez del agua residual doméstica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carrasquero SJ, Montiel S, Faría ED, Parra PM, Marin JC, Díaz AR. Efectividad de coagulantes obtenidos de residuos de papa (*Sonalum tuberosum*) y plátano (*Musa paradisiaca*) en la clarificación de aguas. Revista Facultad de Ciencias Básicas. 2017; 13(2), 90–99.
2. Oxfam. Entre 7 y 8 millones de peruanos no tienen acceso a agua potable [Internet]. 2022. [Citado 02 nov 2022]. Disponible en: <https://peru.oxfam.org/qué-hacemos-ayuda-humanitaria/entre-7-y-8-millones-de-peruanos-no-tienen-acceso-agua-potable>
3. Choque D, Choque Y, Solano A, Ramos B. Capacidad floculante de coagulantes naturales en el tratamiento de agua. Tecnol Química. 2018;38(2):298–309.
4. Cabrera N, Simancas E, Hernández A. Ensayo de coagulantes naturales extraídos de *Ipomoea incarnata* y *Moringa oleifera* en la depuración de aguas residuales industriales en Cartagena de Indias. Prospectiva. 2018;16(2):94–9.

5. Ortiz V, López G, Torres CA, Pampillón L. Almidón de yuca (*Manihot esculenta Crantz*) como coadyuvante en la coagulación floculación de aguas residuales domésticas/Cassava Starch (*Manihot esculenta Crantz*) As a coadjuvant in the coagulation flocculation of domestic wastewater. CIBA Rev Iberoam las Ciencias Biológicas y Agropecu. 2018;7(13):18–46.
6. López J, López M. Actividad coagulante del mucílago de cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) para remover turbidez y color en el tratamiento de aguas. [Tesis de pregrado]. Iquitos: Universidad Nacional de la Amazonía Peruana; 2020.
7. Daviran J. Remoción de turbiedad y sólidos suspendidos totales con la utilización de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) como coagulante natural en las aguas del Río Chillón. [Tesis de pregrado]. Callao: Universidad Nacional del Callao; 2021.
8. Barreto J, Vargas D. Evaluación de la eficiencia de la semilla de aguacate y mucílago de café como coagulantes naturales en el tratamiento de aguas residuales domesticas. [Tesis de pregrado]. Bogotá: Universidad Libre; 2019.
9. Aguirre SE, Piraneque NV, Cruz RK. Sustancias Naturales: Alternativa para el tratamiento de agua del Río Magdalena en Palermo, Colombia. Inf Tecnológica. 2018;29(3):59–70.
10. Vasquez M. Diseño de la operación de clarificación empleando la moringa como coagulante y floculante natural para la reducción de la turbidez del agua. [Tesis de pregrado]. Huánuco: Universidad Nacional "Hermilio Valdizán"; 2019.
11. Massa L. Semillas de Guanábana (anona moricata) como coagulante-floculante orgánico en el tratamiento de aguas residuales domésticas del cercado de Ica. [Tesis de maestría]. Ica: Univesidad Nacional San Luis Gonzaga; 2019.

ESTUDIO DEL CONTENIDO DE LOS ÁCIDOS GRASOS Y ALCANOS EN LA ESPECIE VEGETAL SANQUI (*Corryocactus brevistylus* subsp. *puquiensis*)

Nadia Rodríguez Hamamura^{a*}, Otilia Acha de la Cruz^{a†}, Ingrit Elida Collantes Díaz^{b,c}

RESUMEN

En este trabajo se ha realizado el estudio de la incidencia de los ácidos grasos y alcanos en las espinas, cáscara, pulpa y semillas del fruto del sanqui (*Corryocactus brevistylus* subsp. *puquiensis*). Para esto se obtuvieron los extractos hexánicos de cada parte del fruto, los cuales se transesterificaron para su posterior análisis por el método de cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas. Para el estudio de ácidos grasos se encontró que los mayoritarios fueron: los ácidos araquídico y behénico en las espinas, los ácidos linoleico y palmítico en la cáscara y pulpa, y los ácidos linoleico y oleico en las semillas del fruto. En el caso de los alcanos los mayoritarios fueron: el nonacosano y hentriacontano en las espinas y cáscara, el pentacosano y tricosano en la pulpa. En las semillas no se identificaron alcanos.

Palabras clave: Sanqui, ácidos grasos, alcanos, transesterificación, cromatografía de gases acoplada a espectrómetro de masas (GCMS).

STUDY OF THE CONTENT OF FATTY ACIDS AND ALKANES IN THE VEGETABLE SPECIES SANQUI (*Corryocactus brevistylus* subsp. *puquiensis*)

ABSTRACT

In this work, the study of the incidence of fatty acids and alkanes in the spines, peel, pulp and seeds of the fruit of the sanqui (*Corryocactus brevistylus* subsp. *puquiensis*) has been carried out. For this, the hexane extracts of each part of the fruit were obtained, which were transesterified for subsequent analysis by the method of gas chromatography coupled to mass spectrometry. For the study of fatty acids, it was found that the majority were: arachidic and behenic acids in the spines, linoleic and palmitic acids in the peel and pulp, and linoleic and oleic acids in the seeds of the fruit. In the case of alkanes, the majority were: nonacosane and hentriacontane in the spines and peel, pentacosane and tricosane in the pulp. No alkanes were identified in the seeds.

Key words: Sanqui, fatty acids, alkanes, transesterification, gas chromatography coupled to mass spectrometry (GCMS).

^a Laboratorio LABICER de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210 Rímac, Lima-Perú, nrodriguez@uni.edu.pe.

^b Pregrado, Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, icollantesd@uni.edu.pe

^c Postgrado, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

INTRODUCCIÓN

La especie *Corryocactus brevistylus* subsp. puquiensis conocida como “Sanqui” pertenece a la familia de las cactáceas y crece entre los 2600 a 3400 m.s.n.m¹. Es una especie perenne, de forma columnar, forma parte de extensas colonias en laderas de cerros, en suelos arenosos, rocosos y pedregosos². En el Perú, el *Corryocactus brevistylus* se distribuye en los departamentos de Ayacucho, Arequipa, Moquegua y Tacna³.

Según encuestas recogidas de los pobladores, consumiendo el fruto y savia del tallo se obtienen propiedades tenso-reguladoras, antidiabéticas, es usado para prevenir la gastritis, enfermedades del hígado y como reguladora del colesterol. El jugo de sanqui en altas concentraciones posee propiedades laxantes⁴. La cáscara del fruto es utilizada para la alopecia, caspa y seborrea; el cuero cabelludo lavado con el tallo y el fruto fortalecen las raíces del cabello y el crecimiento capilar⁴. Además, usan el jugo del fruto para bajar la fiebre y para el resfriado común⁵.

Actualmente la planta está siendo bastante difundida como un fruto exótico peruano que provee de muchos beneficios para la salud. Se han desarrollado productos a base de sanqui tales como bebidas, zumos atomizados, comestibles, aditivos alimenticios y farmacéuticos, cremas cosméticas entre otros^{2,6-11}; en estudios previos del sanqui, se han encontrado resultados de análisis proximales, fisicoquímicos, marcha fitoquímica, de contenido de Vitamina C, ácido cítrico, minerales^{2,11-13} y se han analizado ciertas propiedades como el efecto hematoprotector¹⁴⁻¹⁵, actividad antioxidante^{16,17}, sensibilidad antibacteriana frente a la *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*¹⁷ y efecto cicatrizante¹⁸. Sin embargo, en la planta sólo se han realizado estudios fitoquímicos cualitativos, no se han encontrado reportes publicados respecto al contenido de los ácidos grasos y alcanos presentes en el sanqui.

La búsqueda de nuevas fuentes de grasas y aceites es un proceso continuo. De lejos, las semillas de plantas son las fuentes de aceites más prometedoras para fines nutricionales, industriales y farmacéuticos. Sin embargo, la aplicación de un aceite para un propósito particular está determinada por la composición de sus ácidos grasos y triglicéridos. Es por esta razón que la búsqueda de nuevas fuentes de aceites es tan importante¹⁹.

Los ácidos grasos son moléculas muy importantes en los organismos vivos porque juegan diferentes roles: fuente de energía, función estructural y moduladores de funciones fisiológicas²⁰. Se ha informado que el consumo de ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados proporciona beneficios para la salud en todas las etapas de la vida y contribuye a mejorar diversas afecciones de salud como la obesidad, las enfermedades cardiovasculares, la diabetes mellitus e incluso algunos tipos de cáncer²⁰.

Los n-alcanos son hidrocarburos de cadena lineal que componen la cera de la cutícula de las plantas y participan en numerosas funciones vitales. El contenido relativo de n-alcanos impares con diferente longitud de cadena de carbonos (patrón de alcanos) varía entre especies, cultivares y partes de planta, permitiendo su uso como marcadores naturales de composición de la dieta en estudios de herbivoría²¹.

En este estudio se trabajó con la pulpa del sanqui, pero a la vez con sus residuos: espinas, cáscara y semillas, para poder conocer los atributos de cada uno de ellos; así aprovecharlos y darles un valor agregado. Toneladas de residuos de frutos se descartan anualmente y, en algunos casos, su eliminación resulta un gran problema. La utilización adecuada de estos productos de desecho podría conducir a importantes nuevas fuentes de aceite y alimento¹⁹.

Este es el primer trabajo de investigación que ha realizado el estudio de la incidencia de los ácidos grasos y alcanos en las espinas, cáscara, pulpa y semillas del fruto del sanqui. Donde los ácidos grasos mayoritarios fueron: los ácidos araquídico y behénico en las espinas, los ácidos linoleico y palmítico en la cáscara y pulpa, y los ácidos linoleico y oleico en las semillas. Los alcanos mayoritarios fueron: el nonacosano y hentriacontano en las espinas y cáscara, el pentacosano y tricosano en la pulpa. En las semillas no se identificaron alcanos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

n-hexano P.A. >96% (Merck Millipore), metanol para cromatografía líquida 99.8% (Merck Millipore), ácido sulfúrico P.A. 98% (Merck Millipore), cloruro de sodio P.A. 99.5% (Merck Millipore), sílica gel 60 (0.063-0.200 mm) para cromatografía de columna (Merck Millipore), gas helio 5.0 UHP (Linde gas Perú). Estándar Component FAME Mix (SUPELCO SIGMA-ALDRICH, Lote LRAC1814). Mix de estándares de alcanos (SIGMA-ALDRICH, Lote LRAC1880). El agua tipo I utilizada fue purificada en el equipo Elga, Purelab CLASSIC UV.

Equipos

Estufa (Pol-eko aparatara, SLN 32 ECO), ultracongeladora (Binder), liofilizador (Labconco, FreeZone 2.5L), molino (Moulinex), rotavapor (Buchi R-3000, Vacuum controller V-850, Vacuum pump V-700), cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (Shimadzu, GCMS-QP 2010 Ultra).

Colecta de la muestra e identificación botánica

La primera colecta para identificación botánica se realizó en febrero del 2014. Se colectó el tallo y el fruto del Sanqui en el distrito de Laramate provincia de Lucanas departamento de Ayacucho, Perú. A una altura de 3411 m.s.n.m., a 19.5°C y 35%H.R. Todo el material vegetal fue identificado como se muestra en la Tabla N°1 por el la Dra. Mónica Arakaki, reconocida especialista en cactáceas y suculentas del país y por la Dra. Haydeé Montoya Terreros, Jefa del Herbario San Marcos, del Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. La colecta realizada para el presente estudio de investigación se realizó en la misma ubicación de muestreo en julio del 2019.

Tabla 1. Identificación botánica de la planta colectada

División	<i>Magnoliophyta=Angiospermae</i>
Clase	<i>Magnoliopsida = Dicotyledoneae</i>
Subclase	<i>Cariophyllydae</i>
Orden	<i>Cariophyllales</i>
Familia	<i>Cactaceae</i>
Género	<i>Corryocactus</i>
Especie	<i>Corryocactus brevistylus</i> subsp. <i>puquiensis</i>
Nombre común	Sanqui, Sanki

Secado y molienda de la planta

Se seleccionaron los frutos libres de daño físico y se lavaron, separando previamente sus espinas. Las espinas se secaron en una estufa a 45°C. Se separaron las cáscaras de la pulpa con semillas. La cáscara y pulpa con semillas fueron congeladas a -70°C en una ultracongeladora para después ser colocadas en el liofilizador, obteniéndose así las muestras de cáscara, pulpa y semillas secas. Las semillas fueron separadas manualmente de la pulpa. Las muestras de espinas, cáscaras y semillas fueron pulverizadas usando un molino casero y no fue requerido pulverizar la pulpa (sin semillas).

Obtención de los extractos

La extracción se realizó teniendo como referencia el método descrito por Collantes *et al.* (2011)²². Cada parte del fruto del sanqui seco y pulverizado fue macerada en n-hexano a temperatura ambiente por 24 horas, luego el extracto hexánico fue decantado y filtrado. El proceso se realizó dos veces adicionales. Los extractos orgánicos obtenidos se colectaron y concentraron con un rotavapor a 40 °C y presión reducida, hasta la eliminación completa del solvente, obteniéndose los extractos hexánicos.

La limpieza de los extractos hexánicos se realizó teniendo como referencia el método descrito por Collantes *et al.* (2011)²², donde cada extracto hexánico (100mg) fue filtrado usando la fase estacionaria sílica gel para columna con 50 ml de n-hexano, la fracción obtenida fue concentrada hasta la eliminación del solvente, para luego ser sometida a transesterificación.

Transesterificación de los ácidos grasos

Con el objetivo de poder cuantificar los ácidos grasos presentes en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas de la especie en estudio, se realizó el proceso de transesterificación de los mismos para obtener sus correspondientes ésteres metílicos que si pueden ser analizados mediante cromatografía gaseosa. Se procedió según las Normas analíticas del Instituto Adolf Lutz²³, tomando 25 mg de cada uno de los extractos hexánicos, a los que se le agregaron 3 mL de n-hexano y 15 mL de la solución de ácido sulfúrico al 2% en metanol. La mezcla fue sometida a reflujo por una hora, al enfriarse y se adicionó en una fiola que contenía una solución saturada de cloruro de sodio. La fase orgánica superior, que contenía a los ésteres metílicos formados, fue separada y concentrada.

Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas

El análisis se llevó tomando como referencia algunos parámetros recomendados por Collantes *et al.* (2011)²², usando un cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas con las siguientes condiciones cromatográficas: *Cromatógrafo de gases*, Temperatura de inyección de 240 °C, Tipo Split, Razón de Split de 42.0 (43:1), Volumen de Inyección de 3µL, Modo de Control de flujo con velocidad Lineal (41.1 cm/sec), Flujo de columna de 1.28 mL/min, Gas de arrastre de helio, Flujo de purga de 3 mL/min; Programa de Temperatura de Columna de 50°C (5') - 280°C (35'), 2°C/min, Columna Cromatográfica Restek, Rtx®-5 MS de 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm; *Detector de Masas*, Temperatura de Fuente de iones de 230°C, Temperatura de Interface de 250°C, Tiempo de corte de 2 min, Tiempo de inicio MS de 2.80 min, Energía de ionización por impacto electrónico de 70eV.

Las muestras se prepararon a una concentración de 1.5mg/mL en n-hexano, se filtraron a través del filtro de jeringa (0.45 µm, Restek) antes de la inyección a la columna cromatográfica. Los análisis de cada muestra se realizaron por triplicado.

Los ácidos grasos de las muestras se identificaron como sus ésteres metílicos a través de su comparación con el tiempo de retención, masa molar, el patrón de fragmentación y las concentraciones de los compuestos del Mix de estándares de FAMES, adicionalmente con el apoyo en la base de datos de la librería NIST 2014 incluida en el software. De igual manera se procedió para la identificación de los alcanos usando el Mix de estándares de alcanos. Para la cuantificación, se obtuvieron los contenidos relativos de los analitos utilizando el método de normalización de área corregida con factor de escala²⁴.

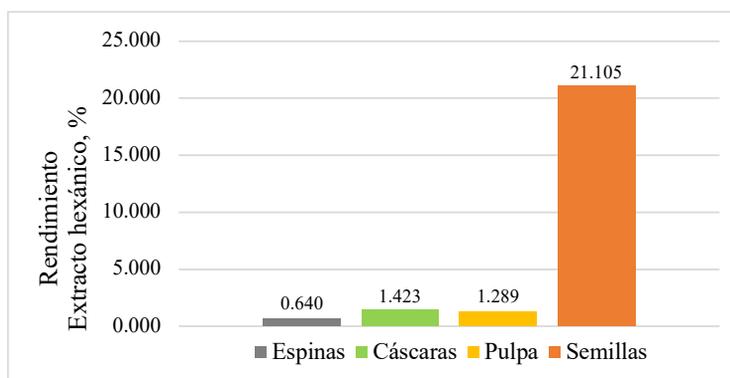
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimientos de los extractos

Los rendimientos de los extractos hexánicos de cada parte del fruto del sanqui se muestran en la Tabla 2 y se comparan en la Figura 1, donde se observa que la mayor cantidad de extracto hexánico obtenido es el de la semilla (21.105%), seguido por similares rendimientos de la cáscara (1.423%) y pulpa (1.289%), siendo el menor el de las espinas (0.640%). Las especies *Opuntia albicarpa* y *O. ficus indica* son cactáceas como el sanqui, las cuales presentan rendimientos de los extractos hexánicos de sus semillas del 11.83 y 6.69% respectivamente²⁵. El mesocarpio o pulpa de las frutas generalmente contiene niveles muy bajos de material lipídico (0,1% –1,0%), mientras que en el caso de las semillas los contenidos de lípidos son elevados, oscilando en la mayoría de los casos entre el 20% y el 60%. Algunas semillas como las de litchi y longan, aguacate, durian, yaca y semillas de tamarindo tienen niveles de lípidos por debajo del 10%¹⁹.

Tabla 2. Rendimiento de los extractos hexánicos de cada parte del fruto del *C. brevistylus* subsp. puquiensis

Parte del fruto	Masa del material seco, g	Masa del extracto Hexánico, g	Rendimiento, %
Espinas	48.7629	0.3123	0.640
Cáscaras	56.5081	0.8039	1.423
Pulpa	16.8709	0.2174	1.289
Semillas	52.1465	11.0057	21.105

**Figura 1.** Comparación de los rendimientos de los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas fruto del *C. brevistylus* subsp. puquiensis.

Perfil de los ácidos grasos

La identificación y cuantificación de los ácidos grasos presentes en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas por GCMS se muestran en la Tabla 3 y su comparación en la Figura 2, donde los componentes mayoritarios en las espinas son los ácidos araquídico (0.940%) y behénico (0.891%); en la cáscara, pulpa y en las semillas están presentes los ácidos linoleico (17,528%, 31,254%, 56,945%), palmítico (13,42%, 33,17%, 15,853%) y oleico (9,491%, 24,129%, 19,603%) respectivamente. Los ácidos grasos observados en la espina del sanqui no sobrepasan el 1%, solamente son observados 4 tipos de ácidos grasos y ellos también están presentes en las otras partes del fruto en estudio.

No hay estudios previos de ácidos grasos presentes en el sanqui. En comparación con el contenido de ácido linoleico presente en otros frutos tenemos que, en las cáscaras la cactácea Tuna (*Opuntia ficus-indica*) presenta de 37.0 a 52.0%²⁰; en las pulpas se presentan desde el 0.5% para el olivo (*Olea europea*) al 66.7% para la Grosella (*Ribes spp.*)¹⁹, la cactácea Tuna (*O. ficus-indica*) contiene 37%²⁶; en las semillas se presentan desde el 6.5% para el Tamarindo (*Tamarindus indica*, India) al 87.5% para la Japónica (*Betula platyphylla*)¹⁹, las cactáceas Tuna (*O. ficus-indica*), Pitahaya dulce (*Stenocereus thurberi*), Pitahaya agria (*S. gummosus*), Sahuaro (*Carnegiea gigantea*), Etcho (*Pachycereus pecten-aboriginum*) y Cardón (*P. pringlei*) contienen 65.41, 52, 50, 53, 51 y 50% respectivamente^{25,27}. En

comparación con la composición de aceites vegetales comestibles convencionales, el aceite de cactus sobrepasa el contenido de ácido linoleico de los aceites de soja (*Glycine max*) (49.7%), aceites de maíz (*Zea mays*) (47.7%), aceites de sésamo (*Sesamun indicum*) (44.5%) y aceites de girasol (*Helianthus annuus*) (49.7%)²⁸. Por estas razones pueden incluirse en el grupo de aceites de contenido de ácido palmítico bajo y ácido linoleico alto²⁹, un aspecto que nos permite recomendar el aceite de semilla en estudio como un posible agente nutracéutico. En el caso del contenido de ácido oleico presente en otros frutos tenemos que, en las cáscaras la cactácea Tuna (*O. ficus-indica*) presenta de 6.83-31.0%²⁰; en las pulpas se presentan desde el 5.7% para el Níspero (*Eriobotrya japonica*) al 81.0% para el olivo (*Olea europea*)¹⁹, la cactácea Tuna (*O. ficus-indica*) contiene 10.8%²⁶; en las semillas se presentan desde el 6.4% para la Yaca (*Artocarpus integrifolia*) al 76.4% para la Moringa peregrina¹⁹, las cactáceas Tuna (*O. ficus-indica*), Pitahaya dulce (*S. thurberi*), Sahuaro (*Carnegiea gigantea*), Pitahaya agria (*S. gummosus*), Etcho (*Pachycereus pecten-aboriginum*) y Cardón (*P. pringlei*) contienen 17.06, 35, 37, 36, 36 y 37% respectivamente^{25,27}.

Tabla 3. Composición de los ácidos grasos presentes en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas del *Corryocactus brevistylus* subsp. puquiensis.

N°	Nombre	Contenido relativo de ácidos grasos, (%) ⁽¹⁾			
		Espinas	Cáscara	Pulpa	Semillas
1	Ácido mirístico (C14:0)	Ni	0.169 ± 0.024	0.267 ± 0.004	0.056 ± 0.004
2	Ácido pentadecanoico (C15:0)	Ni	Ni	0.111 ± 0.002	Ni
3	Ácido cis-9-hexadecenoico (C16:1) ⁽²⁾	Ni	Ni	0.118 ± 0.007	0.187 ± 0.005
4	Ácido palmítico (C16:0)	0.312 ± 0.010	13.420 ± 0.026	33.170 ± 0.132	15.853 ± 0.064
5	Ácido margárico (C17:0)	Ni	0.486 ± 0.013	0.482 ± 0.007	0.046 ± 0.001
6	Ácido linoleico (C18:2) ⁽²⁾	Ni	17.528 ± 0.120	31.254 ± 0.279	56.945 ± 0.399
7	Ácido oleico (C18:1) ⁽²⁾	Ni	9.491 ± 0.087	24.129 ± 0.140	19.603 ± 0.216
8	Ácido elaidico (C18:1) ⁽²⁾	Ni	Ni	0.558 ± 0.092	3.12 ± 0.051
9	Ácido esteárico (C18:0)	0.191 ± 0.005	1.675 ± 0.028	1.730 ± 0.027	2.607 ± 0.046
10	Ácido cis-11-eicosenoico (C20:1) ⁽²⁾	Ni	Ni	Ni	0.184 ± 0.005
11	Ácido araquídico (C20:0)	0.940 ± 0.033	0.173 ± 0.025	0.202 ± 0.004	0.533 ± 0.029
12	Ácido erúxico (C22:1) ⁽²⁾	Ni	Ni	Ni	0.106 ± 0.005
13	Ácido behénico (C22:0)	0.891 ± 0.034	0.215 ± 0.017	0.289 ± 0.010	0.497 ± 0.020
14	Ácido tricosanoico (C23:0)	Ni	0.200 ± 0.032	0.182 ± 0.005	Ni
15	Ácido lignocérico (C24:0)	Ni	0.822 ± 0.022	1.908 ± 0.010	0.076 ± 0.0024
SFA	Ácidos grasos saturados	2.333	17.160	38.341	19.669
MUFA	Ácidos grasos monoinsaturados	-	9.491	24.805	23.200
PUFA	Ácidos grasos poliinsaturados	-	17.528	31.254	56.945
PUFA/SFA		-	1.021	0.815	2.895
IA	Índices de aterogenicidad	-	0.522	0.611	0.201

(1) Valores promedio de 3 repeticiones ± D.S. / Ni: No identificado.

(2) Corresponden a los ácidos grasos: C16:1[cis-9], C18:2[cis-9,12], C18:1[cis-9], C18:1[trans-9], C20:1[cis-11] y C22:1 cis-13].

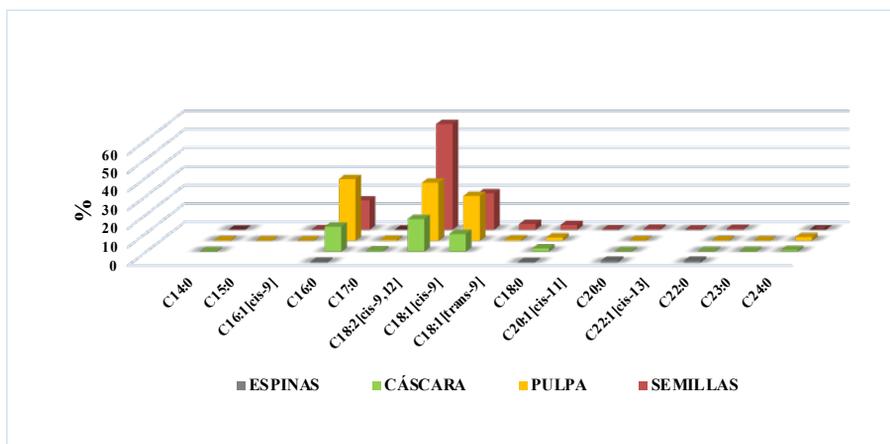


Figura 2. Comparación del porcentaje de ácidos grasos en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas del *C. brevistylus* subsp. puquiensis.

En el caso del contenido de ácido palmítico presente en otros frutos tenemos que, en las cáscaras la cactácea Tuna (*O. ficus-indica*) presenta de 21.5-32.1%²⁰; en las pulpas se presentan desde el 3.4% para Grosella (*Ribes spp.*) al 42.5% para la uva (*Vitis vinifera*)¹⁹, la cactácea Tuna (*O. ficus-indica*) contiene 34.4%²⁶; en las semillas se presentan desde el 4.5% para la Grosella (*Ribes rubrum*) al 61.9% para la Pera africana (*Dacryodes edulis*)¹⁹, las cactáceas Tuna (*O. ficus-indica*), Pitahaya dulce (*S. thurberi*), Pitahaya agria (*S. gummosus*), Sahuaro (*Carnegiea gigantea*), Etcho (*P. pecten-aboriginum*) y Cardón (*P. pringlei*) contienen 17.06, 6.0, 7.0, 5.5, 6.5 y 7.0% respectivamente^{25,27}. Como podemos observar, para los casos de los frutos de las cactáceas nombradas, los ácidos grasos principales son el ácido linoleico, oleico y palmítico, como se da en nuestras muestras de cáscara, pulpa y semillas del sanqui. El contenido de ácidos grasos presentes en las espinas de otros frutos no ha sido encontrado.

De acuerdo con esta investigación, los ácidos grasos con mayor contenido en el fruto del sanqui son los ácidos linoleico, oleico y palmítico. El ácido linoleico C18:2 [cis-9, 12], un ácido graso poliinsaturado esencial ya que, junto al ácido linolénico, son precursores de la biosíntesis de los ácidos grasos poliinsaturados de cadena larga como los ácidos eicosapentaenoico (EPA) y docosahexaenoico (DHA) que son los principales constituyentes de la membrana de la célula neural y que están relacionadas con la prevención de las enfermedades cardiovasculares.³⁰⁻³³ El ácido oleico C18:1 [cis-9] es el ácido graso monoinsaturado (MUFA) más común en dietas alimenticias que incrementan la actividad de los receptores de lipoproteínas de baja densidad (LDLRs) y disminuyen la concentración de colesterol³⁴.

Existe una amplia evidencia científica que muestra que la modulación de la composición de las grasas en la dieta afecta las concentraciones de lípidos en la sangre, y los efectos más notables se deben por sustituir los ácidos grasos saturados con ácido oleico³⁵. Se ha estimado que el reemplazo de ácidos grasos saturados con ácido oleico reduce el riesgo de

enfermedad coronaria al 20-40% principalmente a través de la reducción del colesterol de baja densidad (LDL)³⁶. Asimismo, han sido reportados otros efectos beneficiosos en factores de riesgo de enfermedades cardiovasculares, como factores relacionados a la trombogénesis, susceptibilidad oxidativa y sensibilidad a insulina³⁵.

El ácido oleico también ha sido usado para prevenir el cáncer, pero no existe evidencia científica suficiente para respaldar esta hipótesis. Sin embargo, esta hipótesis podría ser explicada considerando que los ácidos grasos monoinsaturados (MUFAs) son menos propensos a la peroxidación por contar con un solo enlace doble³⁷.

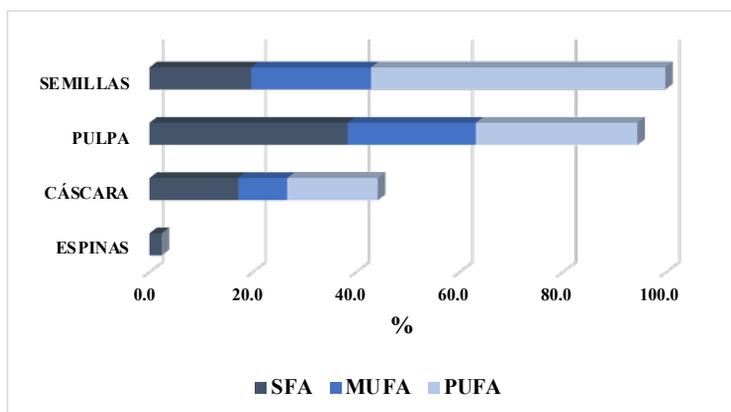


Figura 3. Comparación del porcentaje de SFA, MUFA y PUFA en los extractos hexánicos del *C. brevistylus* subsp. puquiensis.

El ácido palmítico (16:0) es un ácido graso saturado sintetizado de forma endógena. Aunque a menudo se considera que tiene efectos adversos sobre las enfermedades crónicas en adultos, el ácido palmítico es un componente esencial de las membranas celulares, lípidos secretores y transportadores, con funciones cruciales en la palmitoilación de proteínas y moléculas señalizadoras palmitoiladas³⁸.

Los valores de ácidos grasos saturados (SFA), monoinsaturados (MUFA) y poliinsaturados (PUFA) de las partes del fruto del sanqui se encuentran en la Tabla 3 y su comparación en la Figura 3. Los índices PUFA/SFA determinados en este estudio son 2.895 para las semillas, 1.021 en la cáscara y 0.815 en la pulpa. PUFA/SFA es el índice más comúnmente usado para evaluar el valor nutricional de los alimentos. Los valores de este índice encontrados en las diferentes partes del sanqui analizadas son comparables con los valores que tienen alimentos como los mariscos (0.20-2.10), pescados (0.5-1.79), algas marinas verdes (0.23-0.88), algas marinas marrones (0.20-1.38).³⁹ Los índices de aterogenicidad (IA) encontrados en este estudio son 0.201 para las semillas, 0.522 para la cáscara y 0.611 para la pulpa. El IA indica la relación entre la suma de ácidos saturados (SFAs) y la suma de ácidos insaturados (UFAs), las clases principales de SFAs, que incluyen a los ácidos C12:0, C14:0 y C16:0 con excepción

del C18:0, son considerados proaterogénicos, es decir, estos ácidos favorecen la adhesión de los lípidos a las células del sistema circulatorio e inmunológico. Por otro lado, los UFAs son considerados antiaterogénicos ya que reducen los niveles de fosfolípidos, colesterol y ácidos grasos esterificados. Por lo tanto, el consumo de comida y productos con bajo IA pueden reducir los niveles de colesterol total y colesterol LDL en el plasma sanguíneo humano³⁹. Los valores de este índice encontrados en las diferentes partes del sanqui analizadas son comparables con los valores que tienen alimentos como los mariscos (0.29-0.37), pescados (0.21-1.41), algas marinas verdes (0.04-2.90), algas marinas marrones (0.08-1.89)³⁹.

La identificación y cuantificación de los alcanos presentes en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas por GCMS se muestran en la Tabla 4 y su comparación en la Figura 4, donde la mayor presencia de alcanos se encontró en las espinas (29.473% de nonacosano y 19.521% de hentriacontano), seguido por la cáscara (19.402% de nonacosano y 15.982% de hentriacontano) y la pulpa (0.632% de pentacosano y 0.513% de tricosano). En las semillas no se identificaron alcanos. Los alcanos observados fueron los de cadena larga a partir de 21 carbonos hasta 35 carbonos para la espina, excepto el de 34 carbonos; para la cáscara fue observado los alcanos a partir de 23 carbonos hasta 39 carbonos excepto los de 26, 34, 36 y 38 carbonos; en la pulpa sólo fue observado 4 alcanos, de 23, 25, 27 y 29 carbonos, todos de cadena con número impar de carbonos.

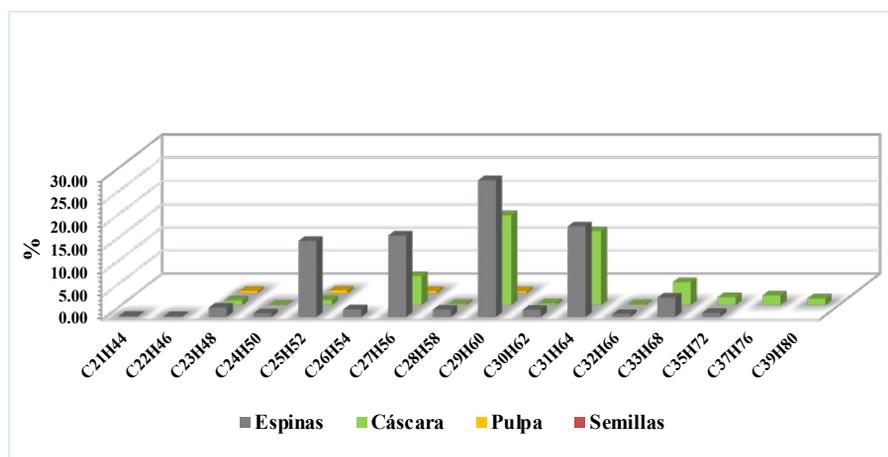
Los n-alcenos son hidrocarburos de cadena lineal que componen la cera de la cutícula de las plantas y participan en numerosas funciones vitales, tales como reducir la pérdida no estomática de agua, proteger contra la radiación UV, disminuir la acción del polvo, contaminantes del aire, bacterias y hongos, y, además, cumplen un rol importante en la interacción con los insectos²¹. Diversos autores han mostrado que los alcanos poseen propiedades biológicas interesantes por su localización en el exterior de los órganos vegetales (cutícula)⁴⁰, lo que concuerda con nuestros resultados donde el mayor contenido de alcanos se da en las espinas y cáscara.

En una investigación, mencionan que los frutos y hojas de *V. mexicana* sintetizan alcanos en condiciones de estrés hídrico, los cuales poseen propiedades antialimentarias ocasionando un menor consumo por insectos⁴⁰. Las ceras cuticulares de las plantas están compuestas por alcanos de cadena larga (C21-C35)⁴¹, como los presentes en las espinas y cáscaras del sanqui, así como también alcoholes primarios y secundarios, ácidos grasos, aldehídos, cetonas, entre otros⁴¹.

Tabla 4. Composición de los alcanos presentes en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas del *C. brevistylus* subsp. puquiensis.

N°	Nombre	Contenido relativo de alcanos, (%) ⁽¹⁾			
		Espinas	Cáscara	Pulpa	Semillas
1	Heneicosano (C ₂₁ H ₄₄)	0.185 ± 0.011	Ni	Ni	Ni
2	Docosano (C ₂₂ H ₄₆)	0.123 ± 0.002	Ni	Ni	Ni
3	Tricosano (C ₂₃ H ₄₈)	1.997 ± 0.049	0.978 ± 0.017	0.513 ± 0.024	Ni
4	Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	0.739 ± 0.001	0.050 ± 0.001	Ni	Ni
5	Pentacosano (C ₂₅ H ₅₂)	16.389 ± 0.057	1.060 ± 0.017	0.632 ± 0.026	Ni
6	Hexacosano (C ₂₆ H ₅₄)	1.617 ± 0.010	Ni	Ni	Ni
7	Heptacosano (C ₂₇ H ₅₆)	17.554 ± 0.123	6.274 ± 0.041	0.465 ± 0.025	Ni
8	Octacosano (C ₂₈ H ₅₈)	1.545 ± 0.013	0.214 ± 0.004	Ni	Ni
9	Nonacosano (C ₂₉ H ₆₀)	29.473 ± 0.150	19.402 ± 0.026	0.420 ± 0.027	Ni
10	Triacotano (C ₃₀ H ₆₂)	1.502 ± 0.023	0.313 ± 0.004	Ni	Ni
11	Hentriacotano (C ₃₁ H ₆₄)	19.521 ± 0.058	15.982 ± 0.013	Ni	Ni
12	Dotriacotano (C ₃₂ H ₆₆)	0.591 ± 0.009	0.145 ± 0.007	Ni	Ni
13	Tritriacotano (C ₃₃ H ₆₈)	4.130 ± 0.132	4.927 ± 0.052	Ni	Ni
14	Pentatriacotano (C ₃₅ H ₇₂)	0.836 ± 0.005	1.672 ± 0.041	Ni	Ni
15	Heptatriacotano (C ₃₇ H ₇₆)	Ni	2.056 ± 0.075	Ni	Ni
16	Nonatriacotano (C ₃₉ H ₈₀)	Ni	1.399 ± 0.157	Ni	Ni

(1) Valores promedio de 3 repeticiones ± D.S. / Ni: No identificado.


Figura 4. Comparación del porcentaje de alcanos en los extractos hexánicos de las espinas, cáscara, pulpa y semillas del *C. brevistylus* subsp. puquiensis.

CONCLUSIONES

El presente trabajo de investigación es el primero que estudia los ácidos grasos y alcanos presentes en el fruto de la especie *Corryocactus brevistylus* subsp. puquiensis (sanqui). Se determinó que los ácidos grasos mayoritarios en las espinas son los ácidos araquídico (0.940%) y behénico (0.891%), en la cáscara son los ácidos linoleico (17.528%) y palmítico (13.420%), en la pulpa son los ácidos palmítico (33.170%) y linoleico (31.254%) y en la semilla son los ácidos linoleico (56.945%) y oleico (19.603%). Asimismo, se determinó que los alcanos mayoritarios en las espinas son el nonacosano (29.473%) y hentriacontano (19.521%), en la cáscara son el nonacosano (19.402%) y hentriacontano (15.982%) y en la pulpa son el pentacosano (0.632%) y tricosano (0.513%). En las semillas no se identificaron alcanos.

Los resultados demuestran que las partes del fruto como las semillas y cáscaras que pueden ser desechados como residuos en la industria, podrían ser aprovechados por su contenido de ácido linoleico y otros ácidos grasos insaturados, usándose como agentes nutraceuticos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al financiamiento del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería, Proyecto de Investigación Formativa FC-FI-44-2020.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Guzmán E. Extracción y Caracterización del Hidrocoloide de la Cáscara de Sanqui. [Tesis de Maestría]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú; 2011.
2. Nolazco, D. Elaboración de Néctar de Sanqui (*Corryocactus brevistylus* subsp. *Puquiensis* (Rauh&Backeberg) Ostolaza. [Tesis de pregrado]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú; 2007.
3. Yetman D. The Great Cacti: Ethnobotany & Biogeography. Tucson: The University of Arizona Press; 2007.
4. Pardo O. Etnobotánica de algunas cactáceas y suculentas del Perú. *Chloris Chilensis*. [Internet] 2002;5(1) [citado 17 oct 2022]. Disponible en: <https://www.chlorischile.cl/pardo/pardoppal.htm>
5. Céspedes S, Cary A. Liofilización, determinación del contenido de vitamina C y yodo e índice de consumo de dos variedades de sanqui (*Corryocactus brevistylus* y *puquiensis*). [Tesis de pregrado]. Arequipa: Universidad Nacional San Agustín; 1998.
6. Falcon J, Juarez R. Evaluación del contenido de polifenoles y betalainas en una bebida elaborada a partir de sancayo (*Corryocactus brevistylus*) y ayrampo (*Opuntia soehrensii*) (Título profesional). Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín; 2016.
7. Contreras-López E, Salvá B. Caracterización Sensorial de hamburguesa de llama con cáscara de sanqui. *Rev Investig Altoandín*. 2018; 20(2): 155-168.
8. Aguilar ZK, Cárdenas AM, García AC, Olaechea VE. Kawsay - bebida natural a base de sanqui. [Tesis maestría]. Lima: Universidad San Ignacio de Loyola; 2018.

9. Flores E, García R, Macedo H. Propuesta para implementar una empresa productora y distribuidora de bebida bioenergizante en base al fruto nativo de Sancayo en Arequipa. [Tesis de pregrado]. Arequipa: Universidad Tecnológica del Perú; 2017.
10. Alvarez-Yanamango E, Vietti F, Huayta F. (2018). Use of waste from the processing of Sanqui pulp (*Corryocactus brevistylus*) to obtain a food additive. En. Larrondo MM, Alvarez H. (Eds.). Innovation in Education and Inclusion: Proceedings of the 16th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education and Technology. Lima, Peru 18-20, July 2018. Boca Raton, Florida, USA; 2018. P 1-4.
11. Zapaille M. Diseño y Formulación de una crema con actividad antioxidante y humectante a base del fruto del *Corryocactus brevistylus* "Sanqui". [Tesis de pregrado]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú; 2013.
12. Cáceres F, García A. "El Sanqui" *Corryocactus brevistylus* (Schumann ex vaupel) Brittony Rose. Revista Quepo Perú. 2000; 14: 37-42.
13. Málaga C, Rodríguez M. Proceso para la obtención de un néctar funcional a partir de sanqui (*Corryocactus brevistylus*) maracuyá (*Passiflora edulis*), y agua mineral procedente de yura. [Tesis de pregrado]. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín; 2014.
14. Lipe C. Efecto hepatoprotector del zumo del fruto de *Corryocactus brevistylus* (Sanqui) en ratones con daño hepático inducido por etanol. [Tesis de pregrado]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2016.
15. Medina D, Muñoz G. Efecto hepatoprotector del Sancayo (*Corryocactus brevistylus*) en *Rattus norvegicus* variedad Sprague Dawley intoxicados con tetracloruro de carbono en Arequipa en el 2012. [Tesis de pregrado]. Arequipa: Universidad Nacional de San Agustín; 2019.
16. Matos A, Paredes J, González L. Determinación de la Capacidad Antioxidante de los Compuestos Fenólicos del Sancayo (*Corryocactus brevistylus*). Revista de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos. 2010; 1(1): 66-71.
17. Lázaro C, Lázaro R. Determinación de ácido ascórbico, fenoles totales, capacidad antioxidante de *Corryocactus brevistylus* (sancayo) y sensibilidad antibacteriana frente a *Escherichia coli* ATCC 25922 y *Staphylococcus aureus* ATCC 25923. [Tesis de pregrado]. Lima: Universidad Privada Autónoma del Sur; 2019.
18. Tasayco N, Acaro F, Barrientos Q, Cabrera C, Beltrán M, Beltrán N. Toxicidad aguda y efecto cicatrizante de una crema a base del extracto hidroalcohólico del fruto de *Corryocactus brevistylus* en roedores. Revista Universidad Interamericana. 2019; 1-7.
19. Kamel B, Kakuda Y. Fatty acids in fruits and fruit products. In Chow CK. Ed. Fatty acids in foods and their health implications. 3rd ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press; 2007.
20. Andreu-Coll L, Cano-Lamadrid M, Sendra E, Carbonell-Barrachina A, Legua P, Hernández F. Fatty acid profile of fruits (pulp and peel) and cladodes (young and old) of prickly pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.] from six Spanish cultivars. J Food Compos Anal. 2019; 84:103294. doi: 10.1016/j.jfca.2019.103294
21. Bakker M, Ferragine M, Bigliardi M. Alcanos en cultivares comerciales de festuca alta [*Lolium arundinacea* (Schreb.) Darbysh.] como indicador de su consumo por bovinos. Revista de Investigaciones Agropecuarias. 2017;43(2):123-127.
22. Collantes IE, Gonçalves EG, Marques M, Yoshida M. Incidencia de ácidos grasos en especies de aráceas. Rev Soc Quím Perú. 2011; 77(4): 275-284.

23. Normas analíticas del Instituto Adolf Lutz. Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos. 3ra edición 3ª edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz; 1985. p 245-266.
24. SHIMADZU Instruction Manual Gas Chromatograph Mass Spectrometer GCMS-QP2010 Ultra, 225-18479B, 306-308; 2013.
25. Ramírez-Moreno E, Cariño-Cortés R, Cruz-Cansino N, Delgado-Olivares L, Ariza-Ortega J, Montañez-Izquierdo V et al. Antioxidant and Antimicrobial Properties of Cactus Pear (*Opuntia*) Seed Oils. *J Food Qual.* 2017; 2017:1-8.
26. Ramadan M, Mörsel J. Oil cactus pear (*Opuntia ficus-indica* L.). *Food Chem.* 2003;82(3):339-345.
27. Ortega-Nieblas M, Molina-Freaner F, Robles-Burguenño M, Vázquez-Moreno L. Proximate Composition, Protein Quality and Oil Composition in Seeds of Columnar Cacti from the Sonoran Desert. *J Food Compost Anal.* 2001;14(6):575-584.
28. Astiasarán I, Martínez J. Alimentos, Composición y Propiedades. 2^{da} ed. Madrid: McGraw-Hill-Interamericana; 2000.
29. Piga A. Cactus pear: a fruit nutraceutical and functional importance. *J Prof Assoc Cactus Dev.* 2004; 6:9-22.
30. Daviglus M, Stamler J, Orenca A, Dyer A, Liu K, Greenland P, et al. Fish Consumption and the 30-Year Risk of Fatal Myocardial Infarction. *N Engl J Med.* 1997; 336(15):1046-1053.
31. Aires D, Capdevila N, Segundo M. Ácidos grasos esenciales. *Offarm.* 2005;24(4):96-102.
32. Naeini Z, Toupchian O, Vatannejad A, Sotoudeh G, Teimouri M, Ghorbani M, et al. Effects of DHA-enriched fish oil on gene expression levels of p53 and NF-κB and PPAR-γ activity in PBMCs of patients with T2DM: A randomized, double-blind, clinical trial. *Nutr Metab Cardiovasc Dis.* 2020;30(3):441-447.
33. Wu H, Xu L, Ballantyne C. Dietary and Pharmacological Fatty Acids and Cardiovascular Health. *J Clin Endocrinol Metab.* 2019;105(4):1030-1045.
34. Dietschy J. Dietary Fatty Acids and the Regulation of Plasma Low Density Lipoprotein Cholesterol Concentrations. *J Nutr.* 1998;128(2):444S-448S.
35. Lopez-Huertas E. Health effects of oleic acid and long chain omega-3 fatty acids (EPA and DHA) enriched milks. A review of intervention studies. *Pharmacol Res.* 2010;61(3):200-207.
36. Kris-Etherton P. Monounsaturated Fatty Acids and Risk of Cardiovascular Disease. *Circ.* 1999;100(11):1253-1258.
37. Pontes-Arruda A. Biological benefits of an oleic acid-rich lipid emulsion for parenteral nutrition. *Clin Nutr Suppl.* 2009;4(1):19-23.
38. Agostoni C, Moreno L, Shamir R. Palmitic Acid and Health: Introduction. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2015;56(12):1941-1942.
39. Chen J, Liu H. Nutritional Indices for Assessing Fatty Acids: A Mini-Review. *Int J Mol Sci.* 2020;21(16):1-24.
40. Estrella E. Ecología química de Vismis mexicana: Metabolismos secundario y daño foliar. 2010. [Tesis de maestría]. México: Universidad Nacional Autónoma de México; 2010.62-67.
41. Müller C, Riederer M. Plant surface properties in chemical ecology. *J Chem Ecol.* 2005;31(11):2621-51.

ESTUDIO TEÓRICO DE LA ADSORCIÓN DE MOLÉCULAS DE CATEQUINA, QUERCETINA y ÁCIDO GÁLICO SOBRE HIERRO COMO POTENCIALES INHIBIDORES DE CORROSIÓN: SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

Carlos H. Córdova^a, Adolfo La Rosa-Toro G.^{a*}

RESUMEN

El estudio de biomoléculas extraídas a partir de productos naturales está cobrando cada vez más importancia en la evaluación de diferentes propiedades tales como las antioxidantes, aquellas que tienen la capacidad de inhibir la corrosión. El presente trabajo muestra los estudios computacionales realizados para evaluar principalmente tres moléculas polifenólicas, como son la catequina, la quercetina y el ácido gálico en su potencial efecto antioxidante, así como las posibles interacciones ante un sustrato de hierro que simula su estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Las moléculas polifenólicas fueron estudiadas mediante simulación computacional utilizando la teoría de la densidad funcional (DFT). Fueron optimizadas por el software Gaussian 09, por los cálculos del Estudio de Teoría Funcional de la Densidad (DFT), con el funcional B3LYP (tres parámetros híbrido de funcional Becke y Lee-Yang-Para) y conjunto de bases 6-31G. Para el diseño de la celda unitaria de hierro se utilizó el software Vesta. Para la construcción de una red de celdas de hierro que simularía una superficie de acero de bajo carbono se utilizó el software Chemcraft.

Para los cálculos de distribución de densidad de cargas de Mulliken de las moléculas polifenólicas se utilizó el software Spartan. En los cálculos computacionales se obtuvieron los gaps energéticos de las moléculas de ácido gálico (-4.71eV), catequina (-4.30eV) y quercetina (-3.73eV).

Palabras clave: Antioxidante, Corrosión, Inhibidor, Polifenoles, TDF

^{a*} Laboratorio de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 23, Perú, toro@uni.edu.pe

THEORETICAL STUDY OF THE ADSORPTION OF CATECHIN, QUERCETIN AND GALLIC ACID MOLECULES ON IRON AS POTENTIAL CORROSION INHIBITORS: COMPUTATIONAL SIMULATION

ABSTRACT

The study of molecules extracted from natural products is becoming increasingly important for the evaluation of different properties such as antioxidant or corrosion inhibitor. The present work presents the computational studies carried out to evaluate mainly three polyphenolic molecules, such as catechin, quercetin and gallic acid, in their potential antioxidant activity, as well as the possible interactions with an iron substrate simulating its cubic crystalline structure centered on the body. The polyphenolic molecules were studied by computer simulation using Density Functional Theory (DFT). They were optimized by the Gaussian 09 software, by the Density Functional Theory (DFT) calculations, with the B3LYP functional (three hybrid parameters of the Becke and Lee-Yang-Para functional) and the set of bases 6-31G. The Vesta software was used to design the iron unit cell. Chemcraft software was used to construct a network of iron cells simulating a low carbon steel surface.

Spartan software was used to calculate the Mulliken charge density distribution of the polyphenolic molecules. In the computational calculations, the energetic gaps of the molecules of gallic acid (-4.71 eV), catechin (-4.30eV) and quercetin (-3.73eV) will be compared.

Key words: Antioxidant, Corrosion, inhibitor, polyphenols, DFT

INTRODUCCIÓN

Se está en la constante búsqueda de inhibidores para el control y mitigación de la corrosión de metales y aleaciones que se encuentran en contacto con ambientes agresivos, los compuestos orgánicos son estudiados para investigar su potencial en la inhibición de la corrosión. Diversos estudios evidencian que los compuestos orgánicos, especialmente moléculas que contengan N, S y O, tengan una importante eficacia de inhibición, lo que podría deberse a la presencia de constituyentes heterocíclicos como flavonoides, alcaloides e incluso a la presencia de taninos, celulosa y compuestos policíclicos que mejoran la formación de películas en la superficie del metal, donde los extractos de plantas sean hojas, tallos, flores o raíces se han vuelto importantes como una fuente renovable, de fácil disponibilidad y aceptable para el medio ambiente convirtiéndose en una muy buena opción para una amplia gama de inhibidores¹⁻³.

La utilización y el consumo de plantas y hierbas está ganando bastante popularidad debido a que se está revalorizando a los productos naturales como fuente rica en compuestos bioactivos. Estas fuentes pueden ser las antioxidantes, aquellas que demuestran la capacidad de mitigar el efecto natural de la oxidación. El contenido de moléculas fenólicas y su actividad antioxidante

vienen siendo estudiados con el objetivo de evidenciar su capacidad anticorrosiva en sustratos metálicos como el hierro demostrando su capacidad como antioxidantes naturales útiles en la prevención contra la corrosión ^{2,4}.

En la región selva del Perú como Bagua Chica crecen grandes extensiones de cacao (*Theobroma cacao*), en el cual los granos son los productos que tienen un valor agregado industrializable y comercial, siendo Perú el país que creció en la última década a una tasa promedio de 12.6% anual y produce el 1.7% de cacao del mundo ubicándose en el octavo lugar del ranking mundial, además siendo el tercer productor de cacao de América latina solo después de Brasil y Ecuador ⁵.

Los alimentos de origen vegetal como frutos y vegetales pueden ejercer cierto efecto protector contra algunas enfermedades degenerativas como el cáncer, esto gracias a la presencia de ciertos compuestos bioactivos con capacidad antioxidante ello está ligado al nivel en que contienen moléculas polifenólicas totales como las que contienen algunas vitaminas la C, E, beta caroteno, por lo que existe una potencial correlación entre el contenido de polifenoles con la actividad antioxidante, esto puede ser aprovechable con la formación de una película protectora para el hierro inhibiendo el proceso de corrosión. ^{5,6}

El efecto inhibitor de una molécula biológica que se produce de forma natural como en el café, el ácido cafeico, sobre la corrosión del acero dulce en un medio de ácido sulfúrico. Diferentes técnicas confirman la adsorción de ácido cafeico en la superficie del acero dulce y en consecuencia, la inhibición del proceso de corrosión. El ácido cafeico actúa disminuyendo el área de reacción catódica disponible y modificando la energía de activación de la reacción anódica ⁶.

El efecto de inhibición del extracto de hoja de Aloe vera sobre la corrosión de metales en una solución de ácido clorhídrico, se verifica la eficiencia de inhibición que incide en el aumento de la concentración del extracto. Lo que indica que el aumento en la concentración de extracto aumenta el número de moléculas inhibitoras adsorbidas sobre la superficie de hierro y reduce el área superficial que está disponible para el ataque directo del ácido a la superficie del metal. Lo cual es atribuible a compuestos orgánicos heterocíclicos con átomos de nitrógeno u oxígeno, como el derivado fenólico aloína ^{2,6}.

El efecto inhibitor de los extractos de *Gentiana olivieri* sobre la corrosión del acero dulce en HCl. Se investigó el efecto inhibitor del extracto metanólico mostraron una máxima eficiencia de inhibición (93,70%) ⁷.

Se estudió la acción de inhibición del extracto de hoja de Aloe Vera como inhibidor ecológico para la protección contra la corrosión del acero inoxidable en solución de H₂SO₄. Los resultados demostraron la eficacia del extracto de Aloe Vera a medida que aumentaba la concentración ⁸.

Se evaluó la composición de polifenoles y las propiedades anticorrosivas del extracto de la planta *Cryptostegia grandiflora* en acero dulce en medio ácido H₂SO₄, donde se logró una eficiencia de inhibición máxima del 87,54% utilizando 500 ppm del inhibidor. La formación

de la capa protectora de acero dulce por inhibidor. Los diagramas de Nyquist contenían semicírculos cuyo diámetro aumentaba con la concentración del extracto de la planta, lo que indica la formación de una capa inhibidora protectora en la interfase de la solución de acero dulce⁹.

La cáscara de cacao está siendo estudiada como principal subproducto de los desechos de la industria chocolatera, donde se determinó que la cáscara es rica en compuestos fenólicos y que tiene una gran capacidad antioxidante, sus resultados demostraron que la cáscara fresca contenía $23.7 \pm 26,5$ mg de equivalentes de ácido gálico (GAE)/100 g de masa seca de compuestos fenólicos totales, y la deshidratación tuvo un efecto positivo sobre el contenido fenólico de la cáscara y la capacidad antioxidante, identificándose dentro de estos, compuestos como catequina, quercetina, epicatequina, ácido gálico, entre otros, y sus resultados mostraron que el secado por microondas era un mejor método de secado que el aire caliente y tan bueno como la liofilización¹⁰.

PARTE EXPERIMENTAL

Detalles computacionales

Se realizó una simulación computacional para tener una aproximación de la interacción sobre qué grupos funcionales son los que posibilitan el mejor acoplamiento sustrato-adsorbato. En el presente trabajo se escogieron tres moléculas polifenólicas representativas presentes en la cáscara de cacao como son: Quercetina, ácido gálico y catequina, así como compuestos polifenólicos totales (CPT), medidos en su equivalente mg ácido gálico/L.

Las moléculas polifenólicas fueron optimizadas por el software Gaussian 09, por los cálculos del Estudio de Teoría Funcional de la Densidad (DFT), con el funcional B3LYP (Becke's three-parameter Hybrid funcional y Lee-Yang-Para), y conjunto de bases 6 - Para la construcción de la celda unitaria de hierro, además de una red de hierro, que simularía una superficie de acero bajo en carbono, también se utilizó el software de simulación y optimización 31G, Chemcraft, Spartan para moléculas polifenólicas y Vesta.

La optimización de la geometría se utilizó para obtener la conformación de energía más baja seguida del cálculo de la energía de enlace (ΔE)

$$EI = -E_{\text{homo}}(\text{ev})$$

$$AE = -E_{\text{lumo}}$$

$$\Delta E = EI - AE$$

$$\mu = \frac{- (EI - AE)}{2}$$

Donde, EI es la energía de ionización, compuesta por la energía del orbital límite HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), AE es la afinidad electrónica, (Lowest Unused Molecular Orbital) y μ es el potencial químico⁸

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de la geometría

Se realizó la optimización de la molécula para llegar hasta su posición en su forma más estable y de menor energía, tanto para el caso del ácido gálico, catequina y quercetina. La figura 1 muestra las estructuras después de la optimización respectivamente.

En la figura 2 se construyó la celda unitaria del hierro utilizando el software *Vesta* así como la construcción de una red que simularía una superficie de acero, (ver figura 3), la información de los parámetros a, b y c para la celda unitaria del hierro se obtuvo de la base de datos *Crystallography Open Database*, los cuales fueron $a=b=c= 2.8403 \text{ \AA}$, siendo los ángulos de la celda, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$.

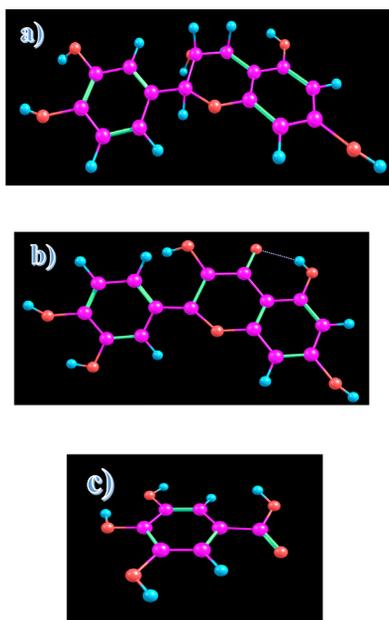


Figura 1. Estructuras optimizadas de a) Catequina, b) Quercetina y c) Ácido gálico

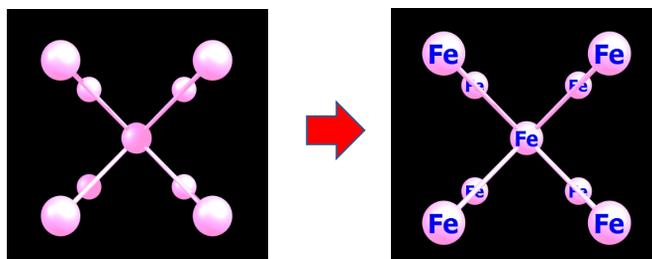


Figura 2. Celda unitaria del hierro, cúbica centrada en el cuerpo.

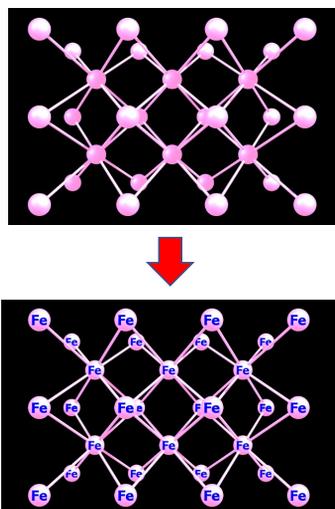


Figura 3. Representación de una superficie de hierro.

Distribución de densidad de cargas

Las zonas de distribución de cargas de Mulliken, se pueden observar en la figura 4, fueron elaborados con el software *Spartan*, donde se puede aproximar las fronteras de los átomos, y establecer un campo electrostático donde en ciertas zonas se comportarán como una especie electrofílica, generando una mayor afinidad hacia especies nucleofílicas, produciéndose una atracción de tipo electrostática con un potencial sustrato metálico basado en hierro, como el acero. Los colores más cercanos al rojo serían las zonas más negativas, mientras que los de color cercanos al azul serían los más positivos. Mapa de potencial electrostático:

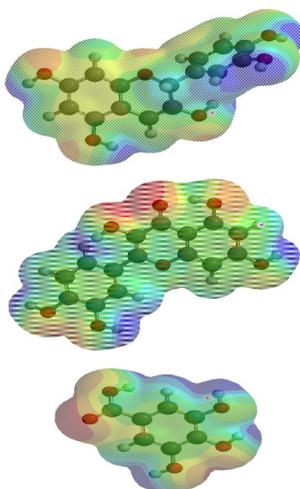


Figura 4. Distribución de energía de Mulliken de a) Catequina, b) Quercetina y c) Ácido gálico.

Orbitales moleculares

Los orbitales de frontera HOMO y LUMO se pueden observar en la figura 5, fueron elaborados con el software *Spartan*, así como los anillos aromáticos y su posición en el espacio después de la optimización. La eficacia de la inhibición contribuyente podría ser igualmente evidente en los grupos donadores de electrones unidos a las moléculas debido a su capacidad para proporcionar al sistema más electrones π .^{11,12}

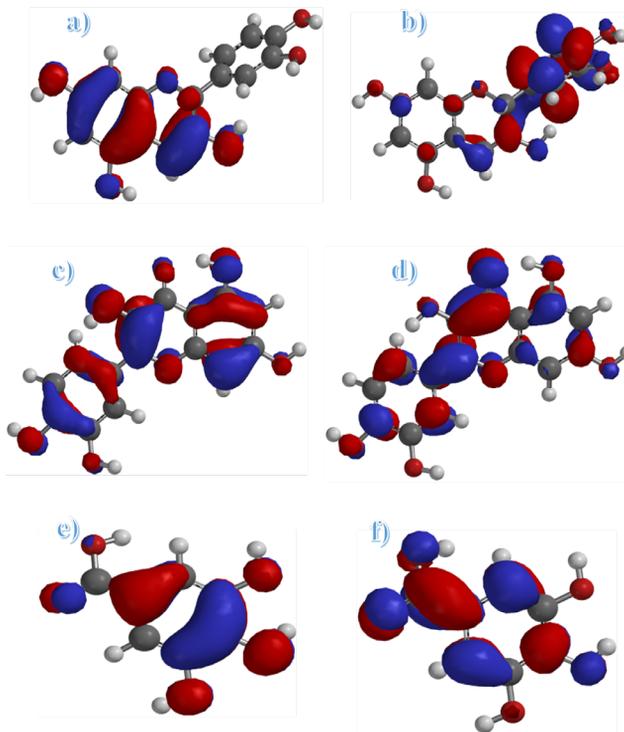


Figura 5. Orbitales de energía molecular Catequina a) HOMO, b) LUMO; Quercetina c) HOMO, d) LUMO y Ácido gálico e) HOMO, f) LUMO.

Los polifenoles mencionados, como potenciales compuestos inhibidores de corrosión en acero dulce, ofrecido por el grado de protección de estas moléculas, siendo ecológicas, amigables con el medio ambiente, facilidad de adherencia sobre el sustrato metálico, además de las contribuciones de la deslocalización de electrones en los anillos aromáticos, así como las posiciones *orto* y *para* de los mismos.

Las tablas 2, 3 y 4 muestran los valores de energía de las moléculas de los polifenoles, en donde en concordancia con Elemike¹³ y colaboradores, indican que el valor más alto de la energía del HOMO muestra una mejor disposición a donar electrones y formar enlaces

covalentes coordinados con los orbitales d vacíos de los átomos metálicos, lo que mejora el efecto de la inhibición de la corrosión. De las moléculas estudiadas la catequina tiene valores más altos de HOMO seguido de la quercetina y ácido gálico.

El valor de la brecha de energía entre HOMO y LUMO es más pequeña, esta representa que posee mayor inestabilidad, que es más polarizado y que se le atribuye mayor reactividad y puede ser más fácilmente adsorbido en la superficie del metal ¹⁴⁻¹⁶.

Tabla 1. Resultados de energía luego de la optimización para la catequina.

Fórmula: C ₁₅ H ₁₂ O ₆	Catequina
Energía: -1029.47064 au	-
Energía (aq): -1029.50357 au	-
Solvatación E: -86.47 KJ/mol	Peso: 288.255 amu
E. HOMO: -4.80 eV	E. LUMO: -0.50 eV
Momento dipolo: 3.94 debye	-
Tautómeros: 0	Confórmeros: 192

Tabla 2. Resultados de energía luego de la optimización para la quercetina.

Fórmula: C ₁₅ H ₁₀ O ₇	Quercetina
Energía: -1103.49371 au	-
Energía (aq): -1103.53793 au	-
Solvatación E: -116.11 KJ/mol	Peso: 302.238 amu
E. HOMO: -5.48 eV	E. LUMO: -1.75 eV
Momento dipolo: 4.15 debye	-
Tautómeros: 3	Confórmeros: 64

Tabla 3. Resultados de energía luego de la optimización para el ácido gálico.

Fórmula: C ₇ H ₆ O ₅	Ácido gálico
Energía: -646.087932 au	CAS: 149-91-7
Energía (aq): -646.118114 au	Entalpía: -825.80 KJ/mol
Solvatación E: -79.24 KJ/mol	Peso: 170.120 amu
E. HOMO: -5.92 eV	E. LUMO: -1.21 eV
Momento dipolo: 4.37 debye	-
Tautómeros: 2	Confórmeros: 16

Tabla 4. Valores de brecha energética de los compuestos polifenólicos

Compuesto polifenólico	Brecha energética (eV) ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$)
Catequina	-4.30
Quercetina	-3.73
Ácido gálico	-4.71

En la tabla 4 se puede observar que el ácido gálico posee el menor valor de brecha de energía entre HOMO y LUMO, seguido de la catequina y quercetina, lo cual indicaría que en ese orden las moléculas tienden a tener mayor reactividad para ser adsorbidos por la superficie del acero, incrementando la eficiencia de la mezcla de compuestos como un inhibidor anticorrosivo.

CONCLUSIONES

En los cálculos de química computacional se obtuvieron las moléculas graficadas en el espacio en las tres dimensiones de los compuestos polifenólicos tratados, así como sus orbitales de frontera, HOMO y LUMO, logrando identificar cualitativamente las zonas de mayor reactividad y menor reactividad de las moléculas, así como una comparación entre moléculas, quedando establecidas en el orden creciente energético, ácido gálico, catequina y quercetina, siendo los de mayor estabilidad y mayor reactividad para adsorberse sobre el sustrato metálico de hierro. La obtención de espectros mediante estudio teórico DFT permiten estimar los grupos funcionales relacionados a los compuestos polifenólicos totales, como -OH, C=O, C=C.

RECONOCIMIENTOS

Al convenio 237-2015 PROCENCIA (Antes FONDECYT) del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC) por los fondos para el desarrollo del presente trabajo de investigación y a la Dra. Ingrid Collantes por su valioso aporte y colaboración en la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Raja PB, Sathuraman MG. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media. *Mater Lett.* 2008; 62(1):113-116.
2. Martins S, Mussatto SI, Martínez-Avila G, Montañez-Saenz J, Aguilar CN, Teixeira JA. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. *Biotechnol Adv.* 2011; 29: 365-373.

3. Abiola O, James A. The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corros Sci.* 2010; 52:661-664.
4. Vriesmann L, Dias R, De Oliveira C. Cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.): Composition and hot-water-soluble pectins. *Ind Crops Prod.* 2011; 1173–1181.
5. Ministerio de desarrollo agrario y riego. Producción nacional de cacao en grano creció en la última década a un promedio de 12.6% al año. [Internet]. Lima; 30 de setiembre de 2020 [Citado 23 jul 2022]. Disponible en: <https://www.gob.pe/institucion/midagri/noticias/305143-produccion-nacional-de-cacao-en-grano-crecio-en-la-ultima-decada-a-un-promedio-de-12-6-al-ano>
6. De Souza FS, Spinelli A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild Steel. *Corros Sci.* 2008; 51 (3): 642-649.
7. Al-Otaibi MS, Al-Mayouf AM, Khan M, Mousa A. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arab J Chem.* 2012; 7(3): 340-346.
8. Baran E, Cakir A, Yazici B. Inhibitory effect of *Gentiana olivieri* extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation. *Arab J Chem.* 2014; 12 (8): 4303-4319.
9. Mehdipour M, Ramezanzadeh B, Arman S. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1 M H₂SO₄. *J Ind Eng Chem.* 2015; 21: 318-327.
10. Prabakaran M, Kim S, Hemapriya V, Chung I. Evaluation of polyphenol composition and anti-corrosion properties of *Cryptostegia grandiflora* plant extract on mild steel in acidic medium. *J Ind Eng Chem.* 2016; 37:47-56.
11. Valadez-Carmona L, Plazola C, Hernandez M, Hernandez M, Villarreal F. Effects of microwaves, hot air and freeze-drying on the phenolic compounds, antioxidant capacity, enzyme activity and microstructure of cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.). *Innov Food Sci Emerg Technol.* 2017; 41: 378-386.
12. Valadez-Carmona L, Ortiz-Moreno A, Plazola C, Ceballos G. Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds. *J Supercrit Fluids.* 2018; 131: 99-105.
13. Elemike E, Nwankwo H, Onwudiwe D, Hosten E. Synthesis, structures, spectral properties and DFT quantum chemical calculations of (E)-4-(((4-propylphenyl)imino)methyl)phenol and (E)-4-((2-tolylimino)methyl)phenol; their corrosion inhibition studies of mild steel in aqueous HCl. *J Mol Struct.* 2017; 1141: 12-22.
14. Hamdy A, El-Gendy N. Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium. *Egypt J Pet.* 2013; 22(1): 17-25.
15. Sun B, Spranger I, Roque-do-Vale F, Leandro C, Belchior P. Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *J Agric Food Chem.* 2001; 49(12):5809-16.
16. Martí M, Fabregat G, Azambuja D, Alemán C, Armelin E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer. *Prog Org Coat.* 2012; 73: 321-329.

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DEL AGUA DEL RÍO LOCUMBA (DISTRITO DE ITE, REGIÓN DE TACNA-PERÚ), UTILIZANDO CLORURO FÉRRICO

Angélica Machaca Rodríguez ^a, Jean Carlos Pizarro Rabanal^a, Lorena Cornejo Ponce^b,
Dante Morales Cabrera^c, Edgardo Avendaño Cáceres^{*}

RESUMEN

El *objetivo* de la presente investigación fue proponer una alternativa de solución al problema de falta de horas de abastecimiento de agua subterránea para consumo humano del distrito de Ite, realizando el tratamiento con cloruro férrico para la remoción de arsénico ($0,4930 \pm 0,0642$ mgL⁻¹) de origen natural del río Locumba; que será utilizado como fuente adicional de agua. *Metodología:* se utilizó un equipo probador de jarras para el estudio de las condiciones de operación. Se aplicó un análisis factorial fraccionado y luego un análisis de superficie respuesta para estudiar en las variables de operación: su influencia, linealidad y las condiciones adecuadas de operación. Adicionalmente se realizó la especiación y el análisis del arsénico (As⁺³) utilizando la extracción por fase sólida (EFS) y voltamperometría. *Resultados:* Se logró reducir el número de variables de operación de cinco a tres variables (dosis de FeCl₃, velocidad de floculación, tiempo de sedimentación); a estas últimas se les aplicó el diseño de superficie respuesta determinando que las muestras que fueron filtradas luego del proceso de tratamiento; en todas las condiciones de operación mostraron concentración de arsénico menores a 0,01 mgL⁻¹. En las muestras no filtradas se logró concentraciones por debajo de 0,01 mgL⁻¹ en dos condiciones de operación. Los resultados de las muestras de arsénico sin filtrar se ajustaron a un modelo cuadrático, obteniendo un valor de r²-ajustado de 94%. El modelo cuadrático encontrado mostró ser punto silla. Las mejores condiciones de operación para la mayor remoción de arsénico (0,00924 mgL⁻¹) en las muestras sin filtrar fueron: 40 mgL⁻¹ de dosis de FeCl₃, 60 rpm como velocidad de floculación, 80 minutos de tiempo de sedimentación, pH=7 y un tiempo de floculación de 25 minutos. Conclusiones: Es posible remover el arsénico del agua del río Locumba a niveles aptos para el consumo humano utilizando como coagulante el cloruro férrico en las condiciones de operación encontradas en el presente estudio. Debe tenerse presente que el pH es una de las variables más importantes en este tipo de procesos de tratamiento y el uso de ácido sulfúrico para regularlo una de las mejores alternativas por el costo y la cercanía de Ite a la compañía minera Southern Copper Corporation quien produce este insumo químico.

Palabras clave: Arsénico, cloruro férrico, coagulación, floculación.

^a Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av. Miraflores S/N, Tacna 23001, Perú.

*eavendanoc@unjbg.edu.pe

^b Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Tarapacá, Arica, Chile.

^c Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av. Miraflores S/N, Tacna, Perú.

ARSENIC REMOVAL FROM THE WATER OF THE LOCUMBA RIVER (ITE DISTRICT, TACNA REGION-PERU), USING FERRIC CHLORIDE

ABSTRACT

The objective of the present investigation was to propose an alternative solution to the problem of lack of hours of underground water supply for human consumption in the district of Ite, carrying out the treatment with ferric chloride for the removal of arsenic ($0,4930 \pm 0,0642 \text{ mgL}^{-1}$) of natural origin from the Locumba river; which will be used as an additional source of water. **Methodology:** a jug testing equipment was used to study the operating conditions. A fractional factorial analysis was applied and then a response surface analysis to study the operating variables: their influence, linearity and the appropriate operating conditions. Additionally, speciation and analysis of arsenic (As^{+3}) were performed using solid phase extraction (SFS) and voltammetry. **Results:** It was possible to reduce the number of operation variables from five to three variables (FeCl_3 dose, flocculation speed, sedimentation time); The response surface design was applied to the latter, determining that the samples that were filtered after the treatment process; in all operating conditions they showed arsenic concentrations lower than $0,01 \text{ mgL}^{-1}$. In the unfiltered samples, concentrations below $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ were achieved in two operating conditions. The results of the unfiltered arsenic samples were fitted to a quadratic model, obtaining an r^2 -adjusted value of 94%. The found quadratic model was shown to be a saddle point. The best operating conditions for the greatest removal of arsenic ($0,00924 \text{ mgL}^{-1}$) in the unfiltered samples were: 40 mgL^{-1} of FeCl_3 dose, 60 rpm as flocculation speed, 80 minutes of sedimentation time, $\text{pH} = 7$ and a flocculation time of 25 minutes. **Conclusions:** It is possible to remove arsenic from Locumba river water to levels suitable for human consumption using ferric chloride as coagulant under the operating conditions found in this study. It should be kept in mind that pH is one of the most important variables in this type of treatment process and the use of sulfuric acid to regulate it is one of the best alternatives due to the cost and proximity of Ite to the Southern Copper Corporation mining company, which produces this chemical input.

Key words: Arsenic, ferric chloride, coagulation, flocculation.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial diversas investigaciones¹ reportan que el contenido de arsénico en las diferentes fuentes de agua de los continentes del mundo, son un peligro para la salud pública, debido a los daños a la salud que se pueden generar por un consumo continuo y de largo tiempo; como son afecciones cardiovasculares, la hiperqueratosis, cáncer de piel y pulmón entre otros.

El arsénico se presenta en distintas formas inorgánicas y orgánicas y en diferentes estados de oxidación ($-3, 0, +3$ y $+5$)²; en particular, algunas formas, trivalente (As^{+3}) y pentavalente

(As⁺⁵) son peligrosas para la salud humana. Las formas más comunes en que se encuentra el arsénico en aguas naturales es en su forma inorgánica (As⁺³ y As⁺⁵)³. Las especies disueltas de arsénico dependen del pH y potencial de óxido-reducción (Eh)^{4,5}. En las aguas subterráneas anóxicas y aguas en condiciones reductoras, el As(III) comúnmente se hidrata existiendo principalmente como la especie H₃AsO₃ en un pH < 9,2 y bajo condiciones más alcalinas existirán sus aniones disociados (H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ y AsO₃³⁻). La especie H₂AsO₃ del As⁺³ sería la forma dominante que se encontraría presente en un agua natural a un pH ente 0 - 9,2. La forma dominante del arsénico en las aguas naturales superficiales suele ser el As⁺⁵ disuelto que incluye al H₃AsO₄ en condiciones muy ácidas (pH < 2) y sus aniones asociados (H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ y/o AsO₄³⁻) en aguas menos ácidas, neutras y alcalinas⁶. Los valores de Eh para un agua en condiciones moderadamente oxidativa se encuentra en rangos de +141 < Eh < +202 y valores de pH entre 7,4 - 8,3 las especies se presentarían como HAsO₄²⁻¹.

Se han estudiado y propuesto una diversidad de tecnologías convencionales y no convencionales para la remoción de arsénico^{2,7,8,9}; en los últimos años investigaciones⁹ categorizan en 04 grupos los procesos de remoción de arsénico: intercambio iónico, separación por membranas, procesos de precipitación y procesos de adsorción, los cuales generalmente incluyen la pre-oxidación para hacer posible la remoción del As⁺³. La investigación⁷ menciona que una combinación de los procesos de coagulación y filtración son los más económicos y efectivos. Adicionalmente indica que los mecanismos durante el proceso de coagulación para la remoción del arsénico son: (i) Adsorción que implica la formación de complejos superficiales entre el arsénico soluble y los sitios activos en los precipitados de hidróxido metálico, (ii) Coprecipitación con incorporación de las especies de arsénico soluble en una fase creciente de hidróxido por inclusión, oclusión o adsorción. Otros estudios¹⁰ mencionan que los tratamientos de coprecipitación y adsorción con sales de Fe⁺³ hidróxidos de hierro (Fe(OH)₃), son los mayormente utilizados debido a sus bajos costos y alta eficiencia en la remoción del arsénico. También se menciona que la precipitación de arsénico es posible a través de la coagulación química con sales de Fe⁺³, como son las de cloruro férrico (FeCl₃) y sulfato férrico (Fe₂(SO₄)₃)⁵. En los procesos de coagulación y floculación para una máxima eficiencia de eliminación de As, el coagulante se mezcla homogéneamente en todo el medio acuoso. El coagulante metálico como por ejemplo el FeCl₃ se hidroliza en agua y forma el Fe(OH)₃ con carga positiva. El As⁺³ se trata previamente con algún oxidante para convertirlo en As⁺⁵, es un paso necesario en la eliminación del As del agua contaminada. As⁺⁵ es un anión y es atraído por los flóculos de Fe(OH)₃ cargados positivamente. En todo el proceso de coagulación y floculación, el pH, la especiación, la dosis de coagulante y la velocidad de agitación son los principales parámetros¹¹.

Autores¹² muestran en sus investigaciones que la presencia de los iones fosfato, silicato y bicarbonato reducen la eficiencia de remoción del As(III) y la presencia de bicarbonato y silicato magnifica el efecto del fosfato sobre la absorción del As(V).

La región de Tacna ubicada en la zona extremo sur del Perú, frontera con Chile, es una de las regiones de Latinoamérica con la problemática de concentraciones de arsénico de origen natural que sobrepasan los valores máximos recomendados por la OMS (0,01 mgL⁻¹) en varias de sus fuentes de agua. Entre las fuentes de agua antes mencionadas tenemos las del Valle de

Locumba donde se reportan concentraciones entre 0,2-0,4 mgL⁻¹ de arsénico¹³ (zona rural de la Región de Tacna-Perú) que se encuentra ubicado en la parte media de la cuenca hidrográfica Locumba, que abarca los ríos Curibaya, Ilabaya y Cinto¹⁴. La unión de estos tres ríos antes mencionados forma el río Locumba. La Administración Local del Agua Caplina Locumba (ALA-Caplina Locumba) que pertenece a la Autoridad Nacional del Agua (ANA-Perú); en el historial de resultados de monitores participativos de la calidad del agua superficial en la cuenca Locumba, durante las épocas de estiaje (setiembre-2015, octubre-2016, octubre-2017, noviembre-2019, octubre-2020 y mayo-2021), la estación de monitoreo 1316RLocu5 se ubicada en el río Locumba (coordenadas UTM Zona 19, 300082 Este y 8036874 Norte), muestra valores promedio de: arsénico 0,4930±0,0642 mgL⁻¹, sulfatos 437,48±45,77 mgL⁻¹, silicato 47,97±3,24 mgL⁻¹, cloruros 397,20±52,65 mgL⁻¹, hierro 0,3454±0,2317 mgL⁻¹, pH 8,45±0,3547 y conductividad 2271,57±281,40 μScm⁻¹. Metros más abajo de esta estación de muestreo se encuentra la bocatoma del canal de Ite, que lleva agua del río Locumba hasta el centro poblado de Ite (Provincia de Jorge Basadre, región de Tacna). El centro poblado de Ite tiene una población de 772¹⁵ habitantes, cuenta con una planta antigua de tratamiento de agua que se utiliza cloruro férrico (FeCl₃) para la remoción de arsénico; la concepción de diseño de la planta no es la adecuada para alcanzar concentraciones ≤ 0,01 mgL⁻¹ de arsénico. La planta trata una parte del agua derivada del río Locumba que llega al centro poblado de Ite; pero este tratamiento no es suficiente para hacerla apta para el consumo humano. El agua para consumo humano que utilizan los pobladores proviene de un pozo de agua subterránea, teniendo el inconveniente de un número reducido de horas de abastecimiento durante el día.

La presente investigación propone utilizar un método convencional de tratamiento (coagulación-floculación optimizado) para el agua proveniente del río Locumba, utilizando como coagulante metálico el FeCl₃. Se determinaron las variables que afectan al proceso de remoción de arsénico y los valores que permitan alcanzar la remoción de arsénico a niveles menores o iguales a los límites máximos permisibles que exige la norma nacional peruana y lo recomendado por la OMS (0,01 mgL⁻¹). Esta propuesta busca ser una alternativa de solución al problema de horas limitadas de abastecimiento de agua apta para consumo humano que tienen los pobladores del distrito de Ite.

II PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Área de estudio

El área de estudio se encuentra localizado en el distrito de Ite. El distrito de Ite pertenece a la Provincia Jorge Basadre, que está ubicado al norte de la región de Tacna Perú (ver Figura 1). Limita por este con el distrito de Locumba, por el Oeste con el Océano Pacífico, por sur con el distrito de Sama las Yaras y por el norte con la provincia de Ilo (región de Moquegua). Se ubica a una altitud media de 174 metros sobre el nivel del mar (m s.n.m.).

2.2 Punto de toma de muestras de agua

El punto de toma de muestra de agua fue en el río Locumba que pasa por la localidad de Ite. Sus coordenadas de ubicación (Zona 19 Este 291898,3 Norte 8024172,4) a la entrada de la planta de tratamiento de agua de Ite.

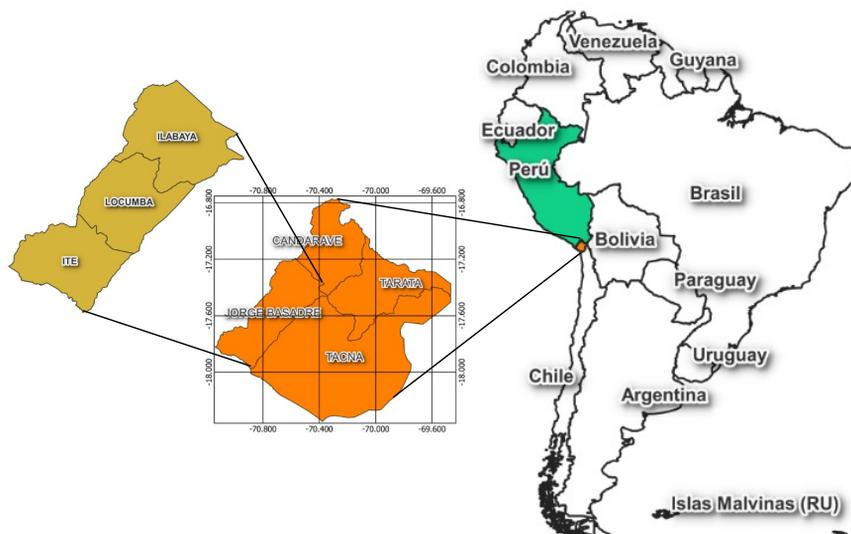


Figura 1. Mapa de localización del Perú, la región de Tacna, las cuatro provincias de la región de Tacna y los distritos de la provincia Jorge Basadre.

2.3 Muestreo y análisis de laboratorio:

Para el muestreo en el río Locumba se utilizó el protocolo Nacional de Monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales de la ANA¹⁶. Se analizaron como parámetros de campo las coordenadas de ubicación (GPS marca Garmin Montana 680), temperatura, pH, conductividad (multiparámetro marca HANNA HI98129) y potencial de oxidación reducción (HANNA HI98120). Estas muestras fueron preservadas con HNO_3 (1:1), mantenidas a una temperatura de 4 °C y enviadas para su análisis mediante ICP-MS a un laboratorio externo acreditado S.G.S. del Perú S.A.C., el límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) para el arsénico fue de 0,00003 mgL^{-1} y 0,00010 mgL^{-1} respectivamente, el hierro tuvo un LD=0,0004 mgL^{-1} y LC=0,0013 mgL^{-1} .

Para la recolección de muestra de agua para las pruebas de remoción de arsénico se utilizó dos envases de polietileno de 20 litros de capacidad. Las fechas de muestreo para las pruebas de remoción de arsénico fueron realizados en el año 2019 entre los meses de agosto a octubre; realizándose varios muestreos, pero solo seleccionando los datos de dos muestreos realizados en diferentes fechas, uno para el diseño factorial fraccionado y el otro para el diseño experimental de Box-Behnken. El análisis de especiación de arsénico se realizó solo una vez en el mes de abril del año 2022.

2.4 Análisis de especiación de arsénico (As^{+3})

Para el análisis de especiación de As^{+3} se utilizó dos metodologías de análisis para la misma muestra de agua del río Locumba.

La primera metodología fue utilizando la extracción por fase sólida (EFS) a través de cartuchos descartables de especiación de arsénico¹⁷, estos cartuchos son usados para separar las especies de arsenito (As^{+3}) del arseniato (As^{+5}) en muestras de agua. Cada cartucho contiene 2,5 g de adsorbente selectivo. Para la preparación de la muestra se pasa de 30 a 50 mL de la muestra de agua previamente filtrada utilizando un filtro de jeringa de 0,45 μm , a través de un cartucho de especiación desechable (para muestras de agua con concentraciones mayores a 0,5 mgL^{-1} se debe utilizar dos cartuchos conectados en serie). El cartucho retiene al arseniato de la muestra, mientras que la especie arsenito permanece en el agua filtrada. El rango de pH recomendable para la separación de la especie arsenito es entre 4 a 9.

El procedimiento seguido en esta investigación fue tomar una muestra de agua del río Locumba e inmediatamente en el lugar de muestreo utilizando una jeringa de 50 mL conectada a un filtro de jeringa de 0,45 μm se procedió a filtrar y hacer pasar 30 ml de la muestra filtrada a través de dos cartuchos de especiación de arsénico conectados en serie (recomendado cuando la muestra contiene más de 0,5 mgL^{-1} de arsénico); esta muestra fue preservada con HNO_3 (1:1) a 4°C y enviada para su análisis mediante ICP-MS a un laboratorio externo acreditado SGS del Perú S.A.C. para el análisis de arsénico (para nuestro caso será la concentración de arsenito en la muestra de agua).

La segunda metodología para la cuantificación de As^{+3} fue utilizando una metodología sensible y selectiva por voltamperometría a través de un electrodo de microhilos de oro, esto se realizó mediante el analizador portátil de AV 946 (marca Metrohm) este equipo muestra límites de detección de 0,9 μgL^{-1} y 0,3 μgL^{-1} para arsénico total ($As^{+3} + As^{+5}$) y As^{+3} respectivamente. La preparación de la muestra fue tomando 15 mL de muestra filtrada a través de filtro de membrana de 0,45 μm y utilizando 3 mL de electrolito compuesto por ácido sulfámico (1 mol L^{-1}), ácido cítrico (0,5 mol L^{-1}) y cloruro de potasio (0,45 mol L^{-1}), se utilizó la metodología de adición estándar utilizando una solución patrón de As^{+3} ($c(NaAsO_2) = 0,05$ mol/L, Titripur®). La muestra utilizada en este análisis fue filtrada en el punto de muestreo y transportada al laboratorio a 4°C antes de las 24 h para su análisis. Estos análisis fueron realizados en el laboratorio de nanotecnología de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann.

Adicionalmente se tomaron dos muestras de agua del río Locumba las cuales se preservaron con HNO_3 (1:1) a 4°C; una de ellas sin filtrar y la otra filtrada utilizando filtro de jeringa de 0,45 μm . Estas dos muestras fueron enviadas para su análisis de arsénico total y arsénico soluble a un laboratorio externo acreditado S.G.S. del Perú S.A.C.. Los parámetros registrados en campo fueron la conductividad, temperatura, pH (equipo multiparámetro marca HANNA HI98129), potencial de oxidación reducción ORP (HANNA HI98120) y las coordenadas de ubicación GPS (Garmin Montana 680).

2.5 Diseño experimental aplicado para el análisis de datos

Se aplicó ensayos preliminares para determinar las variables (factores) más influyentes en la eficiencia de remoción de arsénico total para la calidad de agua del río Locumba. Para esto se aplicó un diseño experimental factorial fraccionado 2^{5-1} , considerando como factores la dosis de cloruro férrico (X_1), pH (X_2), velocidad de floculación (X_3), tiempo de floculación (X_4) y tiempo de sedimentación (X_5). Como variables respuesta (independientes) se tuvo la concentración de arsénico total residual (Y_1), pH final (Y_2) y la concentración de hierro total residual (Y_3). Una vez identificadas las variables más significativas se procedió con la aplicación del diseño factorial de superficie respuesta de Box-Behnken; este tipo de arreglo factorial permitió determinar: las condiciones de operación para obtener la mejor eficiencia de remoción, el cálculo más eficiente de los coeficientes de primer, segundo orden del modelo matemático y reducir el número de pruebas experimentales¹⁸. Siguiendo el arreglo de Box-Behnken para tres factores significativos determinados previamente: dosis de $FeCl_3$ (X_1), velocidad de floculación (X_2) y el tiempo de sedimentación (X_3), se utilizó 12 combinaciones de las pruebas complementado con 04 puntos centrales para la evaluación del error. Los factores, rangos de operación y variables respuesta se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Variables y niveles de operación para el diseño experimental de Box-Behnken.

	Variables	Niveles		
		-1	0	+1
Variables independientes (factores)	X_1 : dosis de $FeCl_3$ ($mg\ L^{-1}$)	30	40	50
	X_2 : velocidad de floculación (rpm)	20	40	60
	X_3 : tiempo de sedimentación (minutos)	40	60	80
Variables dependientes (respuesta)	Y_1 (SF): arsénico total residual ($mg\ L^{-1}$) sin filtración.			
	Y_2 (SF): hierro total residual ($mg\ L^{-1}$) sin filtración.			
	Y_3 : pH			
Parámetros que se mantuvieron constantes				
Tiempo de coagulación(min)= 1 minuto				
Velocidad de coagulación (rpm) = 200 rpm				
pH=7,0				
Tiempo de floculación (min)= 25				

2.6 Tratamiento de las pruebas de remoción de arsénico

Las pruebas de remoción de arsénico fueron efectuadas utilizando un equipo probador de jarras (marca VELP SCIENTIFICA JLT 6), con 06 jarras cilíndricas de 1 Litro sin baffles. Se utilizó FeCl_3 vendido por QUIMPAC (40% p/p, densidad: 1,40 – 1,44 g/ml) como único coagulante metálico (esta presentación del coagulante es la normalmente utilizada en las plantas de tratamiento de agua). El acondicionamiento de la muestra (agua del río Locumba), los procesos de coagulación, floculación y sedimentación se realizaron con el siguiente procedimiento: El acondicionamiento del pH de la muestra de acuerdo al pH requerido por la matriz del diseño experimental (ver tabla 4) se realizó agregando un 1 Litro de muestra de agua a cada jarra, luego utilizando un agitador magnético (marca MS-H280-Pro Lb Pro) para lograr una mezcla uniforme, se procedió a agregar H_2SO_4 (0,1 M), hasta alcanzar el pH requerido por la prueba. El proceso de coagulación se realizó manteniendo una velocidad de 200 rpm durante 1 minuto¹⁹ (es en este punto donde se aplica las diferentes dosis de coagulante). La condición del proceso de floculación (velocidad y tiempo) y el tiempo de sedimentación fueron establecidas de acuerdo a la matriz del diseño experimental (ver tabla N°1 y tabla N°4). Una vez finalizado el proceso de sedimentación se extrajo 300 mL de cada muestra, de las cuales a 100 mL fueron filtrados a través de papel filtro (Whatman N°40)¹⁹ y otros 100 mL sin filtrar se les agregó HNO_3 (1:1) como preservante y fueron enviados refrigerados a 4°C para el análisis de arsénico y hierro (total y filtrado). Los 100 mL finales se utilizaron para la determinación de pH.

2.7 Análisis estadístico de los datos

Para el análisis estadístico de datos se utilizó el software Statgraphics v19 (versión de prueba), con el cual se aplicó el diseño experimental factorial fraccionado 2^{5-1} y el diseño de superficie respuesta de Box-Behnken para diferentes condiciones de operación, obteniendo los análisis de varianza, la representación de Pareto, las gráficas de comportamiento de los factores principales y la ecuación cuadrática empírica que mejor se ajustó a los datos experimentales para las concentraciones de arsénico y hierro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Especiación de arsénico (As^{+3})

Los resultados encontrados se muestran en la tabla 2, junto a los resultados de Arsénico total (As-T), Arsénico Soluble (As-S) y los parámetros de campo registrados. El análisis de especiación se realizó mediante dos metodologías: la primera utilizando la extracción por fase sólida (EFS) a través cartuchos descartables de especiación (CDE); los autores de esta metodología⁽¹⁷⁾ determinaron una recuperación promedio del 98% de As^{+3} en el filtrado para concentraciones de arsénico total por debajo de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$, esto fue corroborado también en investigaciones recientes²⁰. La segunda forma de especiación fue utilizando el método de voltamperometría con uso de electrodo de oro (VEO). Las concentraciones bajas As^{+3} muestran claramente de forma puntual, que la concentración de esta especie en el punto de muestreo es despreciable y el arsénico predominante es la forma As^{+5} . Considerando el segundo método (VEO) como método más sensible para la determinación de la especie As^{+3} , se tiene que el método primer método de especiación (CDE) utilizado, tiene una lectura cinco

veces mayor a este nivel de concentración de As^{+3} ; siendo posible afirmar que su límite de cuantificación es superior a $0,005 \text{ mgL}^{-1}$.

Tabla 2. Resultados de la especiación de As^{+3}

T°C	pH	ORP (mV)	C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	As-T (mgL^{-1})	As-S (mgL^{-1})	As^{+3} (CDE) (mgL^{-1})	As^{+3} (VEO) (mgL^{-1})
18,6	8,06	+178	2428	0,487	0,480	0,005	0,001

ORP: Potencial de oxidación reducción, **C.E.:** Conductividad eléctrica, **As-T:** Arsénico total, **As-S:** Arsénico Soluble, **As^{+3} (CDE):** Concentración de As^{+3} utilizando cartuchos descartables de especiación, **As^{+3} (VEO):** Concentración As^{+3} utilizando voltamperometría con uso de electrodo de oro.

Una manera cualitativa para determinar el predominio de las especies inorgánicas de arsénico (As^{+3} y As^{+5}); que es tomada en consideración por otros autores^{1,21}; es determinando el potencial de oxidación reducción ORP (mV) y el pH de la muestra de agua; y luego ubicar estos datos en un diagrama para especies acuosas de arsénico como la mostrada en la figura 2. Este tipo de registro de datos en la presente investigación se realizó una vez cada año durante tres años, estos datos y otros parámetros registrados en campo se muestran en la Tabla 3 y se grafican en la figura 2. La ubicación de los tres puntos encerrados dentro del círculo rojo señalado en la figura 2, muestra que la forma predominante del arsénico según las características de ORP y pH del agua en el punto de muestreo se encuentra en la forma de HAsO_4^{2-} (As^{+5}). Estos resultados concuerdan con el análisis cuantitativo realizado utilizando las dos metodologías antes señaladas; el arsénico predominante se encuentra en la forma más oxidada (As^{+5}).

Tabla 3. Registro de parámetros evaluados en campo

Fecha	T°C	pH	ORP (mV)	C.E. ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
10/2020	18,7	8,30	180,5	2400
10/2021	17,7	8,34	147,0	2308
04/2022	18,6	8,06	178,0	2428

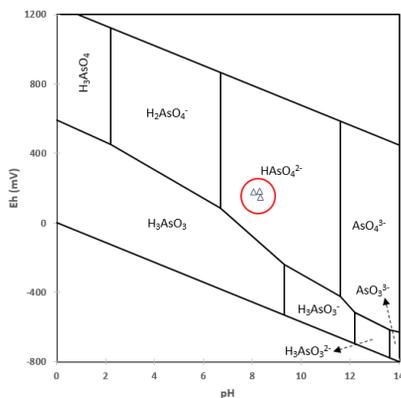


Figura 2. Diagrama Eh-pH para especies acuosas de Arsénico en un sistema $\text{As-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C y 1 bar total de presión²²

3.2 Pruebas experimentales de remoción de arsénico

Los análisis de las muestras de agua utilizadas para las pruebas experimentales dieron como resultado concentraciones promedio de: arsénico total (As-T) = $0,5097 \pm 0,014$ mgL⁻¹, hierro (Fe) = $0,1575 \pm 0,1410$ mgL⁻¹, pH = $8,38 \pm 0,10$, temperatura = $17,5 \pm 0,7$ °C y una turbiedad = $14,5 \pm 2,1$ unidades nefelométrías de turbiedad (NTU). Estos resultados se encuentran en el rango del promedio registrado en los últimos años por ALA-Caplina Locumba durante los monitoreos participativos de calidad de agua en época seca (estiaje) en la estación “1316RLocu5” y también con los datos registrados en el punto N° 9 en una publicación previa registrada por el equipo de investigación²³ en la cuenca Locumba. En cuanto a la turbiedad; no se tiene registro de este parámetro en los datos de la ALA-Caplina Locumba para ser comparados.

Las variables de operación significativas seleccionadas como resultado de la aplicación de un diseño experimental factorial fraccionado 2⁵⁻¹ fueron: la dosis de cloruro férrico (FeCl₃), pH, velocidad de floculación (v_f), y el tiempo de sedimentación (t_s). Habiéndose observado que las mayores eficiencias de remoción de arsénico se lograron a valores de pH en el rango menor de operación (pH=7), resultados que coinciden con otros autores^{24,3}. Se consideró mantener un valor constante de pH=7 para todas las pruebas en el arreglo experimental de superficie respuesta de Box-Behnken, quedándose solamente con: la dosis de FeCl₃, velocidad de floculación y tiempo de sedimentación como variables de operación. El arreglo de superficie respuesta de Box-Behnken y los resultados para cada una de las 16 condiciones de operación se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de operación y valores finales de arsénico, hierro y pH, para 16 pruebas experimentales.

N°	Factores			Variables Respuesta		
	d_FeCl ₃ X ₁	v_f X ₂	t_s X ₃	As(SF) Y _{1(SF)}	Fe(SF) Y _{2(SF)}	pH Y ₃
1	30	20	60	0,03671	1,1162	6,88
2	50	20	60	0,01739	0,9037	6,78
3	30	60	60	0,01601	0,4828	6,89
4	50	60	60	0,01056	0,5795	6,63
5	30	40	40	0,02018	0,6612	6,84
6	50	40	40	0,01061	0,5920	6,78
7	30	40	80	0,01695	0,4487	6,82
8	50	40	80	0,00830	0,4099	6,77
9	40	20	40	0,02304	0,9020	6,84
10	40	60	40	0,01547	0,6412	6,78
11	40	20	80	0,02161	0,8755	6,76
12	40	60	80	0,00924	0,3961	6,72
13	40	40	60	0,01228	0,5618	6,78
14	40	40	60	0,01338	0,5605	6,76
15	40	40	60	0,01238	0,4847	6,84
16	40	40	60	0,01484	0,5532	6,86

Dónde: d_FeCl₃ (dosis de FeCl₃, mgL⁻¹), v_f (velocidad de filtración, rpm), t_s (tiempo de sedimentación, minutos). As(SF) y Fe(SF) son las concentraciones (mgL⁻¹) de arsénico y hierro en muestras que no fueron filtradas al final de cada prueba experimental (SF).

En la tabla 4 podemos observar que el resultado de las concentraciones de arsénico en 14 de un total 16 muestras que fueron analizadas al final de cada prueba sin pasar por filtración (SF), superaron el valor de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$, adicionalmente se registró que las concentraciones de hierro superaron el valor de $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ en las 16 muestras sin filtrar (SF). La normativa peruana²⁵ establece como límite máximo permisible para el arsénico es de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ y $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ para el hierro. La Organización Mundial de la Salud (OMS)²⁶ establece un valor de referencia provisional de $0,01 \text{ mgL}^{-1}$ para arsénico y no fija valor de referencia para el hierro. Las concentraciones determinadas de arsénico y hierro de las muestras filtradas (CF) para las 16 condiciones de operación mostradas en la tabla 4 son menores a los límites máximos permisibles que exige la normativa del Perú y del valor que establece como referencia la OMS, registrándose concentraciones de arsénico en el rango de $0,0035$ a $0,0099 \text{ mgL}^{-1}$ y para el hierro de $0,0163$ a $0,1208 \text{ mgL}^{-1}$. La investigación³ alcanzo remociones del 94% al 98% para concentraciones de As^{+5} de $0,5$ y $1,0 \text{ mgL}^{-1}$, $\text{pH}=6,5$, dosis de FeCl_3 de 30 y 60 mgL^{-1} . Encontrándose estas eficiencias de remoción cercanas a las logradas en la presente investigación para las muestras filtradas ($0,99\%$ a $0,98\%$, pH igual a 7 y dosis de FeCl_3 entre 30 a 50 mgL^{-1} para una concentración inicial de arsénico de $0,5 \text{ mgL}^{-1}$).

3.3 Pruebas estadísticas:

Como se observa en la Tabla 4, la concentración de $\text{As}(\text{SF})$ en 14 muestras y de $\text{Fe}(\text{SF})$ en las 16 muestras se encuentran sobre el límite máximo permitido por la legislación peruana para el arsénico y hierro. Considerando lo antes mencionado y con el fin de determinar las condiciones de operación que minimicen las concentraciones finales de $\text{As}(\text{SF})$ y $\text{Fe}(\text{SF})$ y de esta manera potencialmente asegurar concentraciones aún menores después de un proceso de filtrado final; se aplicó el diseño de superficie respuesta de Box-Behnken, generándose la tabla de análisis de varianza, diagrama de Pareto, gráfica de efectos principales, los modelos matemáticos empíricos que mejor se ajuste a los datos experimentales para $\text{As}(\text{SF})$ y $\text{Fe}(\text{SF})$ que a continuación se detallan y analizan.

Tabla 5. Análisis de Varianza para las muestras de $\text{As}(\text{SF})$.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:d_ FeCl_3	0,000231018	1	0,000231018	163,49	0,0010
B:v_ F	0,000281675	1	0,000281675	199,34	0,0008
C:t_ S	0,00002178	1	0,00002178	15,41	0,0294
AA	0,0000130863	1	0,0000130863	9,26	0,0557
AB	0,0000480942	1	0,0000480942	34,04	0,0100
AC	2,116E-7	1	2,116E-7	0,15	0,7246
BB	0,000105627	1	0,000105627	74,75	0,0033
BC	0,00000576	1	0,00000576	4,08	0,1368
CC	0,00000415141	1	0,00000415141	2,94	0,1850
Falta de ajuste	0,0000131256	3	0,00000437521	3,10	0,1891
Error puro	0,0000042392	3	0,00000141307		
Total (corr.)	0,000728768	15			

R-cuadrada = 97,6172 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94,0431 por ciento

a) Para la concentración de las muestras de As(SF)

La tabla 5, muestra que los tres factores principales son significativos en el rango de exploración seleccionado, siendo el orden de significancia de mayor a menor: velocidad de floculación (v_F), dosis de FeCl_3 (d_{FeCl_3}) y el tiempo de sedimentación (t_S). También son significativos el factor cuadrático v_F y la interacción de los factores d_{FeCl_3} y v_F . Un importante resultado que valida el modelo cuadrático utilizado es la prueba de falta de ajuste que para este análisis no es significativo demostrando que el modelo cuadrático utilizado es adecuado; esto es también validado por el valor del R^2 -ajustado=94%. Los investigadores^{3,27} al trabajar con FeCl_3 para la remoción de arsénico utilizando el modelo de Box-Behnken hallaron valores de R^2 -ajustado de 0,92% y 0,78% respectivamente, significando que sus datos experimentales se ajustaron en menor grado al modelo cuadrático propuesto.

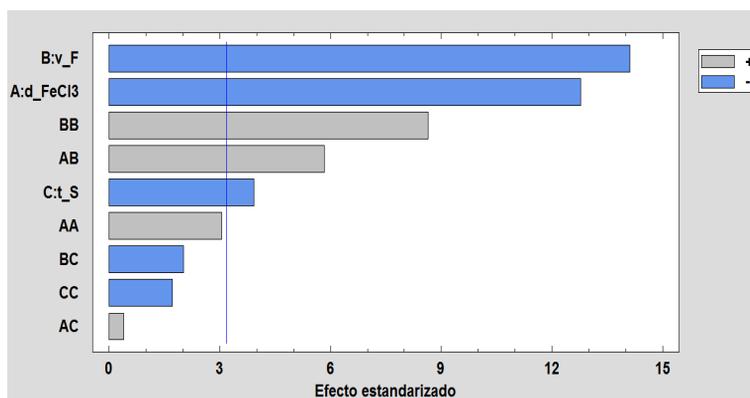


Figura 3. Diagrama de Pareto estandarizada para las muestras de As(SF)

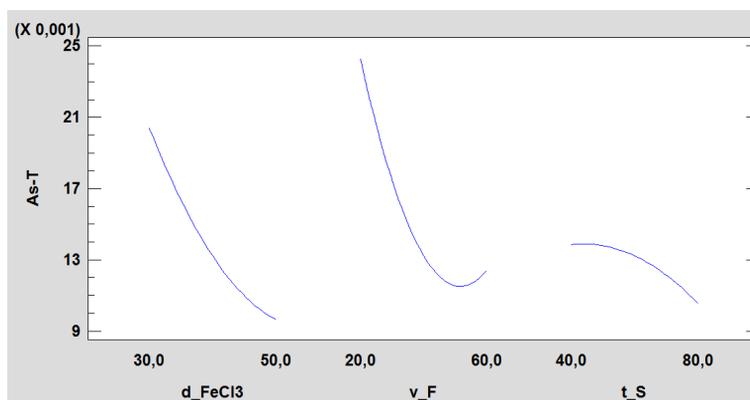


Figura 4. Gráfica de efectos principales para las muestras de As(SF)

La ecuación empírica con sus respectivos coeficientes de regresión para el comportamiento de la concentración del arsénico As(SF) es:

$$\begin{aligned} \text{As(SF)} = & 1,15 \times 10^{-1} - 2,75 \times 10^{-3} (d_{\text{FeCl}_3}) - 1,84 \times 10^{-3} (v_{\text{F}}) + 2,97 \times 10^{-4} (t_{\text{S}}) \\ & + 1,81 \times 10^{-5} (d_{\text{FeCl}_3})^2 + 1,73 \times 10^{-5} (d_{\text{FeCl}_3})(v_{\text{F}}) \\ & + 1,15 \times 10^{-6} (d_{\text{FeCl}_3})(t_{\text{S}}) + 1,28 \times 10^{-5} (v_{\text{F}})^2 - 3 \times 10^{-6} (v_{\text{F}})(t_{\text{S}}) \\ & - 2,55 \times 10^{-6} (t_{\text{S}})^2 \end{aligned}$$

El diagrama de Pareto (figura 3) muestra que los 03 factores principales (v_{F} , d_{FeCl_3} y t_{S}), el factor cuadrático v_{F} (BB) y la interacción de factores $d_{\text{FeCl}_3} * v_{\text{F}}$ (AB) representados por barras horizontales que superan la línea horizontal de color azul; son los factores significativos. El color azul de las barras significa que a mayor valor del factor la concentración final del arsénico será menor, y el color plomo de la barra indica que a mayor valor del factor la concentración final del arsénico será mayor. El comportamiento de los efectos principales mostrados en la figura 4 complementa lo antes mencionado, claramente el aumento de la velocidad floculación (v_{F}) reduce la concentración de arsénico fomentando el crecimiento y aumentando la densidad del floc formado, teniendo como consecuencia la precipitación del mismo y por co-precipitación la remoción del arsénico. Pero esto tiene una velocidad límite donde una mayor velocidad provoca la rotura del floc formado aumentando nuevamente la concentración de arsénico (efecto cuadrático de la variable v_{F}). Para el caso de la velocidad de sedimentación (t_{S}) se muestra que a mayor tiempo de sedimentación favorece la reducir la concentración final de arsénico.

b) Para la concentración de las muestras de Fe(SF)

En la tabla 6 donde se muestra el análisis de varianza para el Fe(SF), se observa que los factores principales significativos son la velocidad de floculación (v_{F}) y el tiempo de sedimentación (t_{S}). Así mismo son significativos la interacción de factores de la dosis de FeCl_3 (d_{FeCl_3}) y velocidad de floculación (v_{F}) representados por AB, como también es significativo el factor cuadrático de la velocidad de floculación (v_{F}) representado por BB. La falta de ajuste no es significativa indicando que el modelo cuadrático utilizado se ajusta a los datos experimentales, esto es reafirmado por el valor de un R^2 -ajustado de 95%.

Tabla 6. Análisis de Varianza para las muestras de As(SF).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:d_FeCl3	0,00626081	1	0,00626081	4,55	0,1226
B:v_F	0,360316	1	0,360316	261,87	0,0005
C:t_S	0,0554778	1	0,0554778	40,32	0,0079
AA	0,00299756	1	0,00299756	2,18	0,2364
AB	0,0239012	1	0,0239012	17,37	0,0251
AC	0,00023104	1	0,00023104	0,17	0,7095
BB	0,165039	1	0,165039	119,95	0,0016
BC	0,0119465	1	0,0119465	8,68	0,0602
CC	0,0062331	1	0,0062331	4,53	0,1232
Falta de ajuste	0,00780658	3	0,00260219	1,89	0,3069
Error puro	0,00412781	3	0,00137594		
Total (corr.)	0,644337	15			

R-cuadrada = 98,1478 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 95,3695 por ciento

Con la finalidad de analizar el efecto de los factores, se utilizó el diagrama de Pareto que se muestra en la figura 5, donde se observa un comportamiento similar al visto en la remoción de arsénico con respecto al factor $v_F(B)$ y su efecto cuadrático BB , indicando que el aumento en la velocidad de floculación favorece a la formación del floc de hidróxido de hierro (tamaño y densidad), fomentando su rápida sedimentación y reduciendo la concentración de hierro particulado; pero velocidades altas romperán el floc de hidróxido de hierro formado, provocando mayores concentraciones de hierro particulado (efecto cuadrático BB). Con respecto al efecto del aumento en el valor del factor tiempo de sedimentación (t_S), este contribuye a reducir la concentración de hierro. El comportamiento de los factores principales mostrados en la figura 6 complementa lo antes mencionado.

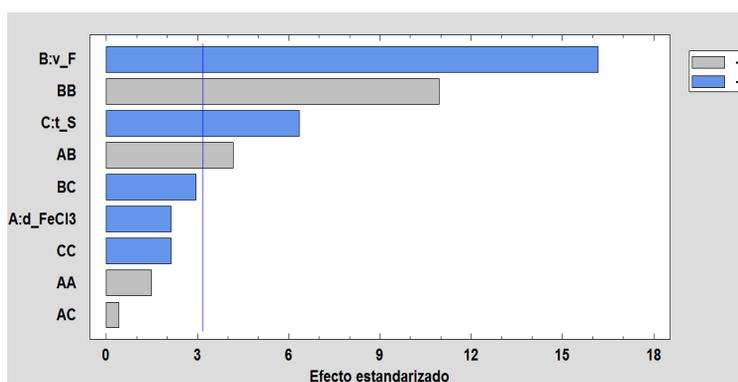


Figura 5. Diagrama de Pareto estandarizado para las muestras de Fe(SF)

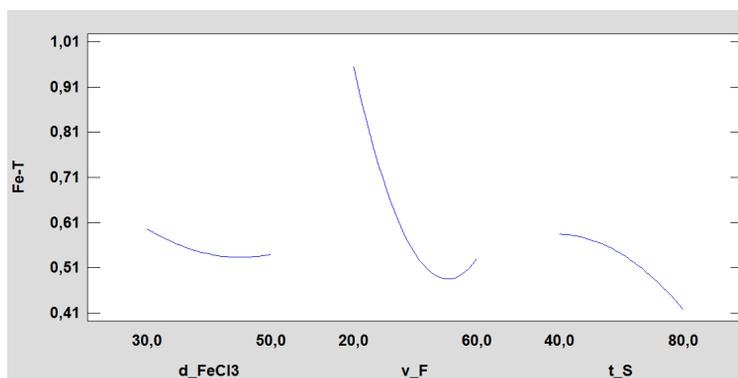


Figura 6. Gráfica de efectos principales para las muestras de Fe(SF)

La ecuación empírica con sus respectivos coeficientes de regresión para el comportamiento de la concentración de hierro Fe(SF) es:

$$\begin{aligned} Fe(SF) = & 2,06 - 4,24 \times 10^{-2}(d_{FeCl_3}) - 5,85 \times 10^{-2}(v_F) + 1,16 \times 10^{-2}(t_S) \\ & + 2,74 \times 10^{-4}(d_{FeCl_3})^2 + 3,87 \times 10^{-4}(d_{FeCl_3})(v_F) \\ & + 3,80 \times 10^{-5}(d_{FeCl_3})(t_S) + 5,08 \times 10^{-4}(v_F)^2 \\ & - 1,37 \times 10^{-4}(v_F)(t_S) - 9,87 \times 10^{-5}(t_S)^2 \end{aligned}$$

3.3 Condiciones de operación para la mayor remoción de las concentraciones de As(SF) y Fe(SF).

Para determinar las condiciones de operación se utilizó las ecuaciones de los modelos empíricos de regresión para el As(SF) y Fe(SF) e independientemente a cada uno se les aplicó el criterio Hessiano²⁸ o de la segunda derivada; con el fin de determinar la existencia de un mínimo local, máximo local o punto silla. Determinándose que los dos modelos empíricos encontrados muestran puntos silla, no pudiéndose determinar un único valor que pueda minimizar las concentraciones de As(SF) y Fe(SF); este comportamiento también se muestra en una investigación²⁷ donde se utiliza también FeCl₃ para la remoción de arsénico, teniendo como una variante el efecto del ácido húmico, concluyendo que no existe un único valor óptimo para las condiciones de operación que lleve a la mayor remoción de arsénico, determinando rangos de para las condiciones de operación. Los integrantes del grupo investigación tomaron como criterio seleccionar las condiciones de operación de la prueba N°12 de la tabla 4; que muestra concentraciones finales de As(SF) y Fe(SF) de 0,00924 mgL⁻¹ y 0,3961 mgL⁻¹ respectivamente que fueron alcanzadas con las condiciones de operación: 40 mgL⁻¹ de dosis de FeCl₃, 60 rpm como velocidad de floculación, 80 minutos de tiempo de sedimentación, pH=7 y un tiempo de floculación de 25 minutos. Esta selección fue basada en las dos únicas pruebas de As(SF) que registraron concentraciones por debajo de 0,01 mgL⁻¹ (pruebas N°8 y N°12 de la tabla 4), considerando la prueba donde se tendría menor gasto de FeCl₃.

CONCLUSIONES

En base a los resultados encontrados aplicando un método de tratamiento convencional para remoción de arsénico, utilizando como coagulante metálico FeCl₃ se logró remover el As(CF) en todas las muestras filtradas al final de cada tratamiento, lográndose concentraciones menores e iguales al límite máximo permisible exigido por la normativa peruana (0,01 mgL⁻¹) y recomendada por OMS. Adicionalmente también se logró concentraciones de hierro por debajo del límite máximo permisible exigido por la normatividad peruana (0,3 mgL⁻¹) en las muestras de Fe(CF) filtradas al final del tratamiento para todas las condiciones de operación estudiadas. Esto refuerza los resultados encontrados sobre una despreciable concentración de As⁺³(0,001 mgL⁻¹) y la predominancia de la especie As⁺⁵; que es la especie donde mejores resultados de remoción se tiene utilizando FeCl₃ según las diversas fuentes bibliográficas consultadas.

Para el caso de las muestras que al final de cada prueba no fueron filtradas, solamente se logró remover el As(SF) por debajo del límite máximo en dos muestras (N°8 y N°12 de la tabla 4), la concentración de Fe(SF) en las 16 muestras mantuvo concentraciones por encima del valor máximo permisible exigido por la normatividad peruana. El análisis de superficie respuesta aplicado al As(SF) y Fe(SF) permitió determinar que los modelos cuadráticos empíricos propuestos se ajustan a los datos experimentales para el As(SF) y Fe(SF) obteniendo valores de R²-ajustado de 94% y 95% respectivamente, como también permitió reducir el número de pruebas experimentales reduciendo los costos de la investigación. No fue posible determinar una sola condición de operación que minimice las concentraciones de As(SF) y Fe(SF); debido a que los dos modelos empíricos encontrados muestran puntos silla, optando por seleccionar como las mejores condiciones de operación para la mayor remoción de As(SF) y Fe(SF): 40 mgL⁻¹ de dosis de FeCl₃, 60 rpm como velocidad de floculación, 80 minutos de tiempo de sedimentación, pH=7 y un tiempo de floculación de 25 minutos; que corresponde a la prueba N°12 de la tabla 4.

De acuerdo a los resultados encontrados en este estudio, se propone como alternativa de solución al problema de horas de abastecimiento de agua del distrito de Ite la tecnología estudiada en la presente investigación, pero es aún necesario hacer un análisis de costos por el uso adicional de ácido sulfúrico que se necesitaría para regular el pH del agua antes de la aplicación del FeCl₃. Siendo potencialmente preferible el uso del ácido antes mencionado debido a los pocos kilómetros de distancia entre el distrito de Ite y la compañía minera Southern Copper Corporation quien produce este insumo químico.

AGRADECIMIENTOS

A.S.M.R. agradece el financiamiento de publicación a la obtención del Premio Nacional Cultura del Agua 2021-H₂O Investigaciones mediante un convenio de cooperación entre la Autoridad Nacional del Agua, Perú y Forest Trends Association en representación del Proyecto Infraestructura Natural para la Seguridad Hídrica. Los contenidos son responsabilidad de los autores y no reflejan necesariamente las opiniones de USAID, ni del Gobierno de los Estados Unidos de América, ni del Gobierno de Canadá.

A.S.M.R. agradece a la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann por financiar la tesis para optar el título de ingeniero químico a través de fondos concursables provenientes de Canon, sobrecanon y regalías mineras.

Al laboratorio de Nanotecnología de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, por permitir realizar parte de los análisis de especiación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Escalera Vásquez R, Ormachea Muñoz M. Hidroquímica de la presencia natural de arsénico en aguas subterráneas de áreas suburbanas de Cochabamba-Bolivia y evaluación de la viabilidad técnica de procesos de remoción. *Inv y Des.* 2017;17(1):27–41.
2. Algieri C, Pugliese V, Coppola G, Curcio S, Calabro V, Chakraborty S. Arsenic removal from groundwater by membrane technology: Advantages, disadvantages, and effect on human health. *Groundw Sustain Dev.* 2022;19(July):100815. doi: 10.1016/j.gsd.2022.100815
3. Baskan MB, Pala A. Determination of arsenic removal efficiency by ferric ions using response surface methodology. *J Hazard Mater.* 2009;166(2–3):796–801.
4. Phearom S, Shahid MK, Choi Y. Nature of surface interactions among Fe₃O₄ particles and arsenic species during static and continuous adsorption processes. *Groundw Sustain Dev* 2022;18(May):100789. doi: 10.1016/j.gsd.2022.100789
5. Raju NJ. Arsenic in the geo-environment: A review of sources, geochemical processes, toxicity and removal technologies. *Environ Res.* 2022;203:111782. doi: 10.1016/j.envres.2021.111782
6. Henke KR. *Arsenic: Environmental Chemistry, Health Threats and Waste Treatment.* Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Ltd; 2009. 1–569 p.
7. Wang Y, Duan J, Liu S, Li W, Van Leeuwen J, Mulcahy D. Removal of As(III) and As(V) by ferric salts coagulation - Implications of particle size and zeta potential of precipitates. *Sep Purif Technol.* 2014;135:64–71.
8. Rathi BS, Kumar PS. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. *J Hazard Mater.* 2021;418(May):126299. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.126299.
9. Weerasundara L, Ok YS, Bundschuh J. Selective removal of arsenic in water: A critical review. *Environ Pollut.* 2021;268:115668. doi: 10.1016/j.envpol.2020.115668
10. Shi Q, Jing C, Meng X. Competing Interactions of As Adsorption and Fe(III) Polymerization during Ferric Coprecipitation Treatment. *Environ Sci Technol.* 2018;52(13):7343–50.
11. Yadav AK, Yadav HK, Naz A, Koul M, Chowdhury A, Shekhar S. Arsenic removal technologies for middle- and low-income countries to achieve the SDG-3 and SDG-6 targets: A review. *Environ Adv.* 2022;9(June):100262. doi:10.1016/j.envadv.2022.100262
12. Meng X, Korfiatis GP, Bang S, Bang KW. Combined effects of anions on arsenic removal by iron hydroxides. *Toxicol Lett.* 2002;133(1):103–11.
13. Bundschuh J, Litter MI, Parvez F, Román-Ross G, Nicolli HB, Jean JS, et al. One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Sci Total Environ.* 2012;429:2–35.
14. ANA (Autoridad Nacional del Agua Perú). Plan de gestión de los recursos hídricos de la cuenca Caplina - Locumba [Internet]. 2015. 262 p. [Citado 03 nov 2022]. Disponible en: <http://repositorio.ana.gob.pe/handle/ANA/88>
15. INEI. Directorio Nacional de Centros Poblados, Censos Nacionales 2017, Departamento de Tacna, Tomo 4 [Internet]. Lima; 2018. [Citado 12 set 2022]. Disponible en: https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1541/index.htm

16. ANA. Protocolo nacional para el monitoreo de la calidad de los recursos hídricos superficiales [Internet]. Autoridad Nacional del Agua. 2016. p. 85. [Citado 20 oct 2020]. Disponible en: <http://repositorio.ana.gob.pe/handle/20.500.12543/209>
17. Meng X, Wang W. Speciation of arsenic by disposable cartridges. *Third Int Conf Arsen Expo Helath Eff.* 1998;43(V):1–5.
18. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escaleira LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta.* 2008;76(5):965–77.
19. IWA. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment [Internet]. The International Water Association (IWA). 2022. [Citado 15 nov 2022]. Disponible en: <https://www.iwapublishing.com/news/coagulation-and-flocculation-water-and-wastewater-treatment>.
20. Katsoyiannis IA, Tzollas NM, Tolkou AK, Mitrakas M, Ernst M, Zouboulis AI. Use of novel composite coagulants for arsenic removal from waters—experimental insight for the application of polyferric sulfate (PFS). *Sustain.* 2017;9(4): 590. doi: 10.3390/su9040590.
21. Quino I, Ramos OE, Ormachea M, Chambi MI, Quintanilla J, Ahmad A, et al. Geochemical mechanisms of natural arsenic mobility in the hydrogeologic system of lower Katari Basin, Bolivian Altiplano. *J Hydrol.* 2021;594: 125778. doi:10.1016/j.jhydrol.2020.125778
22. Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochemistry.* 2002;17(5):517–68.
23. Avendaño Cáceres E, Briceño Toledo M, Cornejo Ponce L, Morales Cabrera D, Ward NI. Metales De Valor Añadido En Los Ríos Salado Ubicados En Las Cuencas Sama Y Locumba (Región De Tacna - Perú) Y Su Correlación Con Arsénico Y Boro. *Rev Soc Quím Perú.* 2021;87(3):278–97.
24. Inam MA, Khan R, Lee KH, Wie YM. Removal of arsenic oxyanions from water by ferric chloride—optimization of process conditions and implications for improving coagulation performance. *Int J Environ Res Public Health.* 2021;18(18): 9812. doi: 10.3390/ijerph18189812.
25. Dirección General de Salud. Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Dir Gen Salud Ambient del Minist Salud [Internet]. 2009;46 p. [Citado 23 nov 2022]. Disponible en: http://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/descargas/reglamento_calidad_agua.pdf
26. Gorchev HG, Ozolins G. WHO guidelines for drinking- water quality. *WHO Chron.* 1984;38(3):104–8.
27. Watson MA, Tubić A, Agbaba J, Nikić J, Maletić S, Molnar Jazić J, et al. Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process. *J Hazard Mater.* 2016;312:150–8.
28. Malakhaltsev M, Arteaga R. Cálculo vectorial. Bogotá: Universidad de los Andes; 2013. 370 p.

VALIDACIÓN DE UN MÉTODO POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ULTRA ALTA PRESIÓN (UHPLC/MS/MS) PARA LA CUANTIFICACIÓN DE CARBAMATOS EN SUELO AGRÍCOLA

Gloria Cosco Salguero^a, Luis Gómez Guerrero^{*a}

RESUMEN

El presente trabajo de investigación propone la validación de un método por cromatografía líquida de ultra alta presión acoplada a un espectrómetro de masas triple cuadrupolo (UHPLC/MS/MS) con el objetivo de cuantificar carbamatos: aldicarb, carbofuran y sus metabolitos (aldicarb sulfona, aldicarb sulfóxido y carbofurano-3-hidroxi) en diferentes muestras de suelos agrícolas como punto de partida de contaminación al ambiente. Este método garantiza una buena separación cromatográfica de los analitos en las muestras, las ionizaciones de las moléculas y la separación de sus fragmentos, los cuales serán identificados por su relación masa carga (m/z) y sus iones ratio, parámetros que ayudan a identificar a los analitos de interés y el cálculo en concentraciones mucho más bajas en comparación de otros métodos de determinación de plaguicidas. El método propuesto presenta una recuperación en las muestras fortificadas con un nivel máximo de 103,91%, y la precisión con prueba de Barlett con un p -valor= 0,327, además de otros parámetros de desempeño de acuerdo a la técnica. Los límites de detección a 1 μ g/L y cuantificación a nivel de 5 μ g/L, lo cual demuestra que el método es más sensible que los métodos de HPLC, los que fueron evaluados con un software estadístico. La evaluación de los parámetros de validación concluyó que el método es preciso y veraz al 95% de confianza, en comparación con otros métodos de análisis, mejora el tiempo de análisis a 15 minutos, y se pueden identificar mejor los analitos, disminuyendo el efecto matriz.

Palabras clave: Cromatografía de alta resolución, UHPLC/MS/MS, carbamato, plaguicidas, aldicarb, carbofurano

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Departamento de Química Analítica e Instrumental. Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ciudad Universitaria Av. Venezuela, Lima, Perú, luis.gomez17@unmsm.edu.pe

VALIDATION OF AN ULTRA-HIGH RESOLUTION LIQUID CHROMATOGRAPHY (UHPLC/MS/MS) METHOD FOR THE QUANTIFICATION OF CARBAMATES IN AGRICULTURAL SOIL

ABSTRACT

This research work proposes the validation of a method by ultra-high pressure liquid chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (UHPLC/MS/MS) with the aim of quantifying carbamates: aldicarb, carbofuran and their metabolites (aldicarb sulfone, aldicarb sulfoxide and carbofuran-3-hydroxy) in different samples of agricultural soils as a starting point for environmental contamination. This method guarantees a good chromatographic separation of the analytes in the samples, the ionization of the molecules and the separation of their fragments, which will be identified by their mass charge ratio (m/z) and their ion ratio, parameters that help to identify to the analytes of interest and calculated at much lower concentrations compared to other pesticide determination methods. The proposed method presents a recovery in the fortified samples with a maximum level of 103,91%, and the precision with the Barlett test with a p-value = 0,327, in addition to other performance parameters according to the technique, the detection limits at 1ug/L and quantification at the 5ug/L level, which shows that the method is more sensitive than the HPLC methods, which were evaluated with statistical software. The evaluation of the validation parameters concluded that the method is accurate and true at 95% confidence, compared to other analysis methods, it improves the analysis time to 15 minutes, and the analytes can be better identified, decreasing the matrix effect.

Key words: High performance liquid chromatography, LC/MS/MS, carbamate, pesticides, aldicarb, carbofuran.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del ambiente con productos orgánicos como por ejemplo los plaguicidas, los cuales tienen movilidad en los suelos y solubilidad en el agua¹, han sido un grave problema los últimos años, ya que estos han tenido un fuerte impacto tanto en la salud humana como en la salud animal.

Se registraron antecedentes en las ciudades de Piura², Huancayo^{3,4} con respecto al uso de estos plaguicidas del tipo carbamatos, que son moléculas derivadas del ácido carbámico⁵, las cuales son transportadas hacia las aguas subterráneas y otros efluentes naturales por medio de la lixiviación del suelo⁶. Los carbamatos como el aldicarb y carbofurano, objeto de este trabajo, se degradan en el ambiente formando metabolitos como son el aldicarb sulfona, aldicarb sulfóxido y carbofurano-3-hidroxi^{7,8}, los cuales tienen efectos más nocivos en los seres vivos. Dada esta problemática en nuestro país se procedió a analizar los suelos, para la identificación y cuantificación de estos carbamatos y sus metabolitos por medio de la técnica de cromatografía líquida acoplada a la espectrometría masas (UHPLC/MS/MS), la separación cromatográfica es posible gracias a la diferencia de polaridades, se podrá obtener cada molécula en su debido tiempo de retención con la ayuda de la fase estacionaria y la

fase móvil^{9,10}, las moléculas separadas cromatográficamente, se ionizan en el detector masas con ionización electrospray (ESI), formando los iones precursores, y pasan a través de los cuadrupolos, se dan las condiciones del equipo necesarias como la energía de colisión para la fragmentación de los iones precursores en la Celda de colisión, generando los iones productos, los cuales ayudaron a la identificación del analito según la m/z y el ion ratio¹¹. Son necesarios los tratamientos estadísticos para la evaluación de los parámetros de validación tales como la precisión, veracidad, linealidad, rango de trabajo, sensibilidad, selectividad, límite de detección, límite de cuantificación e incertidumbre¹².

En la presente investigación se tiene como objetivo validar un método analítico con mayor sensibilidad para la cuantificación de carbamatos en suelos agrícolas por UHPLC/MS/MS, con tiempo corto de análisis y con un límite de cuantificación de 5 $\mu\text{g/L}$, en comparación con otros métodos¹³, los cuales tienen tiempo de análisis largos y límites de cuantificación más altos, y cumpliendo con parámetros de validación para garantizar la confiabilidad de los resultados obtenidos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos: Se utilizó Agua Ultrapura con Componentes Orgánicos Totales (TOC) < 5 $\mu\text{g/L}$, Acetonitrilo con pureza al $\geq 99,9\%$, sales de extracción que contienen: 4g de MgSO_4 + 1g de NaCl + 1g de citrato de sodio dihidratado + 0,5 g de hidrogencitrato de sodio sesquihidratado, sales de limpieza que contiene MgSO_4 y PSA (amina primaria y secundaria), ácido fórmico (HCOOH) grado PA (para análisis) diluido al 5%, Metanol con pureza al $\geq 99,9\%$, formiato de amonio (HCOONH_4) con una concentración de 5M, mezcla de estándares que contengan aldicarb, aldicarb sulfona, aldicarb sulfóxido, carbofurano, carbofurano-3-hidroxi.

Equipos y Materiales: Balanza Analítica con una resolución de 0,0001g, Centrífuga hasta 3500rpm, congeladora.

Condiciones Cromatográficas: UHPLC modelo NEXERA acoplado a un detector masas triple cuádruplo modelo LC-MS 8060-NX, para la identificación de los analitos de interés, trabajando con un volumen de inyección de 0,5 μL , fase móvil compuesta de una fase A: (Agua Ultrapura con Componentes Orgánicos Totales (TOC) < 5 $\mu\text{g/L}$) 90% / (Metanol con pureza al $\geq 99,9\%$) 10% / 1mL HCOONH_4 5M) y una fase B: (Metanol con pureza al $\geq 99,9\%$) 90% / (Agua Ultrapura con Componentes Orgánicos Totales (TOC) < 5 $\mu\text{g/L}$) 10% / 1 mL HCOONH_4 5M), la fase estacionaria es una columna Phenomenex Synergi 2,5 μm Fusion-RP (50mm x 2,00mm x 2,5mm) a 40°C, con la siguiente gradiente (Tabla 1):

Tabla 1. Composición de la gradiente de la fase móvil a flujo de 0,4 mL/min.

Tiempo de corrida	% Fase móvil A	% Fase móvil B
0,0	96,5	3,5
0,1	96,5	3,5
10,0	0,0	100
12,0	0,0	100
12,5	96,5	3,5
15,0	96,5	3,5

El detector masas con un capilar de ionización ESI en modo positivo, temperatura de desolvatación de 486°C, flujos de gas de secado y calentamiento a 10L/min y voltaje del detector 1,96 KV, con la interface de Electrodo de Focalización de iones, el cual se encuentra alrededor del spray generado por el ESI y por medio de campos electromagnéticos, focaliza los iones de interés, desechando los componentes orgánicos propios de la muestra.

Preparación del Estándar: Se usaron soluciones madre de aldicarb, aldicarb sulfona, aldicarb sulfóxido, carbofurano y carbofurano-3-hidroxi de 1000 mg/L en acetonitrilo, con micropipetas de 100 uL y 1000 uL se prepararon diluciones hasta llegar a una solución de trabajo que contiene todos los analitos a una concentración de 2 mg/L.

Colecta de suelos: Se recolectaron las muestras de suelos agrícolas en las localidades de Huancayo, Piura e Ica, se colectaron los suelos a una profundidad de 20 cm. Inmediatamente se guardaron en frascos de vidrio ámbar dentro de una caja térmica a una temperatura entre 6 a 10°C hasta la llegada al laboratorio, donde se procedió al tamizaje de la muestra con una malla de < 2 mm.

Preparación de la muestra: Se pesó 2,0000 g de muestra en balanza analítica, luego se agregó 10 mL de agua Agua Ultrapura con TOC < 5 ug/L y se agitó por 2 min. Luego se adicionó 10mL de Acetonitrilo con pureza al $\geq 99,9\%$ y se agitó por 2 min. Se agregaron las sales de extracción 4g de $MgSO_4$ + 1g de NaCl + 1g de citrato de sodio dihidratado + 0,5 g de hidrogenocitrato de sodio sesquihidratado y se agitó por 2 min, finalmente se centrifugó por 5 min.

Para la limpieza (clean-up), se tomó una alícuota de 6 mL de la parte orgánica del extracto anterior (acetonitrilo) y vertió en un cartucho con las sales de limpieza, las cuales contienen $MgSO_4$ y la amina primaria y secundaria PSA, es recomendable hacer este procedimiento el breve tiempo posible para no eliminar o dañar los analitos que puedan estar presentes en la muestra, se agitó por un minuto y centrifugó por 1 min respectivamente. Luego se pasó por un filtro de jeringa de nylon de 22 μm a un vial de 5 mL, después se tomó una alícuota de 1000 uL y se llevó a un vial de 1,5 mL, y se añadió 10 μL de ácido fórmico HCOOH al 5%, finalmente fue agitado.

Parámetros de Validación

Las soluciones de la curva de calibración se prepararon sobre una muestra de suelo agrícola limpia (blanco).

Para las fortificaciones en suelo agrícola, se pesaron 10 veces en tres días diferentes, las fortificaciones fueron al nivel 100 ug/L, en muestra aproximadamente 0,5 mg/Kg según el peso de muestra. Con estas fortificaciones se desarrollaron los siguientes parámetros de validación:

Linealidad y rango de trabajo: La linealidad, debe tener un $r^2 \geq 0,99$ ¹⁴, el rango de trabajo está compuesto por los puntos de 5, 10, 50, 100, 200 ug/L, los cuales son tomados a partir de la solución de trabajo de 2 mg/L, diluyendo en extracto de suelo agrícola limpio (blanco).

Exactitud: La exactitud es el desarrollo de la precisión y la veracidad, las fortificaciones realizadas los 3 días diferentes se sometieron a la evaluación de precisión aplicando el Análisis de Varianza con un factor (ANOVA) en la igualdad de las medias de los tres días diferentes y la prueba de Barlett, esta prueba se usa si los datos tienen distribución normal, en el caso de la veracidad, se evalúa si los datos tienen una recuperación dentro del rango de 70-120%¹⁵.

Límite de Detección y Cuantificación (LD y LC): Cálculo teórico de los LD con los coeficientes de las curvas de calibración de cada analito y la comprobación experimental con la relación promedio de la señal ruido.

Sensibilidad: Con la pendiente de las curvas de calibración.

Selectividad: La etapa de limpieza (clean up), debe apartar los analitos deseados, eliminando los compuestos propios de la muestra o reduciendo el efecto matriz, y en el sistema UHPLC/MS/MS, los iones que ingresan al detector Masas son separados de los componentes de la muestra gracias a los electrodos de Focalización de iones.¹¹

Incertidumbre: Se estima la incertidumbre expandida con los factores empleados para la expresión del resultado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cuantificación de los analitos es realizada mediante la curva de calibración, preparada con extracto de muestra de suelo agrícola limpia (blanco), con un criterio de aceptación para el $r^2 > 0,9900$.

Tabla 2. r^2 de cada analito.

analitos	días	r^2
Aldicarb	1	0,9989
	2	0,9997
	3	0,9990
Aldicarb Sulfona	1	0,9998
	2	0,9991
	3	0,9991
Aldicarb Sulfóxido	1	0,9997
	2	0,9998
	3	0,9995
Carbofurano	1	0,9994
	2	0,9992
	3	0,9989
Carbofurano -3-hidroxi	1	0,9982
	2	0,9953
	3	0,9992

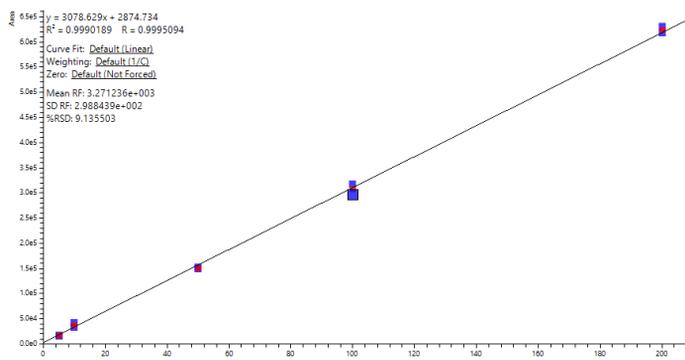


Figura 1. Curva de calibración de aldicarb (día 3)

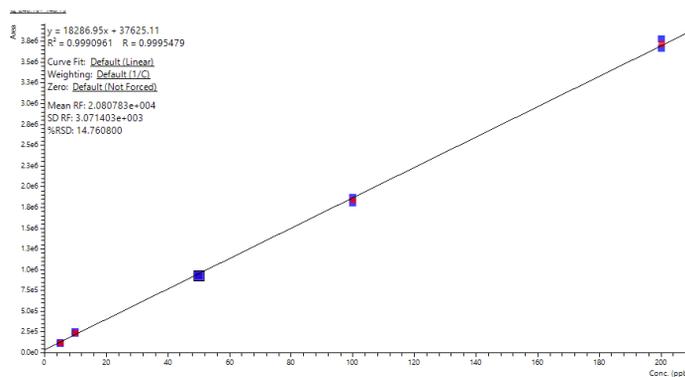


Figura 2. Curva de calibración de aldicarb Sulfona (día 3)

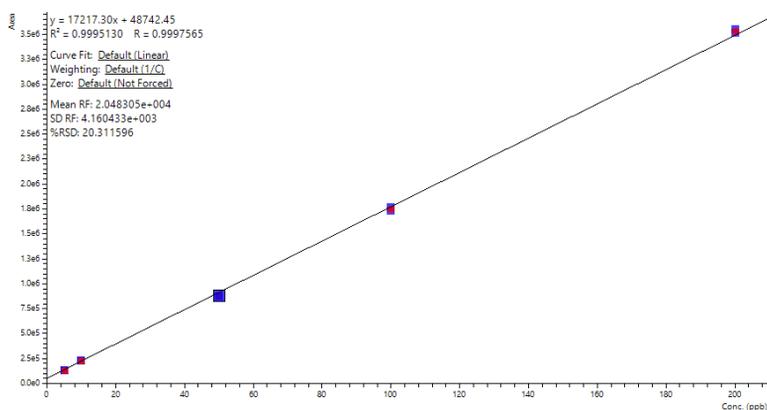


Figura 3. Curva de calibración de aldicarb sulfóxido (día 3)

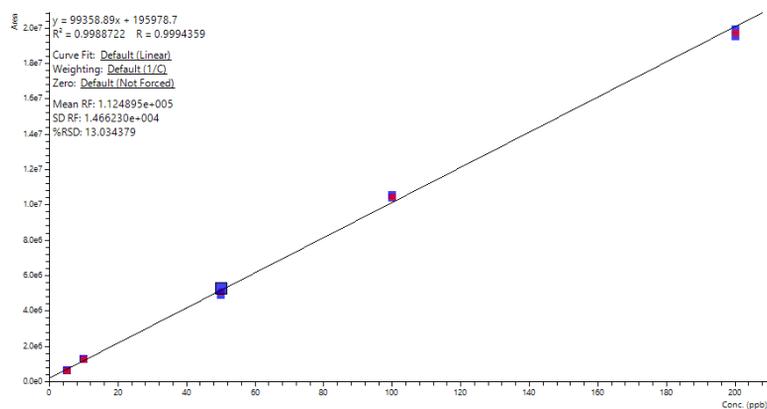


Figura 4. Curva de calibración de carbofurano (día 3)

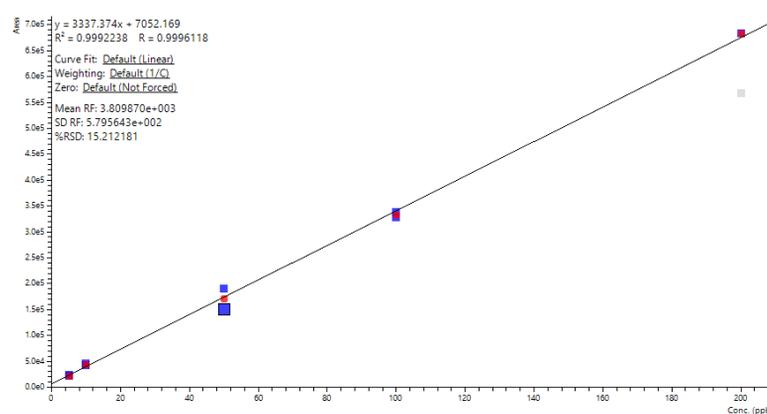


Figura 5. Curva de calibración de carbofurano-3-hidroxi (día 3)

Como se aprecia en la tabla 2 y las figuras de 1 al 5, el r^2 de todos los analitos en 3 días diferentes cumplen con el criterio de aceptación, un valor mayor a 0,9900 según el Laboratorio de referencia de la Unión Europea (EURL) y 0.9950 según la Agencia de Protección ambiental de Estados Unidos (EPA).

Para evaluar la exactitud, primero se tuvo que evaluar el tipo de distribución de los datos obtenidos de las 10 repeticiones durante tres días diferentes, con la prueba de Anderson-Darling.

Tabla 3. Prueba de normalidad Anderson-Darling

analitos	días	Valor-p
Aldicarb	1	0,644
	2	0,376
	3	0,358
Aldicarb Sulfona	1	0,385
	2	0,617
	3	0,726
Aldicarb Sulfóxido	1	0,533
	2	0,379
	3	0,503
Carbofurano	1	0,185
	2	0,555
	3	0,926
Carbofurano -3-hidroxi	1	0,779
	2	0,956
	3	0,276

Con los valores-p obtenidos en la prueba de Anderson-Darling en la tabla 3, se dedujo que los datos obtenidos de todos los analitos en los 3 días diferentes tienen una distribución normal. La precisión se analizó con las pruebas ANOVA y Barlett, de acuerdo a los resultados de la tabla 4 todos los analitos en 3 días diferentes tienen igualdad de medias.

Tabla 4. Valores-p de la prueba ANOVA, igualdad de medias

analitos	Valor-p
Aldicarb	0,551
Aldicarb Sulfona	0,832
Aldicarb Sulfóxido	0,294
Carbofurano	0,071
Carbofurano -3-hidroxi	0,072

Tabla 5. Valores-p de la prueba de Barlett, igualdad de varianzas

analitos	Valor-p
Aldicarb	0,613
Aldicarb	0,262
Sulfona	
Aldicarb	0,088
Sulfóxido	
Carbofurano	0,327
Carbofurano	0,465
-3-hidroxi	

Con los valores-p obtenidos en la prueba de Barlett, se infiere, que los datos obtenidos en todos los analitos en los 3 días diferentes tienen igualdad de varianzas.

En la tabla 6, se puede apreciar que los porcentajes de recuperación de las fortificaciones se encuentran dentro del rango de tolerancia entre el 70% al 120%, este rango de recuperación es sugerido por la EURL-2021 y el EPA 2012, cumpliendo con la veracidad del método.

Tabla 6. Porcentaje de recuperación de las fortificaciones en suelos agrícolas

analitos	días	recuperación máxima (%)	recuperación mínima (%)
Aldicarb	1	90,75	82,85
	2	93,89	77,63
	3	96,67	81,45
Aldicarb Sulfona	1	88,49	82,88
	2	90,16	80,85
	3	89,22	82,57
Aldicarb Sulfóxido	1	87,75	78,15
	2	86,07	79,98
	3	84,61	79,82
Carbofurano	1	103,91	98,77
	2	102,48	93,10
	3	99,99	94,07
Carbofurano -3-hidroxi	1	100,26	82,32
	2	92,33	73,69
	3	97,11	75,11

Para el cálculo teórico del LD y el LC, se procedió a usar las ecuaciones de las rectas obtenidas desde la figura 1 hasta la figura 5 y reemplazándolas en las ecuaciones [1] y [2], los resultados se muestran en la tabla 7

$$LD = \frac{3.\sigma_a}{b} \quad [1]$$

$$LC = \frac{10.\sigma_a}{b} \quad [2]$$

Tabla 7. Límite de detección y cuantificación de los analitos en suelo agrícola

analitos	LD (ug/L)	LC (ug/L)
Aldicarb	1,78	5,92
Aldicarb Sulfona	0,17	0,57
Aldicarb Sulfóxido	1,44	4,81
Carbofurano	1,42	4,73
Carbofurano -3-hidroxi	11,78	39,25

El cálculo experimental de los LD y LC se realizó con fortificaciones de 1ug/L, la evaluación consistió en la relación de alturas de cada analito con respecto a la altura promedio de la señal ruido, para el LD (relación 3:1) y LC (10:1) como mínimo respectivamente, resultados en la tabla 8.

Tabla 8. Relación de alturas de pico del analito con la señal ruido en 1ug/L.

analitos	Altura de pico	altura de señal ruido
Aldicarb	889	74
Aldicarb Sulfona	5392	128
Aldicarb Sulfóxido	2389	526
Carbofurano	11381	463
Carbofurano -3-hidroxi	2810	422

De manera experimental se confirmó el LD como se aprecia en la tabla 8, teniendo una altura promedio de la señal ruido, y el pico de cada analito a 1ug/L tiene una altura que es más de lo que indica la relación de 3:1, en donde se acepta el límite de detección a 1ug/L.

Según la tabla 9, y tomando en cuenta lo que el vocabulario internacional de metrología (VIM), se puede apreciar que el Aldicarb es el analito menos sensible en este grupo de carbamatos y el carbofurano es el analito con más sensibilidad.

Tabla 9. Pendiente de todos los analitos en 3 días diferentes.

analitos	días	Pendiente
Aldicarb	1	3563,46
	2	3173,04
	3	3078,62
Aldicarb	1	18357,33
Sulfona	2	18267,79
	3	18286,95
Aldicarb	1	21287,12
Sulfóxido	2	18102,72
	3	17217,30
Carbofurano	1	93777,88
	2	98745,35
	3	99358,89
Carbofurano -3-	1	11577,99
	2	2905,57
Hidroxi	3	3337,37

Para la selectividad, se eliminaron las impurezas propias de la matriz del suelo, y no hay interferencias en los picos cromatográficos debido al trabajo de limpieza (Clean up), y por el primer filtro de iones de los electrodos de Focalización de iones.

Para la estimación de la incertidumbre se toma en cuenta los factores que intervienen en el resultado en $C(mg/Kg)$, que se expresa en la ecuación [3].

$$C(mg/Kg) = \frac{C(ug/mL) \cdot V_{ACN} \cdot FD}{W_{(g)}} \quad [3]$$

Siendo: $C(mg/Kg)$: Concentración en mg/Kg

$C(ug/mL)$: Concentración en ug/mL

V_{ACN} : Volumen agregado de Acetonitrilo (Solvente extractor) 10mL

FD : Factor de dilución (aplicar si es necesario)

$W_{(g)}$: Peso de suelo (g)

Tabla 10. Incertidumbres de los factores que intervienen en el resultado de $C(\text{mg}/\text{Kg})$.

analitos	días	Uc(ug/mL)	$U_{VACN} = \frac{\text{tolerancia}}{\sqrt{3}}$	$U_{W\text{muestra}}$	Umet	$U_{\text{segro}} = C_o - C_r $	U_{analista}	$U_{\text{expandida}} = 2 * U_{\text{global}}$
Aldicarb	1	0,0002	0,0289	8,07E-05	0,001648	0,06647	0,01336	0,12
	2	0,0005	0,0289	8,07E-05	0,002924	0,06647	0,01336	0,12
	3	5,81E-08	0,0289	8,07E-05	0,001262	0,06647	0,01336	0,12
Aldicarb Sulfona	1	9,57E-07	0,0289	8,07E-05	0,001234	0,07357	0,009429	0,15
	2	0,001659	0,0289	8,07E-05	0,008343	0,07357	0,009429	0,15
	3	5,92E-09	0,0289	8,07E-05	0,001235	0,07357	0,009429	0,15
Aldicarb Sulfóxido	1	5,92E-09	0,0289	8,07E-05	0,001194	0,08835	0,006613	0,18
	2	0,0002361	0,0289	8,07E-05	0,001679	0,08835	0,006613	0,18
	3	1,02E-08	0,0289	8,07E-05	0,001175	0,08835	0,006613	0,18
Carbofurano	1	1,82E-09	0,0289	8,07E-05	0,001448	0,006048	0,007786	0,020
	2	2,15E-07	0,0289	8,07E-05	0,001419	0,006048	0,007786	0,020
	3	2,00E-09	0,0289	8,07E-05	0,001415	0,006048	0,007786	0,020
Carbofurano -3-hidroxi	1	1,31E-08	0,0289	8,07E-05	0,001304	0,06475	0,01724	0,13
	2	0,002432	0,0289	8,07E-05	0,01216	0,06475	0,01724	0,14
	3	0,003423	0,0289	8,07E-05	0,01707	0,06475	0,01724	0,14

Para la incertidumbre de la concentración de curva, se usó la siguiente ecuación:

$$U_{C(u\text{g}/\text{mL})} = \sqrt{\frac{CME}{b^2} * \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(C(u\text{g}/\text{mL}) - \bar{c})^2}{nS^2} \right)} \quad [4]$$

Siendo: $U_{C(u\text{g}/\text{mL})}$: Incertidumbre de la $C(u\text{g}/\text{mL})$

CME : Cuadrado Medio del Error

b^2 : Pendiente de la curva al cuadrado

n : Número de puntos de calibración

m : Número de réplica de cada punto de calibración

\bar{c} : Promedio de las concentraciones de Calibración

S^2 : Variación Estándar de las concentraciones de calibración

Se analizaron los suelos provenientes de las ciudades de Ica y Piura, que tuvieron como resultado negativo en los analitos de interés en este trabajo de investigación, mientras que el suelo proveniente de la ciudad de Huancayo tuvo resultado positivo en Carbofurano y Carbofurano-3-hidroxi como se muestra en la tabla 11:

Tabla 11. Resultados de suelos provenientes de la ciudad de Huancayo

Código de Muestra	Analito	Peso de Muestra (g)	resultado Promedio(mg/Kg)	U (mg/Kg)
s-h-1	Carbofurano	2,0115	0,0279	$\pm 0,0077$
s-h-2		2,0099		
s-h-1	Carbofurano-3-hidoxi	2,0115	0,0335	$\pm 0,0089$
s-h-2		2,0099		

Los campos de cultivo de Piura e Ica cumplen con lo establecido por la Unión Europea del no uso de los carbamatos, ya que son fundos que exportan sus productos hacia Europa; sin embargo, en los campos de cultivo como de la papa en Huancayo todavía se usa el carbamato como el carbofurano, el cual es altamente tóxico, y como se aprecia en la tabla 11, el carbofurano genera su metabolito como el carbofurano-3-hidroxi, que se encuentra presente en estos suelos, la confirmación de estos analitos son debido a los iones ratio como el carbofurano, que tiene un ion ratio de 10,01 y un tiempo de retención de 4,94 min, , el carbofurano-3-hidroxi, que tiene un ion ratio de 540,1 y un tiempo de retención de 3,20 min, y los analitos en las muestras están en el rango permitido del 70-130% tal como lo indica la guía SANTE, los productos como la papa proveniente de la ciudad de Huancayo, son para distribución nacional.

CONCLUSIONES

Se validó un método analítico alternativo para identificar y cuantificar carbamatos tales como Aldicarb, Carbofurano y sus metabolitos por cromatografía líquida acoplado a un espectrómetro masas triple cuadrupolo (UHPLC/MS/MS).

Los parámetros de validación del método analítico, demostraron la selectividad, debido a la eliminación del efecto matriz, y bajar las interferencias. Es lineal en concentraciones de 5, 10, 50, 100 y 200 ug/L, con un coeficiente de correlación de $>0,99$. La exactitud se evaluó con la precisión, con las pruebas estadísticas, obteniendo que los datos son precisos, al tener los valores-p de la prueba de ANOVA y Barlett mayores a 0.05, tal como se muestra en las tablas 4 y 5, la exactitud después se evaluó con la veracidad la cual demuestra que los datos obtenidos están dentro del rango de 70-120% de recuperación, también ver que los diferentes analitos, tienen sensibilidades diferentes siendo el aldicarb el analito menos sensible, y el carbofurano el analito más sensible, esto es debido a las pendientes mostradas en la tabla 9. El método propuesto puede cuantificar estos carbamatos en muestras de suelos a partir de 5 ug/L.

AGRADECIMIENTO

Agradecer a Dios nuestro Señor, por hacer posible muchas cosas buenas y poner en mi camino diferentes factores que hicieron posible este artículo, a mis padres Ruth Guerrero Jara y Luis Gómez Alfaro por su infinito apoyo, a mi asesora la Dra. Gloria Cosco Salguero, que con sus importantes aportes, han hecho posible este artículo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Flores M, Molina Y, Balza A, Benítez P, Miranda L. Residuos de plaguicidas en aguas para consumo humano en una comunidad agrícola del estado Mérida. *Invest Clin*. 2011; 52(4):295-311.
2. Andrea F. Efecto de los plaguicidas utilizados en los cultivos de arroz, sobre las comunidades de macroinvertebrados bentónicos y la calidad de las aguas en la cuenca baja del río Piura [Tesis para optar el grado PhD.] Lima: Universidad Agraria de La Molina; 2014. [citado el 11 Jun 2022]. Disponible en: www.lamolina.edu.pe/postgrado/?p=13220
3. Lazo C, Gamboa N. Contaminación de suelos dedicados al cultivo de papa por pesticidas. *Revista de Química*. 1997; XI: 49-57.
4. Montoro Y, Moreno R, Gomero L, Reyes M. Características de uso de plaguicidas químicos y riesgos para la salud en agricultores de la sierra central del Perú. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*. 2009; 26(4): 466-72
5. Mason Y, Choshen E, Rav-Acha C. Carbamate insecticides: Removal from water by chlorination and ozonation. *War Res*. 1990; 24(1): 11-21.
6. Jury W, Flühler H. Transport of chemicals through soil: Mechanisms, models, and field applications. *Adv Agron*. 1992; 47: 142-201.
7. Baron R, Merriam, T Toxicology of Aldicarb. *Rev Environ Contam Toxicol*. 1988; 105: 2-70.
8. Bachman J, Patterson H. Photodecomposition of the carbamate pesticide carbofuran: kinetics and the influence of dissolved organic matter. *Environ Sci Technol*. 1999; 33 (6): 874–881.
9. Skoog A, Holler J, Nieman T. Principios de Análisis Instrumental. Vol V/VI. Quinta Edición. Madrid: Editorial McGraw Hill; 2001.
10. McMaster M. LC/MS A practical User´s Guide. [Internet]. Hoboken, NJ (USA):Wiley-Interscience; 2005. [citado el 16 Jun 2022]. Disponible en: <https://dokumen.pub/lc-ms-a-practical-users-guide-0471655317-9780471655312.html>.
11. Schmitz O. UHPLC and Mass Spectrometry. *The HPLC Expert*. [Internet]. Weinheim, Germany: Wiley-VCHVerlagGmbH&Co.; 2016. [citado el 16 Jun 2022]. Disponible en: <http://www.aspu.edu.sy>.
12. Barwick V, Morillas P, Ellison S, Engman J, Gjengedal E, Oxenbøll U, et al. Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. [Internet]. Second Edition; 2014. [citado el 1 Jul 2022]. Disponible en: https://www.academia.edu/69318546/The_Fitness_for_Purpose_of_Analytical_Methods_A_Laboratory_Guide_to_Method_Validation_and_Related_Topics_Second_edition.
13. Parcasio C, Lizano A, Pythias M. Challenges of a HPLC-UV Analysis of Methomyl, Carbofuran and Carbaryl in Soil and fresh Water for Degradation Studies. *Int J Pharm Chem Biol Sci*. 2014; 3(3):15-22.
14. Validation data of five selected pesticides using QuEChERS by liquid chromatography tandem mass spectrometry [Internet]. 2013. [citado el 3 Set 2022]. Disponible en: https://www.eurl-pesticides.eu/docs/public/tmpl_article.asp?LabID=500&CntID=917&Theme_ID=1&Pdf=False&Lang=EN
15. Main changes introduced in Document N° SANTE/11312/2021 with respect to the previous version (Document N° SANTE 12682/2019) [Internet]. 2021. [citado el 3 Set 2022]. Disponible en: https://food.ec.europa.eu/system/files/2022-02/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_2021-11312.pdf

INFORMACIONES

Estimados amigos de la Sociedad Química del Perú

Con gran entusiasmo, les anunciamos que se celebrará el XXX Congreso Peruano de Química junto al XXX Congreso de la Sociedad Ítalo Latinoamericana de Etnomedicina, del 16 al día 20 de octubre de 2023 en Lima-Perú, tanto en modalidad virtual y presencial.

También nos complace informarles que ya pueden inscribirse y someter sus resúmenes en el siguiente link:

<https://www.cpqsilae2023.it>

Si necesita más información, no dude en ponerse en contacto con nosotros: sqperu@gmail.com

Agradecemos a todos por su participación y deseamos verlos en nuestro esperado CONGRESO

Dra. Ana Valderrama N.
Presidenta del XXX CPQ-SILAE



SILAE



30

CPQ-SILAE CONGRESO
"OLGA LOCK DE UGAZ"

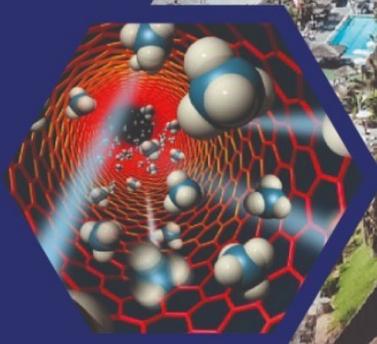
CONGRESO
16 - 20 OCTUBRE

2023



INICTEL-UNI,
PERU

10 DE ABRIL INSCRIPCIÓN ABIERTA Y
ENVÍO DE RESÚMENES



www.cpqsilae2023.it

LIMA - PERU

INDICE DE AUTORES

Rev. Vol. 88 N° 4

Acha D. †, Otilia	309	Gutiérrez Ch., Giancarlo	277
Aguilar V., Manuel	63	Huerta, Jenny	117
Aleman P., Miguel	251	Kanashiro, Luis	117
Almestar V., Carmelino	301	La Rosa-Toro G., Adolfo	139, 155, 323
Anaya M., Fernando	13, 52	León M., Alexandra	251
Arones J., Marco R.	165	Loayza P., Jorge E.	52
Avendaño C., Edgardo	333	Luna M., Hugo R.	165
Barbarán V., Stephany M.	165	Machaca R., Angélica	333
Barriga P., Christ J.	101	Medina D., Elvis A.	265
Beraun B., Janet R.	237	Mendoza A., Alejandro	237
Bravo A., Noemí	251	Molleda G., Ruth S.	39
Bravo R., Joana M.	237	Monsalve O., Luis	221
Cabana B., Iván A.	101	Morales C., Dante	333
Calderon Z., Sandy L.	155	Muedas T., Golfer	155
Camacho V., Daniela	131	Muñoz G., Sergio Grimaldo	237
Canché E., Gonzalo	63	Muñoz J., Ana M.	13, 78
Cárdenas L., Edgar	165	Natividad B., Ángel D.	237
Cardenas R., Andy A.	155	Neira V., María G.	63
Carranza R., Lady S.	301	Pandia E., Silvia	251
Casimiro G., Sandra	78	Pinchi D., Mark G.	301
Castro M., Olivio N.	221	Pizarro R., Jean C.	333
Chamorro G., Ruth E.	237	Puca P., Mercedes	63
Chavez Q., Braynner J.	101	Quiroz A., Ulises	155
Collantes D., Ingrit E.	309	Quiroz, Deivy	117
Cóndor C., Elena	25	Quispe Q., Ruben F.	101
Contreras L., Eliana	13	Ramírez R., Stamber A.	131
Córdova, Carlos H.	323	Ramos E., Fernando	78
Cornejo P., Lorena	333	Reyna P., Víctor	25
Cosco S., Gloria	351	Rodríguez H., Nadia	309
Cueto R., Cesar R.	237	Rojas P., Rubén M.	237
Del Carpio J., Carla	39, 277	Rojas Q., Jhojan P.	265
Espinosa D., Elizabeth N.	52	Rojas R., Luis	25
Eugenio M., Eladio	101	Romero S., Renzo	251
Fernández J., Yadira	13	Samaniego, Jhonnell	117
Ferrer C., Freddy C.	78	Tapia D., Profeta	39
Figuroa C., Elvis F.	101	Tomaylla C., Ciro	277
Flores A., Jesenia M.	101	Urrunaga O., Mario	277
Flores B., Gina S.	101	Vergaray D', Diego	139
Gómez G., Luis	351	Villanueva S. José A.	131
Gómez Q., Mónica	165	Villanueva T., Juan E.	237

ÍNDICE DE MATERIAS
Rev. Soc. Quím. Perú
Vol. 88 – Año 2022

- Actividad antioxidante, compuestos fenólicos y evaluación sensorial de formulaciones para infusión a base de cáscara de sanky (*Corryocactus brevistylus*) y canela (*Cinnamomum verum*) por Eliana Contreras-López, Ana María Muñoz, Yadira Fernández Jerí, Fernando Anaya-Meléndez. 13

- Aislamiento de la rotenona e identificación de esteroides en las hojas de Yawar Panga (*Aristolochia cf. Cauliflora* Ule. o *Aristolochia Didyma*) por Luis Rojas Rodríguez, Elena Córdor Cuyubamba, Víctor Reyna Pinedo. 25

- Aislamiento y elucidación estructural de un alcaloide de la resina de Maquira coriácea (*Karsten*) Cc. Berg por Luis Monsalve Ocmina, O. Nino Castro Mandujano. 221

- Calidad de aguas superficiales y subterráneas en la zona de influencia de una cantera de yeso en el Perú, por Christ Jesus Barriga Paria, Elvis Felix Figueroa Condori, Braynner Jheyson Chavez Quispe, Jesenia Medalit Flores Arias, Gina Sarai Flores Bautista, Eladio Eugenio Mamani, Iván Anthony Cabana Bautista, Ruben Freddy Quispe Quispe. 101

- Caracterización fisicoquímica de cuatro variedades de papas nativas (*Solanum tuberosum*) con aptitud para fritura, cultivadas en dos zonas en Huánuco por, Ángel David Natividad Bardales, Sergio Grimaldo Muñoz Garay, Juan Edson Villanueva Tiburcio, Rubén Max Rojas Portal, Ruth Esther Chamorro Gómez, Cesar Robert Cueto Rosales, Joana Milagros Bravo Romaina, Janet Rocío Beraun Bedoya, Alejandro Mendoza Aguilar. 237

- Contenido de ácidos grasos, propiedades fisicoquímicas y actividad antioxidante de los aceites de *Chenopodium quinoa* Willd y *Amaranthus caudatus* extraídos por fluidos supercríticos por Carla del Carpio-Jiménez, Profeta Tapia Delgado, Ruth Sara Molleda Gutierrez. 39

- Desarrollo y caracterización de biopelículas a partir de mezclas de almidón de maíz-papa, sorbitol y aceite esencial de orégano (*Origanum vulgare*) por Alexandra León Moncada, Noemi Bravo Aranibar, Silvia Pandia Estrada, Miguel Aleman Polo, Renzo Romero Santivañez 251

- Determinación de selenio en cápsulas de gelatina blanda por la metodología de cromatografía líquida de alta resolución por Luis Kanashiro, Deivy Quiroz, Jenny Huerta, Jhonnell Samaniego. 117

- Determination of anthocyanins, total phenols and antioxidant capacity of *Robus robustus* C. Presl., por Daniela Camacho-Valencia, Stamber Alvaro Ramirez-Revilla, José Antonio Villanueva-Salas. 131
- Diseño de un sistema de tratamiento de aguas grises claras para reuso como agua de regadío por Fernando Anaya Meléndez, Elizabeth Norma Espinosa Descalzo, Jorge Eduardo Loayza Pérez, Raúl Armando Zamudio Castillo, Manuel Augusto Yáñez López 52
- Eficiencia de la harina de cáscara de cacao (*Theobroma cacao*) en la remoción de turbidez de aguas residuales domésticas por, Mark Gabriel Pinchi Del Aguila, Lady Sheyla Carranza Reátegui, Carmelino Almaster Villegas. 301
- Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor de la corrosión, por Diego Vergaray D'Arrigo, Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 139
- Estudio del contenido de los ácidos grasos y alcanos en la especie vegetal *Sanqui* (*Corryocactus brevistylus* subsp. *puquiensis*) por, Nadia Rodríguez Hamamura, Otilia Acha de la Cruz†, Ingrit Elida Collantes Díaz. 309
- Estudio electroquímico de la remoción de los iones Cd(II) en soluciones acuosas mediante carbón activado obtenido de la cáscara de naranja, por Adolfo La Rosa-Toro G., Andy A. Cardenas Riojas, Sandy L. Calderon Zavaleta, Ulises Quiroz Aguinaga, Golfer Muedas Taipe. 155
- Estudio teórico de la adsorción de moléculas de catequina, quercetina y ácido gálico sobre hierro como potenciales inhibidores de corrosión: simulación computacional por, Carlos H. Córdova, Adolfo La Rosa-Toro G. 323
- Evaluation of thermal properties and permeability of bioplastic films based on starch, aloe vera and graphene por Mercedes Puca Pacheco, Manuel Aguilar Vega, Gonzalo Canché Escamilla, María Guadalupe Neira Velázquez. 63
- Pronóstico de las concentraciones de Material Particulado en el aire (PM10) utilizando Redes Neuronales Artificiales: Caso estudio en el distrito de Ate, Lima por Jhojan Pool Rojas Quincho, Elvis Anthony Medina Dionicio. 265
- Propiedades fisicoquímicas, composición química y actividad antioxidante del aceite esencial de *Citrus jambhiri* (Limón rugoso) por Mario Urrunaga-Ormachea, Carla del Carpio-Jiménez, R. Giancarlo Gutierrez-Chavez, Ciro Tomaylla-Cruz 277
- Remoción de arsénico del agua del río Locumba (distrito de Ite, región de Tacna-Perú), utilizando cloruro férrico por Angélica Machaca Rodríguez, Jean Carlos Pizarro Rabanal, Lorena Cornejo Ponce, Dante Morales Cabrera, Edgardo Avendaño Cáceres. 333

- Tamizaje fitoquímico, contenido de compuestos fenólicos y potencial antioxidante de trece plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú, por Marco Rolando Arones Jara, Edgar Cárdenas-Landeo, Hugo Roberto Luna-Molero, Stephany Massiell Barbarán-Vilcatoma, Mónica Gómez-Quispe 165
- Validación de un método por cromatografía líquida de ultra alta presión (UHPLC/MS/MS) para la cuantificación de carbamatos en suelo agrícola por, Gloria Cosco Salguero, Luis Gómez Guerrero. 351
- Valorización de torta residual de aceite de sinami (*Oenocarpus mapora* H. Karst) obtenida del prensado por tornillo como un recurso de valor agregado, por Freddy Carlos Ferrer Cutire, Sandra Casimiro-Gonzales, Fernando Ramos-Escudero, Ana María Muñoz. 78



XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

"Dra. Olga Lock Sing"

Del 16 al 20 de Octubre 2023