

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 - 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui
Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón
Miembros : Julio Santiago Contreras
Karin María Paúcar Cuba
Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

Comité Consultivo

Caramantin, María
Universidad de Talca, Chile
Dávalos Prado, Juan
Centro Superior de Investigaciones Científicas de España
Calvo, Buendía
Univ. Nac. Mayor de San Marcos – Perú
Guija Poma, Emilio
Universidad Científica del Sur – Perú
Muñoz Jáuregui, Ana
Universidad San Ignacio de Loyola
Lock Sing, Olga
Pontificia Universidad Católica del Perú
Santiago Contreras, Julio
Facultad de Quím. e Ing. Quím.
UNMSM – Perú
Valderrama Negrón, Ana
Univ. Nac. de Ingeniería, Perú
De La Cruz Azabache, Mario
Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Picasso, Gino
Univ. Nac. de Ingeniería, Perú
Rueda Sánchez, Juan Carlos
Pontificia Universidad Católica del Perú
Rabinovich Jaitin, Daniel
University of North Carolina – USA
María del Rosario Sun Kou
Dpto. Ciencias, Sec. Química PUCP
Gutiérrez Correa, Marcel
Univ. Nac. Agraria La Molina – Perú
La Rosa-Toro Gómez, Adolfo
Univ. Nac. de Ingeniería, Perú
Alarcón Caverro, Hugo Arturo
Facultad de Ciencias UNI – Perú
Maza Mejía, Ily
Univ. Nac. de Ingeniería, Perú
Gamboa Fuentes, Nadia
Pontificia Universidad Católica del Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

e-mail: revsqp@gmail.com / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 82

ENERO - MARZO 2016

N°1

En el Perú: N° suelto S/. 15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO

(Vol. 82 – N° 1 – 2016)

Editorial	1
Trabajos Originales	
- Efecto del corte de cola y tiempo de guarda sobre las características fisicoquímicas del pisco de uva italia, por Nils L. Huamán Castilla, Geraldine F. Reaño García, Erik E. Allcca Alca.	3
- Evaluación del impacto en la calidad de agua debido a la producción semi intensiva de trucha (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) en jaulas flotantes en la Laguna Arapa – Puno, por Wilfredo Vásquez Quispesivana, María Talavera Núñez, Marianela Inga Guevara.	14
- Actividad antioxidante de metabolitos de flavonoides originados por la microflora del intestino humano, por Felipe Surco-Laos, Manuel Valle Campos, Eddie Loyola, Montserrat Dueñas, Celestino Santos.	28
- Propiedades energéticas de la harina de maca, por Violeta Romero, Arminda Tirado, Mónica Durán, Juan Z. Dávalos.	37
- Estudio de la biosorción de Cd (II) y Pb (II) usando como adsorbente <i>Nostoc spaericum</i> Vaucher, por Roberto Carlos Chuquilín Goicochea, Dyana Daysi Rosales Laguna.	47
- Adsorción de azul de metileno en medio acuoso empleando carbones activados y carbones activados modificados con nanopartículas de ZnO, por Diego Navarro Santos, Gerardo Cruz Cerro, John Rimaycuna Ramírez, José L. Solis, Riitta Keiski, Mónica M. Gómez.	59
- Estudio de formulaciones cerámicas para aisladores eléctricos, por Víctor Tejada, Dominique Plée.	70
- Fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de TiO ₂ modificado con nanopartículas de NiO, por María Galicia Toralva, José L. Solis, Monica M. Gómez.	84

INFORMACIONES

Revista Arbitrada

Derechos reservados: Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.

Nota: Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 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.

Editorial

La acrilamida en el procesamiento de los alimentos

Es conocida como etilcarboxamida, vinilamida o 2-propanamida, su peso molecular es de 71,09. Presenta un gran número de aplicaciones industriales como floculante en la clarificación de aguas y en la fabricación de papel, para eliminar sólidos de aguas residuales industriales, para la elaboración de pegamentos y colas, como estabilizante de suelos, como aditivo en cosméticos y en la preparación de muestras en laboratorios biotecnológicos. También en el humo del tabaco y los gases de los tubos de escape de los automóviles.

Puede formarse en alimentos a través de distintos mecanismos: Directa a partir de aminoácidos, a través de acroleína o ácido acrílico que puede provenir de la degradación de lípidos, carbohidratos o aminoácidos libres, mediante la deshidratación/descarboxilación de ciertos ácidos orgánicos como el ácido málico, ácido láctico y ácido cítrico.

La acrilamida se puede formar a temperaturas elevadas por varias reacciones, dependiendo de las características del alimento. La cantidad formada depende del tipo de alimento y de las condiciones de temperatura y tiempo. La mejor vía de síntesis es la reacción de Maillard entre aminoácidos y azúcares reductores, siendo la asparragina, principal aminoácido libre presente en papas y cereales. El calentamiento de cantidades equimolares de asparragina y glucosa a 180 °C por 30 minutos producen 368 μmol de acrilamida por mol de asparragina. La reacción de glucosa con asparragina hace que se forme un enlace entre el carbono del carbonílico del azúcar y el nitrógeno del grupo amino de la asparragina. La eliminación de agua de este compuesto forma una base de Schiff. La base de Schiff se descarboxila y se rompe mediante dos posibles reacciones, en una de ellas da lugar directamente a acrilamida y en la otra a 3-aminopropionamida, que se transforma también en acrilamida.

La mayor producción tiene lugar en la etapa final de fritura, en la que el agua ha desaparecido de la superficie del alimento y se alcanzan temperaturas mayores.

Los métodos más usados para el análisis de los niveles de este tóxico en los alimentos son la cromatografía de gases/MS y otra alternativa es la cromatografía líquida acoplada a un detector de espectrometría de masa.

La acrilamida forma aductos neurotóxicos con grupos nucleofílicos, como los que posee la guanina o los grupos sulfidrilos. Además, esta formación de aductos con grupos tioles puede ser la responsable de los efectos carcinogénicos y toxicidad en la reproducción.

La OMS estableció un valor de ingesta diaria tolerable (IDT) de 12 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso corporal/día. El límite de acrilamida en agua potable es 0,5 $\mu\text{g}/\text{L}$, mientras que el NOAEL (nivel sin efecto adverso observado) para neuropatía ha sido fijado en 0,5 mg/kg peso corporal/día, el NOAEL para cambios en la fertilidad es cuatro veces más elevado (2 mg/kg).

Debemos evitar o disminuir alimentos con alto contenido de acrilamida y a nivel de las industrias alimentarias se deben implementar métodos para evitar que se generen sin que ello afecte las características sensoriales y nutricionales del producto final.

Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

EFFECTO DEL CORTE DE COLA Y TIEMPO DE GUARDA SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL PISCO DE UVA ITALIA

Nils L. Huamán Castilla^a, Geraldine F. Reaño García ^a, Erik E. Allica Alca^a

RESUMEN

El presente trabajo tuvo por finalidad evaluar la influencia del corte de cola y tiempo de guarda sobre las características fisicoquímicas del pisco de uva Italia; para tal fin, durante la destilación se separó cortes de cola de 13, 23 y 33 grados alcohólicos (°GL), para posteriormente almacenarlos por un periodo de 0; 1,5 y 3 meses (tiempo de guarda). Los análisis de: grados alcohólicos, furfural, aldehídos, ácido acético, alcoholes superiores y alcohol metílico, mostraron una relación directa del corte de cola con los °GL e inversa con el tiempo de guarda con valores de 43,87 a 52,47 mg/100ml y 43,63 a 52,27 mg/100ml, respectivamente; el contenido de acetaldehído no es influenciado por el corte de cola; sin embargo a mayor tiempo de guarda mayor es la concentración de 5,2 a 4,56 mg/100ml, el contenido de ácido acético muestra una relación directa con el corte de cola y tiempo de guarda con valores de 32,80 a 20,77 mg/100ml; efecto contrario sucede con el contenido de alcohol metílico y alcoholes superiores ya que a mayor tiempo de guarda menor serán dichos contenidos con valores entre 10,03 – 15,80 mg/100ml y 206,3 – 200,1 mg/100ml respectivamente; todos estos cambios se deben a las procesos de oxidación y reducción así como a la influencia del corte de cola y tiempo de guarda.

Palabras clave: Uva-Italia, pisco, corte cola y tiempo de guarda.

EFFECT OF TAIL CUTTING AND GUARD TIME ON THE PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF PISCO GRAPE ITALY

ABSTRACT

The present study was designed to assess the influence of tail docking and saves time on the physicochemical characteristics of the grape pisco Italy; for this purpose, during distillation tail cuts 13, 23 and 33 degrees of alcohol (° GL), to subsequently store them for a period of 0 separated; 1,5 and 3 months (guard time). Analysis: alcoholic, furfural, aldehydes, acetic acid, higher alcohols and methyl alcohol, showed a direct relationship with the tail cutting

^a Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional de Moquegua, Av. Ancash s/n, Moquegua, Perú,
e-mail: nilefox@gmail.com; Teléfono: +51-988538896

and reverse ° GL with the guard time values of 43.87 to 52.47 mg/100ml and from 43.63 to 52.27 mg / 100ml respectively; the acetaldehyde content is not influenced by cutting tail; however longer keeps greater the concentration of 5,2 to 4,56 mg/100ml, the acetic acid content shows a direct relationship with the tail cutting and guard time values 32,80 to 20,77 mg / 100ml; opposite effect happens with methyl alcohol content and higher alcohols as a longer keeps such content will be lower with values between 10.03 to 15.80 mg/100 ml and 206.3 to 200.1 mg / 100ml respectively; All these changes are due to the processes of oxidation and reduction as well as the influence of tail docking and saves time.

Key words: Grape-Italy, pisco, cut tail and guard time

INTRODUCCIÓN

Es posible producir pisco de cualquier tipo de uva; sin embargo, las uvas pisqueras que se cultivan en el Perú presentan variedades, con fines de producción para el sector pisquero de donde se puede escoger entre uvas aromáticas a la Albilla, Italia, Moscatel y Torontel y no aromáticas a la Mollar, Negra Corriente, Quebranta y Uvina¹. Sin embargo, se recomienda que las uvas pisqueras, al momento de ser procesadas, tengan entre 20 a 23 °Brix; esto para obtener el mayor volumen de alcohol y la mejor calidad organoléptica del pisco²; la acidez debe estar entre 5 a 8 g de ácido tartárico por litro y el pH entre 3,2 a 3,5³.

El pisco es definido como el aguardiente obtenido exclusivamente por destilación de mostos frescos de uvas pisqueras recientemente fermentadas. Se compone principalmente de los siguientes compuestos: alcohol etílico que va en el rango de 38 a 48%; los ácidos (acético, butírico, propiónico) que alcanzan los 0,76 g/L, expresados en ácido acético, el alcohol metílico que puede llegar hasta niveles de 150 mg/100 ml de alcohol anhidro (A.A.); los ésteres (expresados en acetato de etilo) que están en un rango de 10 a 330 mg/100 ml A.A., los aldehídos (expresados en aldehído acético) que se encuentran en un rango de 3 a 60 mg/100 ml A.A., el furfural que no sobrepasa los 445 mg/100 ml A.A. y los alcoholes superiores (expresados como alcohol amílico) que se encuentran en un rango de 60 a 350 mg/100 ml A.A. El total de componentes volátiles y congéneres fluctúa entre los 150 a 750 mg/100 ml A.A.⁴.

Los parámetros de proceso durante la destilación influyen en los componentes químicos (ésteres, furfural, aldehídos, alcoholes superiores, acidez volátil, alcohol metílico, compuestos volátiles y odoríferos) y organolépticas del pisco elaborado a partir de uva Italia; los mismos que dependen de la separación de tres fracciones, como son la cabeza en un 0,9 % del mosto a destilar; cuerpo hasta alcanzar 43,0 + 0,5 % volumen total del mosto a destilar a 20 °C; y finalmente la cola que es el resto de la destilación⁴. Cabe resaltar que durante la destilación; los compuestos químicos como son los ésteres, acetaldehídos y los alcoholes superiores destilan en las primeras fracciones del destilado (cabeza); mientras que el furfural se destila en las últimas fracciones del destilado (cola) (<20°GL)⁵.

El pisco se debe almacenar durante un período de tiempo mínimo de tres meses; en recipientes de vidrio, acero inoxidable o cualquier otro material que no altere sus características físicas, químicas y organolépticas antes de su envasado y comercialización, con el fin de promover la evolución de los componentes alcohólicos y mejora de las propiedades del producto final⁵. Por todo lo referido, el objetivo principal es evaluar la influencia del corte de cola y tiempo de guarda sobre los componentes químicos del pisco de uva variedad Italia.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la elaboración del pisco se adquirió: 100 kg de uva variedad Italia del viñedo “López” ubicado en el valle de Moquegua; 187,2 g de enzimas pectolíticas (poligalacturonasa y β -glicosidasa) y 14,4 g de levaduras (*Saccharomyces cerevisiae bayanus*). La materia prima fue analizada en su pH y °Brix, según la norma técnica mexicana: NMX-F-317-S-1978 y NMX-F-103-1982; el porcentaje de acidez se determinó por titulación².

La uva recepcionada fue estrujada para la obtención del mosto, el cual fue encubado en un tanque de polietileno a temperatura de 21°C + 2°C por un periodo de 20 horas; al que se añadieron 187,2 g de enzimas pectolíticas; posterior a ello se dio inicio al proceso de fermentación con la adición de 14,4 g de levaduras a temperatura de 21 + 2°C por un periodo de seis días.

El mosto fermentado fue sometido a destilación por batch de 25 litros; el destilado fue separado a diferentes cortes de cola de 13, 23 y 33 °GL. El pisco procedente de cada corte de cola fue depositado en tanques de acero inoxidable con capacidad de 10 litros; se dejó reposar y/o almacenar por un tiempo de 0; 1,5 y 3 meses; tiempos en los que se realizó las evaluaciones de las características químicas: °GL, furfural, esterés, aldehídos, alcoholes superiores, acidez volátil y alcohol metílico.

El análisis estadístico se realizó mediante arreglo factorial de 3x3 con 3 repeticiones; los cuales fueron llevados a un diseño completo al azar (DCA), con un nivel de significancia de 5%; las diferencias estadísticas fueron evaluadas mediante pruebas de comparación múltiple HSD de Tukey.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra los valores de acidez titulable, pH y °Brix realizados a la uva variedad Italia. Se puede apreciar que la acidez titulable expresada como ácido tartárico fue de 5,40 g/L; dicho valor coincide con lo reportado por Hatta⁶, lo cual indica que la acidez de las uvas para elaborar pisco debe tener un valor de 5- 8 g/l; así se favorece el desarrollo de las levaduras; por lo tanto, se tiene un desarrollo correcto de la fermentación y un vino base más equilibrado química y organolépticamente.

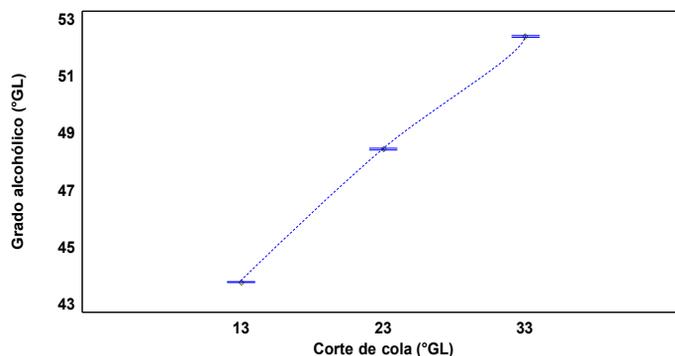
Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de la uva variedad Italia

Descripción	Valores promedio
Ácido tartárico g/L	5,40
pH	3,48
°Brix	21,0

Los valores del pH y °Brix se encuentran dentro del rango reportado por Marcelo², el cual menciona que el pH es determinante para las funciones básicas de las levaduras, llegando a mostrar un óptimo crecimiento cuando el medio posee valores de pH entre 3,2 a 3,5. Asimismo, los °Brix de las uvas pisqueras al momento de ser procesadas deben estar entre 20 a 23, pues si este valor es muy bajo, el grado alcohólico obtenido será pobre, por lo contrario si es muy alto la fermentación no se efectúa, pues la presión osmótica que se ejerce sobre las levaduras es grande y no permite que actúen sobre los azúcares.

Efecto del corte de cola y tiempo de guarda sobre el contenido de los componentes químicos del pisco

Contenido de grados alcohólicos: la figura 1 muestra los promedios de los valores de grados alcohólicos (°GL) del pisco a diferentes cortes de cola, se puede observar que a mayor corte de cola mayor es el contenido de °GL en el pisco. Según Rodríguez⁷ el grado alcohólico final del pisco depende del corte de cola que se realice en la destilación, pues con cortes de cola altos >30°GL el grado alcohólico final del pisco será alto >50, mientras que a cortes de cola bajos <20 °GL el pisco tendrá un grado alcohólico final también bajo <50.

**Figura 1.** Efecto del corte de cola sobre el contenido de °GL.

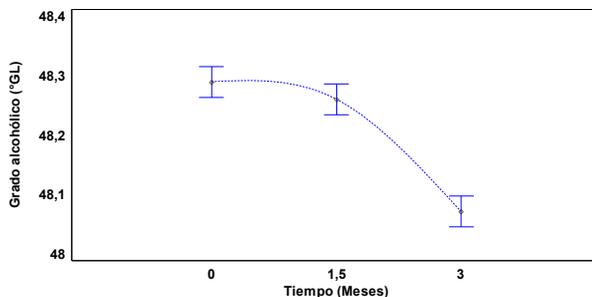


Figura 2. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de °GL

Respecto a la variación del grado alcohólico, en relación al tiempo de guarda (figura 2), se observa que a mayor tiempo de guarda y/o almacenamiento el contenido de °GL disminuye; este comportamiento se debe a factores como la temperatura, la humedad y la aireación que reducen el contenido de alcohol durante el almacenamiento de los destilados⁸. Cabe resaltar que la reducción de etanol es beneficiosa debido a que este componente se oxida a acetaldehído, que a su vez produce ácido acético, que al reaccionar con el etanol conduce a la formación de acetato de etilo; el cual contribuye al sabor afrutado del pisco. El corte de cola de 33 °GL y tiempo de guarda de tres meses; presentaron diferencias estadísticas significativas al compararlos con los cortes de cola de 13 y 23 °GL y tiempos de guarda de 0 y 1,5 meses, respectivamente.

Contenido de furfural: la figura 3 muestra los promedios del contenido de furfural a diferentes cortes de cola, observando que a mayor corte de cola menor es el contenido de furfural. Al respecto, Rodríguez⁷ indica que el furfural se encuentra en la categoría de sustancias de alto punto de ebullición (162°C) aumentando la solubilidad en agua, así empiezan a destilar a más de la mitad de la fracción cuerpo, por lo que las concentraciones de estos compuestos son más altos en la mitad de fracción cuerpo y cola. El furfural se encuentra en la cola; es posible que separando más cola, es decir obteniendo un pisco de mayor graduación alcohólica, se pueda obtener un pisco con menor contenido de furfural^{1,6}.

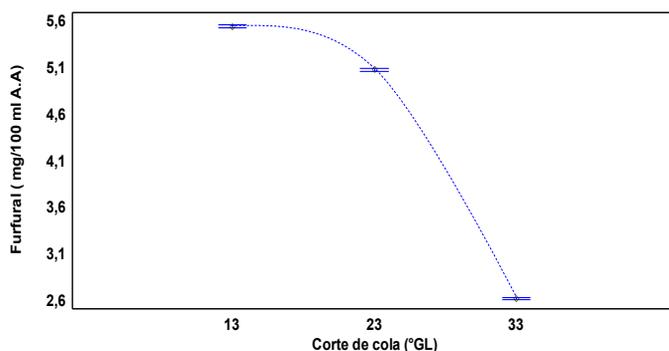


Figura 3. Efecto del corte de cola sobre el contenido de furfural.

En la figura 4 se observa la variación de los promedios del contenido de furfural a diferentes cortes de cola, evidenciando que a mayor tiempo de guarda (3 meses), existe una reducción en el contenido de furfural. Dos Santos⁹ indica que la tendencia de aumento o disminución de este compuesto se debe al material que se utiliza para el almacenamiento del pisco, manteniéndose constante cuando se utilizan recipientes de vidrio y aumentando cuando se almacena en barricas de madera. El corte de cola de 33 °GL y tiempo de guarda de tres meses; presentaron diferencias estadísticas significativas al compararlos con los cortes de cola de 13 y 23 °GL y tiempos de guarda de 0 y 1,5 meses, respectivamente. Asimismo, dichos valores se encuentran dentro del valor exigido por la normatividad vigente, cuyo máximo es de 5,0 mg/100 ml A.A.¹⁰.

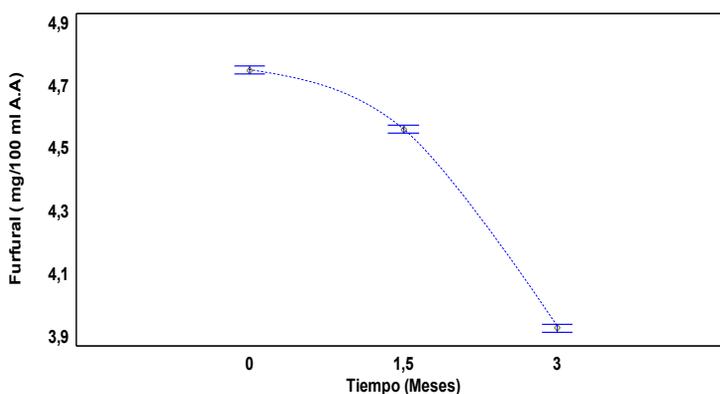


Figura 4. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de furfural.

Contenido de acetaldehído: la figura 5 muestra los promedios del contenido de acetaldehído a diferentes cortes de cola, mostrando que a mayor corte de cola mayor es el contenido de acetaldehído. Al respecto, Hatta y Palma⁵ indican que el acetaldehído se destila en las primeras fracciones del destilado (cabeza) por lo que si se elimina mucha cabeza sería prácticamente eliminado del pisco. Al momento de la destilación para los tres cortes de cola, se tuvo el mismo corte de cabeza que fue de 1,5%; probablemente por esta razón el pisco inicial no presentó concentración de acetaldehído para ninguno de los tres cortes de cola. Lasanta¹¹ menciona que desde el punto de vista organoléptico, el acetaldehído es favorable a la calidad siempre que no sobrepase concentraciones de 120 mg/100 ml A.A.

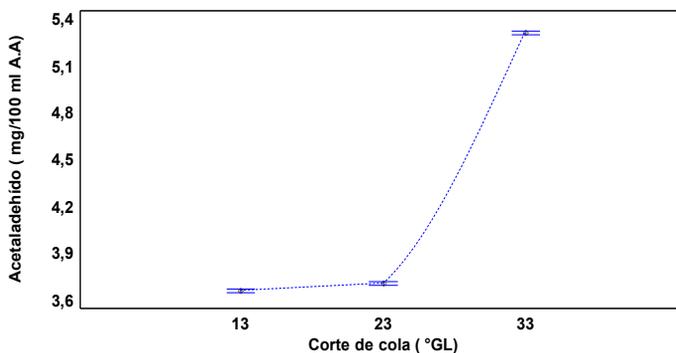


Figura 5. Efecto del corte de cola sobre el contenido de acetaldehído.

La figura 6 muestra la evolución de la concentración de acetaldehído respecto al tiempo de guarda. Al respecto, los niveles de acetaldehído en los destilados pueden aumentar durante los primeros meses de reposo debido a la oxidación química del etanol a acetaldehído, el cual origina la formación de pequeñas cantidades de ácido acético; esto explicaría el incremento de acetaldehído en el mes 1,5 y su disminución en el mes 3¹². El corte de cola de y tiempo de guarda presentaron diferencias estadísticas significativas entre sí.

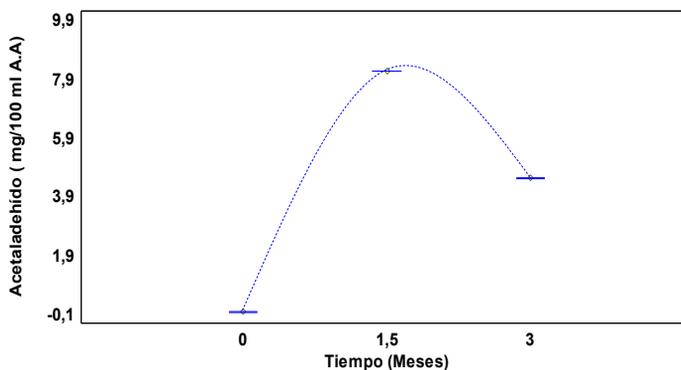


Figura 6. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de acetaldehído.

Contenido de alcohol metílico: la figura 7 muestra los promedios del contenido de alcohol metílico a diferentes cortes de cola; se puede apreciar que a mayor corte de cola menor es el contenido de alcohol metílico; al respecto, López¹³ refiere que este componente es el alcohol mayoritario encontrado en este tipo de bebidas espirituosas después del etanol, sin embargo, no tiene importancia en el aroma final, pero sí desde el punto de vista sanitario debido a su toxicidad. Hatta⁶ menciona que en el pisco el mayor contenido de metanol destila en el cuerpo y en menor proporción en la cabeza y cola, por lo tanto este compuesto se puede encontrar durante todo el proceso de destilación, por ende, a un mayor corte de cola se tiene más cuerpo y por consiguiente mayor concentración de este compuesto.

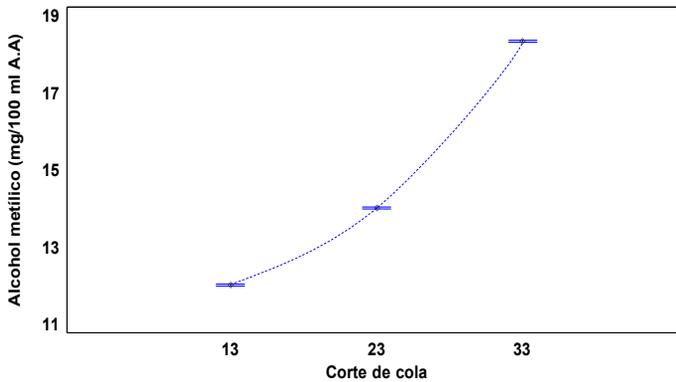


Figura 7. Efecto del corte de cola sobre el contenido de alcohol metílico

La figura 8 muestra la tendencia de disminución del metanol con el tiempo de guarda. En cuanto a esta disminución. Martínez¹⁴ menciona que durante el tiempo de guarda se da un aumento significativo en las concentraciones de dietilacetil; esto es debido a la oxidación del metanol a dietilacetil; por lo tanto habrá disminución en la concentración de metanol. El corte de cola de y tiempo de guarda presentaron diferencias estadísticas significativas sobre el contenido de metanol.

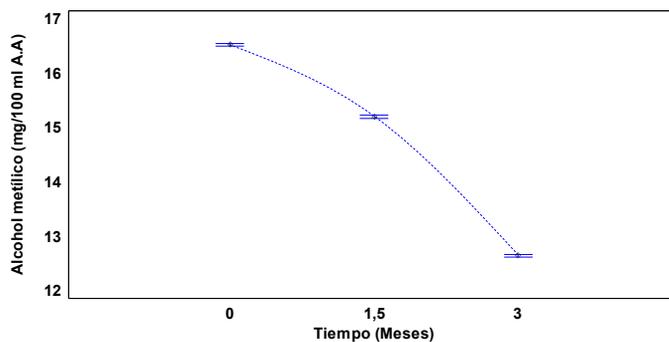


Figura 8. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de alcohol metílico

Contenido de alcoholes superiores: la figura 9 muestra una disminución de los promedios del contenido de alcoholes superiores conforme se incrementa el corte de cola. Los alcoholes superiores otorgan un aroma y sabor de carácter esencial al pisco; los niveles de estos compuestos están influenciados por diferentes factores de procesamiento, tales como variedad de uva, las condiciones de fermentación y las técnicas de destilación¹². La disminución del contenido de alcoholes superiores se debe a que estos compuestos destilan en mayor proporción en la cabeza. Sin embargo, en la cola se siguen destilando pero en menor proporción; por consiguiente, a un corte de cola menor se tiene mayor cantidad de alcoholes superiores⁵.

En la figura 10 se puede apreciar la disminución del contenido de alcoholes superiores respecto al tiempo de guarda, esta tendencia se debe a que los alcoholes superiores reaccionan con algunos aminoácidos durante la destilación, los cuales son transaminados - decarboxilados y reducidos a alcohol isobutílico, el cual reacciona con un aminoácido (valina) transformándose en isobutilacetato otorgándole al destilado aromas a plátano, manzana, frutas tropicales¹⁵. El corte de cola de y tiempo de guarda presentaron diferencias estadísticas significativas sobre el contenido de alcoholes superiores.

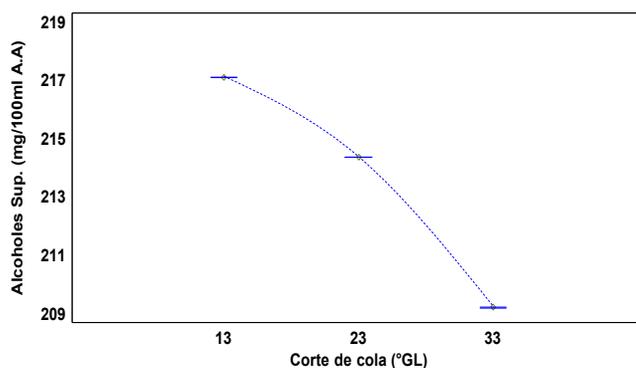


Figura 9. Efecto del corte de cola sobre el contenido de alcoholes superiores

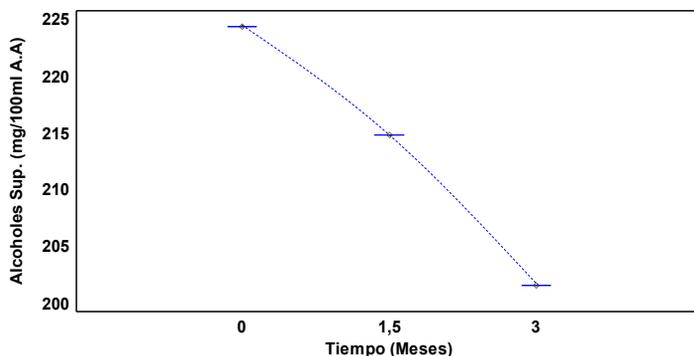


Figura 10. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de alcoholes superiores

Contenido de ácido acético: la figura 11 muestra una disminución de los promedios del contenido de ácido acético conforme se incrementa el corte de cola. Domenech¹⁰ reporta que los ácidos volátiles son de olor muy penetrante y desagradable, perjudicando al destilado con su presencia, pero siempre es necesario una pequeña cantidad de ácido acético para que los aguardientes adquieran cuerpo, muy importante en la calidad. El ácido acético es importante para la calidad sensorial del producto; sin embargo, durante la destilación, éste reacciona con los alcoholes formando ésteres; un exceso del mismo promoverá un sabor no deseado y un destilado ligeramente agresivo, disminuyendo la calidad del producto¹⁵.

En la figura 12 se aprecia la evolución del ácido acético, el cual aumenta al incrementar el tiempo de guarda. La acidez volátil de las bebidas destiladas aumenta durante el reposo, probablemente debido al aumento del contenido de ácido acético, que se forma por la oxidación de etanol y se acetaldehído⁸. El corte de cola de y tiempo de guarda presentaron diferencias estadísticas significativas sobre el contenido de ácido acético.

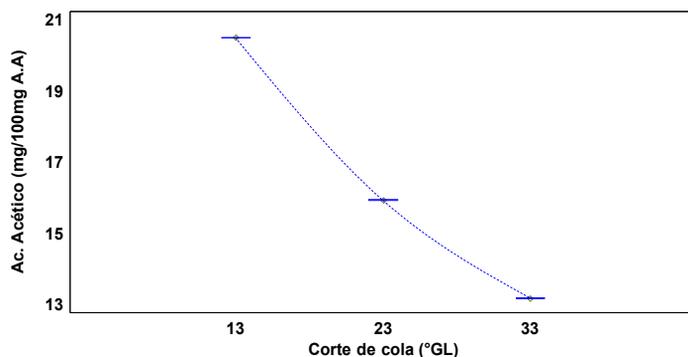


Figura 11. Efecto del corte de cola sobre el contenido de ácido acético

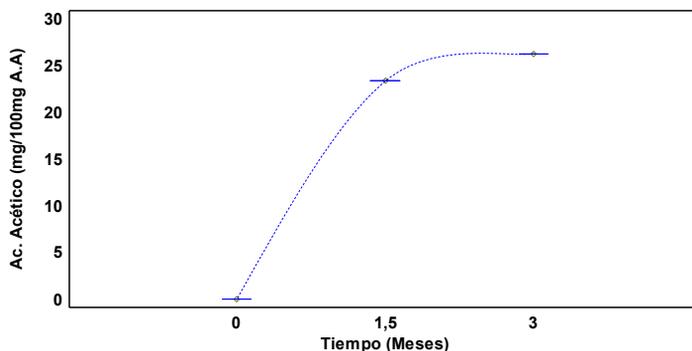


Figura 12. Efecto del tiempo de guarda sobre el contenido de ácido acético

CONCLUSIONES

Se demostró que el corte de cola en destilación y tiempo de guarda del pisco influyen sobre los componentes químicos del pisco de uva Italia, encontrando relación directamente proporcional del corte de cola sobre el contenido de los grados alcohólicos, acetaldehído y alcohol metílico e inversamente proporcional sobre el contenido de furfural, alcoholes superiores y ácido acético.

El tiempo de guarda demuestra una relación directamente proporcional sobre el contenido de acetaldehído y ácido acético e inversamente proporcional sobre el contenido de grados alcohólicos, furfural, alcohol metílico y alcoholes superiores.

Se demostró que a un corte de cola de 33 °Gl y un tiempo de guarda de tres meses se obtiene un pisco de uva Italia con características químicas que se encuentran dentro de lo exigido por la Norma Técnica Peruana.

AGRADECIMIENTO

Agradecimiento a la Universidad Nacional de Moquegua - Perú, por financiar el presente proyecto de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INDECOPI. Norma Técnica Peruana: Bebidas alcohólicas. Pisco. Requisitos. NTP 211.001: 2006. Lima: INDECOPI; 2006.
2. Marcelo D. Propuesta tecnológica para la fabricación de pisco puro de calidad en una microempresa [Tesis de maestría]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 2008.

3. Cerro S, Larrea M. Evaluación de parámetros influyentes en la caracterización de un pisco mosto verde de uva Italia (*Vitis vinifera* L.) de Magollo, Tacna. *Ciencia y Desarrollo*. 2005; 9: 71-74.
4. Consejo regulador de la denominación de origen Pisco. Reglamento de la denominación de origen Pisco. Lima, 2011.
5. Hatta B, Domenech A, Palma J. Influencia de la fermentación con orujos en los componentes volátiles mayoritarios del pisco de uva Italia (*Vitis vinifera* L. var. Italia). En XIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería y VII Simposio Internacional de Producción de Alcoholes y Levaduras; 21-26 Jun 2009; Acapulco, México.
6. Hatta B. Influencia de la maceración con orujos en los componentes volátiles del pisco de uva Italia (*Vitis vinifera* L. var. Italia). [Tesis de maestría]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina; 2004.
7. Rodríguez R. Alternativas de envejecimiento de aguardiente de sidra: Evaluación de su calidad. *Tecnología Agroalimentaria*. 2010; 14: 153.
8. Parazzi C, Arthur CM, Lopes JJC, Borges MTMR. Determination of the main chemical components in Brazilian sugar cane spirit aged in oak (*Quercus* sp.) barrels. *Food Science and Technology (Campinas)*. 2008;28(1):193–199.
9. Dos Santos E. Níveis de congêneres, carbamato de etila e outros contaminantes em vodcas e cachaças de consumo popular no Brasil. consumo de bebidas populares no Brasil. [Tesis de maestría]. Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco; 2012.
10. Domenech A. Influencia de la maceración de orujos y corte de cabeza en el contenido de terpenos en piscos de la variedad Italia (*Vitis vinifera* L. var. Italia). [Tesis de maestría]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina; 2005.
11. Lasanta C. Estudio y aplicación de nuevos procesos para la mejora de la elaboración de vinos tintos en zonas de clima cálido. [Tesis de doctorado]. Cádiz: Universidad de Cádiz; 2009.
12. Anli E, Vural N, Gucer Y. Determination of the Principal Volatile Compounds of Turkish Raki. *J Inst Brew*. 2007; 113(3): 302-309.
13. López C. Estudio del comportamiento de columnas de destilación en la elaboración de aguardientes de orujo. Características analíticas y sensoriales de los destilados. [Tesis de doctorado]. Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela; 2011.
14. Martínez C. Estudio de parámetros alternativos como indicadores del envejecimiento y de la calidad del brandy de Jerez. [Tesis de doctorado]. Cádiz: Universidad de Cádiz; 2006.
15. Ahumada M, Alonso N. Optimización de los parámetros de fermentación para la elaboración de hidromiel a partir de miel pura de Abeja. [Tesis de maestría]. Santiago de Chile: Universidad Tecnológica Metropolitana; 2007.

EVALUACIÓN DEL IMPACTO EN LA CALIDAD DE AGUA DEBIDO A LA PRODUCCIÓN SEMI INTENSIVA DE TRUCHA (*Oncorhynchus mykiss*) EN JAULAS FLOTANTES EN LA LAGUNA ARAPA - PUNO

Wilfredo Vásquez Quispesivana^a, María Talavera Núñez^b, Marianela Inga Guevara

RESUMEN

La investigación se realizó en la laguna Arapa, ubicada en Puno, se determinaron parámetros físico químicos y un modelo matemático simplificado para el fósforo. Se utilizó el diseño experimental "BACI" (Before-After-Control-Impact) para evaluar el impacto en la calidad del agua. Durante la etapa "Después-Impacto", se realizaron cinco siembras de 70 000 truchas cada tres meses, registrándose consumo de alimento e incremento de biomasa, en este periodo se manifestaron diferencias significativas en acidez, dióxido de carbono, fosfatos y conductividad eléctrica. Los sólidos suspendidos totales demostraron una disminución. La alcalinidad, pH y oxígeno disuelto permanecieron constantes. Se calculó que 611 kg de fósforo fueron vertidos a la laguna, producto de la digestión del alimento, posteriormente se estableció el modelo matemático simplificado para determinar la evolución del fósforo disuelto en la columna de agua en función del tiempo; se determinó que de 611 kg vertidos a la laguna, 246 kg se destinó a acumularse en los sedimentos y 365 kg se fueron disolviendo en todo el volumen de agua. La concentración de fósforo en la laguna Arapa se incrementó con la actividad de crianza de truchas, alcanzando valores de 32,79 mg/m³ de PO₄-P que lo clasifican como lago eutrófico según la clasificación de Vollenweider

Palabras clave: Truchas, laguna, fósforo, modelo matemático, diseño BACI.

EVALUATION OF IMPACT ON WATER QUALITY DUE TO THE SEMI INTENSIVE PRODUCTION OF TROUT (*Oncorhynchus mykiss*) IN FLOATING CAGES IN THE ARAPA LAKE - PUNO

ABSTRACT

This research was developed in the Arapa lake, located in Puno, physicochemical parameters and a simplified mathematical model for the phosphorus were evaluated. Experimental design "BACI" (Before-After-Control-Impact) was used to assess the impact on water quality. During the "After-Impact" period, 70000 trouts were farmed every 3 months; then the food

^a Facultad de Pesquería, Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina S/N, Lima 12, Perú, wvasquez@lamolina.edu.pe

^b Facultad de Ciencias Naturales y Formales, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa.

^c Facultad de Industria Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina

consumed and increased biomass was registered for each batch of trout farmed. In this period significant difference in acidity, carbon dioxide, phosphates and electrical conductivity was expressed. Total suspended solids showed a decrease. Alkalinity, pH and dissolved oxygen remained constant. Product of the digestion of food 611 kg of phosphorus were discharged into the Arapa lake; then the simplified mathematical model was established to determine the evolution of dissolved phosphorus versus time. From de 611 kg of phosphorus discharged into the Arapa lake, 246 kg were directed to accumulate in sediment and 365 kg were dissolving in the entire volume of water. The concentration of phosphorus in the Arapa lake increased with trout farming activity, reaching values of 32.79 mg/m³ of PO₄-P to classify it as eutrophic lake as rated by Vollenweider.

Key words: Trout, lake, phosphorus, mathematical model, BACI design

INTRODUCCIÓN

Las nuevas tendencias que describen a la acuicultura como una actividad económica en aumento convergen en definirla como el manejo de la calidad del agua para la cría de organismos acuáticos en cautividad con fines comerciales. Esta actividad es susceptible a la degradación del medio ambiente debido a la utilización del agua que recibe grandes cantidades de desechos, como el alimento no consumido por los peces y las heces. Se introducen sustancias químicas al ecosistema; además, una significativa porción de los nutrientes queda disuelta en la columna de agua, produciendo fenómenos de eutrofización. Este impacto tiene un costo ambiental, económico y social¹.

El alimento balanceado es el principal insumo utilizado en el cultivo intensivo de peces; la calidad de sus ingredientes, así como el tipo de procesamiento, determinará la eficiencia del alimento; sin embargo, las prácticas adoptadas de alimentación que determinan el cálculo y cantidad a dar a los peces, repercutirá significativamente en los aspectos de productividad, económicos y medioambientales.

El fósforo es considerado como uno de los elementos más limitantes en la alimentación de los animales acuáticos; puede ser absorbido directamente del medio acuático, pero las concentraciones, generalmente, son muy limitadas; la asimilación de fósforo a partir del alimento es 200 veces mayor que la del absorbido del agua. Los requerimientos mínimos para un normal crecimiento en trucha arco iris es de 7 - 8 gramos de fósforo/kg de alimento².

La asimilación del fósforo a partir de los minerales agregados a la dieta es bastante elevada y suele ser de alrededor de 90 a 95%³.

Según Restrepo⁴ los primeros modelos matemáticos que se desarrollaron consistió en expresiones analíticas simples, que se utilizaron para calcular la concentración de cierta sustancia en función del tiempo, en sistemas naturales muy simplificados como lagos completamente mezclados y ríos unidimensionales. El trabajo de Streeter y Phelps⁵ sobre

las variaciones de oxígeno disuelto, a lo largo de un río, en función de la descarga de materia orgánica, es pionero y un clásico en este tiempo. En la actualidad, los modelos de calidad de aguas están enfocados principalmente hacia el estudio de la eutrofización, problemas derivados del aumento de la producción primaria causada por la abundancia de nutrientes u otros factores.

La mayoría de los modelos descritos en la literatura tratan con la dinámica de una sustancia en un cuerpo de agua bien mezclado verticalmente. Por otro lado, muchos constituyentes toman lugar en procesos biológicos y químicos que están sujetos a las transformaciones debido a estratificación térmica de la columna de agua⁴.

El acercamiento básico de varios de los modelos es el balance de masa del nutriente limitante asumido. Se usa la variable fósforo total como la variable indicadora del estado trófico.

PARTE EXPERIMENTAL

Zona de experimentación

El presente trabajo se realizó en la zona de producción de trucha en jaulas flotantes en la laguna Arapa, ubicado en la comunidad de Iscayapi, distrito de Arapa, provincia de Azángaro, departamento de Puno. Las coordenadas del área de trabajo se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Coordenadas del área de trabajo

Puntos	Latitud – Sur	Longitud – Oeste
A	15° 8'36.46"S	70° 4'39.09"O
B	15° 8'15.57"S	70° 4'38.77"O

Diseño experimental BACI (Before-After – Control-Impact)

Este diseño comprende muestreos y evaluaciones antes y después del impacto, tanto en el área impactada como en la zona control (figuras 1a y 1b). Las jaulas flotantes se instalaron en la zona B, mientras que la zona A permaneció como zona control, donde no se ha instalado jaulas flotantes en todo el periodo de experimentación. Se realizó 8 evaluaciones antes y después del impacto en cada sitio (zonas A y B).

Evaluación de la calidad de agua

Los análisis físicos y químicos del agua de la laguna Arapa se realizaron in situ utilizando un kit de análisis de agua HANNA instruments®.

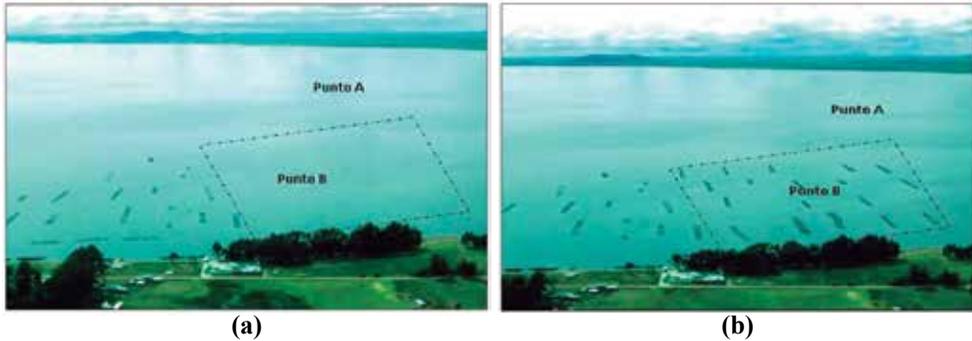


Figura 1. Puntos de muestreo Diseño BACI: (a) Durante 14 meses se evaluó 8 muestras en ambas zonas A y B antes del impacto, (b) después de instalar las jaulas flotantes (impacto) en la zona B y mantener a la zona A como control; durante otros 14 meses se evaluó 8 muestras más en ambas zonas A y B.

Se utilizó el software IBM® SPSS Statistics para el análisis de los datos obtenidos. Se aplicó un análisis de varianza de dos factores.

Modelo matemático simplificado del fósforo, según Thomann y Mueller⁶ se puede hacer un modelo del comportamiento del fósforo en un lago ideal, en el que se asume una serie de simplificaciones para aplicar un equilibrio de masas (figura 2).

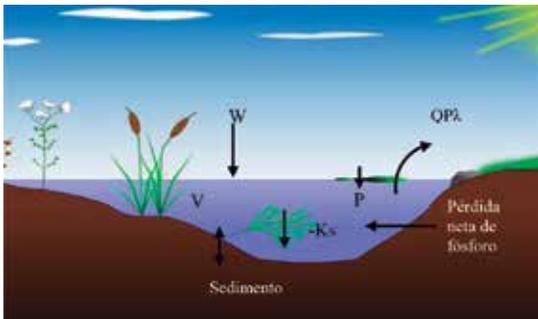


Figura 2. Esquema del balance de masa para el fósforo, lago completamente mezclado

Donde:

$V =$ Volumen del lago $[L^3]$

$P\lambda =$ Fósforo (total) en el lago, $[M/L^3]$

$W =$ Fuentes externas de fósforo, $[M/T]$

$K_s =$ Tasa de pérdida global de fósforo total $[1/T]$

El análisis para el balance de contaminantes sobre una escala de tiempo anual considera al cuerpo lentic como un reactor de mezcla completa (análisis cero dimensional). El modelo simplificado tiene en cuenta el balance entre el ingreso y la disposición del fósforo en relación a la tasa de sedimentación:

Donde:

$$\frac{dC}{dt} = Q_e * C_e - \frac{kC}{V}$$

C : concentración media del contaminante en la laguna en kg/m^3

Q_e : caudal ingresante en $\text{m}^3/\text{día}$

C_e : concentración de fósforo en el flujo ingresante en kg/m^3

K = tasa de sedimentación o tasa de remoción $0,36/\text{día}^7$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación de la calidad de agua

En la figura 3 se observa la evolución temporal de los parámetros de calidad de agua medidos durante los dos periodos de estudio; Antes y Después del Impacto (instalación y crianza de trucha en jaulas flotantes) en las zonas Control e Impactada.

Durante la etapa “Después-Impacto” correspondiente al diseño BACI, se manifestaron diferencias significativas en los parámetros de acidez (3a), dióxido de carbono (3c), y conductividad eléctrica (3g); incrementándose los valores de estos parámetros. La acidez, se incrementó en la zona de impacto en el periodo posterior a la instalación de jaulas flotantes hasta valores de 9 mg/L CaCO_3 ; esto coincide con la elevada carga de truchas sembradas y valores de pH 8,7 registrados, lo que sugiere la existencia de una elevada descomposición de materia orgánica carbónica⁸. Mientras que la acidez en la zona control permaneció constante entre $7,7$ y $8,0 \text{ mg/L CaCO}_3$. López⁸ reportó valores de acidez entre 5 y 10 mg/L CaCO_3 indicando que es uno de los parámetros químicos que no se alteran por la crianza de trucha.

En relación al CO_2 , se observa que los valores obtenidos en la zona impactada son siempre mayores (rango de 5 a $6,7 \text{ mg/L}$) que la zona control; la diferencia es más notoria en el periodo posterior a la instalación de jaulas y crianza de truchas. Según Blanco⁹, el CO_2 presente en el agua procede principalmente de la respiración de los animales y plantas que viven en ella, así como de la descomposición de la materia orgánica que pueda contener. El CO_2 al combinarse con el agua forma ácido carbónico H_2CO_3 (ácido débil, muy inestable que tiende a disociarse en CO_2 y H_2O) que acidifica el medio, pero dependiendo del contenido en bases de calcio y magnesio del agua, forma carbonatos y bicarbonatos.

Con respecto a la conductividad, se puede indicar que la temperatura es una variable que modifica sensiblemente los valores de este parámetro¹⁰. Con valores que van desde 543 a $853 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ se consideran a las aguas de la zona de estudio como apto para la crianza de trucha. Sin embargo, Blanco⁹ señala que la mayoría de las especies acuáticas soportan bien las distintas concentraciones de sales disueltas en el agua. La conductividad de las aguas de lago generalmente es baja; puede variar entre 50 y $1500 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$; valores que excedan estos rangos pueden indicar que el agua no es adecuada para la vida de ciertas especies de peces. Por lo tanto la conductividad es una medida generalmente útil como indicador de la calidad de aguas dulces.

La evolución temporal de los sólidos totales disueltos (STD) que se representa en la figura 3(h), demuestra una disminución de los valores (de 435 a 270 mg/L) que son notorios en el

segundo periodo del estudio (después de instalar las jaulas flotantes e iniciar la crianza de trucha), estos valores se encuentran por debajo del límite de 500 mg/L que recomienda los estándares de calidad ambiental para agua de categoría 4. Desde el punto de vista limnológico, las concentraciones de STD guardan una correlación positiva con la productividad en lagos. Al mismo tiempo los STD afectan la penetración de luz en la columna de agua y la absorción selectiva de las diferentes longitudes de onda que integran el espectro visible. En el caso de los cuerpos de agua donde se realiza la crianza de truchas, el alimento no ingerido, las partículas finas de alimento, las heces de las truchas, las algas o películas bacterianas desprendidas del sistema jaulas, se acumulan en el medio acuático inmediato a los sistemas de cultivo, constituyendo los desechos sólidos. Su concentración puede influir sobre todos los demás procesos del sistema, constituyendo una fuente importante de empleo o demanda de oxígeno e incorporación de nutrientes al agua y pueden afectar la salud de los peces actuando sobre su sistema branquial y aumentando su exposición a los patógenos.

Referente a los parámetros de alcalinidad, pH, oxígeno disuelto y fosfatos, éstos permanecieron constantes. Los valores de alcalinidad reportados y que se representan en la figura (3b), permanecen constantes en un rango de 80 a 90 mg/L CaCO_3 . Según Cole¹¹, las fluctuaciones diarias de la alcalinidad son despreciables. En aguas diluidas los efectos de la fotosíntesis y de la respiración en el sistema del ácido carbónico están marcados principalmente por los cambios de pH. El incremento del CO_2 baja el pH sin cambiar mucho la alcalinidad. En los casos que se produce una elevación y disminución estacional de los valores de alcalinidad en lagos de aguas duras carbonatadas, se observa una disminución de la alcalinidad del epilimnio (capa cálida superior de agua en un lago) durante la temporada de crecimiento debido a que la incorporación de CO_2 provoca la precipitación de CaCO_3 . El carbonato que se hunde es redissuelto en el hipolimnio (capa inferior de agua en un lago) por el ácido carbónico formado por la hidratación del CO_2 de la degradación y retorna al epilimnio durante la remoción siguiente.

López⁸ reportó que el pH es uno de los parámetros que no se alteran por la crianza de trucha. Esta afirmación se valida con los resultados obtenidos; en la figura (3d) se observa que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los factores de ubicación y tiempo. Según Klontz¹² los valores de pH que se consideran aceptables para la crianza de truchas están entre 6,7 y 8,5. Uno de los productos finales del metabolismo proteico de las truchas, es el amoniaco. El amoniaco es un producto tóxico, con carácter limitante en su forma no ionizada (NH_3), la cual, bajo la acción de pH ácido se transforma en ion amonio (NH_4^+) forma ionizada, no tóxica, lo que no ocurre en condiciones básicas⁹.

En relación al oxígeno disuelto (con un valor mínimo de 5 mg/L y un máximo de 6 mg/L) presenta una evolución temporal homogénea como se representa en la figura (3e) donde se aprecia una distribución similar en ambas zonas de estudio. Los valores registrados guardan relación con la altitud de la zona de estudio; se conoce que la presión atmosférica varía con la altitud, latitud y condiciones climáticas. Cuanto menor sea la altitud sobre el nivel del mar, mayor será la presión atmosférica y mayor será la capacidad que tiene el agua para disolver oxígeno. La altura produce una disminución significativa del contenido de oxígeno disuelto

en el agua y se ha encontrado que a alturas superiores a 3500 msnm, representa el 65% del valor que se puede encontrar en la costa (nivel del mar). Como referencia, generalmente para los cuerpos de agua de la región altiplánica, principalmente para el lago Titicaca, el rango normal de oxígeno disuelto oscila entre 4,5–7,5 mg/L. Los valores encontrados disminuyen en los meses de verano, cuando la temperatura del agua supera los 19,0°C, donde pueden presentarse concentraciones por debajo de 5,0 mg/L, generando estrés en la trucha por las dificultades para extraer el oxígeno del agua y transportarlo a través de sus branquias.

La temperatura del agua influye directamente sobre la biología de las truchas; principalmente sobre el ritmo mensual de crecimiento y el grado de actividad metabólica. De manera indirecta influye en el agua del lago, sobre la concentración de oxígeno disuelto, la concentración de productos metabólicos (amoníaco) y el tiempo y grado de descomposición de los materiales depositados en el fondo.

Concerniente a los fosfatos, en las aguas puras son muy poco abundantes, pero pueden ser muy manifiestos en aquellas que recogen vertidos urbanos por la presencia de polifosfatos, que componen los detergentes o bien, en las que arrastran abonos agrícolas no consumidos. Los fosfatos no son tóxicos para las truchas, pero dan origen a una gran proliferación vegetal⁹. En la figura (3f) los valores recolectados entre 0,1 a 1,5 mg/L (100 a 1500 µg/l) de fosfatos no presentan diferencias estadísticamente significativas.

Los compuestos del fósforo son nutrientes de las plantas y conducen al crecimiento de algas en aguas superficiales. Dependiendo de la concentración de fosfato en el agua, puede producirse la eutrofización. 1 g de fosfato-fósforo ($\text{PO}_4\text{-P}$) provoca el crecimiento de hasta 100 g de algas. Cuando estas algas mueren, los procesos de descomposición dan como resultado una demanda de oxígeno de alrededor de 150 g. Las concentraciones críticas para una eutrofización incipiente se encuentran entre 0,1-0,2 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ en el agua corriente y entre 0,005-0,01 mg/L $\text{PO}_4\text{-P}$ en aguas tranquilas¹³.

Modelo matemático simplificado del fósforo. Determinación de la masa de contaminante (fósforo) ingresante por unidad de volumen del lago y por unidad de tiempo

Se calculó la cantidad de fósforo que ingresa al cuerpo de agua, mediante las “declaraciones de impacto ambiental de fósforo” correspondientes al alimento balanceado para truchas (se tomaron los datos declarados por Biomar¹⁴). Las “declaraciones de impacto ambiental de fósforo” corresponden a la cantidad de nitrógeno y fósforo vertidos por cada kilogramo de biomasa producida, producto del consumo de alimento balanceado por las truchas, en el periodo de investigación.

En la tabla 2, se detalla la estimación de la cantidad de fósforo (P) vertido a las aguas de la laguna Arapa (P/ton), la estimación se realizó en base a las declaraciones de impacto ambiental de P consignado en las fichas técnicas de cada tipo de alimento balanceado; los alimentos denominados “inicio” destinados para alevinos de trucha utilizan mayor cantidad de harina de pescado en su elaboración, con el objetivo de alcanzar porcentajes elevados

de proteína (58%), sin embargo, también son los que mayor cantidad de fósforo generan, producto de la digestión del alimento, como se indica en la tabla 2. Para la siembra de 70 000 truchas realizadas en marzo del 2013 se ha consumido en el mismo mes de marzo, 1167 kg de alimento tipo inicio; con un factor de conversión (FC) de 1,0 se obtuvo un incremento de biomasa (BP) de 1167 kg. El factor que corresponde para el alimento tipo inicio es de 11,5 kg de P vertido por tonelada de biomasa de trucha producida. Con estos datos se calculó un valor de 13,4 kg de P vertido al medio ambiente en el primer mes de crianza debido sólo a la siembra de marzo-2013.

Para el mismo lote o siembra de truchas realizadas en marzo del 2013 se observó que en el mes de agosto se ha consumido 3500 kg de alimento tipo engorde, con un factor de conversión (FC) de 1,1 se obtuvo un incremento de biomasa (BP) de 3182 kg. El factor que corresponde para el alimento tipo engorde es de 7 kg de P vertido por tonelada de biomasa de trucha producida. Con estos datos se calculó un valor de 22,3 kg de P aportado al medio ambiente en el mes de agosto solo para la siembra de marzo 2013.

Durante el periodo que se produce el impacto (cultivo de truchas) se realizó 5 siembras de truchas (marzo 2013; junio 2013; septiembre 2013; diciembre 2013 y marzo 2014); cada siembra de 70 000 truchas se cultiva por ocho meses hasta alcanzar un peso comercial y cosecharlas para la venta. El total de alimento consumido por estas siembras en conjunto fue de 70 478 kg distribuidos en los diferentes tipos de alimento (inicio, crecimiento, engorde y acabado).

La cantidad total de P vertido al lago, producto de la digestión del alimento consumido, fue de 611 kg, distribuidos mensualmente en función de la cantidad de la biomasa (65 450 kg) producida de trucha durante el tiempo de cultivo.

El fósforo principalmente procede del alimento; se ha determinado que el de origen vegetal se asimila mucho menos que el de origen animal. Una disminución del aporte en la ración (0,6% es suficiente) permite reducir la cantidad de fósforo residual, lo cual es importante desde el punto de vista de la eutrofización¹⁵.

Para reducir la cantidad de fósforo se puede elegir un alimento que, dando los mismos resultados zootécnicos, ocasione menos residuos (los alimentos extruidos disminuyen los residuos en aproximadamente una tercera parte). Es casi imposible tratar el fósforo disuelto en el agua, tanto por las bajas concentraciones como por los elevados caudales. La única estrategia posible es reducir la dosis (en concreto la de la parte poco asimilable) en el alimento, sin que por ello se vean afectados ni la salud ni el crecimiento de los peces. Los fabricantes trabajan para comercializar alimentos de buena biodisponibilidad en fósforo y reducen los aditivos alimentarios que contienen fósforo soluble. En cuanto al productor, debe evitar las pérdidas de alimento durante el suministro. Los alimentos actuales sólo liberan 4,5 kg de fósforo por tonelada de peces producida, frente a los 31 kg que liberaban en 1994. El aumento del número de ingestas diarias parece favorecer mejora de la asimilación de los alimentos y por tanto reducir los residuos¹⁵.

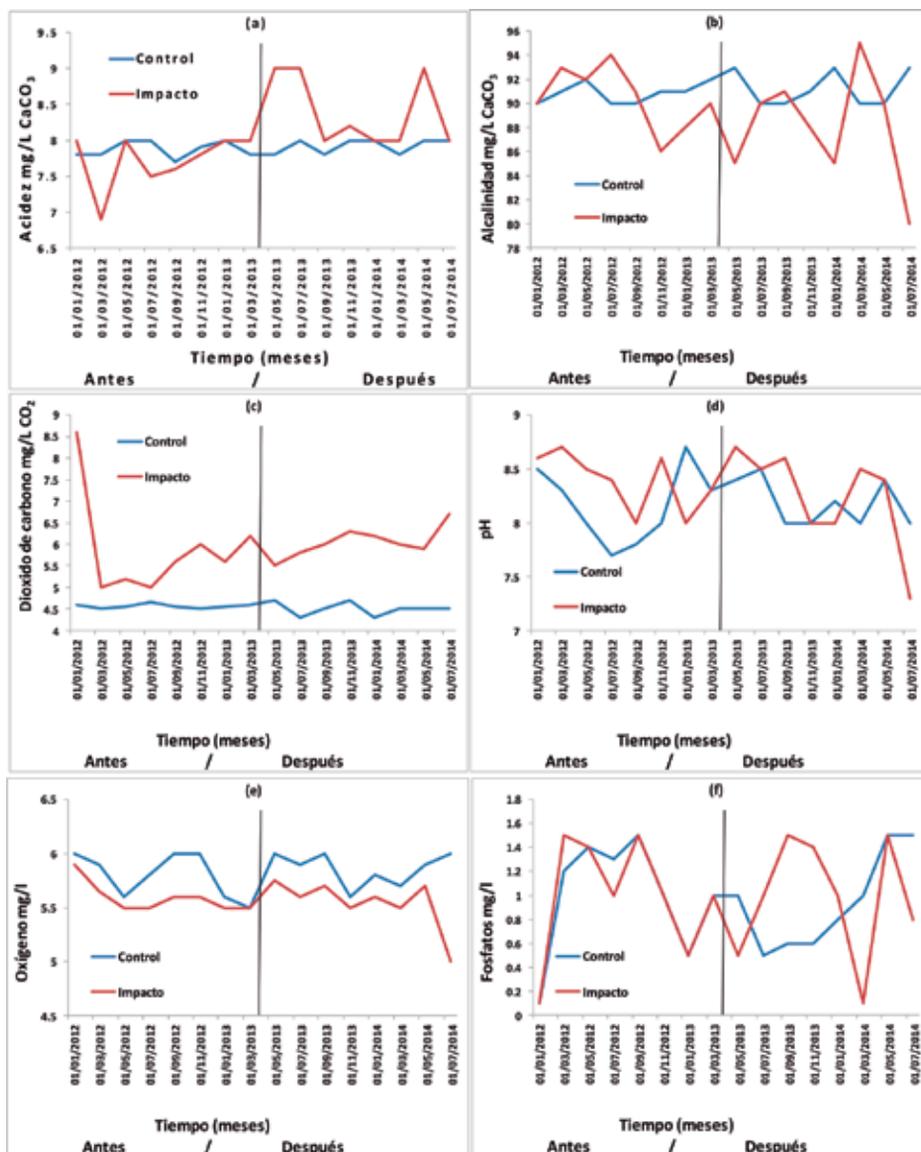


Figura 3. Evolución temporal de los parámetros de calidad de agua medidos durante los dos periodos de estudio; antes y después del impacto (instalación y crianza de trucha en jaulas flotantes) en las zonas control e impactada: (a) acidez; (b) alcalinidad; (c) dióxido de carbono; (d) pH; (e) oxígeno y (f) fosfatos.

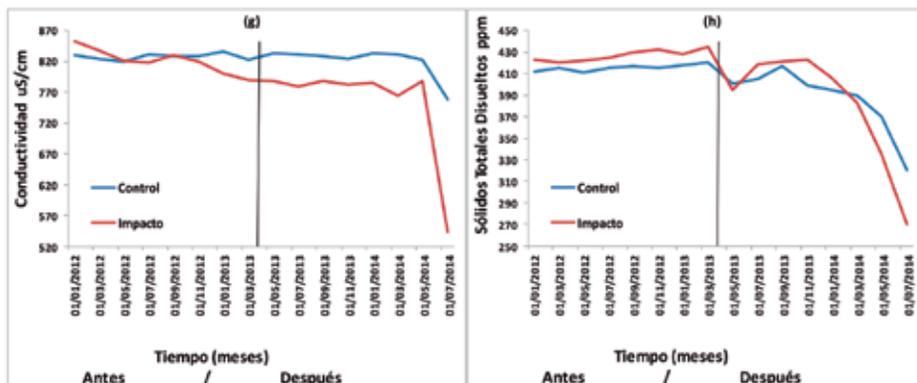


Figura 3 (Cont.). Evolución temporal de los parámetros de calidad de agua medidos durante los dos periodos de estudio; antes y después del impacto (instalación y crianza de trucha en jaulas flotantes) en las zonas control e impactada: (g) conductividad y (h) sólidos totales disueltos.

Balance de fósforo en la laguna Arapa

Sobre una escala de tiempo anual se consideró a la laguna Arapa como un reactor de mezcla completa. El modelo simplificado tiene en cuenta el balance entre el ingreso y la disposición del fósforo en relación a la tasa de sedimentación:

Donde:

$$\frac{dC}{dt} = Q_e * C_e - \frac{kC}{V}$$

c : concentración media de P en el lago en $\text{kg/m}^3 = 3,268 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ de fósforo $\text{PO}_4\text{-P}$

C : Cantidad de fósforo al inicio 107680 kg de fósforo $\text{PO}_4\text{-P}$

Q_e : caudal ingresante: 235 kg/día ; equivalente a 0,25 $\text{m}^3/\text{día}$

C_e : concentración del contaminante en el flujo ingresante: 7,8867 kg/m^3

K = tasa de sedimentación o tasa de remoción 0,36/día

V : volumen del cuerpo lentic: $3,295 \times 10^9 \text{ m}^3$ y H : profundidad: 25 m

Reescribiendo la ecuación en la forma habitual para una ecuación diferencial lineal:

$$\frac{dC}{dt} + \frac{kC}{V} = Q_e C_e$$

Por tanto, el factor de integración es $e^{kt/V}$ y la solución general es:

$$C(t) = \frac{V}{k} + C e^{-kt/V}$$

Donde C es una constante arbitraria, utilizando las condiciones iniciales $t = 0$ y $c = 107,680$ kg de fósforo $\text{PO}_4\text{-P}$ y los valores señalados:

$$107680 = \frac{3.295 \times 10^9}{0.36} + C e^{-(0,36 \times 0 / 3.295 \times 10^9)}$$

$$C = -9152'670\ 098.03922 \text{ kg}$$

Entonces, la ecuación que predice la cantidad de P en kg en cualquier instante es:

$$C(t) = 9'152'777\ 778 - 9152'670\ 098,03922 e^{-(0,36 \times t / 3.295 \times 10^9)}$$

Esta ecuación se utiliza para determinar la cantidad de fósforo en kg en función del tiempo. Al inicio de la investigación se calculó una cantidad de 107 679 toneladas de fósforo en la laguna Arapa que tiene un volumen calculado de $3,295 \times 10^9 \text{ m}^3$, después de 365 días se registró una cantidad de 108 044 toneladas, entonces el incremento de fósforo durante un año de producción de truchas fue de 365 kg que se han ido disolviendo en todo el volumen de agua de la laguna Arapa, Por otro lado, de la tabla 2 se tiene que la cantidad total de fósforo vertido al lago, producto de la digestión del alimento consumido, fue de 611 kg. Con estos datos se estima que la diferencia que es de 246 kg de fósforo se destina a acumularse en los sedimentos.

La cantidad de fósforo que se ha incrementado en la laguna Arapa proviene exclusivamente de las heces de las truchas, luego del proceso de digestión del alimento.

Tabla 2. Estimación de la cantidad de fósforo vertido a las aguas de la laguna Arapa, durante 12 meses de investigación donde se realizaron 5 siembras de 70000 alevinos de truchas en cada siembra

SIEMBRA	Marzo 2013				Junio 2013				Septiembre 2013				Diciembre 2013				Marzo 2014				TOTAL (P/ries)				
	Tipo Alim(kg)	FC	BP	P/Ton	P (kg)	Tipo Alim(kg)	FC	BP	P/Ton	P (kg)	Tipo Alim(kg)	FC	BP	P/Ton	P (kg)	Tipo Alim(kg)	FC	BP	P/Ton	P (kg)					
2013	Inicio	1167	1.0	1167	11.5	13.4																13.4			
2013	Abril	Inicio	2333	1.0	2333	8.5	19.8															19.8			
2013	Mayo	Crec	2100	1.2	1750	11.5	20.1															20.1			
2013	Junio	Crec	2800	1.2	2333	11.5	26.8	Inicio	1167	1.0	1167	11.5	13.4									40.3			
2013	Julio	Crec	3500	1.2	2917	11.5	33.5	Inicio	2333	1.0	2333	8.5	19.8									53.4			
2013	Agos	Engor	3500	1.1	3182	7	22.3	Crec	2100	1.2	1750	11.5	20.1									42.4			
2013	Sept	Engor	4200	1.1	3818	7	26.7	Crec	2800	1.2	2333	11.5	26.8									67.0			
2013	Oct	Acab	2310	1.1	2100	7	14.7	Crec	3500	1.2	2917	11.5	33.5	Inicio	1167	1.0	1167	11.5	13.4			68.1			
2013	Nov							Crec	3500	1.1	3182	7	22.3	Inicio	2333	1.0	2333	8.5	19.8			42.4			
2013	Dic							Engor	3500	1.1	3182	7	22.3	Crec	2100	1.2	1750	11.5	20.1			67.0			
2013	Enero							Engor	4200	1.1	3818	7	26.7	Crec	2800	1.2	2333	11.5	26.8			68.1			
2014	Febr							Acab	2310	1.1	2100	7	14.7	Engor	3500	1.1	3182	7	22.3			42.4			
2014	Marzo													Engor	4200	1.1	3818	7	26.7	Inicio	1167	1.0	1167	11.5	13.4
Total (kg)		21910	19600	177	21910	19600	177	19600	17500	163	8400	7583	80.21	1166.6667	1167	13.4						611			
Total de alimento balanceado consumido durante el periodo de investigación (kg)																									
Total de biomasa producida durante el periodo de investigación (kg)																						72987			
Total de fósforo eliminado durante el periodo de investigación (kg)																						611			

FC: Factor de Conversión del Alimento (Alimento consumido/Incremento de Biomasa)

BP: Biomasa Producida (kg)

P/Ton: Cantidad de Fósforo vertido por tonelada de biomasa producida según la declaración ecológica del alimento balanceado utilizado

CONCLUSIONES

La evaluación de los parámetros indicadores de contaminación en la zona de producción de trucha en jaulas flotantes en la laguna Arapa, manifestaron diferencias significativas en los parámetros de acidez, dióxido de carbono, fosfatos y conductividad eléctrica; incrementándose los valores de estos parámetros. Por otro lado, los sólidos suspendidos totales demostraron una disminución. Con respecto a los parámetros de alcalinidad, pH y oxígeno disuelto, estos permanecieron constantes.

El principal insumo utilizado en la producción de trucha es el alimento balanceado y su incidencia en la contaminación corresponde a la cantidad total de fósforo vertido al lago, que fue de 611 kg, producto de la digestión del alimento consumido durante el tiempo de investigación. Se utilizó 70 478 kg de alimento balanceado distribuido en los diferentes tipos de presentación, y se alcanzó una biomasa de 65 450 kg de trucha. La concentración de fósforo en la laguna Arapa se incrementó con la actividad de crianza de truchas, alcanzando valores de 32,79 mg/m³ de PO₄-P que lo clasifican como lago eutrófico según la clasificación de Vollenweider.

Se determinó un modelo matemático simplificado para el fósforo, que predice la cantidad de fósforo en kg en cualquier instante. Después de 365 días de crianza de trucha se registró una cantidad de 611 kg de fósforo vertidos a la laguna Arapa, de los cuales 246 kg de fósforo se destinaron a acumularse en los sedimentos y 365 kg se fueron disolviendo en todo el volumen de agua de la laguna.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Empresa Arapa San Pedro y San Pablos S.A.C. por las facilidades para el desarrollo del presente trabajo de investigación en sus instalaciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Buschmann A. Impacto ambiental de la acuicultura, el estado de la investigación en Chile y el mundo [Internet]. Osorno, Chile: Terram Publicaciones. 2015 [accesado 1 de setiembre de 2014]. Disponible en: <http://www.cetmar.org/DOCUMENTACION/dyp/ImpactoChileacuicultura.pdf>
2. Soler M, Rodríguez H, Victoria P. Fundamentos de Nutrición y Alimentación en Acuicultura. Bogotá: INPA Instituto Nacional de Pesca y Acuicultura; 1996.
3. Ogino C, Yang G. Requirements of rainbow trout for dietary zinc. Bull Jap Soc Sci Fish. 1979; 44: 1015-18.
4. Restrepo C. Aproximación a la dinámica del transporte del nitrógeno y del fósforo en la ciénaga de Ayapel. [Tesis]. Medellín: Universidad Nacional de Colombia; 2005.
5. Steeter H, Phelps E. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River,

- III [En línea]. Washington: Public Health Bulletin; 1958 [Consultado: 7 de Noviembre del 2014]. Disponible en: [dspace.udel.edu/bitstream/handle/19716/1590/C%26EE148.pdf?sequence=2](https://space.udel.edu/bitstream/handle/19716/1590/C%26EE148.pdf?sequence=2)
6. Thomann R, Mueller J. Principles of surface water quality modelling and control. New York: Harper & row; 1987.
 7. Masters G, Ela W. Introducción a la Ingeniería Medioambiental. Madrid: Pearson Educación S.A.; 2008.
 8. López Y, Trujillo E, Fonseca G, Martínez V. Identificación de las características físicas, químicas y microbiológicas del agua, que se alteran por uso acuícola. México D.F.: Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México; 2005.
 9. Blanco C. La trucha, cría industrial. 1a ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa; 1995.
 10. Orozco C, Pérez A, Gonzales M, Rodríguez F, Alfayate J. Contaminación ambiental. Una visión desde la química. Madrid: Thomson Editores Spain; 2003.
 11. Cole G. Manual de Limnología. Buenos Aires: Editorial Hemisferio Sur; 1982.
 12. Klontz G. Producción de trucha arcoíris en granjas familiares. México D.F.: Alimentos de Alta Calidad El Pedregal, S.A. de C.V.; 1991.
 13. Putz P. Informe practico. Analítica de laboratorio y sistema de control de proceso. Eliminación y determinación de fosfatos. Vizcaya: HACH-LANGE; 2009.
 14. Biomar [En línea]. Dinamarca: BioMar Group; c2014 [actualizada 15 de agosto 2014; consultado 15 de agosto 2014]. Disponible en: www.biomar.com
 15. Breton B. El cultivo de la trucha. Barcelona: Ediciones Omega S.A.; 2007.

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DE METABOLITOS DE FLAVONOIDES ORIGINADOS POR LA MICROFLORA DEL INTESTINO HUMANO

Felipe Surco-Laos^{1*}, Manuel Valle Campos¹, Eddie Loyola¹, Montserrat Dueñas², Celestino Santos².

RESUMEN

Los flavonoides y demás compuestos fenólicos cuando son ingeridos son metabolizados hasta ácidos fenólicos, que se clasifican en benzoicos, fenilacéticos y cinámicos, principalmente. Mediante métodos “*in vitro*” (ABTS y FRAP) se determinó la capacidad antioxidante de los ácidos fenólicos de interés metabólico potencial. Los valores obtenidos varían según la reacción química implicada y la estructura de los compuestos, en la cual influye el número de radicales, su posición en el anillo bencénico con relación al grupo carboxílico y la longitud de la cadena de este último. En las interacciones entre las mezclas de ácidos se observa principalmente un efecto antagonístico, no existiendo ningún patrón estructural que lo explique.

Palabras clave: Actividad antioxidante, ácidos fenólicos, ABTS, FRAP

ANTIOXIDANTS ACTIVITY OF FLAVONOID METABOLITES CAUSED BY THE HUMAN GUT MICROFLORA

ABSTRACT

Flavonoids and more phenolic compounds when ingested are metabolized to phenolic acids, which are classified as benzoic, phenylacetic and cinnamic primarily, by “*in vitro*” methods (ABTS and FRAP), the antioxidant capacity of phenolic acids of potential metabolic interest was determined. The values vary by chemical reaction involved and the structure of the compounds, which influences the number of radicals, their position on the benzene ring relative to the carboxylic group and the chain length of the latter. In interactions between mixtures of acids a mainly antagonistic effect is observed, there is no structural pattern that explains it.

Key words: Antioxidants activity, acids phenolic, ABTS, FRAP.

¹ Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad San Luis Gonzaga de Ica. *felipesurco@gmail.com

² Grupo de Investigación de Polifenoles. Universidad de Salamanca. España

INTRODUCCIÓN

La importancia de la oxidación de los alimentos en el cuerpo está ampliamente documentada y muchos compuestos de reconocidas actividad antioxidante como: rutina, isoquercetina, quercetina, flavonoides, hidroxicinamatos, entre otros, actúan como protectores del efecto de las especies reactivas de oxígeno y otros radicales libres; lo que les da un rol de protección en la reducción del riesgo de enfermedades coronarias, enfermedades degenerativas y ciertos tipos de cánceres¹⁻³. La clave crucial en la prevención de las enfermedades es la acción que ejercen después de ser consumidos⁴.

Dos de los sitios principales del metabolismo de los polifenoles es el hígado y la flora del colon. Existe evidencia que la o-metilación, sulfatación y glucuronidación de los grupos hidroxilos es en el hígado. La fisión bacteriana del anillo de flavonoides ocurre en el colon⁵. Los polifenoles no son completamente absorbidos como tales desde el tracto gastrointestinal, sino que sufren los procesos de metabolización o degradación por la presencia de muchas enzimas y una variada microflora en todo el tracto gastrointestinal convirtiéndolos a diferentes metabolitos entre los que predominan los ácidos hidroxibenzoicos, hidroxifenilacéticos, hidroxifenilpropionicos, entre otros^{2,6-8}. Ellos y sus metabolitos acumulados pueden ejercer su efecto fisiológico.

Se ha demostrado^{1,9} que algunos flavonoides y derivados son desconjugados e hidroxilados *in vitro* por la flora colónica, produciéndose como principal metabolito el ácido 3,4-dihidroxifenilacético, el cual fue dehidroxilado a 3-hidroxifenilacético, 3-fenilpropiónico, etc.

El objetivo de este estudio fue investigar la actividad antioxidante y su relación con respecto a la estructura de los ácidos fenólicos que resultan como metabolitos, originados por la microflora del intestino humano a partir de muchos compuestos polifenólicos, empleando dos métodos que poseen mecanismos diferentes: FRAP (capacidad para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+}) y ABTS (capacidad para donar hidrógeno o electrones); asimismo, las interacciones entre ácidos fenólicos en sistemas binarios fueron determinadas simultáneamente en proporciones equimolar, para estudiar los efectos sinérgicos o antagónicos que ocurren entre pares de ácidos en una mezcla.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

- Ácidos fenólicos: Ácido 4-hidroxi-benzoico.- Fluka, ácido gálico (3,4,5-trihidroxibenzoico).- Merck, ácido vanílico (4-hidroxi-3-metoxibenzoico), ácido siríngico (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico), ácido floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenceno), ácido 3-(4-hidroxifenil) propiónico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido protocatéquico (3,4-dihidroxibenzoico), ácido p-cumárico (3-(4-hidroxifenil) cinámico), ácido 3,4-dihidroxifenilacético, ácido transferúlico,

ácido homovanílico 4-hidroxi-3-metoxifenilacético, ácido 3-hidroxifenilacético, ácido 3-fenilpropiónico, ácido 4-hidroxifenilacético, ácido caféico (3,4-dihidroxifenilcinámico).- Sigma-Aldrich, todos de una pureza mayor al 98%.

- Trolox ((+/-)-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico ácido).- Fluka
- TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazina). Sigma
- ABTS (2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico). Fluka

Métodos

- Método del FRAP

Se siguió el procedimiento descrito por Benzie y Strain (1999)¹⁰ con ligeras modificaciones. Para iniciar el análisis se preparó el reactivo de trabajo, que consiste en una mezcla de tampón acetato 300 mM (pH = 3,6), TPTZ 10 mM en HCl 40 mM y tricloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 20 mM en una proporción 10:1:1 (v:v:v). Una vez preparado, se añadió 3 mL de este reactivo en una cubeta, y se midió la absorbancia a 593 nm. Posteriormente, se agregó 100 μL de una de las soluciones de los ácidos (0,25 – 1,0 mM) y se agitó en un vórtex durante 30 segundos. Después de 6 minutos de incubación a temperatura ambiente, se realizó la lectura de absorbancia nuevamente a 593 nm, al que se restó el valor de la absorbancia inicial. Las muestras se ensayaron por triplicado.

- Método reacción con el radical 2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolín-6-sulfonato de amonio) (ABTS*):

Se realizó según el método propuesto, empleando la capacidad antioxidante del ABTS* y su habilidad de secuestrar radicales de larga vida.

En este método, la generación del radical ABTS* se produce por medio químico mediante la adición de persulfato de potasio antes de la adición de la muestra, lo que evita que los componentes de la misma pueda reaccionar con el reactivo; otra ventaja es que se trabaja a pH fisiológico (pH = 7,1), a una temperatura de 37 °C simulando las condiciones fisiológicas.

Se pesan 0,0504 g de la sal amónica cristalizada de ABTS y se disuelve en 5 mL de agua ultra pura, luego se adiciona 6,7 mg de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) y se deja agitando por espacio de media hora envuelta en papel aluminio protegido de la luz, pasado este tiempo se transfiere a un matraz volumétrico de 10 mL y se enrasa con agua ultra pura y se deja reaccionar a temperatura ambiente y protegido de la luz durante 12 a 18 horas. Transcurrido el tiempo correspondiente se toma una alícuota de 1 ml y se adiciona aproximadamente 70 mL de tampón fosfato de pH 7,1 y se mide la absorbancia a 734 nm el cual debe estar entre $0,680 \pm 0,02$.

Para la medida de la actividad antioxidante se tomaron 1 mL del radical ABTS* en una cubeta y se midió su absorbancia inicial a 734 nm con el equipo termostatzado a 37 °C, posteriormente se añadieron 25 μL de una de las soluciones de los ácidos respectivos (el cual debe haber estado en un baño maría a 37 °C), se mezcla durante 10

segundos en un vortex, después de 4 minutos de incubación se midió la absorbancia final a 734 nm. Todas las muestras se analizaron por triplicado.

Al igual que en el método de FRAP, los resultados se expresaron como la concentración 1mM de ácido que tiene la misma actividad antioxidante equivalente de mM de Trolox correspondiente. Para ello es necesario realizar una curva de calibración con diferentes concentraciones de Trolox frente a las correspondientes variaciones de absorbancias del radical.

En los casos en los cuales soluciones 1mM de ácidos se obtuvo como resultado no detectable se probó, hasta concentraciones de 10 mM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad antioxidante de los ácidos fenólicos y sus ésteres depende tanto del número de grupos hidroxilos en la molécula, la posición de estos en la estructura del anillo bencénico en relación al grupo carboxílico y la extensión de la estructura del grupo carboxílico.

No hay un único método que defina totalmente la eficacia antioxidante de una sustancia o mezcla compleja, por lo cual se recomienda el uso de más de un método para determinar la capacidad antioxidante de una muestra.

En este trabajo se determinó la actividad antioxidante de los ácidos fenólicos por 2 métodos diferentes que implican 2 mecanismos distintos.

Tabla 1. Coordenadas del área de trabajo

Ac. Hidroxibenzoicos	ABTS (mM)	FRAP (mM)
Ac. 2-hidroxibenzoico	0,04 ± 0,01	N.D.
Ac. 4-hidroxibenzoico	0,04 ± 0,01	N.D.
Ac. 3,4-dihidroxibenzoico (protocatéquico)	1,04 ± 0,02	1,03 ± 0,05
Ac. 2,4-dihidrobencico	1,93 ± 0,04	0,02 ± 0,01
Ac. 4-hidroxi-3-metoxibenzoico (vanílico)	1,52 ± 0,02	0,29 ± 0,01
Ac. 3,4,5-trihidroxibenzoico (gálico)	3,90 ± 0,04	2,59 ± 0,04
Ac. 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzoico (siringico)	1,61 ± 0,01	1,79 ± 0,06

N.D.= no detectable

En términos de capacidad de donación de hidrogeno, el ácido monohidroxibenzoico en posición orto (2-hidroxibenzoico) y para (4-hidroxibenzoico) no muestra actividad antioxidante (0,04) contra radicales generados en fases acuosa (ABTS*), coincidiendo con la revisión hecha por Rice-Evans⁸ que indica que solo el monohidroxibenzoico en posición meta presenta actividad antioxidante (0,84).

Los ácidos dihidroxibenzoicos muestran una respuesta antioxidante dependiente de las posiciones relativas de los grupos hidroxil en el anillo. Conjugando con los datos publicados podemos establecer un orden de relación entre la dihidroxilación y las posiciones en el anillo aromático: así la proximidad del grupo carboxilo a los sustituyentes difenólicos aparentemente influencia la disponibilidad de los H con la posición y permite establecer un orden creciente de efectividad: orto/meta 2,5 (1,04); meta/para 3,4 (1,19); orto/meta 2,3 (1,46); orto/para 2,4 (1,93); meta/meta, 3,5 (2,15). Cuando en la posición 3, un grupo hidroxilo es sustituido por un metoxilo se observa un incremento de la actividad antioxidante: ácido protocatéquico (1,04), ácido vaníllico (1,52); mientras que en los trisustituidos como el ácido gálico (3,9), la presencia de los 2 grupos metoxi adyacentes a el grupo OH en posición p-hidroxibenzoico acentúa la reducción de disponibilidad de H y por tanto reduce la actividad antioxidante, el caso del ácido siríngico (1,62).

Por el método FRAP podemos observar que los ácidos monohidroxil benzoico no presentan actividad, sin importar la posición del OH en la estructura del anillo; de los dihidroxisustituidos sólo el 3,4-dihidroxibenzoico muestra actividad (1,79), mientras que la sustitución del OH por un grupo -OCH₃ en la posición 3 reduce su actividad antioxidante a un valor mínimo (0,29) y en el caso de los trihidroxi sustituidos la actividad se incrementa considerablemente, como el ácido gálico (2,59); pero al sustituirse los grupos OH adyacentes al OH de posición para, la actividad también decrece, ácido siríngico (1,79) mostrando el mismo comportamiento que los dihidroxisustituidos (tabla 1).

Tabla 2. Actividad antioxidante (TEAC) de ácidos fenilacéticos

Ac. Fenil Acético	ABTS (mM)	FRAP (mM)
Ac. 2-hidroxifenilacético	0,99 ± 0,09	0,04 ± 0,00
Ac. 3-hidroxifenilacético	0,95 ± 0,04	N.D.
Ac. 4-hidroxifenilacético	1,13 ± 0,09	0,05 ± 0,00
Ac. 3,4-dihidroxifenilacético	3,50 ± 0,02	4,03 ± 0,1
Ac. 4-hidroxi-3-metoxifenilacético	1,77 ± 0,04	1,88 ± 0,01

N.D.= no detectable

Los ácidos fenilacéticos, en los cuales se ha introducido un grupo $-\text{CH}_2-$ entre el anillo fenólico y el grupo carboxílico, muestran la siguiente actividad antioxidante: los derivados orto, meta y para tienen actividad cercana a la unidad, *o*-hidroxifenilacético (0,99), *m*-hidroxifenilacético (0,95) y *p*-hidroxifenilacético (1,13); este último tiene una diferencia con el declarado por Rice-Evans⁸, que reporta una actividad de 0,34; los dihidroxisustituidos presentan una mayor actividad que sus homólogos hidroxibenzoicos, observándose que en este caso la sustitución del grupo OH en posición meta por el grupo $-\text{OCH}_3$ conduce a una disminución de la actividad: 3,4-dihidroxifenilacético (3,50) y el 4-OH, 3-OCH₃-fenilacético (1,77)¹³.

En el método FRAP ocurre lo mismo que con sus homólogos hidroxil benzoicos; así el 3,4-dihidroxifenilacético (4,03), 4-OH, 3-OCH₃-fenilacético (1,88), al sustituir un OH por un metoxi disminuye con capacidad antioxidante (tabla 2).

Tabla 3. Actividad antioxidante (TEAC) de ácidos hidroxicinámicos

Ac. Hidróxicinámico	ABTS* (mM)	FRAP (mM)
Ac. <i>o</i> -cumárico ^a	0,99 ± 0,15	0,04 ± 0,00
Ac. <i>p</i> -cumárico	2,43 ± 0,04	0,09 ± 0,00
Ac. ferúlico	2,38 ± 0,01	1,08 ± 0,05
Ac. caféico	1,23 ± 0,03	1,23 ± 0,07

^aTomado de Rice-Evans⁸

Ácidos hidrocínamicos por ABTS*. Se observa que una mayor hidroxilación tiene un efecto negativo en la actividad antioxidante: ácido caféico (1,23), ácido ferúlico (2,38), *p*-cumárico (2,48), con la excepción de *o*-cumárico en el que dicha posición disminuye su actividad, a pesar de mostrar valores ligeramente superior a reportes anteriores^{2,8}, presentan la misma tendencia; sin embargo, se muestran superior que sus homólogos fenilacético; mientras que por FRAP los resultados de actividad antioxidante se incrementan con la hidroxilación y coinciden con los estudios que demuestran su efectividad sobre el periodo inducción de autoxidación de las grasas: ácidos caféico >ferúlico>*p*-cumárico¹³.

Tabla 4. Actividad antioxidante (TEAC) de otros ácidos

Otros	ABTS (mM)	FRAP (mM)
Ac. floroglucinol	2,51 ± 0,02	N.D.
Ac. hipúrico	N.D.	N.D.
Ac. hidroxihipúrico	1,25 ± 0,05	0,17 ± 0,04
Ac. 3-fenilpropiónico	N.D.	N.D.
Ac. 3-(4-hidroxifenil)propiónico	2,82 ± 0,05	0,08 ± 0,01

N.D.= no detectable

Tabla 5. Actividad antioxidante (TEAC) de mezclas equimolar de ácidos

Combinación de ácidos	ABTS (mM)	FRAP (mM)
Ac. gálico /Ac. siríngico	3,44 ± 0,06	3,32 ± 0,14
Ac. gálico /Ac. protocatéquico	5,97 ± 0,18	4,71 ± 0,23
Ac. gálico /Ac. 3, 4-dihidroxifenilacético	5,46 ± 0,06	3,32 ± 0,13
Ac. gálico /Ac. caféico	4,21 ± 0,16	7,57 ± 0,33
Ac. gálico /Ac. cumárico	4,57 ± 0,17	2,61 ± 0,11
Ac. gálico /Ac. 3,4-dihidroxifenilacético /caféico	6,20 ± 0,36	10,84 ± 0,90
Ac. gálico /Ac. 3, 4-dihidroxifenilacético /Ac. cumárico	6,42 ± 0,16	8,12 ± 0,23
Ac. siríngico /Ac. protocatéquico	3,09 ± 0,05	3,05 ± 0,21
Ac. caféico /Ac. ferúlico	2,29 ± 0,20	1,90 ± 0,11
Ac. caféico /Ac. cumárico	2,52 ± 0,23	1,22 ± 0,05
Ac. caféico /Ac. 3,4-dihidroxifenilacético	3,42 ± 0,30	2,67 ± 0,27
Ac. cumárico /Ac. ferúlico	2,43 ± 0,04	0,61 ± 0,04
Ac. cumárico /Ac. 3, 4-dihidroxifenilacético	3,70 ± 0,25	4,57 ± 0,04
Ac. 4-hidroxi-3-metoxifenilacético /Ac. 3,4-dihidroxifenilacético	5,31 ± 0,16	5,41 ± 0,02
Ac. 4-hidroxi-3-metoxifenilacético /Ac. caféico	3,42 ± 0,30	2,31 ± 0,56

También se analizó otros compuestos derivados de flavonoides por la microbiota de intestino humano de estructuras diversas, se puede observar que sólo presenta capacidad antioxidante por el método ABTS*, lo que nos permite sugerir que de acuerdo a su estructura sólo presenta la capacidad de donación de H (tabla 4).

Al efectuar una evaluación de las posibles interacciones de las mezclas de los ácidos fenólicos por ambos métodos, se observa un efecto predominantemente antagónico con respecto a la suma individual de sus actividades, no existiendo al parecer un posible patrón estructural que explique dicho comportamiento; lo que sugiere que debe formarse complejos intramoleculares estables entre ellos que atenúan su actividad antioxidante en las condiciones del experimento. Estos complejos intramoleculares podrían darse debido a enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonil y grupos ortodihidroxi. Sólo en el caso de la mezcla de ácido siríngico - ácido protocatéquico (3,4-dihidroxibenzoico) presenta un efecto sinérgico.

Es probable que algunos otros fenómenos estén involucrados como la polaridad de las moléculas, así como la proporción o la cinética de reacciones de los antioxidantes en el medio de reacción.

CONCLUSIONES

- Los métodos ABTS y FRAP miden diferentes aspectos del comportamiento de las sustancias, lo que determina su diferente perfil antioxidante.
-
- Los ácidos fenilacéticos presentan mayores valores con el FRAP, los ácidos hidroxicinámicos con el ABTS, mientras que los ácidos hidroxibenzoicos es variado.
- Por el método FRAP los ácidos fenólicos más activos resultaron aquellos compuestos dihidroxilicos en posición meta y para con respecto al grupo carboxílico, lo que no se puede establecer en el ABTS ya que esto varía en los tres tipos de ácidos fenólicos estudiados.
- Se confirma que la actividad antioxidante depende tanto de la posición como del número de grupos OH en el anillo.
- El efecto de las interacciones de la mezclas de los ácidos fenólicos es predominantemente antagónico con ambos métodos.

AGRADECIMIENTO

Al grupo de Investigación de Polifenoles de la Universidad de Salamanca, España.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aura AM, O'Leary KA, Willianson G, Ojala M, Bailey M, Puupponen-Pimia R. Quercetin derivatives are deconjugated and converted to hydroxyphenylacetic acids but not methylated by Human Fecal flora in vitro. *J Agri Food Chem.* 2002; 50: 17225-30.
2. Déprez S, Brezillon C, Rabot S, Philippe C, Mila I, Lapierre C, et al. Polymeric proanthocyanidins are catabolized by human colonic microflora into low-molecular-weight phenolic acids. *J Nutr.* 2000; 130: 2733-2738.
3. Lambert JD, Sang S, Yang CS. Biotransformation of Green Tea Polyphenols and the Biological Activities of those Metabolites. *Mol Pharm.* 2007; 4(6):819-25.
4. Prior RL, Wu X, Schaich K. Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolic in foods and dietary supplements. *J Agric Food Chem.* 2005; 53: 4290-4302.
5. Hollman PC, Katan MB. Absorption, Metabolism and health of dietary flavonoids in man. *Biomed Pharmacother.* 1997; 51(8): 305-310.
6. Al-Farsi M, Alasalvar C, Morris A, Baron M, Shahidi F. Comparison of antioxidant activity anthocyanins, carotenoids, and phenolic of three native fresh and sun-dried date

- (Phoenix dactylifera) varieties grown in Oman. *J Agric Food Chem.* 2005; 53: 7592-7599.
7. Huang D, Ou B, Prior RL. The Chemistry behind Antioxidant Capacity Assays. *J Agric Food Chem.* 2005; 53: 1841-1856.
 8. Rice-Evans C, Miller N, Paganga G. Structure-antioxidant activity relationship of flavonoids and Phenolic acid. *Free Radic Biol Med.* 1996; 20 (7): 933-956.
 9. Lee HC, Jenner AM, Low CS, Lee YK. Effect of tea phenolics and their aromatic fecal bacterial metabolites on intestinal microbiota. *Res Microbiol.* 2006; 157(9):876-84.
 10. Benzie I, Strain J. Ferric reducing/antioxidant power assay: direct measure of total antioxidant activity of biological fluids and modified version for simultaneous measurement of total antioxidant power and ascorbic acid concentration. *Methods Enzymol.* 1999; 299: 15-27.
 11. Re R, Pellegrini N, Proteggente A, Pannala A, Yang M, Rice-Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radic Biol Med.* 1999; 26(9-10):1231-7.
 12. Frankel E, Meyer A. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *J Sci Food Agric.* 2000; 80:1925-41.
 13. Chen JW, Zhu ZQ, Hu TX, Zhu DY. Structure-activity relationship of natural flavonoids in hydroxyl radical-scavenging effects. *Acta Pharmacol Sin.* 2002; 23(7): 667-72.

PROPIEDADES ENERGÉTICAS DE LA HARINA DE MACA (*Lepidium peruvianum* Chacón o *Lepidium meyenii* Walpers)

Violeta Romero^{*a}, Arminda Tirado^a, Mónica Durán^b, Juan Z. Dávalos^b

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron propiedades termofísicas y termoquímicas de la harina de maca comercial seca, utilizando calorimetría de combustión y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se determinó el valor calorífico neto o energía másica de combustión (419 ± 3 Kcal/100g), calores específicos (entre -4 y 70 °C) en el que se registra para 25 °C el c.e = 1.46 ± 0.03 J/g.°C; y parámetros térmicos, como la temperatura y entalpía, tanto del proceso de descomposición ($T_{max} = 210.1 \pm 0.4$ °C y $\Delta H_{dec} = 82 \pm 10$ J/g) como de la gelatinización ($T_p = 76.9 \pm 0.4$ °C; $\Delta H_{gel} = 5.6 \pm 0.5$ J/g).

Palabras clave: calor específico, energía de descomposición, harina de maca, gelatinización de la maca.

ENERGETIC PROPERTIES OF MACA (*Lepidium peruvianum* Chacón or *Lepidium meyenii* Walpers) FLOUR

ABSTRACT

In this work thermophysical and thermochemical properties of dried commercial maca flour were studied by combustion calorimetry and differential scanning calorimetry (DSC). Net calorific value or combustion massic energy (419 ± 3 Kcal/100 g); specific heats (between -4 and 70 °C) where c.e. for 25 °C is 1.46 ± 0.03 J/g.°C; and thermal parameters, such as temperature and enthalpy, of decomposition ($T_{max} = 210.1 \pm 0.4$ °C, $\Delta H_{dec} = 82 \pm 10$ J/g) and gelatinization ($T_p = 76.9 \pm 0.4$ °C, $\Delta H_{gel} = 5.6 \pm 0.5$ J/g) processes were evaluated.

Key words: specific heat, decomposition energy, maca flour, gelatinization of maca.

INTRODUCCIÓN

La maca (*Lepidium peruvianum* Chacón o *Lepidium meyenii* Walpers) es una planta herbácea de la familia Brassicaceae que crece en la región andina del centro del Perú, por encima de los 3500 m sobre el nivel del mar. Ha sido cultivada y usada con fines alimenticios y

^aFacultad de Ingeniería Industrial y de Sistemas, Universidad Nacional Federico Villarreal, Av. Colonial 450, Lima 01, Perú.
vromero@unfv.edu.pe

^b Instituto de Química-Física "Rocasolano", CSIC, Serrano 119, 28006, Madrid, España.

medicinales desde épocas pre-colombinas y en la actualidad es ampliamente promocionada especialmente como suplemento dietético con funciones multi-farmacológicas¹.

Se cultivan más de ocho ecotipos diferentes de maca, los que se distinguen de acuerdo con el color de sus raíces^{1,2}, siendo el amarillo, rojo y negro los principales y de ellos, el amarillo el ecotipo más común. La raíz-tubérculo (hipocotilo) de la maca es comestible y alimento importante para los muchos pueblos indígenas de los andes peruanos. Los hipocotilos de maca se comen frescos o pueden secarse y almacenarse para su posterior consumo. Las raíces secas se pueden comer después de hervir en agua o leche, o convertidos en jugos, cócteles, bebidas alcohólicas o café maca. En la medicina tradicional destaca su uso como un afrodisíaco para mejorar el deseo sexual y la fertilidad tanto en seres humanos como en animales.

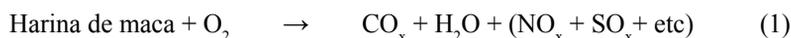
La composición de la maca ha sido analizada y elucidada por varios grupos de investigación^{3,4}, usando una serie de técnicas analíticas. Teniendo en cuenta estos resultados, podemos afirmar que la maca es abundante en proteínas, ácidos grasos insaturados y minerales. Las raíces de maca fresca pueden tener más de 80% de contenido de agua; su polvo deshidratado contiene entre 8,87 y 11,6% de proteína, 1,9 y 2,2% de lípidos, 54,6 y 60,0% de hidratos de carbono (23,4% de sacarosa, 1,55% de glucosa, 4,56% oligosacáridos, 30,4% polisacáridos), 8,23 y 9,08% de fibra, 4,9 y 5,0% de cenizas. Hay 18 o 19 tipos de aminoácidos en la raíz de maca. Entre ellos se encuentran siete aminoácidos esenciales (aunque no fue detectado el triptófano), y su contenido (342,6 a 388,6 mg / g proteína) es más alto que en la papa o zanahoria. El contenido de ácidos grasos insaturados, tales como ácido linoleico y oleico, es de 52,7 a 60,3% del total de ácidos grasos. El polvo de raíz de maca es también abundante en minerales. El contenido de metales, reportado por Dini et al.³ fue, en mg por cada 100 mg de maca seca: 16,6 Fe, 0,8 Mn, 5,9 Cu, 3,8 Zn, 18,7 Na, 150 Ca y 2050 K. La presencia de metales nocivos como Pb y Cd, en muy bajas concentraciones, fueron reportados por S. Ju *et al.*⁵

En las últimas dos décadas su interés se ha incrementado debido al estudio de sus propiedades medicinales que hacen de la maca un excelente producto del mercado nutracéutico; consecuencia de ello, las exportaciones peruanas de maca seca y procesada aumentaron casi cuatro veces en la última década, siendo más de 10 millones de dólares en 2013⁶. Se han reportado efectos benéficos de la maca para la salud, con estudios sobre todo en ratones, que cubren el tratamiento de una amplia gama de enfermedades tales como las disfunciones sexuales, hiperplasia prostática benigna⁷ u osteoporosis⁸; asimismo se han reportado estudios clínicos que dan cuenta del incremento de la fertilidad⁹, la memoria y el aprendizaje^{10,11}, de su actividad estrogénica¹², sus funciones anti-proliferativas (cáncer) y anti-inflamatorias¹³, anti-patógenas, anti-virales¹⁴, anti-oxidativas¹⁵, energizantes¹⁶ y protectoras (de la piel frente a radiación UV). Los efectos biológicos ejercidos por el consumo de la maca se atribuyen a la presencia de compuestos bioactivos, tales como los novedosos ácidos grasos poli-insaturados (macaenes, 0,09-0,45%) y sus amidas (macamidas o *N*-benzylamidas, 0,06-0,52%) involucrados en funciones sexuales y que no están presentes en otras plantas¹⁷⁻²⁰; glucosinolatos²¹, alcaloides (lepidilinas y macaridinas)²², fitosteroles (estigmasterol, campesterol o β -sitosterol) y otros compuestos fenólicos.

La maca es, pues, un producto que despierta considerable interés a nivel mundial, por lo que está sujeta a un creciente estudio; sin embargo muchas de sus propiedades químico-físicas y la acción de las mismas, se desconocen, no están debidamente cuantificadas o en general no están suficientemente esclarecidas.

En este contexto, no tenemos constancia de que grupo alguno de investigación haya determinado experimentalmente y de manera directa y precisa valores caloríficos de productos de la maca. En este trabajo determinamos, entre otras propiedades, la energía másica de la harina de maca, utilizando calorimetría de combustión.

La calorimetría de combustión es considerada como el método experimental más adecuado para la determinación directa y precisa de entalpías de formación (ΔH_f°) de compuestos orgánicos y también energías másicas o valores caloríficos (q) de biomasa o productos orgánicos como la maca. En el proceso de combustión en atmósfera de O_2 (ecuación 1), el producto orgánico sufre la total ruptura de su esqueleto carbonado con desprendimiento de la energía contenida en los enlaces de sus moléculas:



La energía de combustión liberada produce incrementos de temperatura en el calorímetro, que se registran en función del tiempo que dura el experimento. Los calorímetros de combustión de alta precisión permiten determinar la energía de combustión del producto estudiado con una precisión inferior a 0,02%²³.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras de harina de maca

El producto de partida consistió de 250 g de harina de maca, ecotipo amarillo, suministrada por la empresa Productos Naturales “Mi Tierra” (Lima-Perú). El contenido de agua de este producto, 3,9% del peso total, fue determinado como la pérdida de peso de aproximadamente 100 g de muestra secada en una campana de vacío (10^{-2} mBar), a temperatura ambiente y durante 8 horas. Asumimos que el material evacuado fue básicamente agua.

Todos los experimentos reportados en este trabajo se realizaron utilizando harina de maca seca, obtenida mediante el procedimiento antes descrito, y después tamizada con una malla de 0,147 mesh. Las muestras convenientemente preparadas fueron pesadas en una balanza Metler AT 20 con precisión de $\pm 1 \mu\text{g}$.

Calorimetría de combustión

Los experimentos de combustión fueron realizados en un calorímetro del tipo *isoperibol* equipado con un baño termostatzado ($T_{\text{baño}} = 25,43 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$) y una bomba de combustión estática^{23,24}. La bomba de combustión (0,38 L) incluye un dispositivo eléctrico de ignición

con mecha de algodón. El calorímetro propiamente dicho es una vasija de 3,5 L llena de agua, en cuyo interior se sitúa: i/ la bomba de combustión, ii/ un dispositivo de agitación y iii/ un termómetro de resistencia de Pt (25 Ω de alta precisión, $\pm 10^{-4}$ °C, el cual va unido a un puente alterno de resistencias (Model F26, Automatic System Laboratories).

Antes y después de un experimento de combustión se realizaron mediciones y controles con todos los componentes del proceso de combustión: a) la harina de maca seca es previamente prensada en forma de pastillas de entre 512 y 531 mg de masa, b) llenado de la bomba con O₂ puro hasta alcanzar una presión de 30 atm, c) los productos finales condensados son removidos con agua Milli-Q y caracterizados con una valoración de acidez total, mediante disolución estándar de 0,1N NaOH. La bomba incluye 1 mL de agua en su interior para facilitar la disolución ácida de productos finales, que en el caso de materia orgánica suelen ser gases como CO_x, NO_x, SO_x; los dos últimos condensan a HNO₃ y H₂SO₄. La eventual presencia de gases residuales como SO₂ y Cl₂ se cuantifican mediante tubos Dragër (precisión de ± 10 –15%), iv/ aseguramos que la combustión sea completa (usando igualmente tubos Dragër), esto es que todo el carbono de la materia orgánica quemada pase a CO₂. Para facilitar tal proceso utilizamos ácido benzoico como fundente auxiliar, prensada también en forma de pastillas de entre 261 y 274 mg de masa.

Del registro temperatura vs tiempo (T vs t) de un experimento de combustión que dura 1 h, obtenemos valores que permiten cuantificar el incremento de temperatura adiabático ΔT_{ad} asociado al proceso estudiado.

Es imprescindible calibrar el calorímetro; para lo cual utilizamos la combustión del ácido benzoico (sustancia de referencia) cuya energía másica de combustión ha sido determinada con precisión bajo condiciones específicas certificadas por el NIST²⁵ ($q_{benz} = 26634 \pm 3$ J/g). El parámetro de calibrado ϵ_0 , denominado equivalente energético se define como sigue:

$$\epsilon_0 = (m_{benz} \cdot q_{benz} / \Delta T_{ad}) - \epsilon^i \quad (2)$$

donde m_{benz} , es la masa del ácido benzoico quemado, ϵ^i es la suma de las capacidades caloríficas de los elementos que contiene la bomba en el estado inicial; ΔT_{ad} es el incremento de temperatura adiabático. A partir de 5 experimentos obtuvimos un valor promedio de $\epsilon_0 = 14249,6 \pm 5,2$ J/°C; donde la incertidumbre consignada es la incertidumbre estándar del valor promedio. Una vez determinado ϵ_0 , los experimentos con la harina de maca se ajustaron lo más posible a las condiciones en las que se hizo el calibrado, eliminándose de esta manera los errores sistemáticos.

El valor calorífico (o energía másica) de la harina de maca, q_m , se obtiene a partir de la siguiente relación,

$$q_m = [\epsilon_0 \cdot \Delta T_{ad} - \Sigma Q] / m \quad (3)$$

donde ΣQ incluye energías como las de ignición, dilución de ácidos, combustión de sustancias

auxiliares o fundentes (ácido benzoico en nuestro caso) y m es la masa del producto estudiado. Dado que las muestras han sido secadas, q_m se denomina también “valor calorífico neto” (NCV)^{26,27}.

Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Para la determinación experimental de las propiedades termofísicas de la harina de maca se utilizó el Calorímetro Diferencial de Barrido (“Differential Scanning Calorimetry”, DSC), Perkin Elmer Pyris 1 con sistema criogénico cerrado (intra-cooler) en el rango de -20°C a 450°C y funcionando bajo atmósfera de N_2 . Para el calibrado del equipo se utilizó indio metálico como material específico de referencia, cuya temperatura y entalpía de fusión son respectivamente, $T_{fus} = 161^{\circ}\text{C}$ y $\Delta H_{fus} = 28,8 \text{ J/g}$.

Tanto para la determinación del calor específico en función de la temperatura, $c.e.(T)$, como para la degradación o descomposición de la harina de maca se usaron cápsulas de aluminio. Utilizamos entre 2 y 4 mg de masa por muestra encapsulada y los termogramas DSC se registraron a una velocidad de barrido de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los valores de calor específico se determinaron teniendo como referencia los valores conocidos del calor específico $c.e.(T)$ del zafiro. Muestra y zafiro fueron registrados con la misma cápsula.

Para la determinación de parámetros de gelatinización se usaron cápsulas de acero inoxidable, con volumen máximo de $30 \mu\text{L}$, y tapas recubiertas de oro. A la harina de maca (entre 5 y 7 mg) se le agregó agua, aproximadamente el triple de la masa consignada (15 a $21 \mu\text{L}$). Las cápsulas incluyendo las mezclas agua-harina fueron selladas herméticamente y después mantenidas en un soporte de balanceo para su homogeneización, durante al menos 12 horas. Los termogramas DSC se registraron en un rango de temperaturas de 10 a 120°C y velocidad de barrido fue de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la energía másica o el valor calorífico neto

Los resultados experimentales obtenidos de la combustión de la harina de maca se consignan en la tabla 1.

El valor promedio de la energía másica o valor calorífico neto de la harina de maca seca,

$\langle q_{maca} \rangle$, determinado es:

$$\langle q_{maca} \rangle = 17512 \pm 135 \text{ J/g} = 1751 \pm 14 \text{ kJ/100g} = 419 \pm 3 \text{ Kcal/100g}$$

la incertidumbre de la medida representa el 0,8% del valor promedio encontrado. El valor que determinamos es más del doble que el indicado por Mc Neil et al.1 como “energy content” (663 kJ/100g), el cual es sólo una estimación aproximada al igual que muchos de los valores reportados en páginas web. Nuestro valor es casi 18 Kcal/100g más bajo que el que determinamos para la quinua o la kiwicha²⁸.

A partir de los datos de valoración de disolución ácida de productos finales de la combustión,

encontramos que esta disolución tiene, en promedio, una molaridad de 42 mM; la cual creemos estaría formada principalmente por HNO_3 , dado que en el control de gases residuales realizados con indicadores Dragüer no detectamos indicios de SO_x ni de Cl_2 (< 1ppm).

Tabla 1. Resultados de la combustión de la harina de maca secada al vacío

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Harina de maca (mg)	512,44	513,71	530,22	529,53
Masa Ac. Benzoico (mg)	262,58	261,85	273,91	264,76
Masa algodón (mg)	3,95	2,92	2,75	2,72
ΔT_{ad} (°C)	1,1355	1,1214	1,1563	1,1380
Vol. NaOH 0,1N (mL)	0,40	0,45	0,38	0,45
$Q_{benzoico}$ (J)	6940,9	6921,6	7240,5	6998,7
$Q_{algodón}$ (J) ^(a)	68,7	50,8	47,8	47,3
$Q_{Ac. nitrico}$ (J) ^(b)	2,4	2,7	2,3	2,7
$Q_{ignición}$ (J) ^(c)	0,8	0,8	0,8	0,8
Q_{maca} (J)	9167,3	9003,2	9184,7	9166,3
q_{maca} (J/g)	17889,5	17252,9	17322,6	17310,2
$\langle q_{maca} \rangle$ (J/g) ^(d)		17512 ± 135		
$\langle q_{maca} \rangle$ (kJ/100 g)		1751 ± 14		
$\langle q_{maca} \rangle$ (Kcal/100 g) ^(e)		419 ± 3		

^(a) Energía de la mecha de algodón obtenida considerando el valor $q_{algodón} = 17409,8$ J/g, determinado en nuestro laboratorio; ^(b) Energía obtenida a partir de la valoración ácida y teniendo en cuenta la energía de formación del HNO_3 ; ^(c) Energía de ignición por descarga de un condensador a 18V. ^(d) Valor promedio e incertidumbre estándar;

^(e) Valor promedio en Kcal por 100 g de muestra.

Determinación de calores específicos

Los valores de calor específico, c.e. (en J/g.°C), representados en la figura 1 son una media de 4 medidas realizadas en el rango de -4 a 70 °C. Como se puede apreciar entre 14 y 21 °C hay una variación en la tendencia creciente de c.e.(T), resultado que podemos atribuir a cambios estructurales del tipo orden-desorden. El c.e. a 25 °C es igual a $1,46 \pm 0,03$ J/g.°C; valor comparable al correspondiente c.e. del trigo, con humedad relativa entre el 0 y el 6,23%, reportado por Y. Cao *et al.*²⁹

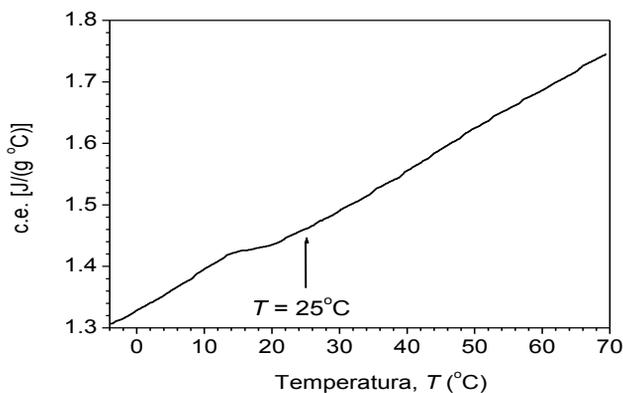


Figura 1. Curva de calores específicos c.e. en función de la temperatura, T

Descomposición térmica de la harina de maca

Los termogramas DSC registrados entre 50 y 230 °C (figura 2) muestran picos endotérmicos y asimétricos muy intensos con un máximo en $T_{max} = 210,1 \pm 0,4$ °C y entalpía igual a $\Delta H_{dec} = 82 \pm 10$ J/g, relacionados con la completa degradación y descomposición de la maca. Estos valores son aproximadamente 7 °C y 20 J/g más bajos que los correspondientes a la descomposición de la cañihua seca³⁰.

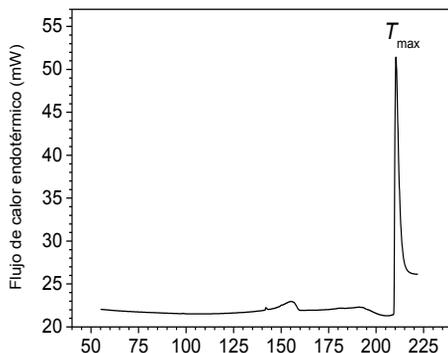


Figura 2. Termograma DSC típico mostrando un pico intenso de la descomposición de la harina de maca

Proceso de gelatinización

Es importante mencionar que la gelatinización es un proceso asociado con el calentamiento en agua del almidón (polímero de glucosas con arreglo semicristalino incluido dentro de gránulos) de la maca y está relacionado con la pérdida de su ordenamiento molecular³¹. El paso del ordenamiento semi-cristalino del almidón (no digerible), a una forma eventualmente amorfa (digerible) va acompañada de cambios estructurales (varios irreversibles) como: absorción de agua, hinchazón del grano, fusión de la parte cristalina, pérdida de la birrefringencia, aumento en la viscosidad y la solubilidad del gránulo, entre otros cambios.

Los termogramas DSC, como el de la figura 3, muestran picos “anchos” entre 70 y 85 °C atribuibles al proceso de gelatinización. En la tabla 2 se consignan valores promedio, de 4 medidas, de la entalpía y las temperaturas asociadas con este proceso.

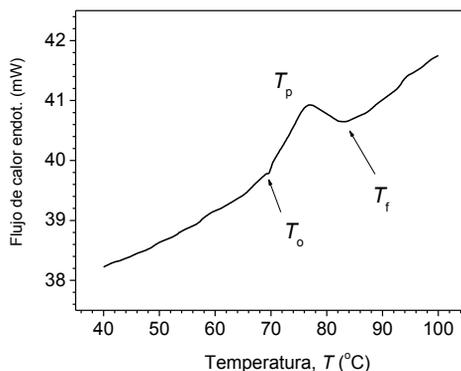


Figura 3. Termograma DSC típico del proceso de gelatinización de la maca

Tabla 2. Parámetros termofísicos del proceso de gelatinización de la harina de maca

T_o (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)	ΔH_{gel} (J/g)
Temperatura inicial	Temperatura del pico de gelatinización	Temperatura final	entalpía de gelatinización
$70,0 \pm 0,4$	$76,9 \pm 0,4$	$83,4 \pm 0,6$	$5,6 \pm 0,5^a$

^a Calculado considerando sólo la masa de la harina seca

La entalpía de gelatinización ΔH_{gel} que reportamos es comparable a la determinada por Finardi-Filho *et al.*³² (6,22 J/g) para el almidón extraído de la maca; mas no así la temperatura de gelatinización T_p que en nuestro caso es casi 29 °C más alto que la reportada por ellos. Para explicar esta diferencia hay que tener en cuenta que los parámetros de gelatinización determinados por Finardi-Filho *et al.* corresponden al almidón aislado de la maca. Sin embargo, no descartamos diferencias en concentración de componentes y/o en las estructuras moleculares del almidón estudiado por los investigadores antes mencionados y el contenido en nuestra harina de maca; dado que habitualmente se asocian elevadas temperaturas de gelatinización T_p con elevados contenidos de amilosa, respecto de amilopectina, aunque otros estudios revelan que las propiedades de gelatinización reflejan más bien la arquitectura molecular de las amilopectinas (abundancia de unidades de canal cortos para T_p y ΔH_{gel} bajos) y no de la relación amilosa/amilopectina^{33,34}.

La T_p de la harina de maca determinada es comparable a la del maíz³⁵, camote (“sweet potato”)³⁶ o de la yuca (“cassava”)^{36,37}, pero no la ΔH_{gel} que es entre 4 y 5 J/g más baja que la de estos productos.³²⁻³⁶

CONCLUSIONES

Estudiamos propiedades termoquímicas y termofísicas de la harina de maca (del ecotipo amarillo) comercial, previamente tamizada y secada al vacío. Utilizamos la calorimetría de combustión para determinar, creemos por primera vez, el valor calorífico neto o energía másica de combustión igual a 17512 ± 135 J/g ó 419 ± 3 Kcal/100g. Asimismo, utilizamos calorimetría diferencial de barrido (DSC) para evaluar, i/el calor específico c.e. en rango de -4 a 70 oC, siendo c.e. a 25 oC igual a $1,46 \pm 0,03$ J/g.oC; ii/ la temperatura y entalpía del proceso de descomposición iguales a, respectivamente, $210,1 \pm 0,4$ oC y 82 ± 10 J/g; iii/ parámetros termofísicos de la gelatinización como la temperatura y entalpía iguales a, respectivamente, $76,9 \pm 0,4$ oC y $5,6 \pm 0,5$ J/g.

AGRADECIMIENTO

JZDP agradece al Programa PNICP (INNÓVATE PERÚ, ECIP-1-P-030-14) “Estancias cortas de investigadores peruanos residentes en el extranjero”.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang Y, Wang Y, McNeil B, Harvey LM. Maca: An Andean crop with multi-pharmacological functions. *Food Res Int.* 2007; 40(7):783-92.
2. Gonzales C, Rubio J, Gasco M, Nieto J, Yucra S, Gonzales GF. Effect of short-term and long-term treatments with three ecotypes of *Lepidium meyenii* (MACA) on spermatogenesis in rats. *J Ethnopharmacol.* 2006; 103(3):448-54.
3. Dini A, Migliuolo G, Rastrelli L, Saturnino P, Schettino O. Chemical composition of *Lepidium meyenii*. *Food Chem.* 1994; 49(4): 347-9.
4. Yu LJ, Jin WW. Study on the nutritional components and the anti-fatigue effects of dry powder of maca (*Lepidium meyenii*). *Food Sci.* 2004; 25(2):164–166.
5. Ju S, Yu J, Ma Y, Yang Y, Liu M. Rapid Determination of Cadmium and Lead in Maca (*Lepidium meyenii*) by Magnetic Solid-Phase Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Anal Lett.* 2015; 48(16):2566-80.
6. PROMPERU. Evolución de las exportaciones del producto: Maca. [En línea]. Perú; 2013. [consultado el 18 de setiembre del 2014]. Disponible en: <http://www.siicex.gob.pe/siicex/apb/ReporteResumen.aspx?psector=1025&preporte=prodresu&pvalor=1934>.
7. Gasco M, Villegas L, Yucra S, Rubio J, Gonzales GF. Dose-response effect of Red Maca (*Lepidium meyenii*) on benign prostatic hyperplasia induced by testosterone enanthate. *Phytomedicine.* 2007; 14(7-8):460-4.
8. Liu H, Jin W, Fu C, Dai P, Yu Y, Huo Q, et al. Discovering anti-osteoporosis constituents of maca (*Lepidium meyenii*) by combined virtual screening and activity verification. *Food Res Int.* 2015; 77, Part 2:215-20.
9. Gonzales GF, Ruiz A, Gonzales C, Villegas L, Cordova A. Effect of *Lepidium meyenii* (Maca) roots on spermatogenesis of male rats. *Asian J Androl.* 2001; 3: 231-233.
10. López-Fando A, Gómez-Serranillos MP, Iglesias I, Lock O, Upamayta UP, Carretero ME. *Lepidium peruvianum* chacon restores homeostasis impaired by restraint stress. *Phytother Res.* 2004; 18(6):471-4.
11. Rubio J, Qiong W, Liu X, Jiang Z, Dang H, Chen SL, Gonzales GF. Aqueous Extract of Black Maca (*Lepidium meyenii*) on Memory Impairment Induced by Ovariectomy in Mice. *Evid Based Complement Alternat Med.* 2011; 2011:253958.
12. Valentová K, Buckiová D, Kren V, Peknicová J, Ulrichová J, Simánek V. The in vitro biological activity of *Lepidium meyenii* extracts. *Cell Biol Toxicol.* 2006; 22(2):91-9.
13. Bai N, He K, Roller M, Lai CS, Bai L, Pan MH. Flavonolignans and other constituents from *Lepidium meyenii* with activities in anti-inflammation and human cancer cell lines. *J Agric Food Chem.* 2015; 63(9):2458-63.
14. Del Valle Mendoza J, Pumarola T, Gonzales LA, Del Valle LJ. Antiviral activity of maca (*Lepidium meyenii*) against human influenza virus. *Asian Pac J Trop Med.* 2014; 7S1: S415-20.
15. Puoci F, Malanchin R, Piangiolino C, Restuccia D, Curcio C, Parisi OI, et al. Maca flour: a powerful ingredient for functionally enhanced bread. *Int Food Res J.* 2013; 20(3):1293-1300.
16. Zheng BL, He K, Hwang ZY, Lu Y, Yan SJ, Kim CH, et al. Effect of aqueous extract from *Lepidium meyenii* on mouse behavior in forced swimming test. *En Ho CT, Zheng*

- QY. Eds. Quality Management of Nutraceuticals. Washington DC: American Chemical Society; 2002. p. 90-100.
17. Ganzera M, Zhao J, Muhammad I, Khan IA. Chemical profiling and standardization of *Lepidium meyenii* (Maca) by reversed phase high performance liquid chromatography. *Chem Pharm Bull* (Tokyo). 2002; 50(7):988-91.
 18. McCollom MM, Villinski JR, McPhail KL, Craker LE, Gafner S. Analysis of macamides in samples of Maca (*Lepidium meyenii*) by HPLC-UV-MS/MS. *Phytochem Anal*. 2005;16(6):463-9.
 19. Wu H, Kelley CJ, Pino-Figueroa A, Vu HD, Maher TJ. Macamides and their synthetic analogs: evaluation of in vitro FAAH inhibition. *Bioorg Med Chem*. 2013; 21(17):5188-97.
 20. Esparza E, Hadzich A, Kofer W, Mithöfer A, Cosio EG. Bioactive maca (*Lepidium meyenii*) alkaloids are a result of traditional Andean postharvest drying practices. *Phytochemistry*. 2015; 116:138-48.
 21. Campos D, Chirinos R, Barreto O, Noratto G, Pedreschi R. Optimized methodology for the simultaneous extraction of glucosinolates, phenolic compounds and antioxidant activity from maca (*Lepidium meyenii*). *Ind Crops Prod*. 2013; 49: 747-754.
 22. Muhammad I, Zhao J, Dunbar DC, Khan IA. Constituents of *Lepidium meyenii* 'maca'. *Phytochemistry*. 2002; 59(1):105-10.
 23. Dávalos JZ, Roux MV, Jiménez P. Calorímetro de combustión para compuestos orgánicos. *REVCUNI*. 2000; 6 (1): 92.
 24. Dávalos JZ, Roux MV, Jiménez P. Evaluation of Poultry litter as a feasible Fuel. *Thermochim Acta*. 2002; 394: 261-266.
 25. NIST Chemistry Webbook. NIST Standard Reference Database Number 69 [En línea]. Gaithersburg MD: Linstrom PJ, W.G. Mallard WG (Eds.); National Institute of Standards and Technology; 2014. [consultado el 7 de MAYO del 2014]. Disponible en: <http://www.webbok.nist.gov>
 26. Toscano G, Pedretti EF. Calorific value determination of solid biomass fuel by simplified method. *J of Ag Eng. - Riv di Ing Agr*. 2009; 3:1-6.
 27. Gravalos I, Kateris D, Xyradakis P, Gialamas T, Loutridis S, Augousti A, et al. FORMEC 2010, Forest Engineering: Meeting the Needs of the Society and the Environment, Padova- Italy, 2010.
 28. Dávalos J, A. Tirado A, V. Romero V, en preparación.
 29. Cao Y, Li G, Zhang Z, Chen L, Li Y, Zhang T. The specific heat of wheat. 10th International Working Conference on Stored Product Protection. *Julius-Kühn-Archiv*. 2010; 425: 243-249.
 30. Romero V, A. Tirado A, J. Dávalos J. Determinación experimental mediante DSC de las estabildades térmicas y las capacidades caloríficas: quinua, kiwicha y cañihua. *Cátedra Villarreal*. 2015; 3(1): 47-52.
 31. Atwell WA, Hood LF, Lineback DR, Varriano-Marston E, Zobel HF. The terminology and methodology associated with basic starch phenomena. *Cereal Foods World*. 1988; 33: 306-311.
 32. Rondán-Sanabria, F. Finardi-Filho F. Physical-chemical and functional properties of maca root starch (*Lepidium meyenii* Walpers). *Food Chem*. 2009; 114(2): 492-498.

33. Noda T, Takahata Y, Sato T, Suda I, Morishita T, Ishiguro K, et al. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. *Carbohydr Polym.* 1998; 37: 153-158.
34. Noda T, Kimura T, Otani M, Ideta O, Shimada T, Saito A, et al. Physicochemical properties of amylose-free starch from transgenic sweet potato. *Carbohydr Polym.* 2002; 49: 253-260.
35. Osundahunsi FO, Fagbemi NT, Kesselman E, Simón E. Comparison of the physicochemical properties and pasting characteristics of flour and starch from red and white sweet potato. *J Agricultural Food Chem.* 2003; 51: 2232-2236.
36. Pérez EE, Breene WM, Bahnssey YA. Variations in the Gelatinization Profiles of Cassava, Sagu and Arrowroot Native Starches as Measured with Different Thermal and Mechanical Methods. *Starch/Stärke.* 1998; 50: 70-72.

ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE Cd (II) Y Pb (II) USANDO COMO ADSORBENTE *Nostoc sphaericum* Vaucher

Roberto Carlos Chuquilín Goicochea^{*a}, Dyana Daysi Rosales Laguna^b

RESUMEN

Se evaluó la capacidad de biosorción del *Nostoc sphaericum* Vaucher en sistema por lotes. Las condiciones fueron: concentración de metal entre 40 y 240 ppm, pH de 2 a 5; 0,13 g de nostoc seco por 50 mL de solución, a 25 °C y en agitación. Las concentraciones de Cd (II) y Pb (II) se determinaron por Espectroscopía de Absorción Atómica. El modelo de isoterma de Langmuir se ajustó para Pb (II) ($R^2=99,97\%$, $p > 0,00$), con q_{max} de 185,83 mg/g de Nostoc y Kd de 0,095 L/g, sin embargo, ninguno de los modelos estudiados explicaron los resultados para Cd (II). Se demostró que el pH es directamente proporcional a la capacidad de biosorción para Pb (II), siendo máxima a pH 5 ($q = 37,43$ mg Cd/g de Nostoc). La biosorción de Cd (II) fue máxima a pH 3 ($q = 17,12$ mg Cd/g de Nostoc) sin mostrar comportamiento definido a pH mayores o menores a 3. La cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) se ajustó a un modelo de pseudo segundo orden ($R^2 = 98,38\%$ y $99,99\%$, respectivamente, $p < 0,05$). El tamizaje fitoquímico demostró la presencia de saponinas, azúcares reductores y aminoácidos.

Palabras clave: *Nostoc sphaericum*, biosorción, isoterma, cinética, Cd, Pb.

STUDY OF THE BIOSORPTION OF Cd (II) AND Pb (II) USING AS ADSORBENT *Nostoc sphaericum* Vaucher

Roberto Carlos Chuquilín Goicochea^{*a}, Dyana Daysi Rosales Laguna^b

ABSTRACT

The biosorption capacity of the *Nostoc sphaericum* Vaucher in a batch system was evaluated. The conditions were: metal concentration between 40 and 240 ppm, pH of 2 to 5; 0,13 g of dried nostoc per 50 mL of solution, to 25 °C and stirring. The concentrations of Cd (II) and Pb (II) were determined by Atomic Absorption Spectroscopy. The Langmuir model was adjusted for Pb (II) ($R^2 = 99,97\%$, $p > 0,00$), with q_{max} of 185,83 mg / g of nostoc and Kd of 0,095 L/g; however, neither of the models studied explained the results for Cd (II). It was shown that the pH is directly proportional to the biosorption capacity for Pb (II), being maxim for pH 5 ($q = 37,43$ mg Cd/g of nostoc). The biosorption of Cd (II) was maxim to pH 3 ($q =$

a Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú. Dirección: Av. Mariscal Castilla, 3909, Huancayo. robercarl24@hotmail.com

b Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional Hermilio Valdizán, Huánuco.

17,12 mg Cd / g of nostoc) without showing behavior defined pH of higher or lower than 3. The adsorption kinetics of Cd (II) and Pb (II) to a pseudo second order model was fitted ($R^2 = 98,38\%$ and $99,99\%$ respectively, $p < 0,05$). The phytochemical screening showed the presence of saponins, reducer sugars and amino acids.

Key words: *Nostoc sphaericum*, biosorption, isotherm, kinetics, Cd, Pb.

INTRODUCCIÓN

Nostoc sphaericum Vaucher es el nombre científico con el que se conoce al popular "Cushuro", voz quechua que significa "crespo" no sólo por el aspecto, color y consistencia, sino por su misteriosa aparición tras la lluvia, como salido de la nada. Forma al principio colonias esféricas que luego se aplanan, de textura membranosa, coriácea, de color verde oliva o pardo verdoso o amarillento, envuelta por una capa externa firme que puede alcanzar varios centímetros. Dichas colonias generan biodermas algales que, cuando están secos, se asemejan a delgados y transparentes papeles negros. El polisacárido extracelular de estos organismos es un complejo de alto peso molecular con propiedades reológicas¹.

El cromatograma en papel descendente reveló que el polisacárido está constituido por unidades urónicas y que además encontramos acompañándolo azúcares como galactosa, manosa, xilosa y ramnosa. El espectro infrarrojo confirma lo anterior ya que presenta picos correspondientes a grupos carboxilos e hidroxilos².

La biosorción como proceso fisicoquímico consiste en la retención en un sólido adsorbente de origen biológico, llamado biosorbente, de especies químicas contaminantes llamadas adsorbatos o solutos contenidos inicialmente en una fase líquida acuosa, son importantes para ello la química en medio acuoso del soluto y del biosorbente, sus grupos funcionales, la solubilidad, tamaño y porosidad de la partícula. Si se mantiene en contacto a ambos en determinadas condiciones de concentración, pH, temperatura, agitación y tiempo, se desarrollará un proceso que puede ser descrito por parámetros y modelos matemáticos adecuados³. Los metales pesados bajo su forma iónica son vertidos a ríos y mares provenientes de industrias como de curtiembre, fotográfica, pigmentos, plásticos, de baterías y metalúrgica sin el debido control ambiental⁴.

La concentración de la biomasa es una variable que puede afectar la biosorción del metal⁵. Los datos revisados sugieren que este efecto de disminución de la capacidad de adsorción conforme aumenta la concentración celular puede deberse a que ocurren interacciones electrostáticas entre las células, lo cual podría causar una disminución en los sitios de unión de la pared celular por la aglomeración de éstas, es decir, conforme la distancia es mayor, se adsorbe una mayor cantidad de cationes⁵.

El pH de la solución tiene un efecto significativo en la biosorción del metal ya que lo influyen tanto los sitios de unión de la superficie de la célula como las características

químicas de la solución. El comportamiento general observado para diferentes tipos de metales y biosorbentes, es que la biosorción del metal es despreciable a valores de pH entre 1 y 2 y se incrementa conforme el pH aumenta hasta alcanzar un máximo a valores entre 5 y 7⁵. La dependencia del pH también fue mostrada cuando se utilizó biomasa inmovilizada obteniéndose biosorción máxima a valores de pH 6 y 7, con reducciones en la capacidad de biosorción hasta de un 50% cuando el pH fue de 2⁶.

En general, los autores anteriormente citados sugieren que a bajos valores de pH en donde existe una alta concentración de protones, los cationes metálicos y los protones compiten por los sitios de unión de la pared celular, lo cual da como resultado que debido a fuerzas de repulsión, la captura del metal disminuya; conforme el pH se incrementa, se exponen más sitios de unión con carga negativa provocando que la atracción por iones positivamente cargados se incremente.

El modelo de Elovich es útil para determinar la cinética de quimiosorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas^{7,8}. El modelo de pseudo segundo orden se utiliza para determinar la cinética de quimiosorción dada por la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato, en una monocapa superficial^{9,10}.

PARTE EXPERIMENTAL

Colecta y transporte del material biosorbente

Se obtuvo "cushuro" de la laguna de Ñahuimpuquio, provincia de Huancayo, en una masa de 10 kg. Se secó mediante aire caliente a 65° C por 24 h, hasta que se alcance una masa seca con 3% de humedad. Luego se redujo el tamaño de partícula con un molino de cizalla y se envasó en bolsas de polietileno de ½ kg, para luego ser almacenado hasta su uso.

Acondicionamiento de las soluciones contaminadas

Se prepararon soluciones acuosas de sulfato de cadmio y nitrato de plomo, para simular agua contaminada con Cd (II) y Pb (II), respectivamente. Estas soluciones de concentración de 100 ppm se mantuvieron a pH 5 y temperatura de 25 °C.

Proceso de biosorción en un sistema por lotes

Se disolvieron 0,13 g de Nostoc deshidratado en vasos de precipitación de 100 mL con 50 mL de soluciones contaminadas con los metales pesados en estudio. Se mantuvo en agitación durante 6 horas hasta alcanzar en equilibrio (hasta que no haya adsorción y/o desorción).

Determinación de la cantidad de metal pesado

Se utilizó la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica, para analizar el agua después del proceso de biosorción, se usó un espectrofotómetro de absorción atómica equipado por flama modelo AA Analyst 300.

Estimación de las isotermas de adsorción

Se estimaron tres isotermas de adsorción, que son las más usadas en estos casos: Lineal, Freundlich y Langmuir¹¹.

Estimación de la cinética de biosorción

Para analizar la cinética de adsorción de Cd (II) y Pb (II), se estimaron dos modelos de la cinética de adsorción: Elovich y pseudo segundo orden.

Análisis estadístico de los datos

Se realizó el análisis de regresión lineal es una técnica estadística utilizada para estudiar la relación entre variables. Se adapta a una amplia variedad de situaciones. El análisis de varianza de la regresión ayudó a revelar si una ecuación de regresión lineal simple es significativa. El análisis estadístico se realizó con el MS Excel y Minitab versión 16.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de biosorción de Cd (II)

a) Evaluación de modelos de isotermas de biosorción

En la figura 1 se observa que, la isoterma lineal presentó una constante de equilibrio K es 0,085 L de solución por g de Nostoc, pero el R^2 fue 61,87% que aunque disminuyó, fue superior al de las demás isotermas evaluadas. La isoterma de Freundlich tuvo un valor n de 0,297; se dice que, cuando las isotermas son cóncavas hacia el eje de las abscisas, $n < 1$ la isoterma de Freundlich es favorable¹¹; así mismo, la constante de afinidad (K) fue de 3.98 L de solución por g de Nostoc; sin embargo, el R^2 fue 54,78% lo que indica una bajísima correlación. El modelo de Langmuir, tuvo una capacidad biosortiva específica máxima de Cd (II) (q_{max}) de 13,93 mg de Cd (II) por g de Nostoc, y la constante de disociación (K_d) fue 6,19 mg de Cd (II) por L solución; el coeficiente R^2 fue 45,15% y al igual que en los otros casos el valor fue bajo.

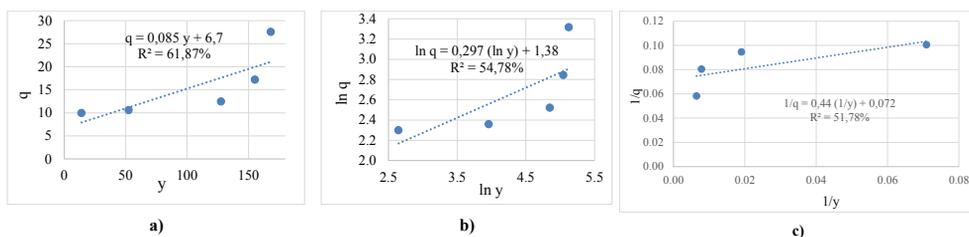


Figura 1. Modelo de isoterma de biosorción de Cd (II): a) Lineal, b) Freundlich y c) Langmuir

Se observa que, en el análisis de varianza ningún modelo de isoterma se ajusta a los datos de Cd (II) ($p > 0,05$).

Tabla 1. Análisis de varianza de modelos de isotermas de biosorción de Cd (II).

Isoterma	Ecuación	R ²	Valor p
Lineal	$q = 0,085 y + 6,7$	61,87%	0,11
Freundlich	$\ln q = 0,297 \ln y + 1,38$	54,78%	0,15
Langmuir	$1/q = 0,64 1/y + 0,06$	45,10%	0,21

* Significativo a un nivel de significancia de 0.05.

b) Efecto del pH en la biosorción de Cd (II)

Se usaron cuatro valores de pH: 2, 3, 4 y 5; pero a un valor de 3, se presentó una alta capacidad biosortiva específica de Cd (II) (17,12 mg de Cd (II) por g de Nostoc), lo que equivale a 44,51% de remoción de Cd (II). Además a pH menor o mayor a 3 no hubo un comportamiento o tendencia definida.

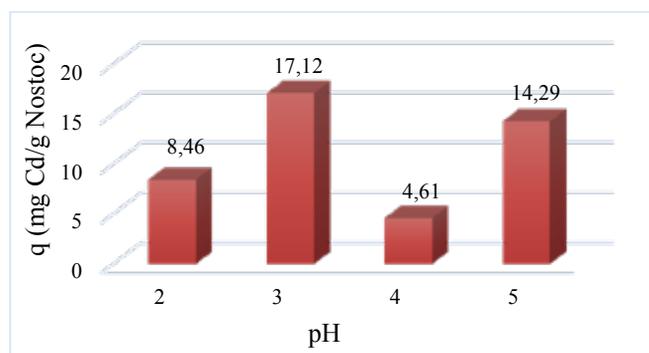


Figura 2. Efecto del pH sobre la biosorción de Cd (II).

c) Cinética de biosorción de Cd (II)

Se evaluaron el modelo de Elovich, que es utilizado para describir la cinética de adsorción de sistemas inorgánicos como es el caso del Cd (II), y el modelo de pseudo segundo orden, que representa la quimiosorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie¹². En la figura 3, la ecuación de Elovich tuvo un R² de 70,91%; los resultados de la pendiente y la intersección con la ordenada se utilizaron para determinar los valores de las constantes α (9,03 mg de Cd (II) por g de Nostoc) y β (1,85 mg de Cd (II) por g de Nostoc), con los cuales se calculó la constante en equilibrio $K_e = \alpha/\beta = 4,89$ (adimensional). En el modelo de pseudo segundo orden, tuvo un R² de 98,38%; se observa que, la capacidad biosortiva específica de Cd (II) en equilibrio (q_e) fue 18,97 mg Cd (II) por g de Nostoc, y la constante K_2 de unidades mg de Cd (II) por g de Nostoc por minuto fue 0,007 mg/g.min.

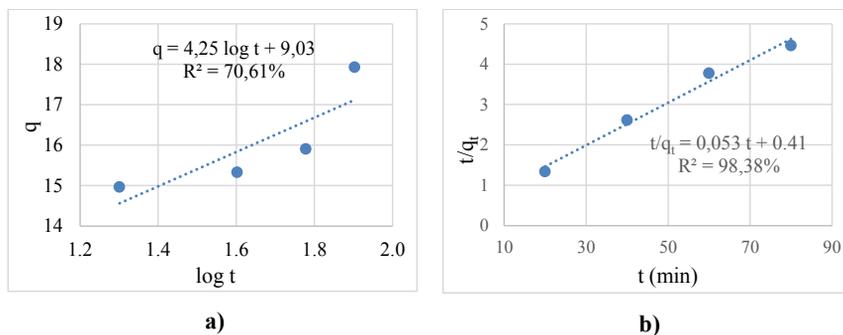


Figura 3. Modelos cinéticos de biosorción de Cd (II): a) de Elovich y b) Pseudo segundo orden.

La tabla 2 muestra que, la cinética de biosorción de Cd (II) sigue un modelo matemático de pseudo segundo orden, ya que resultó significativo ($p < 0,05$) y tuvo un alto R^2 . Este modelo ha sido reportado como dominante en los procesos de adsorción de metales, obteniendo buen ajuste ($R^2 = 99\%$) para Cd (II) utilizando resinas¹². La reacción de segundo orden indica que entran dos reactantes para dar un producto¹³, lo que probablemente ocurre con el Nostoc como adsorbente y el Cd (II) como adsorbato, que se unen para dar un producto en donde la superficie del Nostoc contendría Cd (II) biosorbido.

Tabla 2. Análisis de varianza de modelos cinéticos de biosorción de Cd (II).

Modelo	Ecuación	R^2	Valor p
Elovich	$q_t = 9,03 + 4,25 \log t$	70,61%	0,16
Pseudo segundo orden	$t/q_t = 0,41 + 0,053 t$	98,38%	0,008*

* Significativo a un nivel de significancia de 0,05

Resultados de biosorción de Pb (II)

a) Evaluación de modelos de isothermas de biosorción

En la figura 4 se muestra que, la isoterma lineal tuvo una constante de equilibrio K es 2,74 L de solución por g de Nostoc y un R^2 de 79,52% que fue regular. En la isoterma de Freundlich, el valor de “ n ” 0,65 es favorable¹¹, el R^2 fue 90,8% y la constante de afinidad “ K ” fue de 13,33 L de solución por g de Nostoc. La isoterma de Langmuir, tuvo un $R^2 = 99,13\%$, un valor K_d de 17,66 mg de Pb (II) por L de solución y capacidad biosortiva específica máxima (q_{max}) fue 185,9 mg de Pb (II) por g de Nostoc.

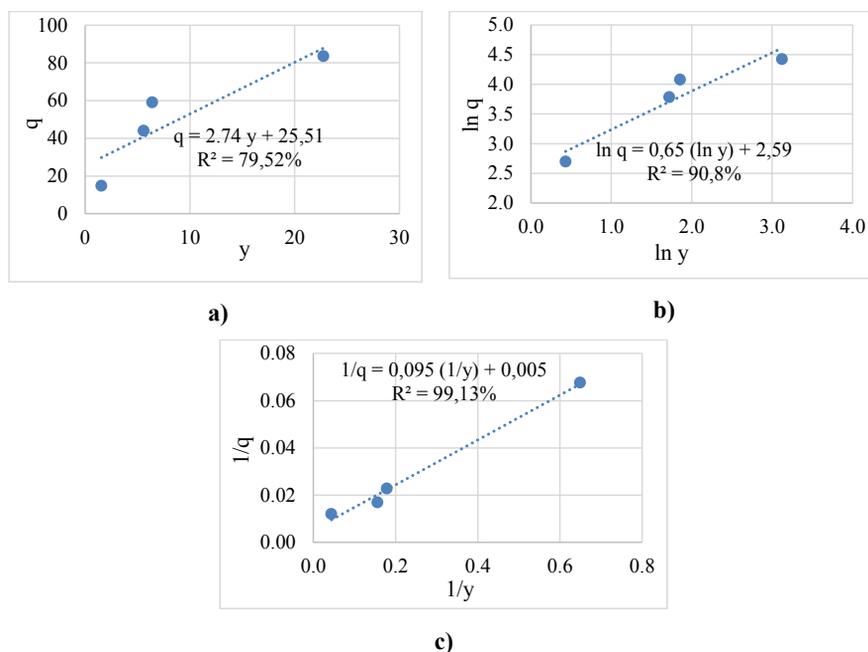


Figura 4. Modelos de isothermas de biosorción de Pb (II): a) Lineal, b) Freundlich y c) Langmuir.

En la tabla 3, se observa que el modelo de Langmuir resultó significativo ($p < 0,05$), y tuvo el mayor R^2 que fue 99,13%. Por lo tanto, fue el modelo que mejor se ajustó a los datos de biosorción de Pb (II). Teóricamente la isoterma de Langmuir es un modelo que representa una interacción soluto – adsorbente de segundo orden y puede expresarse de la siguiente forma: Toda la superficie tiene la misma actividad para la adsorción; no hay interacción entre las especies adsorbidas; toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo y el grado de adsorción es inferior a una capa mono molecular completa en la superficie¹¹.

Tabla 3. Análisis de varianza de modelos de isothermas de biosorción de Pb (II).

Isoterma	Ecuación	R^2	Valor p
Lineal	$y = 2,74 q + 25,51$	79,52%	0,108
Freundlich	$\ln y = 0,65 \ln q + 2,5902$	90,80%	0,047*
Langmuir	$1/y = 0,095 1/q + 0,005$	99,13%	0,004*

* Significativo a un nivel de significancia de 0,05.

b) Efecto del pH sobre la biosorción de Pb (II)

En la figura 5 se observa que, el pH es directamente proporcional a la capacidad biosortiva específica de Pb (II), llegando a alcanzar el máximo valor de “q” a pH 5,0, siendo del orden de 37,43 mg de Pb (II) por g de Nostoc, lo que equivale a una remoción del 97,32% del Pb (II).

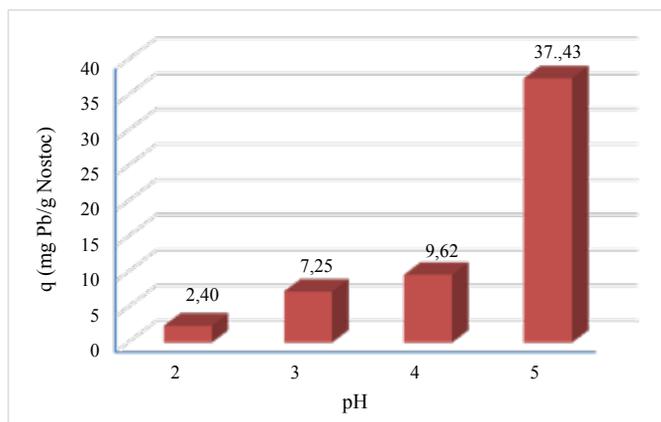


Figura 5. Efecto del pH sobre la biosorción de Pb (II).

c) Cinética de biosorción de Pb (II)

El modelo de Elovich mostró un coeficiente de determinación (R^2) de 70,61%. Los resultados de la pendiente y ordenada al origen se utilizaron para determinar los valores de las constantes α y β , con los cuales se calculó la constante en equilibrio $K_e = \alpha/\beta$. Siendo la constante de equilibrio $K_e = 50$ (adimensional). En el modelo cinético pseudo segundo orden, el coeficiente de determinación (R^2) fue de 99,99%. Los modelos de cinética de pseudo segundo orden han sido reportados con buen ajuste de coeficiente $R^2 = 99\%$ para Pb (II) utilizando resinas¹² (figura 6).

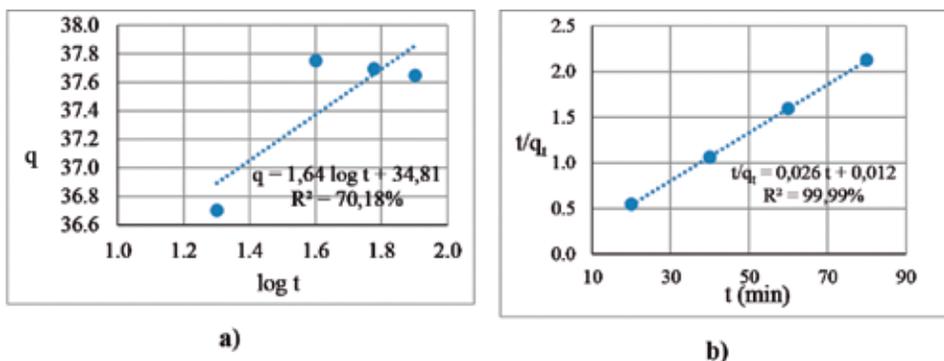


Figura 6. Modelos cinéticos de biosorción de Pb (II): a) de Elovich y b) Pseudo segundo orden.

Los valores en la tabla 4 muestran que la biosorción de Pb (II) sigue un modelo de pseudo segundo orden, ya que resultó significativo ($p < 0,05$) y tuvo un alto R^2 . Esta evidencia equivale a decir que, el proceso de biosorción de Pb (II) es una quimiosorción¹⁴. Estos resultados de cinética coinciden con la isoterma Langmuir, que representa a una reacción de segundo orden, es decir, entran en reacción el Nostoc deshidratado como adsorbente y el Pb (II) como adsorbato, que se unen para dar como producto el Nostoc con su superficie probablemente llena de Pb (II) adsorbido¹³.

Tabla 4. Análisis de varianza de modelos cinéticos de biosorción de Pb (II).

Modelo	Ecuación	R ²	Valor p
Elovich	$y = 1,604 q_t + 34,81$	70,18%	0,162
Pseudo segundo orden	$t/q_t = 0.012 + 0,026 t$	99,99%	0,000*

Si Significativo a un nivel de significancia de 0,05.

d) Caracterización del *Nostoc sphaericum* Vaucher

Tamizaje fitoquímico

El *Nostoc sphaericum* Vaucher dio positivo a la presencia de saponinas, azúcares reductores y aminoácidos, que poseen grupos carboxilos e hidroxilos. De acuerdo al trabajo realizado por Melgarejo², el cromatograma en papel descendente reveló que, el polisacárido del *Nostoc sphaericum* Vaucher está constituido por unidades urónicas y que además se encuentran acompañándolo azúcares como galactosa, manosa, xilosa y ramnosa. Agrega el autor que, el espectro infrarrojo confirma la presencia de picos correspondientes a grupos carboxilos e hidroxilos². Estos grupos, explican con su presencia el poder adsorbente del Nostoc; ya que se ha evidenciado interacciones entre estos grupos funcionales y metales divalentes en diversos estudios^{2, 6, 15}. En la tabla 5 se presentan los resultados de tamizaje fitoquímico.

Tabla 5. Tamizaje fitoquímico del liofilizado de *Nostoc sphaericum* Vaucher.

ENSAYOS	METABOLITOS	MUESTRA	RESULTADO
Extracto diclorometano			
Liebermann-Burchard	Triterpenos/esteroles	Droga	-
Bornträger	Quinonas	Droga	-
Extracto metanólico			
Liebermann-Burchard	Triterpenos/esteroles	Droga	-
Bornträger	Quinonas	Droga	-
Shinoda	Flavonoides	Droga	-
Cloruro férrico	Polifenoles	Droga	-
Espuma	Saponinas	Droga	+
Dragendorf	Alcaloides	Droga	-
Mayer	Alcaloides	Droga	-
Wagner	Alcaloides	Droga	-
Extracto acuoso ácido			
Dragendorf	Alcaloides	Droga	-
Mayer	Alcaloides	Droga	-
Wagner	Alcaloides	Droga	-
Extracto acuoso			
Shinoda	Flavonoides	Droga	-
Espuma	Saponinas	Droga	+
Fehling	Azúcares reductores	Droga	+
Ninhidrina	Aminoácidos	Droga	+
Cloruro férrico	Polifenoles	Droga	-
Gelatina	Taninos	Droga	-

Leyenda: (+) = Positivo (-) = Negativo

CONCLUSIONES

El modelo de isoterma de Langmuir resultó significativo ($p < 0,05$) para describir la biosorción de Pb (II). La capacidad biosortiva específica máxima de Pb (II) (q_{\max}) fue de 185,89 mg/g y la constante de disociación (K_d) es de 0,095 L/g; sin embargo, ningún modelo de isoterma estudiado resultó significativo ($p > 0,05$) para describir la biosorción de Cd (II), en las condiciones estudiadas. A pH 3 la capacidad biosortiva específica de Cd (II) fue mayor ($q = 17,12$ mg/g), lo que equivale a remover el 44.51% de Cd (II), a pH mayores o menores a 3 la capacidad biosortiva específica no mostró un comportamiento definido; sin embargo, existe una relación directa y proporcional entre el pH y la capacidad biosortiva específica de Pb (II), siendo máxima a pH 5 ($q = 37,43$ mg/g), lo que equivale a remover el 97,32% de Pb (II). El modelo de pseudo segundo orden fue el que mejor describió la cinética de biosorción de Cd (II) y Pb (II) ($R^2 = 98,38\%$ y $99,99\%$, respectivamente), en un rango de 20 a 80 min. El tamizaje fitoquímico reveló la presencia de saponinas, azúcares reductores y aminoácidos, los cuales presentan grupos carboxilos e hidroxilos, que serían responsables de la biosorción de Cd (II) y Pb (II).

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional del Centro del Perú, por el apoyo durante mi formación en posgrado y un especial agradecimiento al M.Sc. Luis Fernando Riccio Yauri por su asesoramiento. Al Dr. Segundo Guillermo Ruíz Reyes, Profesor Principal de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional de Trujillo, por su colaboración con el tamizaje fitoquímico del Nostoc.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Campos D. Caracterización fisicoquímica del espejo de agua de la laguna Cushuro de la Provincia de Sánchez Carrión donde se desarrolla el Nostoc commune. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo; 2010.
2. Melgarejo H. Estudio químico bromatológico de Nostoc sphaericum Vaucher "Cushuro" procedente de la provincia de Concepción (Junín). Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 1995.
3. Cuizano N, Reyes U, Domínguez S, Llanos B, Navarro E. Relevancia del pH en la adsorción de iones metálicos mediante algas pardas. Rev. de la Soc. Quím. del Perú. 2010; 76 (2): 123-130.
4. Volesky B. Removal and recovery of heavy metals by biosorption. Boca Ratón: CRC Press; 1990.
5. Modak J, Natarajan K. Biosorption of metals using nonliving biomass- A review. J Miner Metall Proc. 1995; 12(1): 89-96.
6. Luef E, Prey T, Kubicek P. Biosorption of zinc by fungal mycelial waste. Appl Microbiol Biotechnol. 1991; 34(1): 688-692.

7. Igwe J, Abia A. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents. *African J of Biotech.* 2006; 5(12): 1167-1179.
8. Goswami S, Uday C. Studies of adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *J Water SA.* 2005; 31(4): 597-602.
9. Ho YS. Review of second-order models for adsorption systems. *J Hazard Mater.* 2006;136(3):681-689.
10. Paul S, Bera P, Chattioadhyay P, Ray L. Biosorption of Pb (II) by *Bacillus cereus* M116 immobilized in calcium alginate gel. *J Haz Subs Res.* 2006; 5(2): 1-12.
11. Sánchez E, Garza T, Almaguer V, Saénz I, Liñán A. Estudio cinético e isotermas de adsorción de Ni (II) y Zn (II) utilizando la biomasa del alga *Chlorella* sp. Inmovilizada. *Ciencia UANL.* 2008; 11(2):168-176.
12. Paliulis D. Numerical modeling kinetics of heavy metal sorption from polluted water. *J Environ Eng Land Man.* 2006; 14(1): 10-15.
13. Avery A. *Cinética química básica y mecanismos de reacción.* Barcelona: Editorial Reverté SA; 2002.
14. Wankasi M. Sorption of Pb⁺² and Cu⁺² ions from aqueous solutions by chloride complexation. *J Soil & Sedim Contam.* 2006; 11(6): 841-859.
15. Cuizano N, Navarro A. Biosorción de metales pesados por algas marinas: posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *An Quím.* 2008; 104(2): 120- 125.

ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO EN MEDIO ACUOSO EMPLEANDO CARBONES ACTIVADOS Y CARBONES ACTIVADOS MODIFICADOS CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO

Diego Navarro Santos^a, Gerardo Cruz Cerro^b, John Rimaycuna Ramírez^b, José L. Solís^a,
Riitta Keiski^c, Mónica M. Gómez^{a*}

RESUMEN

Carbones activados y carbones activados modificados con nanopartículas de ZnO fueron preparados mezclando residuos agroindustriales como coronta de maíz o pepa de ciruela con $ZnCl_2$, como agente químico activador en una proporción en peso 1:1, o con $ZnCl_2$, y acetato de zinc, en una proporción en peso 1:1:0,5 en medio acuoso, respectivamente. Con la masa pastosa resultante se hicieron pellets, los cuales fueron secados para luego ser carbonizados. El material resultante fue lavado varias veces con una solución HCl 0,5 M y abundante agua destilada para luego ser secado a 100°C durante 12 h. Finalmente, los pellets fueron molidos y tamizados dejando pasar tamaños menores a 0,25 mm.

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo fue utilizada para la caracterización de las diferentes morfologías de las nanopartículas de ZnO en la superficie del carbón activado modificado que dependió de la materia prima empleada para la obtención del carbón activado, sin embargo en ambas se determinó la presencia del ZnO por difracción de rayos X. Los estudios cinéticos de adsorción con azul de metileno mostraron que el carbón activado modificado con ZnO procedente de la coronta de maíz mejora su proceso cinético con la presencia de la radiación UV. Sin embargo los carbones activados tienen mejores propiedades de adsorción que los modificados con ZnO debido a que las nanopartículas de ZnO cubrirían los sitios activos del carbón activado.

Palabras clave: nanopartículas de ZnO, carbón activado, propiedades fotocatalíticas, adsorción.

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru s/n, Lima 25, Perú,
mgomez@uni.edu.pe

^b Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Tumbes, Av. Universitaria s/n, Pampa Grande, Tumbes.

^c Facultad de Tecnología, Universidad de Oulu, PO Box 4300, FI-90014, Finlandia.

METHYLENE BLUE ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION USING ACTIVATED CARBON AND ACTIVATED CARBON MODIFIED WITH ZnO NANOPARTICLES

ABSTRACT

Activated carbons and activated carbons modified with ZnO nanoparticles were prepared mixing agricultural wastes like corn cob or red mombin seed with the activating chemical agent, ZnCl_2 , in a weight ratio 1:1 or with ZnCl_2 and zinc acetate in a weight ratio 1:1:0.5 in aqueous medium, respectively. Pellets were obtained from this slurry and were dried before being carbonized. The resulting material was repeatedly washed with a solution of HCl 0,5 M and abundant distilled water to finally be dried at 100°C for 12 h in the form of pellets, which were crushed and sieved to a size smaller than 0,25 mm.

A Field Emission Scanning Electron Microscope was used to characterize the different morphologies of the ZnO nanoparticles on the surface of the obtained activated carbon which depended of the raw material used to produce the activated carbon, however in both samples the presence of ZnO was detected by X-ray diffraction.

Adsorption kinetic studies performed with methylene blue shown that the activated carbons based on corn cob, modified with ZnO, improved its kinetic process under UV radiation. However bare activated carbons had better adsorption properties than the activated carbons modified with ZnO most probably due to the fact that ZnO nanoparticles could cover active sites of the activated carbon.

Key words: ZnO nanoparticles, activated carbon, photocatalytic properties, adsorption.

INTRODUCCIÓN

Actualmente, uno de los principales problemas ambientales en nuestro país y en el mundo es la contaminación de las fuentes de agua natural^{1,2}, por lo que contaminantes, como metales pesados, generan una gran preocupación debido a la persistencia que presentan. Un incremento en el uso de metales pesados por parte de las industrias ha generado un incremento de la presencia de dichos metales en dichas fuentes de agua^{3,4}. Diversos métodos como adsorción⁵, precipitación⁶, filtración con membrana⁶ e intercambio iónico⁷ han sido utilizados⁸. Sin embargo, la adsorción ha probado ser la más económica y eficiente para remover metales pesados, contaminantes orgánicos y colorantes del agua contaminada⁹. Muchos adsorbentes como el carbón activado, sílica y grafeno pueden ser utilizados en la purificación del agua³. De estos adsorbentes, el carbón activado ha demostrado ser el más eficiente en la remoción de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua, debido a su estructura porosa bien desarrollada y a la presencia de un amplio espectro de grupos funcionales superficiales. Esto hace que sea capaz de distribuir los contaminantes en su gran superficie interna, haciéndolas accesibles a los grupos reactivos¹⁰. Una de las desventajas

de la producción de carbón activado es el uso de materias primas no renovables para su producción, sin embargo el uso de residuos agrícolas se presenta como una alternativa viable técnica y económicamente¹¹.

Siendo la agricultura una de las principales actividades económicas en el país, esto se presenta como una alternativa que permitiría reducir los impactos ambientales, dar mayor valor agregado a las materias primas y generar materiales que permitan el tratamiento de agua en áreas rurales y urbanas. Los carbones activados pueden ser modificados en base a distintos métodos químicos y físicos para mejorar sus propiedades y hacerlos más eficientes en el tratamiento de contaminantes específicos¹². El óxido de zinc, ZnO, es un fotocatalizador que puede ser usado también para descontaminación de aguas servidas o aguas para el consumo humano¹³. Se podría usar como material soporte el carbón activado y colocar nanopartículas de ZnO en su superficie. Al tener los dos materiales juntos, carbón activado y el ZnO, se puede tener una sinergia entre ambos que puede complementar el proceso de adsorción con el de fotocatalisis.

El objetivo del presente trabajo fue obtener carbones activados o carbones modificados con nanopartículas de ZnO y evaluar su eficiencia para remover el colorante azul de metileno en solución acuosa.

PARTE EXPERIMENTAL

Para el presente trabajo, los desechos agroindustriales utilizados fueron la coronta de maíz (*zea mays* VAR) y la pepa de ciruela *prunus domestica*, los cuales fueron secados y tamizados a un tamaño menor a 0,5 mm. Separadamente cada residuo fue mezclado con un agente activador, ZnCl₂ en una proporción en peso de 1:1. Para conseguir la modificación del carbón activado se mezcló el residuo con el ZnCl₂ y adicionalmente un agente modificante el Zn(O₂CCH₃)₂ que se añadieron en una proporción en peso 1:1:0,5. Finalmente se adicionó suficiente agua destilada para formar una mezcla pastosa. Para obtener la forma de los pellets se procedió utilizando jeringas de 10 ml, a las cuales se les cortaron las puntas y con ayuda de un émbolo se compactó la masa pastosa dentro de ellas, quitándoles así el exceso de agua y dándoles la consistencia y forma adecuada (figura 1b). Estos pellets pasaron por un proceso de secado a 80°C por 12 h y luego fueron carbonizados en atmósfera de N₂ en un horno tubular (figura 1a) a una temperatura de 600 °C durante 2 h. Los pellets carbonizados fueron lavados repetidas veces con una solución de HCl 0,5 N, agua destilada caliente y agua destilada fría para finalmente secarlos a 80°C por 12 h (figura 2c), molidos y tamizados hasta un tamaño de partícula menor a 0,25 mm. Los códigos utilizados para las muestras preparadas fueron los siguientes: CC para la muestra de carbón de coronta de maíz sin precursor (muestra sin modificar), CC/NP-ZnO para la muestra de carbón de coronta de maíz con la adición del precursor (muestra modificada), RMS para la muestra de carbón de pepa de ciruela sin precursor (muestra sin modificar) y RMS/NP-ZnO para la muestra de pepa de ciruela con la adición del precursor (muestra modificada).

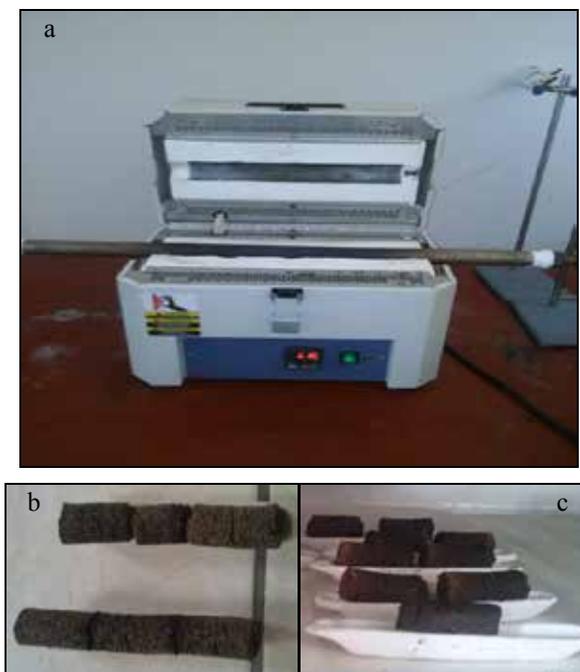


Figura 1. Imágenes relacionadas al proceso de obtención de los carbones activados: (a) Imagen del reactor donde fueron carbonizados los pellets, (b) pellets antes de ser carbonizados y (c) pellets carbonizados.

El estudio estructural de los carbones activados y carbones activados modificados con ZnO se realizó empleando un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000 operado con radiación $\text{CuK}\alpha$. La morfología de las muestras se estudió por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo usando un microscopio marca Zeiss modelo Ultra plus.

Se procedió a realizar el estudio cinético de adsorción y de adsorción-fotodegradación del azul de metileno en solución acuosa. Este colorante presenta la estructura química y peso molecular (MW) presentada en la figura 2.

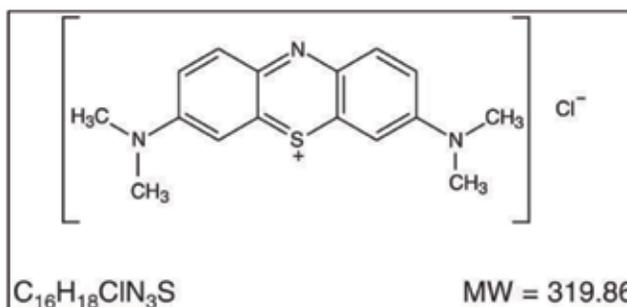


Figura 2. Colorante azul de metileno empleado para la determinación de adsorción/fotodegradación de los carbones activados obtenidos.

Para ello se utilizaron dos cámaras con sistemas de agitación magnética, uno con una fuente de luz UV, Ultra-Vitalux OSRAM (220V, 300W)¹⁴, y la otra en oscuridad absoluta. En ambos casos se utilizó un vaso de precipitado que contenía la solución de azul de metileno con una concentración inicial igual a 10 ppm para estudiar su cinética de adsorción y/o fotodegradación con los carbones activados en suspensión (0,1 g/l) y constante agitación. Las tomas de muestra se realizaron a diferentes tiempos, sin detener la agitación del sistema y filtrando las alícuotas tomadas con un papel de filtro Whatman 41 (con retención de partículas entre 20 y 25 μm), empleando una jeringa, hasta completar un periodo de 300 min. La concentración del colorante azul de metileno se evaluó por colorimetría empleando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 25 a una longitud de onda (λ) de 664 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los carbones activados procedentes de pepa de ciruela sin modificar (RMS) y sus respectivos carbones modificados con nanopartículas de óxido de zinc (RMS/NPs-ZnO), así como los carbones procedentes de coronta de maíz sin modificar (CC) y sus respectivos carbones modificados con nanopartículas de óxido de zinc (CC/NPs-ZnO), fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos X. La figura 3 muestra el difractograma de las muestras RMS y RMS/NPs-ZnO. Se puede observar que la muestra sin modificar presenta mayoritariamente el cuarzo (SiO_2) identificado por los picos asignados por (*). El silicio es un elemento común en la composición de estos materiales vegetales y se oxida formando SiO_2 en el proceso de carbonización por las altas temperaturas a las cuales se realiza el proceso, por lo que se obtendría como un producto secundario del proceso. Adicionalmente se observan los tres picos característicos del ZnO, que es un producto remanente de la activación. Por otro lado, la muestra modificada (RMS/NPs-ZnO) tiene claramente los picos correspondientes a las fases correspondientes al SiO_2 , y la fase wurzita del ZnO.

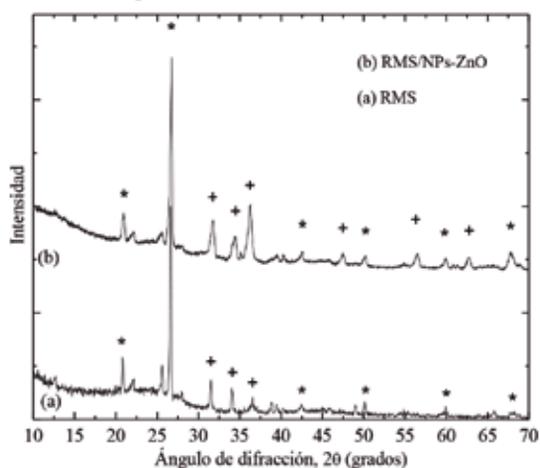


Figura 3. Difractogramas de rayos X para los carbones activados: (a) procedentes de pepa de ciruela sin modificante (RMS) y (b) modificados con nanopartículas de ZnO (RMS/NPs-ZnO).

Los picos señalados se asignan a reflexiones de los compuestos: (*) SiO_2 y (+) al ZnO.

Los difractogramas correspondiente a las muestras CC y CC/NPs-ZnO se presentan en la figura 4. La muestra sin modificar presenta algunos picos característicos del SiO₂ y un pico del ZnO (Fig. 4a), mientras que la muestra modificada presenta las fases de SiO₂ y el ZnO (Fig. 4b).

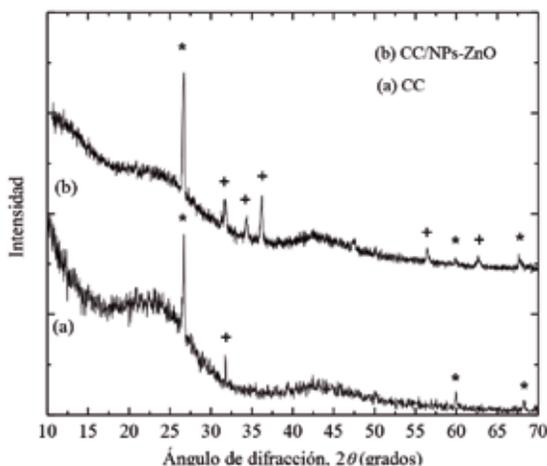


Figura 4. Difractogramas de rayos X para los carbones activados: (a) procedentes de coronta de maíz sin modificante (CC) y (b) modificados con nanopartículas de ZnO (CC/NPs-ZnO). Los picos señalados se asignan a reflexiones de los compuestos: (*) SiO₂ y (+) al ZnO.

El estudio morfológico de los carbones activados obtenidos de la pepa de ciruela se muestra en la figura 5, donde se presentan las micrografías para el carbón activado sin modificar RMS (Fig. 5a) y el carbón activado modificado RMS/NPs-ZnO₂ (Fig. 5b). Se puede apreciar claramente la presencia de cristales columnares correspondientes al ZnO sobre la superficie de ambos carbones activados. Para la muestra RMS la columna cristalina posee un diámetro aproximado de 1 μm, mientras que para RMS/NPs-ZnO₂ este valor es menor y se encuentra en el orden de 500 nm. Además, para el carbón activado modificado la cantidad de ZnO es mayor respecto para el caso del carbón activado sin modificar.



Figura 5. Micrografías electrónicas de emisión de campo de los carbones activados (a) RMS (b) RMS/NPs-ZnO.

La figura 6 presenta las micrografías para los carbones activados provenientes de la coronta de maíz sin modificar CC (Fig. 6a) y modificado CC/NPs- ZnO (Fig. 6b). La información correspondiente CC muestra una superficie bastante lisa con una cavidad prominente que posee un diámetro aproximado de 4 μm , se observa que hay partículas sobre superficie que pueden corresponder al ZnO. La muestra CC/NPs- ZnO presenta un material de gran porosidad que se encuentra sobre la superficie lisa correspondiente al carbón, el cual debe de corresponder al ZnO.

Se observa que para el caso de los carbones modificados de ambas materias primas las nanopartículas de ZnO bloquean los poros de los carbones, lo que reduciría los sitios activos para la adsorción de los contaminantes.

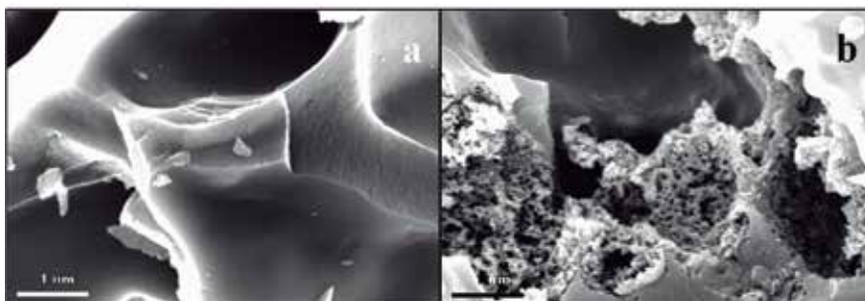


Figura 6. Micrografías electrónicas de emisión de campo de los carbones activados (a) CC y (b) CC/NPs- ZnO₂.

Los resultados obtenidos de las pruebas de remoción de azul de metileno a diferentes condiciones (con y sin luz UV) para los carbones activados obtenidos a partir de la pepa de ciruela (RMS y RMS/NPs-ZnO) se muestran en la figura 7. En la comparación del carbón RMS con el carbón modificado RMS/NPs-ZnO se puede observar que el primero presenta mejor eficiencia (mayor % de remoción del colorante) en condiciones con y sin luz UV (figuras 7a y 7c). Sin embargo, al evaluar la eficiencia en presencia de luz UV de ambos carbones (figuras 7b y 7d) observamos que este factor no es significativamente influyente ya que en el caso de la muestra sin modificar sólo hay un ligero aumento de la eficiencia mientras que para el carbón activo modificado no existe variación alguna en su eficiencia.

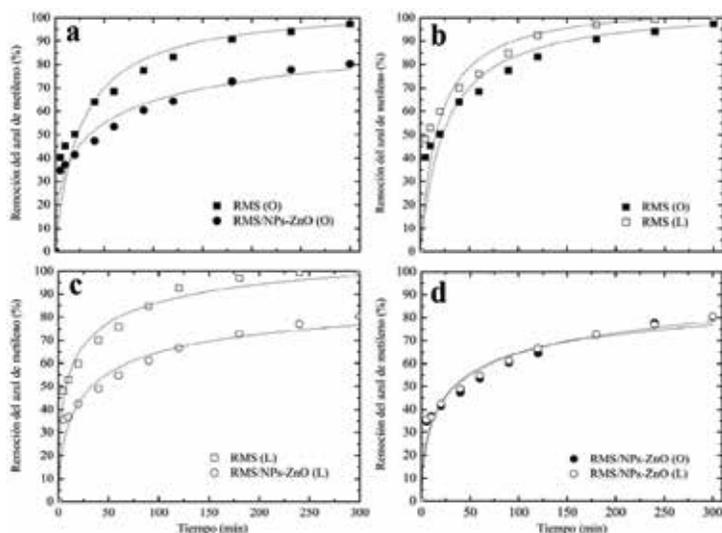


Figura 7. Remoción del azul de metileno para los carbonos activados procedentes de pepa de ciruela sin proceso de modificación (RMS) y modificados con nanopartículas de óxido de zinc (RMS/NPs-ZnO). Evaluados en presencia de luz (L) y en oscuridad (O).

Caso similar ocurre en los carbonos activos obtenidos a partir de la coronta de maíz (CC y CC/NPs-ZnO). En la figura 8 observamos que la muestra CC es más eficiente que la muestra modificada CC/NPs-ZnO con y sin luz UV (figuras 8a y 8c). Por otra parte, la presencia de luz UV en estos carbonos produce un cambio notorio en su eficiencia incrementado el % de remoción del colorante (figuras 8b y 8d).

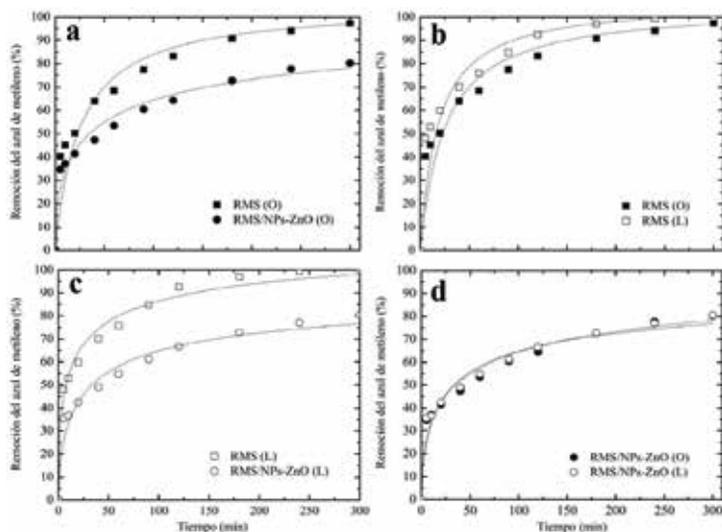


Figura 8. Remoción del azul de metileno para los carbonos activados procedentes de coronta de choclo sin proceso de modificación (CC) y modificados con nanopartículas de óxido de zinc (CC/NPs-ZnO). Evaluados en presencia de luz (L) y en oscuridad (O).

En la tabla 1 se aprecian los parámetros de los modelos cinéticos de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden aplicados a los datos de las curvas de remoción de azul de metileno de las muestras estudiadas, identificándose que los datos de remoción se ajustan mejor a al segundo modelo analizado con R^2 entre 0.9867 – 0.9995. El ajuste al modelo de *pseudo*-segundo orden significaría que la interacción entre el azul de metileno y los carbones activados es de naturaleza química¹⁵.

Tabla 1. Parámetros de los modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden aplicados a los datos de las curvas de remoción de azul de metileno de las muestras estudiadas

<i>Modelo de Pseudo-primer orden</i>								
Parameter	CC/NPs-		RMS/NPs-		CC/NPs-		RMS	RMS/NPs-
	CC	ZnO	RMS	ZnO	CC(L)	ZnO (L)	(L)	ZnO (L)
q_1	1,71	2,67	1,70	1,95	2,78	1,66	1,56	2,05
$q_1(exp)$	0,87	0,68	0,89	0,72	0,85	0,86	0,91	0,73
K_1	0,03	0,01	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03	0,02
R^2	0,9648	0,7865	0,9781	0,9681	0,8612	0,9766	0,9795	0,9722
<i>Modelo de pseudo-segundo</i>								
Parameter	CC/NPs-		RMS/NPs-		CC/NPs-		RMS	RMS/NPs-
	CC	ZnO	RMS	ZnO	CC(L)	ZnO (L)	(L)	ZnO (L)
q_e	0,90	0,69	0,90	0,74	0,87	0,88	0,94	0,75
K_2	0,09	0,09	0,09	0,07	0,24	0,06	0,09	0,07
R^2	0,9960	0,9811	0,9966	0,9867	0,9995	0,9900	0,9961	0,9893

Resumiendo lo encontrado en la prueba de cinética, los carbones activados presentan una mayor eficiencia para remover el colorante que los carbones activados modificados con ZnO; y a su vez, esta eficiencia aumenta en presencia de luz UV (lo cual se aprecia mejor en los carbones obtenidos de la coronta de choclo).

CONCLUSIONES

Se modificaron carbones activados producidos a partir de residuos de coronta de maíz y pepa de ciruela con nanopartículas de ZnO, las cuales están presentes en la superficie de los carbones activados.

La cinética de adsorción de los carbones activados modificados con ZnO procedente de la coronta de maíz mejora con la presencia de radiación UV en el proceso. Sin embargo los carbones activados adsorben mejor que los modificados con ZnO debido a que las nanopartículas de ZnO bloquean parcialmente los poros del carbón activado y el acceso a

los sitios activos.

Los datos de remoción de azul de metileno por las muestras de carbones activados con y sin modificar se ajustaron al modelo cinético de pseudo-segundo orden evidenciando una interacción de tipo química.

AGRADECIMIENTO

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio de la Universidad Nacional de Tumbes (Proyecto Canon Resolución N° 0722-2014/UNT-R) y del proyecto AdMatU financiado por la Academia de Finlandia. Uno de nosotros (M.M.G.) agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación otorgada como Docente Investigador.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vörösmarty CJ, McIntyre PB, Gessner MO, Dudgeon D, Prusevich A, Green P, Glidden S, Bunn SE, Sullivan CA, Liermann CR, Davies PM. Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*. 2010; 467(7315): 555-61.
2. Ocola JJ. Protección del agua – vigilancia y control de vertimientos – paver. [en línea]. Lima: Autoridad Nacional del Agua; 2015. [accesado 08 de diciembre del 2015]. Disponible en: <http://www.ana.gob.pe/media/353227/4-protecci%C3%B3n%20del%20agua%20vigilancia%20y%20control%20de%20vertimientos%20paver.%20%20lic.%20juan%20ocola.pdf>
3. Immamuglu M, Tekir O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*. 2008; 228:108-113.
4. Kadirvelu K, Goe J, Rajagopal C. Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent. *J Hazard Mater*. 2008; 153:502-507.
5. Sing KSW. Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv Colloid Interface Sci*. 1998; 76-77: 3-11.
6. Abdel Salam OE, Reiad NA, ElShafei MM. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *J Adv Res*. 2011; 2: 297-303.
7. Rengaraj S, Kyeong-Ho Y, Seung-Hyeon M. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. *J Hazard Mater*. 2001; 87(1): 273- 287.
8. Chingombe P, Saha B, Wakeman R. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon* 2005; 43:3132-3143.
9. Tangjuank S, Insuk N, Tontrakoon J, Udeye V. Adsorption of lead (II) Cadmium (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *World Acad Sci Eng Technol*. 2009; 52:110-116.
10. Liu Q-S, Zheng T, Wang P, Jiang J-P, Li N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem Eng J*. 2010;

- 157:348–356.
11. Cruz GJF, Matějová L, Piriš M, Ainassaari K, Canepa CA, Solis J, et al. A Comparative Study on Activated Carbons Derived from a Broad Range of Agro-industrial Wastes in Removal of Large-Molecular-Size Organic Pollutants in Aqueous Phase. *Water Air Soil Pollut.* 2015; 226(7): 1-15.
 12. Bhatnagar A, Hogland W, Marques M, Sillanpaa M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem Eng J.* 2013; 219:499–511.
 13. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev.* 1995; 95:69-96.
 14. Colonia R, Solís J, Gómez M. Síntesis de nanopartículas de ZnO₂ empleando ultrasonido: caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas. *Rev Soc Quím Perú.* 2013; 79(2): 126-135.
 15. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999; 34(5): 451–465

ESTUDIO DE FORMULACIONES CERÁMICAS PARA AISLADORES ELÉCTRICOS

Víctor Tejada^a, Dominique Plée^{*b}

RESUMEN

La empresa peruana Cerartec S.A ha elaborado aisladores eléctricos cerámicos para usos en líneas de tensión media. Estos productos, tipo carrete ANSI 53-2 (“Spool and Guy Strain Insulators”), llevan mayormente materias primas de origen nacional.

El protocolo de elaboración y la formulación afectan la porosidad residual. Los factores relevantes, tanto de formulación como de proceso, han sido determinados. En el rango estudiado, existe una relación lineal entre el módulo de rotura en flexión y la porosidad.

Se comprobó también la resistencia dieléctrica de los aisladores en seco y húmedo.

Palabras claves: Aisladores eléctricos, cerámicas, tensión eléctrica, resistencia dieléctrica

STUDY OF CERAMIC FORMULATIONS FOR ELECTRICAL INSULATORS

ABSTRACT

The Peruvian company Cerartec S.A has developed ceramic-based electrical insulators for medium voltage lines. These products, ANSI 53-2 type (Spool and Guy Strain Insulators), are composed mainly of peruvian raw materials.

Both formulation and process have an influence on residual porosities. Relevant parameters of formulation and process have been identified. In the investigated range, a linear relationship was drawn between porosities and flexural modulus of rupture.

The new ceramic electrical insulators have been tested in terms of dielectric resistance, in dry and wet conditions.

Key words: Electrical insulators, ceramics, electrical voltage, dielectric strength

INTRODUCCIÓN

En el Perú, hay una demanda creciente de aisladores eléctricos, tanto para las zonas cercanas a mar, como de grandes alturas y selva. Los requisitos técnicos son muy diferentes, puesto

^a Cerartec SA, Av. Paso de los Andes N° 351 Of. 4 - Pueblo Libre - Lima, Perú (cerartec@cerartec.com.pe)

^b Jirón Francisco de Orellana, 206, Surco – Lima, Perú

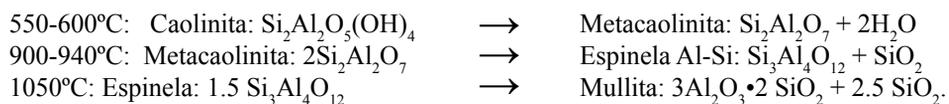
que cerca del mar, hay atmósferas salinas y fuerte irradiación solar. En zonas alto-andinas se encuentra un clima con cambios de temperatura bruscos, importante irradiación solar y fuertes precipitaciones, y en la selva, humedad y temperatura altas durante todo el año. Por ello, se utilizan aisladores cerámicos, de vidrio o de resina (siliconas) en función a las condiciones encontradas. Los de resina resisten bien los UV pero los pájaros de la selva los atacan. Su ventaja es su menor peso y su menor tendencia a absorber agua. Los de cerámica son resistentes a los UV, pájaros y resisten mejor a variaciones fuertes de condiciones ambientales. Los de vidrio ya no se emplean mucho por su fragilidad.

Existe una tendencia a utilizar aisladores compuestos (cerámica-resina) que combinan ventajas de ambos tipos¹.

Los aisladores están normalizados en todo el mundo bajo estándares ANSI (American National Standard Institute).

Los aisladores son cerámicas sobre base de arcillas (caolinita), feldespato, cuarzo o alúmina. Contienen, después del tratamiento térmico, un residuo de cuarzo cuyo contenido disminuye con la temperatura de calcinación, mullita y una fase vítrea cuya fracción en volumen ha de ser lo suficiente para garantizar la cohesión de las partículas y eliminar la porosidad. En general, estas porcelanas cerámicas deben llevar un mínimo de 10% en volumen de fase vítrea². Esta controla densificación y porosidad, así como la distribución de fases e incide en las propiedades mecánicas y dieléctricas.

Las reacciones de descomposición en temperatura de la caolinita son las siguientes:



Las temperaturas exactas de reacción dependen desde luego de varios factores, tales como cristalinidad y tamaño de partículas de la caolinita. La sílice formada y la sílice inicialmente presente reaccionan con Al_2O_3 y poco a poco desaparecen a medida que se incrementa la temperatura.

Es muy conocido que la porosidad perjudica a las propiedades de cerámicas para aplicaciones eléctricas. Sangawar y col.³ aciertan aumentar la resistencia eléctrica mediante la adición de nano- SiO_2 a 1% en mezclas de MgO (2%) y Al_2O_3 (97%). Se supone que la sílice pirogénica cuyas partículas son de muy pequeño tamaño llena la porosidad entre las partículas de MgO y de Al_2O_3 pero su rol es también una mayor rapidez de disolución y reacción. El tamaño de poros y el diseño del aislador influyen también sobre los resultados según Gerson⁴.

La ausencia de alcalinos y la eliminación de óxidos de Fe y/o Ti mejoran la resistencia dieléctrica⁵. El añadido de Ba y Zr permite mejorar también la resistencia dieléctrica. En cuanto al cuarzo, el tamaño óptimo sería 10 a 30 micras, según Olupot⁶. Un tamaño

demasiado pequeño lleva a mucha disolución y a una matriz vítrea perjudicial. Si son gruesas, las partículas son nudos de formación de fracturas, debido a la transformación: β -cuarzo \Rightarrow α -cuarzo durante la etapa de enfriamiento. Generalmente, un contenido importante de matriz vítrea es perjudicial a altas resistencias dieléctricas.

Además, Olupot⁶ muestra que el óxido Fe_2O_3 se reduce durante la calcinación, liberando oxígeno según la ecuación: $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 0,5 \text{O}_2$. Eso influye de manera negativa sobre la resistencia mecánica debido a la generación de poros. En el sistema que estudió (cuarzo, arcilla, feldespato), el módulo de rotura, la densidad y la fuerza dieléctrica son óptimos a 1250°C-1270°C. A más alta temperatura, las propiedades disminuyen porque la fase vítrea aumenta a expensas del cuarzo⁷.

El rol del cuarzo es mejorar las propiedades mecánicas en “crudo” pero hace perder plasticidad, por lo que se debe acotar precisamente su contenido. Las arcillas brindan la cohesión. La alúmina da refractaridad y el feldespato actúa como fundente.

La patente US 3,674,519⁸ explica que la dureza es óptima con menos de 30% de cuarzo y que > 97% de las partículas deben medir menos de 50 micras, siendo la temperatura de sinterización entre 1200°C y 1350°C.

Esta conclusión ha sido confirmada cualitativamente por otros autores. Los granos de cuarzo incrustados en la matriz perjudican a la resistencia por la ocurrencia de micro grietas causadas por la inversión β - α durante el enfriamiento⁹. Por consiguiente, varios estudios trataron de remplazar el cuarzo por otros materiales, como kianita⁹, alúmina¹⁰, cáscara de arroz¹¹, sillimanita¹².

La influencia del feldespato sobre propiedades mecánicas ha sido estudiada; el uso de feldespatos sódicos en lugar de feldespatos potásicos es beneficioso¹³.

La fuerza dieléctrica depende también de factores menos controlados y a veces imprevistos. Por ejemplo, la aplicación simultánea de radiaciones energéticas, campo eléctrico y temperaturas altas durante un periodo de tiempo suficiente induce efectos permanentes, tales como rotura dieléctrica a más baja tensión, lo que constituye un problema de suma importancia en reactores de fusión nuclear¹⁴.

A partir de materias primas de Nigeria, Anih pudo obtener una fuerza dieléctrica de 26 kV con la formulación: 10% de arcilla, 30% de caolinita, 22% de feldespato y 38% de cuarzo. El proceso era en vía seca (presión de 2000 bars)¹⁵.

La evaluación de la porosidad se puede realizar de forma no destructiva, mediante el uso de ultrasonidos como lo demuestran Fleszyński y col.¹⁶. De ello, se pueden calcular los módulos de Poisson y el de Young.

Por fin, cabe recalcar el hecho que, debido a la fuerte demanda de aisladores eléctricos en los

últimos años por el crecimiento de las industrias de distribución de energía, la disponibilidad de aisladores en fin de vida aumentó drásticamente, en millones de toneladas en el mundo, lo que representa un problema. Es factible la transformación de estos desechos en otros productos, tales como aislantes térmicos¹⁷. Para lograr las condiciones de alta performance y la menor dispersión de calidad de las propiedades, se requiere temperaturas de no más de 1300 °C y un buen control de las condiciones térmicas (temperatura homogénea, velocidad de calentamiento, velocidad de enfriamiento, atmósfera y ciclo de quema) por lo que requiere quemadores con control de ingreso de gas y aire.

PARTE EXPERIMENTAL

Los aisladores tipo 53-2, cuyo proceso de preparación se trató de estudiar, son normalmente diseñados para 25 kV en seco y 12 kV en húmedo, posición vertical [Norma ANSI C 29.3]. Para fabricar los aisladores, se elaboraron moldes de acero para moldear la masa precursora del aislador. El proceso también consta de una etapa final de esmaltado para sellar toda porosidad residual después del moldeo y secado y una etapa final de sinterización a 1250-1300°C.

Formulación

La preparación de los aisladores se realiza por mezcla de arcillas, feldespato, cuarzo y alúmina con la debida cantidad de agua. Luego, se realiza un zarandeo con malla 150 micras para eliminar las partículas gruesas.

Se realiza una etapa de prensado (hasta 900 bars) y un torneado en crudo para eliminar los defectos y rectificar dimensiones.

Finalmente, se seca al aire durante 24 horas y luego, en estufa a 110°C durante 12 horas.

La operación siguiente consiste en un esmaltado por inmersión o “spray” y un último tratamiento térmico a 1270-1280°C durante 12 horas.

Los esmaltes empleados fueron formulaciones propias de Cerartec, incluyendo cuarzo, pigmentos y feldespato, como insumos principales. El pigmento marrón (Zn Fe, Cr y Ni) lleva el código 10134 y el negro (Co, Fe, Cr y Ni), el código 3794, de la empresa Ferro (México).

Para la pre-selección de las formulaciones y parámetros de proceso, se realizaron probetas en forma de paralelepípedo, según el mismo proceso, pero sin esmaltar.

Las composiciones estudiadas se pueden posicionar en el diagrama ternario de fase SiO₂-Al₂O₃-Na₂O + K₂O, presentado en la figura 1.

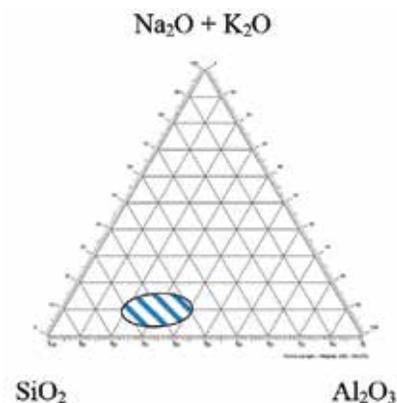


Figura 1. Diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ de las composiciones químicas estudiadas para la fabricación de los aisladores eléctricos.

Durante el desarrollo de la investigación, las primeras piezas salieron con leves fisuras y/o burbujas antes del esmaltado. No habría sido útil llevar a cabo las medidas de fuerza dieléctrica, pues el esmalte no es suficiente para cubrir aquellas fisuras y es conocido que la resistencia dieléctrica depende, entre otras cosas, de la porosidad del recubrimiento del aislador¹⁸.

La dificultad de evitar fisuras y grietas radica en la difícil difusión del agua en una matriz de muy baja porosidad. Se incrementa la dificultad por los espesores diferentes en las tres dimensiones de la pieza, lo que llevó a sobredimensionar ésta y luego ajustar por torneado el precursor de aislador después del secado. Cabe señalar que hay cierta libertad en la elección de las dimensiones exactas (en rangos de algunos mm) del tipo ANSI 53-2.

Una segunda mejora se originó en fijar de manera muy precisa y repetible el parámetro de rampa de temperatura de quema, mediante un control detenido de los caudales de gas y aire.



Figura 2. Fotografía del precursor del aislador tipo ANSI 53-2 después (izquierda) y antes (derecha) de tornear.

Análisis químicos y mineralógicos

Los análisis químicos, mineralógicos y distribución granulométrica de materias primas fueron realizados por el ARPL Tecnología Industrial SA (laboratorio de Unión Andina de Cementos) por fluorescencia de rayos X (análisis químico), granulometría Laser y difracción de Rayos X (análisis mineralógico).

El equipo de fluorescencia es un BRUKER S4 Pioneer. El difractómetro es un BRUKER D4 Endeavor y se aplicó un voltaje y un amperaje respectivamente iguales a 40 KV y 40 mA. Se empleó la radiación α_1 del cobre a 1,54 nm y la cuantificación de fases cristalinas se realizó mediante el método de añadidos crecientes.

La determinación de la distribución granulométrica se llevó a cabo con un equipo CILAS 1064, después de dispersar las arcillas en agua bajo ultrasonidos, durante 60 segundos, a temperatura ambiente (obscuración variable de 11 a 18%). Se tomaron los datos de tamaño de partículas de alúmina del proveedor. Los valores indicados son el D50 en masa y la dispersión Disp., dada por la siguiente ecuación: $Disp. = (D90 - D10)/D50$, donde D10, D50, D90 = 10%, 50%, 90% de las partículas en masa están debajo del valor.

Prueba de absorción de agua, densidad y choque térmico

Para medir la absorción de agua, se realizaron ensayos de inmersión de los aisladores o probetas en agua hirviendo durante dos horas, y luego reposo por un día entero. Se pesó los aisladores o las probetas secos antes de la inmersión y se volvió a pesar después del día de reposo, trapeándolos con un tejido seco para eliminar la humedad superficial.

La porosidad abierta P_a se calcula entonces con las siguientes ecuaciones:

$M_{ag}/M_{ais} = \%$ de agua absorbida donde M_{ag} es la masa de agua y M_{ais} la masa del aislador o probeta secos.

$M_{ag} = V_{ag} \cdot \rho_{ag}$ donde V_{ag} es el volumen de agua en la porosidad y ρ_{ag} la densidad del agua

$M_{ais} = V_{ais} \cdot \rho_{ais}$ donde V_{ais} es el volumen del aislador o probeta y ρ_{ais} su densidad aparente.

La porosidad $P_a = V_{ag}/V_{ais}$ y la densidad real o intrínseca del ladrillo es: $\rho_i = M_{ais}/(V_{ais} - V_{ag})$.

Para medir la densidad, se determinó el volumen de agua desplazada al sacar el aislador después de la prueba de absorción de agua. La densidad de probetas fue determinada por la medición de sus dimensiones y masa.

Para el choque térmico, se somete un aislador a un tratamiento en agua hirviendo durante 60 minutos, seguido por un enfriamiento en una mezcla hielo/agua a 0°C (“Freeze-Thaw test”)

Pruebas mecánicas

Las pruebas mecánicas de resistencia en flexión se realizaron con un equipo fabricado por Cerartec representado en la figura 3. Se eligió la medición de rotura en flexión, ya que es más fácil de realizar, siendo la deformación a la rotura en tracción tan pequeña que es a menudo difícil de medir.

Los ensayos no fueron llevados a cabo sobre aisladores, sino sobre probetas (aproximadamente 15 cm x 2,95 cm x 0,85 cm), con las mismas formulaciones y proceso de elaboración.

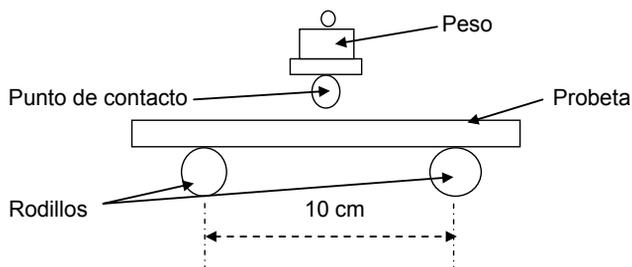


Figura 3. Equipo de medida de resistencia a la flexión. Cuenta con dos rodillos y pesos incrementales que vienen presionando la muestra. Se toma en cuenta en los cálculos la fuerza mínima que provoca la rotura.

A partir del resultado de resistencia a la flexión se calculó el módulo de rotura en flexión mediante la ecuación siguiente: $MR = 3 F.L / 2 b.e^2$ donde MR es el módulo de rotura, F la fuerza de rotura, L la distancia entre rodillos, b el ancho de la probeta y “e” el espesor de la misma.

Ensayos de dilatometría

Los ensayos se llevaron a cabo en el Instituto de Materiales Cerámicos de la Universidad Caxias do Sul (Brasil). El equipo usado es un Netzsch modelo DIL 402 PC y la rampa de temperatura escogida fue 5°C/min bajo aire. El material de referencia fue alúmina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición mineralógica de materias primas

Tabla 1. Composición mineralógica y parámetros granulométricos de las arcillas empleadas

Arcilla	Composición cristalográfica materias primas (%)										D50 (μ)	Disp.
	Ca	Cu	R	Mu	Mi	T	A	O	H	Al		
arcilla A	49	51									4,5	3
arcilla B	31	59	1	9							16,4	3,27
feldespato C		16		3	42	2	26	10	1		11,5	2,87
arcilla D	40	31	1	27					1		1	6,9
arcilla E	43	36	1	19					1		10	3,67
cuarzo		100									16	3,02
alúmina										100	5	

(Ca = Caolinita, Cu = Cuarzo, R = Rutilo, Mu = Muscovita, Mi = Microclina, T = talco, A = Albita, O = Ortoclasa, H= Hematita, Al = Alúmina).

A parte de la arcilla D muy fina, todas las materias primas tienen un coeficiente de dispersión granulométrica en el mismo rango. Las arcillas utilizadas no son puras, pues llevan mayormente caolinita, cuarzo y muscovita. El feldespato es mayormente potásico (microclina y ortoclasa). La granulometría de la arcilla D es muy fina, lo que permite llenar la porosidad. Para compensar el bajo contenido de Al_2O_3 en las arcillas, fue necesario incorporar alúmina pura entre 5 y 7%. La distribución granulométrica del cuarzo, con un $D_{90} = 50$ micrones, no es óptima, según Olupot⁶.

Características físicas y químicas de las formulaciones

Tabla 2. Características físicas de las formulaciones de aisladores

	1	2	3	4	5	6	7
Absorción de agua (%)	1,97	1,4	1,37	0,58	1,66	2	0,9
Densidad aparente	2,26	2,34	2,36	2,4	2,39	2,34	2,37

La fórmula 4 parece la composición más prometedora por la baja absorción de agua, la repetibilidad de absorción de agua (no mostrada) y la plasticidad que tiene. La fórmula 7 es otra opción con baja absorción de agua y suficiente plasticidad.

Las muestras del 4 al 7 parecen tener un poquito más de densidad en promedio. Podría ser por el incremento de la arcilla D muy fina y la disminución de la arcilla A. Las fórmulas 1 y 2 no tienen lo suficiente de plasticidad. La fórmula 1 absorbe mucha agua, así como la 6. Se solucionó el problema con el añadido de la arcilla E en la fórmula 7. Se fijó una absorción de agua límite a 1%; por ello, las fórmulas 4 y 7 fueron elegidas.

Tabla 3. Composiciones químicas de las masas precursores de aisladores

Fórmulas (%)	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	66,28	65,64	66,83	65,11	64,65	65,67	64,65
Al ₂ O ₃	22,35	23,1	22,35	23,32	23,64	22,25	22,2
CaO	0,119	0,119	0,119	0,11	0,122	0,122	0,136
MgO	0,161	0,18	0,169	0,219	0,225	0,234	0,246
Fe ₂ O ₃	0,434	0,433	0,448	0,513	0,528	0,557	0,61
Na ₂ O	1,01	1,08	1,075	1,12	1,129	1,105	1,124
K ₂ O	3,15	3,38	3,347	3,64	3,7	3,68	3,86
TiO ₂	0,455	0,5	0,45	0,62	0,632	0,677	0,68
Pérdida por calcinación (%)	5	4,86	4,53	4,86	5	4,5	4,5
TOTAL	98,9	99,29	99,32	99,91	99,91	98,89	98,03

En cuanto a la suma de alcalinos y elementos de transición, la mejor fórmula es la fórmula 1 y la peor la fórmula 7. En lo que se refiere a esos parámetros, la fórmula 4 queda en el medio de la tabla. Por fin, se escogió esta y se descartó la 7 para preparar los aisladores.

Dos aisladores esmaltados, sometidos al choque térmico no mostraron desprendimiento del esmalte o fisuras, lo que hubiese ocurrido en caso de diferencias de coeficientes de expansión térmica o mala adhesión.

Características mineralógicas de aisladores

Una vez los aisladores fabricados con la fórmula 4, un poco de materia fue extraída para determinación de fases cristalinas e importancia de la fase vítrea.

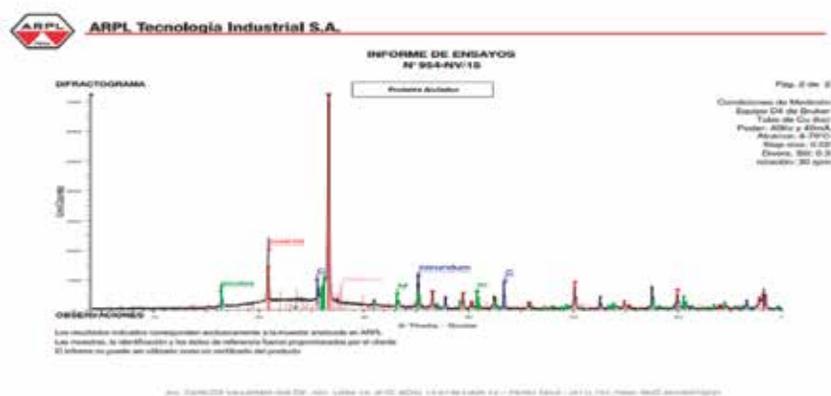


Figura 4. Espectro DRX de la fórmula 4 sinterizada

La composición mineralógica del aislador, deducida del espectro de DRX es indicada en la tabla 4, en comparación con la composición de la formulación antes de sinterizar.

Tabla 4. Composiciones mineralógicas del precursor de aislador antes y después de sinterización

Fases	Aislador antes de sinterizar	Aislador después de sinterizar
Fase vítrea	0	50
cuarzo	36,5	22
albita	9	4
ortoclasa	3,5	9
microclina	14	0
corindón	7	5
mullita	0	10
caolinita	23	0
muscovita	7	0

Se puede notar que se reduce el cuarzo, y aun más que las cifras indicadas, ya que la transformación de la caolinita produce cuarzo y mullita. El cuarzo participa de la aparición de la fase amorfa, inducida por la presencia de feldespatos. La mullita debe su aparición a la misma reacción a partir de la caolinita. De la transformación de feldespatos, sólo la ortoclasa aumenta.

De igual manera, desaparece la muscovita que actúa como fundente a esas temperaturas.

Dilatometría

A partir de una probeta de misma composición que el aislador, y tratada al mismo momento en la estufa y horno, se llevó a cabo la prueba de dilatometría.

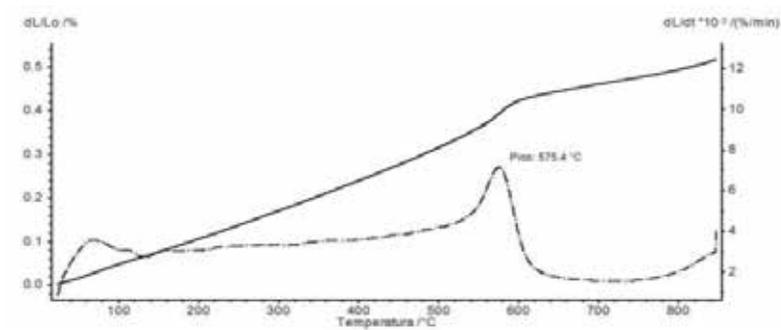


Figura 5. Curva de dilatometría de la fórmula 4

No se observa la transición de la cristobalita a 180-220°C, dado que no se detectó esta fase por DRX. La curva muestra un accidente térmico a 575.4°C que corresponde a la transición del cuarzo, siendo la forma del cuarzo a temperatura ambiente, la forma α que cambia de manera reversible a la forma β a 573-575 °C.

La fase α de baja temperatura es menos simétrica que la de alta temperatura. Asimismo, ocupa menor volumen. A pesar de que ambas fases se indexen en una red hexagonal, la forma α tiene una simetría trigonal mientras que la forma β tiene la simetría hexagonal¹⁹. Esta transición se acompaña de una expansión lineal igual a 0,45%. La inversión α - β del cuarzo puede causar grietas si el enfriamiento es demasiado rápido.

En el caso estudiado, la variación es pequeña, ya que el contenido residual de cuarzo es bajo y no ocasionaría fisuras por enfriamiento brusco durante el proceso de quemado.

Medidas mecánicas

El gran número de investigaciones sobre porcelanas para aisladores conllevó a tres hipótesis principales para explicar la resistencia mecánica de esas formulaciones. Carty y Senapati²⁰ las describieron como la hipótesis de mullita, la hipótesis de refuerzo de la matriz y la hipótesis de fortalecimiento por dispersión.

La primera sugiere que la resistencia de la porcelana depende del enclavamiento tipo “filtro” de agujas de mullita. Cuanto más altos el contenido de mullita y enclavamiento, tanto mejor la resistencia. Los factores entonces son la temperatura de sinterización y la composición de alúmina y sílice en las materias primas.

La segunda hipótesis atañe al desarrollo de fuerzas de compresión en la fase vítrea por los diferentes coeficientes de expansión térmica de los materiales. Cuanto más importantes estas fuerzas, tanto mejor la resistencia de la porcelana. Se conoce este fenómeno como el efecto de pre-compresión.

La tercera hipótesis sustenta que las partículas dispersas en la fase vítrea, tales como cuarzo y mullita limitan el tamaño de los defectos de Griffith, lo que resulta en mejor resistencia. Existen pruebas que sustentan cada una de esas hipótesis. Entre otras cosas, los factores que influyen son los coeficientes de expansión térmica y propiedades elásticas de las fases, la fracción en volumen de las mismas y la distribución de tamaño de cristales²⁰. La porosidad es otro factor importante.

Hay una gran cantidad de modelos que relacionan la porosidad con las propiedades mecánicas, generalmente resistencia a la tracción o compresión. Una ecuación a menudo utilizada en materiales sinterizados es la siguiente: $\sigma = \sigma_0 \exp(-bp)$ (1), en la cual σ y σ_0 son las resistencias a la tracción o compresión con porosidad p y sin porosidad. La ecuación aplica en rangos limitados de porosidad²¹.

El modelo de la colección de granos²² expande el rango de porosidad en el cual se aplica la ecuación:

$\sigma = \sigma_0 (1-p^2)^2 \exp(-bp)$ (2). Se asemeja a la ecuación (1) por porosidades pequeñas.

Otra ecuación fue propuesta por Haynes [23]: $\sigma = \sigma_0 (1-p)/(1+bp)$ (3).

Balshin²⁴ propuso para cerámicas metálicas: $\sigma = \sigma_0 (1-p)^n$ (4) y Hasselman²⁵, una simple relación lineal para refractarios: $\sigma = \sigma_0 - bp$ (5), que no puede ser correcta en todo el rango de porosidad si $b \neq \sigma_0$.

Aunque no hay relaciones directas entre las resistencias a la tracción y flexión, cada modelo fue probado a partir de los valores del módulo de rotura y el mejor ajuste se logró con el modelo lineal. Se trazó entonces la relación entre porosidad y módulo de rotura en flexión.

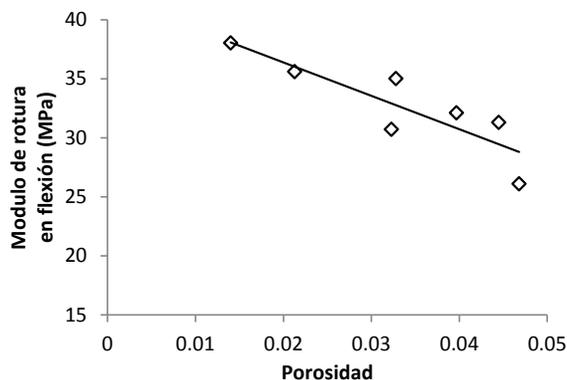


Figura 6. Relación entre módulo de rotura en flexión y porosidad

Se logra así la relación: $MR = -283.44 p + 42.06$ donde p es la porosidad y MR el módulo de rotura en MPa. El coeficiente de correlación es igual a $R^2 = 0.76$, no tan bueno. Eso significa en nuestro caso que otros factores intervienen (morfología de la fase mullita y tamaño de cristales, por ejemplo), lo que es muy común en sistemas donde intervienen fenómenos químicos, tales como cristalización, disolución, transformación metamórfica, etc.

Para una porosidad nula, $MR_0 = 42.06$ MPa, el modelo es insuficiente, pues es evidente que la linealidad deja de ser válida por una porosidad pequeña: si $p = 0.148$, $MR = 0$. Con más datos a porosidades más altas, uno de los otros modelos estudiados llevaría a un mejor ajuste. Por fin, los valores de módulos de rotura en flexión son lo suficientemente altos para cumplir con los criterios técnicos. Tal vez sea posible mejorar la resistencia mecánica mediante el uso de un cuarzo más fino, ya que el tamaño óptimo definido en la literatura sería 10-30 micrones.

Medidas eléctricas

Se llevaron a cabo las medidas dieléctricas en el Laboratorio N°6 de Electricidad de la Universidad Nacional de Ingeniería. Dos piezas fueron probadas, según norma ANSI 29.3, en comparación con un producto importado.



Figura 7. Aislador esmaltado probado en fuerza dieléctrica

Los aisladores deben resistir 25 kV y 12 kV durante 1 minuto en seco y húmedo, respectivamente. La tabla 5 recopila los valores de voltaje y corriente de fuga para los tres productos.

Tabla 5. Voltajes y corrientes de fuga para los tres aisladores

	Cerartec 1	Cerartec 2	Importado
% absorción de agua	0,36	0,85	0,03
En seco			
Voltaje (KV)	25	22	25
Corriente de fuga (mA)	0,23	0,36	0,31
En húmedo			
Voltaje (kV)	15	No estable	No estable
Corriente de fuga (mA)	0,14	No estable	No estable

El único producto que cumple con la norma es el producto Cerartec 1. Por ello, fue él cuyas propiedades de aislamiento fueron medidas. La medida se realizó, sometiendo la pieza a 500 V. Un multímetro indica la resistencia que en ese caso fue igual a 107 M.Ohm.

Aparece claramente que la absorción de agua ejerce una influencia importante sobre los resultados, pero no es el único parámetro. Por lo tanto, se estableció, para la fórmula 4, el límite de absorción de agua posible a $< 0,5\%$. Se supone que el producto importado lleva elementos químicos poco favorables a una buena resistencia dieléctrica en húmedo.

CONCLUSIÓN

Se pudo desarrollar formulaciones de aisladores eléctricos basados en mezclas de arcillas, cuarzo, feldespato y alúmina. El proceso cuenta con etapas de moldeo, secado, calcinación, esmaltado y tratamiento térmico final.

Para algunas formulaciones, la absorción de agua es $< 1\%$ después de esmaltado y no solamente la formulación influye sobre este parámetro, sino también el proceso térmico. Las propiedades mecánicas son suficientes para la aplicación final y dependen de la porosidad según un modelo lineal en el rango de porosidades investigado.

La curva de dilatometría muestra que queda poco cuarzo en el aislador final, tal como lo comprueba la difracción de Rayos X que, además muestra que las fases presentes son la fase vítrea, un poco de cuarzo y mullita.

Las propiedades eléctricas son buenas con la fórmula 4, cuando se respeta un límite de absorción de agua $< 0,5\%$.

AGRADECIMIENTO

Los autores reconocen y agradecen el soporte financiero del INNOVATE Perú (FINCyT) en el marco del programa PIPEI. Título del proyecto:

Mejoramiento de aisladores eléctricos de cerámicos vitrificados para uso en sistemas de media tensión. Código: PIPEI-5-P-004-13

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Goudle J. Silicone rubber for electrical insulators. [en línea]. DOW Corning; 1998. [accesado 08 de diciembre del 2014]. Disponible en: http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/rubber_tech98.pdf
2. Cho YS, Yoon KH. Dielectric ceramics. En Nalwa HS. Editor. Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. New York: Academic Press. 2001; 4(5): 175–199.
3. Sangawar SR, H.H. Kumar HH. Alumina-based ceramic material for high-voltage ceramic substrate. Def Sci J. 2006; 56(2): 269-278.
4. Gerson R, Marshall TC. Dielectric Breakdown of Porous Ceramics. J Appl Phys. 1959; 30(11): 1650.
5. Roula A, Boudeghdegh K, Boufafa N. Improving usual and dielectric properties of ceramic high voltage insulators. Ceramica. 2009; 55: 206-208.
6. Olupot PW. Assessment of Ceramic Raw Materials in Uganda for Electrical Porcelain. [Tesis de licenciatura]. Stockholm: Royal Institute of Technology; 2006.
7. Olupot PW. Characterization of ceramic raw materials in Uganda for production of electrical porcelain electrical insulators. [Tesis doctoral]. Stockholm: Royal Institute of Technology; 2010.
8. Higuchi N, Ogawa Y, Watanabe A, inventores; NGK Insulators Ltd, cesionario. Method of manufacturing porcelain for electric insulators by controlling grain size. US Patent 3,674,519, 1972 Julio 4.
9. Schroeder EJ. Inexpensive high strength electrical porcelain. Am Ceram Soc Bull. 1978; 57; 526.
10. Kobayashi Y, Ohira O, Ohashi Y, Kato E. Strength and Weibull distribution of alumina strengthened whiteware bodies. J Ceram Soc Jpn Int Ed. 1987; 95: 837-841.
11. Prasad CS, Maiti KN, Venugopal R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions. Ceram Int. 2001; 27: 629-635.
12. Maity S, Sarkar BK. Development of high-strength whiteware bodies. J Eur Ceram Soc. 1996; 16:1083-1088.
13. Das KS, K. Dana K. Differences in densification behaviour of K- and Na-feldspar-containing porcelain bodies. Thermochemica Acta. 2003; 406(1-2): 199-206.
14. Chen Y, Clinard FW, Evans BD, Farnum EH, French RH, Gonzalez R, et al. Electrical breakdown of insulating ceramics in a high-radiation field. J Nucl Mater. 1994; 217(1-2): 32-47.
15. Anih LU. Indigenous manufacture and characterization of electrical porcelain insulator.

- Nigerian Journal of Technology. 2005; 24(1): 4-50.
16. Fleszyński J, Ranachowski P, Ranachowski Z, Rejmund F. Ultrasonic non-destructive diagnostics of ceramic line insulators. *Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*. 2005; 47(9):530-535.
 17. Xua N, Lia S, Lia Y, Xuea Z, Yuanb L, Zhang J, et al. Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste. *Ceram Int*. 2015; 41(4): 5807-5811.
 18. Pawlowski L. The relationship between structure and dielectric properties in plasma-sprayed alumina coatings. *Surf Coat Technol*. 1988; 35(3-4): 285-298.
 19. Moss GW. *Mathematical Models of the Alpha-Beta Phase Transition of Quartz*. PhD Thesis, , 1999. [Tesis doctoral]. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute; 1999.
 20. Carty WM, U. Senapati U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J Am Ceram Soc*. 1998; 81(1): 3-20.
 21. Hamiuddin M. Correction between mechanical properties and porosity of sintered iron and steels. *Powder Metall Int*. 1986; 18: 73-76.
 22. Sherban NI. *Poroshkovaya Metallurgiya (Powder Metallurgy)*. 1973; 9: 57.
 23. Haynes R. *Powder Metall*. 1971; 14(27): 71-77.
 24. Balshin MY. Relation of mechanical properties of powder metals and their porosity and the ultimate properties of porous metal-ceramic materials. *DOKL Akad SSSR*. 1949; 67(5): 831-834.
 25. Hasselman DPH. Unified theory of thermal shock resistance of ceramic materials. *J Am Ceram Soc*. 1969; 52: 600-604.

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO₂ MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NiO

María Galicia Toralva^a, José L. Solís^a, Mónica M. Gómez^{*a}

RESUMEN

Electrodos de trabajo de celdas solares sensibilizadas de óxido de titanio (TiO₂) fueron modificados con nanopartículas de óxido de níquel (NiO), las cuales fueron sintetizadas a partir de cloruro de níquel (NiCl₂·6H₂O). El depósito del electrodo de trabajo se realizó mediante la técnica del Doctor Blade y la sensibilización del mismo se realizó utilizando como fotosensibilizador al colorante comercial: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719. La caracterización estructural y morfológica de los electrodos de trabajo se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. La caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de trabajo y de las celdas solares se realizó mediante la medición de la eficiencia de conversión fotón incidente-electrón generado (IPCE), y la caracterización corriente-voltaje, respectivamente. La presencia del Ni en el polvo TiO₂ se determinó mediante absorción atómica y se encontró en una concentración de 125 ppm. Las medidas de eficiencia como celda solar, reportan para las celdas obtenidas con TiO₂ modificado con NiO (TiO₂.NiO) de forma óptima un valor de 3,7%, mayor que el correspondiente a la celda obtenida sólo con TiO₂, que alcanzó una eficiencia de 1,4%.

Palabras clave: celdas solares sensibilizadas, dióxido de titanio, óxido de níquel, nanopartículas.

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON TiO₂ MODIFIED WITH NiO NANOPARTICLES

ABSTRACT

Sensitized solar cells working electrodes of titania (TiO₂) nanoparticles were modified with nickel oxide (NiO), which were synthesized from nickel chloride (NiCl₂·6H₂O). The deposit of the working electrode was performed by Doctor. Blade technique and the sensitization process was performed using commercial dye: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú
mgomez@uni.edu.pe.

(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), also known as N719. The structural and morphological characterization of the working electrodes was performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The photoelectrochemical characterization of the working electrodes and solar cells was performed by measuring the Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) and the current-voltage, respectively. Ni concentration in the TiO_2 powder was 125 ppm as determined by atomic absorption. Efficiency measurements as solar cell, for TiO_2 modified with NiO ($\text{TiO}_2\text{:NiO}$) reached a value of 3.7%, greater than that obtained for solar cells base only on TiO_2 , which reached an efficiency of 1, 4 %.

Key words: sensitized solar cells, titanium dioxide, nickel oxide, nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

El TiO_2 es un semiconductor de bajo costo, no tóxico, que se utiliza como un pigmento blanco en pinturas de pared, pastas de dientes, y protectores solares. Se presenta principalmente en las fases de anatasa, rutilo y brookita, siendo sus fases cristalinas más relevantes las dos primeras. Para aplicaciones en celdas solares la fase cristalina anatasa es la más empleada debido a una mejor absorción de colorante, un transporte eficiente de electrones y una mayor estabilidad en el tiempo¹.

En el presente trabajo se utilizó un polvo comercial de TiO_2 denominado P25, de la empresa Dyesol, el cual posee un tamaño de partícula promedio de 21 nm² y una banda prohibida (E_g) = 3,2 eV.

El NiO es un importante semiconductor tipo p con un valor de E_g en el rango de 3,6 a 4,0 eV³. Es considerado como un material prometedor, con aplicaciones potenciales en diversos campos, incluyendo catalizadores, dispositivos fotovoltaicos, electrodos de celdas de combustible, entre otros^{4,5}.

La conversión de energía solar en energía eléctrica en una celda sensibilizada se puede explicar en dos etapas: primero la absorción de los fotones por parte de las moléculas del colorante, y segundo el transporte de electrones en el semiconductor⁶. Luego los electrones son llevados a través del semiconductor al vidrio conductor y después son canalizados a un circuito externo donde se produce la recolección de carga y donde puede realizar trabajo. Finalmente se dirigen al contraelectrodo donde realizan contacto con el electrolito, reduciendo el colorante que se encontraba oxidado, y se completa el circuito de la celda.

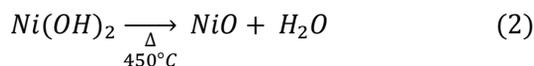
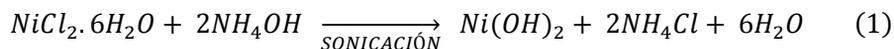
Se han estudiado diferentes modificaciones del electrodo de trabajo, lo que consistió en obtener el TiO_2 modificado con otros óxidos semiconductores como SnO_2 ⁷, MgO ⁸, ZnO ⁹ and NiO ¹⁰.

Específicamente en el presente trabajo se utilizaron los métodos sonoquímico y la técnica del Dr. Blade¹¹⁻¹⁴, que se caracterizan por ser económicas y versátiles para la obtención del óxido de níquel y el depósito del electrodo de trabajo, respectivamente.

La preparación del NiO se obtuvo empleando como precursor el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, el cual fue solubilizado en etanol en una proporción de 3:1. Se buscó la optimización de la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas de TiO_2 , modificándolo con diferentes concentraciones de NiO ($\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$).

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis se realizó por el método sonoquímico¹⁵ utilizando una solución 0,1 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en etanol y agua en la proporción de 3:1. A esta solución se le agregaron unas gotas de amoníaco concentrado hasta alcanzar un pH de 9, punto en el cual se formó una suspensión verdosa, que se expuso a radiación ultrasónica (42 kHz) durante 2h. Finalmente, la suspensión se centrifugó y el precipitado se secó a 80°C durante 30 min. y luego se sometió a tratamiento térmico de 450°C por 30 min obteniéndose así un polvo de color verde. Las ecuaciones 1 y 2 presentan las reacciones químicas propuestas para este proceso de síntesis¹⁶:



La preparación del electrodo de TiO_2 se realizó empleando el polvo comercial P25¹⁷. Para ello se preparó una pasta empleando 0,5 g de dicho polvo con 2 ml de etanol, con una bagueta se homogenizó hasta no encontrar presencia de grumos. Luego de esto se sometió a agitación magnética por espacio de 30 min, en este punto se inició el proceso denominado *Mezcla Homogénea* que consistió en adicionar gotas de una suspensión de Ni(OH)_2 obtenida para diferentes concentraciones de la solución $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tabla 1). Durante este proceso de goteo la pasta se mantuvo en agitación y posteriormente se sometió a sonicación durante 15 min.

La preparación de los sustratos, donde se depositaron las películas, fueron lavados cuidadosamente y luego sobre ellos se colocó una máscara (con ayuda de la cinta Magic Tape), que dejó un área de trabajo cuadrada de 5 mm de lado, sobre la cual se depositó la pasta modificada de TiO_2 por la técnica del Dr. Blade. El tratamiento térmico de la película se realizó a 450 °C durante 45 min obteniéndose la película de TiO_2 modificado con NiO ($\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$).

Tabla 1. Cuadro de concentraciones de las diluciones molares de NiCl₂·6H₂O empleadas para la preparación de la pasta a ser usada en el electrodo de trabajo y las concentraciones de Ni esperadas en cada uno de ellos.

N°	NiCl ₂ ·6H ₂ O (mM)	Concentración Ni (ppm)
1	0	0
2	12,5	52,8
3	25,0	105,7
4	50,0	211,3
5	10,0	422,6

La sensibilización de las películas se realizó usando una solución 50 mM del colorante Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719, en la cual se sumergieron durante 7 h, luego las películas fueron lavadas con alcohol para eliminar el exceso de colorante adsorbido en la superficie de las películas. Este tratamiento produjo películas de coloración carmín oscuro.

El contraelectrodo de la celda consistió en una película delgada de platino¹⁸ que se depositó sobre un sustrato de vidrio conductor FTO usando la técnica del Dr. Blade, y fue sinterizado a una temperatura de 450 °C.

El armado de la celda (figura 1) se procedió colocando entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo una gota del electrolito correspondiente al par redox/ triyoduro (I⁻/I₃⁻) con código de producto EL-HSE.

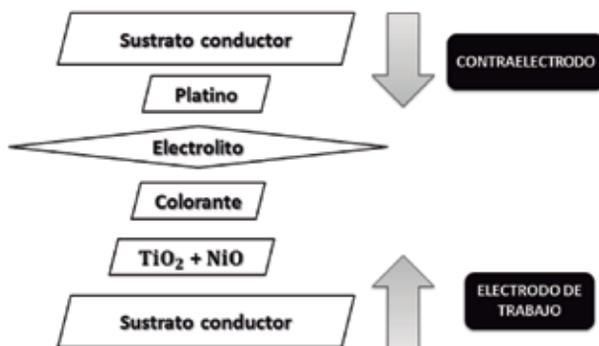


Figura 1. Armado de la celda.

La caracterización estructural por difracción de rayos X de las partículas de Ni(OH)₂ y de NiO se realizó empleando un difractorímetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de CuK α ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de 3°/min. Los estudios de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo se realizaron en un microscopio JEOL JSM-7100FT.

La determinación de la cantidad de Ni en el electrodo de trabajo se realizó mediante la técnica de absorción atómica mediante un espectrofotómetro Shimadzu AA-7000, empleando un cátodo para ese metal.

La evaluación fotoelectroquímica del electrodo de trabajo fotón incidente-electrón generado (IPCE de los términos en inglés *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*) se realizó en un sistema como el mostrado en la figura 2, el cual estaba constituido por una lámpara de xenón de 1000 W (marca Oriel Instruments), un sistema óptico constituido por un monocromador Corner Stone, un divisor de haz, un fotodetector y un sistema de adquisición de datos. Se trabajó con un arreglo de 2 electrodos y considerando como el rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nm.

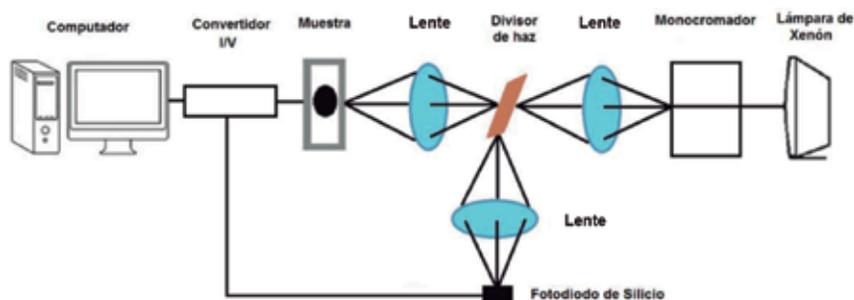


Figura 2. Esquema del sistema de IPCE.

Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un montaje experimental como el presentado en la figura 3, el cual se ubicó en una cámara oscura y constó de una fuente de iluminación de 250 W, que brindó una irradiancia de 1000 W/m² sobre la celda evaluada, un banco óptico, un filtro IR, y un sistema de adquisición de datos voltaje-corriente.

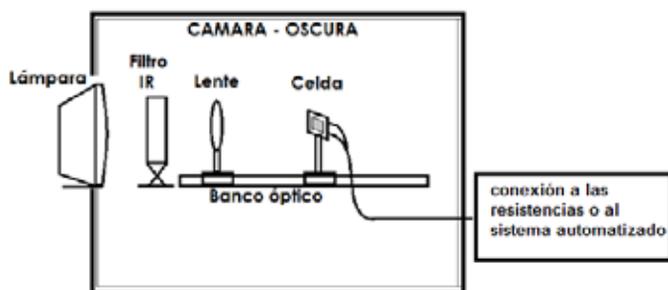


Figura 3. Montaje experimental para las medidas I-V de las celdas solares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de obtener el material compuesto $\text{TiO}_2\text{:NiO}$ se procedió a sintetizar el polvo de NiO y a caracterizarlo estructural y morfológicamente, considerando los mismos parámetros de sinterizado de las películas de $\text{TiO}_2\text{:NiO}$, dado que la cantidad de NiO en dichas películas, es tan pequeña que no será identificada por las técnicas utilizadas en el presente trabajo.

Durante el proceso de síntesis del NiO, el precipitado verdoso que se obtuvo luego de secar el material a 80°C fue analizado por difracción de rayos X y se confirmó la presencia del Ni(OH)_2 , como lo muestra la figura 4.

De acuerdo a dicha gráfica se evidencia que los picos de difracción mostrados en la figura correspondieron al Ni(OH)_2 debido a que los picos fueron asignados al patrón estándar de difracción presentado por la JCPDS (tarjeta N° 14-0117)¹⁹.

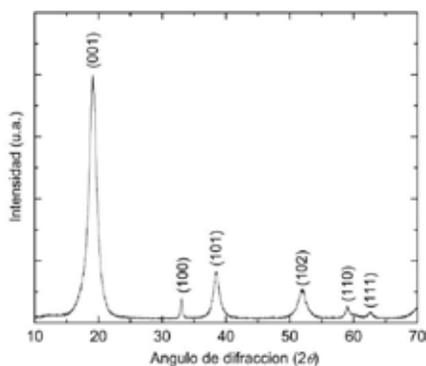


Figura 4. Caracterización por difracción de rayos X del Ni(OH)_2 .

Luego de realizar un tratamiento térmico del Ni(OH)_2 , a una temperatura de 450°C se obtuvo el NiO, como se aprecia en el difractograma presentado en la figura 5. Donde se evidencian los picos de difracción a los ángulos 2θ de $37,3^\circ$ y $43,3^\circ$, asignados a los planos de reflexión 111 y 200 de la fase cúbica, respectivamente²⁰, según los datos JCPDS (tarjeta N° 47-1049)¹⁹. Como se observa en la figura 5, no se muestran picos correspondientes al Ni(OH)_2 , lo que significa, que luego del tratamiento térmico, la totalidad de ese compuesto se transformó en NiO.

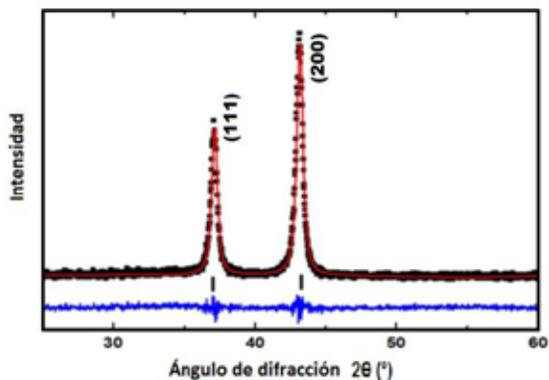


Figura 5. Difractograma de rayos X del NiO empleado para la modificación del electrodo de trabajo de las celdas solares sensibilizadas.

Para el cálculo del tamaño promedio del cristalito se refinó el difractograma empleando el método de Rietveld²¹, usando un programa comercial llamado TOPAS²², obteniendo un tamaño del cristalito de 20 nm.

En la figura 6 se observa el análisis de microscopía electrónica de barrido del NiO, evidenciándose conglomerados cristalinos laminares con gran heterogeneidad en distribución de tamaños, ya que se pueden encontrar entre los 20 y 250 nm.

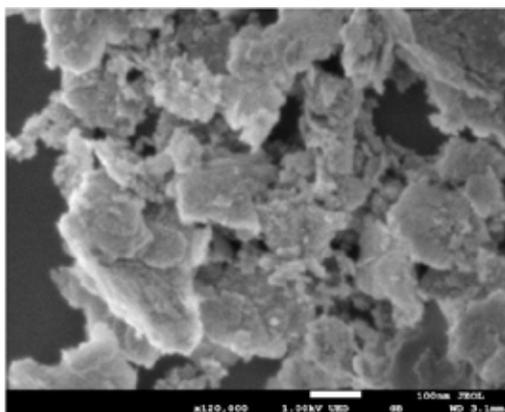


Figura 6. Micrografía electrónica de barrido del polvo de NiO obtenido por sonoquímica.

La caracterización fotoelectroquímica para el electrodo de trabajo sensibilizado de $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$ (concentración de 25 mM de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) evaluado mediante la medición del IPCE, se presenta en la figura 7, donde se observa un valor por encima del 63% para una longitud de onda de aproximadamente 530 nm, que está en concordancia con el máximo de absorción del colorante N719 empleado en este trabajo²³.

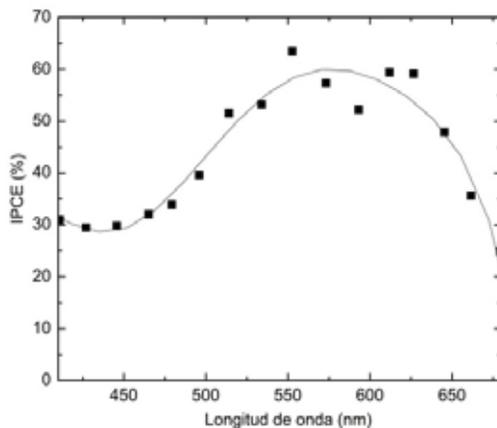


Figura 7. Curva de IPCE de la celda solar construida con el electrodo de trabajo $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$.

La figura 8 muestra las medidas de la evaluación corriente-voltaje de la celda solar empleando como electrodo de trabajo $\text{TiO}_2\cdot\text{NiO}$ con diferentes concentraciones de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostradas en la tabla 1.

Se observa que el voltaje de circuito abierto alcanza un valor promedio de 740 mV y la corriente en corto circuito presenta un máximo de 1,88 mA para cuando es sometido a la mezcla de TiO_2 con una concentración de 25 mM de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

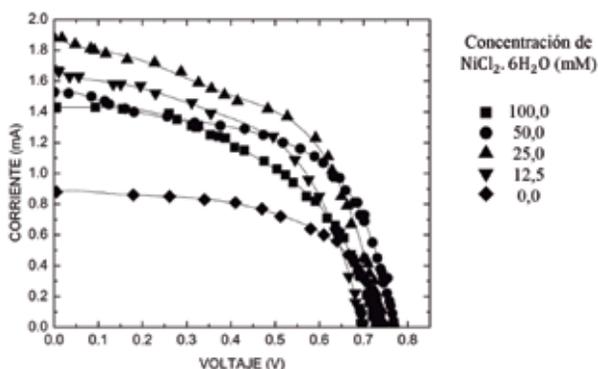
Como se puede observar de acuerdo a la figura 8, se tiene un valor máximo para el caso que representa una concentración de 25 mM, decayendo las eficiencias luego de dicha concentración.

Para el análisis con la espectroscopía de absorción atómica se usó una mezcla en polvo de TiO_2 y NiO que se preparó de una solución de $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 25 mM. El análisis de absorción atómica se realizó a condiciones ambientales una temperatura de 26,6 °C y una humedad relativa de 61%. La tabla 2 muestra los resultados obtenidos referentes a la cantidad de níquel en la muestra analizada.

Tabla 2. Resultado de ensayo de determinación de partes por millón de Níquel en muestra de polvo.

Descripción	Ensayo	Resultado (ppm)
Polvo de TiO ₂ /NiO	Ni	125

Comparando con la tabla 1, se aprecia que la cantidad de Ni calculada teóricamente y experimentalmente varían en 19,3 ppm lo que representa un 16% del valor esperado.

**Figura 8.** Característica corriente-voltaje para celdas solares construidas con electrodos de trabajo preparados con diferentes concentraciones de NiCl₂.6H₂O.

La figura 9 muestra la representación de los parámetros que determina el rendimiento de la celda solar (η), como son: la corriente de corto circuito, voltaje, el voltaje de circuito abierto y el factor de forma (FF), en función de la concentración de NiCl₂.6H₂O. Se observa que a medida que la concentración del NiCl₂.6H₂O disminuye el valor de la eficiencia solar aumenta, encontrándose el valor óptimo una concentración aproximada de 25 mM de NiCl₂.6H₂O.

A continuación se presentan los datos experimentales en la tabla 3, correspondientes a la figura 9, obtenidos a diferentes concentraciones de la *Mezcla Homogénea*.

Tabla 3. Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo a las concentraciones de las diluciones empleadas.

NiCl ₂ .6H ₂ O (mM)	I _{sc} (mA)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
0	0,88	0,75	0,56	1,48
12,5	1,63	0,70	0,53	2,39
25,0	1,88	0,74	0,68	3,73
50,0	1,52	0,77	0,53	2,51
100,0	1,43	0,73	0,50	2,09

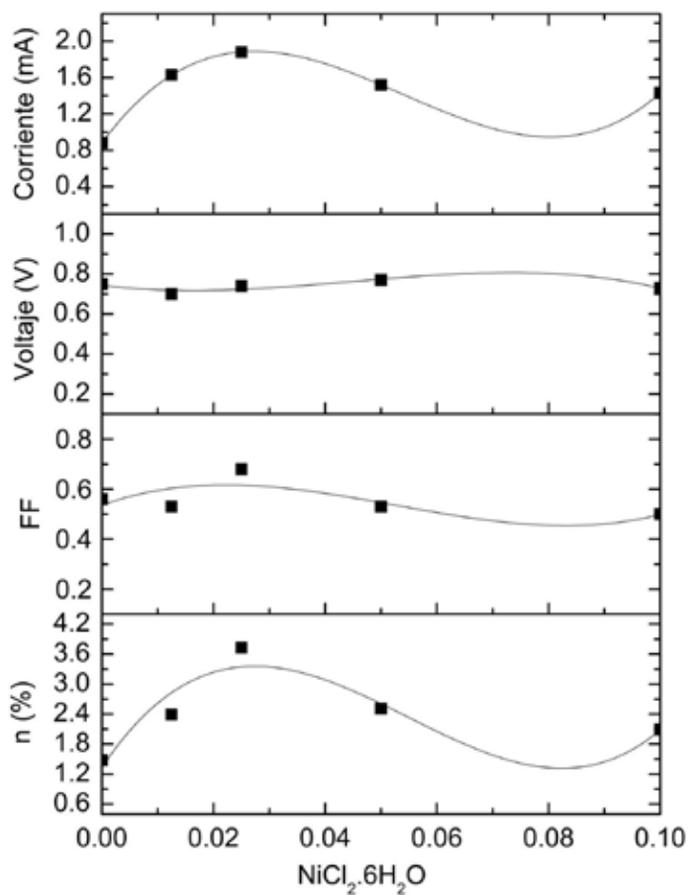


Figura 9. Gráfica de corriente, voltaje, factor de forma (FF) y eficiencia (η) vs la concentración de dilución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (las líneas se han trazado como guías visuales).

De acuerdo a la gráfica anterior se puede evidenciar que la corriente es la encargada de definir el comportamiento de la eficiencia de la celda, se observa que la corriente presenta un valor mínimo de 0,88 mA para la celda convencional de TiO₂, con una eficiencia de 1,48%, y de un máximo de 1,88 mA para la celda que cuenta con una concentración de 25 mM de NiCl₂.6H₂O que refiere a una eficiencia de 3,73%.

Se observa para los casos referentes al voltaje y al factor de forma no cambian significativamente con las modificaciones de NiO realizadas a las celdas; el voltaje en circuito abierto varía entre 0,70 y 0,75 V, mientras que el factor de forma se encuentra entre 0,50 y 0,68.

Se observa, a partir de los resultados, que a medida que se incrementa la concentración de NiO la eficiencia de la celda disminuye, dado que el NiO actuaría como un aislante evitando el transporte de electrones en el semiconductor.

CONCLUSIONES

La modificación de la suspensión de TiO₂ con Ni(OH)₂, afecta al rendimiento de la celda solar de diferentes maneras, dependiendo principalmente de la concentración de NiO presente en la composición del electrodo de trabajo de la celda solar.

El incremento de la eficiencia de la celda se atribuiría a los siguientes procesos:

a) Para las partículas de TiO₂, cuyas superficies se encuentran total o parcialmente adheridas con NiO y que no lograron recubrirse directamente con el colorante; los electrones energizados pueden transferirse a la banda de conducción del TiO₂ cruzando la banda prohibida del NiO por medio del efecto túnel [24], ya que el nivel LUMO del colorante es inferior a la de banda de conducción del NiO (- 2,36 eV).

b) El NiO que se adhiere a la superficie de las partículas de TiO₂ actúa como un aislante o una barrera para evitar la recombinación de electrones, lo que lleva a una eficiencia de conversión de potencia mayor de DSSC.

Se evidenció que luego de obtener el pico máximo de eficiencia de las celdas, los valores obtenidos disminuyen debido a la cada vez menor concentración de NiO que no lograría generar el efecto buscado para el mejoramiento de la celda²⁵. Esto podría deberse a que la cantidad de NiO impide el paso de la corriente eléctrica, es decir el NiO actúa como un aislante ya que en referencia al colorante N719, el primero presenta una banda de conducción mayor al LUMO del colorante, lo que genera que no se pueda dar el salto electrónico a través de este semiconductor.

AGRADECIMIENTO

Las autoras (M. Galicia y M. Gómez) agradecen al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación individual recibida.

Este trabajo ha sido desarrollado gracias al auspicio recibido por del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) por medio de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Park N, Van de Lagemaat J, Frank A. Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells. *J Phys Chem B*. 2000; 104: 8989- 8994.
2. DyeSol. Global leaders in dye solar cell technology. [Internet]. Disponible en: <http://www.dyesol.com/>
3. Yang H, Tao Q, Zhang X, Tang A, Ouyang J. Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials. *J Alloys Compd*. 2008; 459(1–2): 98-102.
4. Borgström M, Blart E, Boschloo G, Mukhtar E, Hagfeldt A, Hammarström L, Odobel F. Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: toward new photovoltaic devices. *J Phys Chem B*. 2005;109(48):22928-34.
5. Raut BT, Pawar SG, Chougule MA, Sen S, Patil VB. New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. *J Alloys Compd*. 2011;509(37): 9065-70.
6. Halme J. Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary. [Tesis de doctorado]. Helsinki: Helsinki University of Technology; 2002
7. Sun W, Sun X, Peng T, Liu Y, Zhu H, Guo S, et al. A low cost mesoporous carbon/SnO₂/TiO₂ nanocomposite counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*. 2012; 201:402-7.
8. Senevirathna MKI, Pitigala PKDDP, Premalal EVA, Tennakone K, Kumara GRA, Konno A. Stability of the SnO₂/MgO dye-sensitized photoelectrochemical solar cell. *Sol Energ Mat Sol C*. 2007; 91(6):544-7.
9. Chou C-S, Chou F-C, Kang J-Y. Preparation of ZnO-coated TiO₂ electrodes using dip coating and their applications in dye-sensitized solar cells. *Powder Technol*. 2012; 215–216: 38-45.
10. Chou C-S, Lin Y-J, Yang R-Y, Liu K-H. Preparation of TiO₂/NiO composite particles and their applications in dye-sensitized solar cells. *Adv Powder Technol*. 2011; 22(1): 31-42.
11. Pérez M. Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos. Córdoba: Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada, Universidad de Córdoba; 2005.
12. Back H, Kim J, Kim G, Kyun Kim T, Kang H, Kong J, et al. Interfacial modification of hole transport layers for efficient large-area perovskite solar cells achieved via blade-

- coating. *Sol Energ Mat Sol C*. 2016; 144:309-15.
13. Habibi MH, Parhizkar J. Cobalt ferrite nano-composite coated on glass by Doctor Blade method for photo-catalytic degradation of an azo textile dye Reactive Red 4: XRD, FESEM and DRS investigations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2015; 150:879-85.
 14. Kontos AI, Kontos AG, Tsoukleris DS, Bernard M-C, Spyrellis N, Falaras P. Nanostructured TiO₂ films for DSSCS prepared by combining doctor-blade and sol-gel techniques. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008; 196(1-3):243-8.
 15. Wang H, Zhang J-R, Zhao X-N, Xu S, Zhu J-J. Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method. *Materials Letters*. 2002; 55(4):253-8.
 16. Nalage SR, Chougule MA, Sen S, Joshi PB, Patil VB. Sol-gel synthesis of nickel oxide thin films and their characterization. *Thin Solid Films*. 2012; 520(15): 4835-40.
 17. Novochem. <http://www.novochem.ro/letoltes/aeroxide%20tio2%20p25%20en.pdf>.
 18. Montesinos F. Dispositivos fotoelectrocrómicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante in Área de Energías Renovables. Cartagena: Universidad Politécnica de Cartagena; 2010.
 19. Zhang W, Han Y, Zhang H, Li S, Wang C. Synthesis of NiO flower-like microspheres and their Electrochemical Performance. *Int J Electrochem Sci*. 2013; 8: 12719 - 12725.
 20. Tanabe E, Assaf E. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de no com CO. *Quím Nova*. 2009; 32(5): 1678-7064.
 21. Petrick S, Castillo R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *REVCUNI*. 2004; 1-5.
 22. Bruker, Topas: Total Pat tern Analysis Solution, www.bruker.com, Editor. 2011. p. 1-12.
 23. Wang Z-S, Kawauchi H, Kashima T, Arakawa H. Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. *Coord Chem Rev*. 2004; 248(13-14):1381-9.
 24. Bandara J, Yasomanee J. P-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells. *Semiconductor Science and Technology*. 2007; 22(2): 20-24.
 25. Wang J, Ball J, Barea E, Abate A, Alexander-Webber J, Huang J, et al. Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells. *Nano Lett*. 2014; 14 (2): 724-730.

INFORMACIONES

La Sociedad Chilena de Química realizó del 19 al 22 de enero de 2016, el **32° Congreso Latinoamericano de Química - CLAQ 2016**, en conjunto con las XXXI Jornadas Chilenas de Química, en Sonesta Hotel Concepción, Chile. A este encuentro internacional asistieron muchos participantes del área de la química, de los sectores académico, industrial y empresarial de Latinoamérica y el Mundo. Una delegación de 20 socios de la SQP asistió a este magno evento.

Esta reunión científica se enmarcó dentro de la celebración del septuagésimo aniversario de la SCHQ.

Al término del **CLAQ 2016**, la **Sociedad Cubana de Química** solicitó ser la sede del 33° Congreso Latinoamericano de Química en La Habana, Cuba, del 09 al 12 de octubre del 2018

XXVIII CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA MARZO 2017, LIMA-PERÚ

La Sociedad Química del Perú (SQP), con auspicio de la Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas (FLAQ) organiza el XXVIII Congreso Peruano de Química, que se realizará del 29 al 31 de marzo del 2017, en la ciudad de Lima, Perú. Invitamos a los profesionales, investigadores y estudiantes de química, ingeniería química, bioquímicos, docentes de química y ciencias afines, a participar en este importante evento.

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidenta Honoraria: OLGA R. LOCK SING
Presidenta: ANA MARÍA MUÑOZ JÁUREGUI
Vice-Presidente: NEPTALÍ ALE BORJA
Secretaria Ejecutiva: CLAUDIA VILLANUEVA
Directora de Conferencias: JUANA HUAMÁN
Directora de Mesas Redondas y Simposios: ANA MARÍA OSORIO
Directora Científica: ANA VALDERRAMA
Tesorera: ANA MARÍA OSORIO
Director de Organización: JUAN MANUEL PARREÑO
Directora Administrativa: FLOR DE MARÍA SOSA MASGO
Directora de Publicaciones: ANA MEDINA ESCUDERO
Director de Relaciones Públicas y Protocolo: JOSÉ ALIAGA ARAUCO
Directora de Cursos: EVA THOMAS CHOTA
Directora de QUIMITEC: ANGÉLICA RODRÍGUEZ BEST
Directora de Difusión: ELIANA CONTRERAS

REUNIÓN DE DEMOSTRACIÓN BASE DE DATOS THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY

Se asistió a la reunión realizada por el Sr. André Britto, representante de ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, para la demostración de la base de datos, en la Biblioteca de la Universidad Peruana Cayetano Heredia.

Este recurso es una importante fuente de información especializada en el ámbito de la QUÍMICA, respaldado por la Sociedad Científica de Química del Reino Unido. Esta base de datos cuenta con revistas de alto nivel de impacto, además de libros e importantes investigaciones.

Esta reunión contó con la participación de representantes del Departamento de Química y Biología de la Facultad de Ciencias, la Lic. Yenny Castañón, la Lic. Betsy Enríquez y la Docente Gilma Fernández, así como en representación de la Sociedad Química del Perú, la O.F. Gabriela Sobrino, Ing. Gradys Torres y Srta. Mercedes Camacho M. en esta reunión se abordaron temas relacionados a los contenidos, tipos de accesos, tipo de negociación como la compra a perpetuidad o por suscripción, adquirir paquetes, títulos a títulos, además del tema de costos.

Obituario

† La Sociedad Química del Perú comunica que el 02 de diciembre del 2015 dejó de existir la Sra. Graciela Canales Pichilingue Vda. de Huertas madre de nuestra socia, Dra. Doris Huertas Canales, el 25 de enero del 2016 Sr. Eusebio Bravo Marchena, padre de la Dra. Marta Bravo Ayala, socia de nuestra institución, y el 25 de febrero del 2016 el Sr. Tomás Augusto Herrera Zevallos, padre de la Dra. Q.F. Nora Herrera Hernández, miembro de nuestro Consejo Directivo.

¡Nos unimos a su dolor, estimadas Doctoras, y al de toda su familia!