

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

80 años

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 80 N° 1
ENERO - MARZO 2014



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

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

Presidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Past Presidente	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Vice-Presidente	: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui
Secretario General	: Quím Farm. Juan José León Cam
Tesorera	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
Secretario del Consejo	
Directivo	: Mg. Alberto Corzo Lucioni
Directora de Biblioteca	: Quím. Farm. Gabriela Soriano Chávez
Director Administrativo	: Quím. Neptalí Ale Borja
Vocales	: Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre
	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
	: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez
	: Quím. Farm. Nora Herrera Hernández
	: Mg. Hólmer Helí LezamaVigo
	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
	: Mg. Juan Edmundo Estrada Alarcón

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. Róger Juárez Eyzaguirre

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

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

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 - 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui

Editor en Jefe : Luis Valles Fernández

Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar

Universidad de Leipzig - Alemania

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

García Herbosa, Gabriel

Universidad Burgos - España

Gamboa Fuentes, Nadia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur - Perú

Muñoz Jáuregui, Ana

Universidad San Martín de Porres

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Santiago Contreras, Julio

Facultad de Quím. e Ing. Quím.

UNMSM - Perú

Angulo Cornejo, Jorge

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Korswagen Ederi, Richard

Pontificia Universidad Católica del Perú

Picasso, Gino

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of N. Carolina, USA

María del Rosario Sun Kou

Dpto. de Ciencias, Sec. Química, PUCP

Gutiérrez Correa, Marcel

Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Guzmán Duxtán, Aldo

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

Alarcón Cavero, Hugo Arturo

Facultad de Ciencias. UNI - Perú

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

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

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

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 80

ENERO - MARZO 2014

N°1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol 80 N° 1 - 2014)

-	<i>Editorial</i>	1
Trabajos originales		
-	Análisis de biodiesel preparado a partir de residuos de aceite doméstico, mediante RMN, por Juan Carlos Cedrón, Arturo Moncada, Piero Mendoza.	3
-	Estudio de la biosorción de Rojo ácido 18, Azul básico 99 y Amarillo básico 57, presentes en los tintes de cabellos, con residuos de hojas de té verde, por Luciano Bellatin, Óscar Herrera, Abel Navarro, Rosario Sun-Kou y Bertha Llanos.	9
-	Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton, por Carlos Gamarra Güere, Adolfo La Rosa–Toro Gómez.	24
-	Actividad emulsificante y de remoción de metales pesados del ramnolípido producido por <i>Pseudomonas aeruginosa</i> PB 25, por Daniel Giraldo, Susana Gutiérrez y Fernando Merino.	35
-	Síntesis y caracterización de celulosa amorfa a partir de triacetato de celulosa, por José Vega Baudrit, María Sibaja B., Svetlana Nikolaeva N., Andrea Rivera A.	45
-	Micropartículas de Ag/Ag ₂ S tipo core-shell como sensor potenciométrico para la detección de cianuro, por Adolfo La Rosa-Toro Gómez, Renzo Olazo Quispe.	51
-	Actividad antioxidante y fotoprotectora <i>in vitro</i> de una loción y gel elaborados con extracto estabilizado de camu camu (<i>Myrciaria dubia</i> , Kunth), por Miguel Ángel Inocente Camones, Gloria Eva Tomas Chota, Juana Huamán Malla, Ana María Muñoz Jáuregui, Rosa Isabel García Morán, Glorinda Quispe Fuentes, Christian Jesús Palomino Pacheco, Evelyng Del Rosario Taype Espinoza.	65
	80 Años publicando esta revista	78
INFORMACIONES		
-	31° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ 2014).	80

Revista Arbitrada

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

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar"). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
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/lsciou.html) (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsciou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

La Revista de la Sociedad Química del Perú: 80 aniversario

Las instituciones y revistas científicas tienen vida efímera en nuestro país, es el comentario generalizado; afortunadamente eso no es cierto en el caso de la Sociedad Química del Perú que en octubre del 2013 celebró a lo grande su 80 aniversario y este año 2014, en el mes de julio, celebrará el 80 aniversario de la primera publicación de su Revista de Química, antes Boletín de la Sociedad Química del Perú; ambas importantes fechas se celebrarán con el desarrollo del 31 Congreso Latinoamericano de Química y del XXVII Congreso Peruano de Química, que tendrán lugar del 14 al 17 de octubre del presente año en la ciudad de Lima, Perú, y para lo cual la Comisión Organizadora está preparando un importante programa considerando los más variados temas del quehacer químico. Debemos mencionar que la Sociedad Química del Perú es una de las más antiguas de América Latina.

Cuando el grupo de profesionales químicos peruanos, allá en el año 1933, tuvieron la visión de crear la Sociedad Química, acordaron también editar una revista periódica que llevase los modestos frutos del trabajo personal de sus miembros al conocimiento de todos y que sirviera para fomentar la investigación científica y como lazo de unión entre los químicos peruanos y con los centros superiores nacionales y extranjeros. Así, en julio de 1934 se publicó el primer número del Boletín de la Sociedad Química del Perú, llevando este nombre hasta junio del 2003 en que se cambió por Revista de la Sociedad Química del Perú. Asimismo la carátula actual reemplazó a la original en los inicios del año 1998.

Desde 1934 la Revista de Química del Perú se ha publicado trimestralmente y en forma ininterrumpida gracias al esfuerzo de las casi 40 Comisiones de Publicaciones que se han sucedido a lo largo de sus 80 años, y obviamente a la contribución de los cientos de investigadores que han aportado con sus resultados. Ellos han hecho posible la publicación de aproximadamente 1800 artículos científicos de los cuales alrededor del 13,3% corresponden a comunicaciones sobre Química General, Físico Química y Química Inorgánica; 14,8% a Química Orgánica; 12,9% a Química Analítica; 24,9% a Bioquímica, Bromatología, Toxicología; 13,8% a Productos Naturales y Química Industrial, y 19,5% a temas diversos, entre ellos tópicos de alto interés en las dos últimas décadas: la Ciencia de los Materiales y el Medio Ambiente. En relación a los autores, tomando al azar publicaciones de 17 años (1983 a 1999), en los 440 artículos publicados participan 1145 autores, de los cuales el 38,3% son de Perú, 19,3% de Argentina, 19,2% de España, 5,0% de Chile, 5,0% de Alemania, el porcentaje restante corresponde a autores de diversos países: India, Egipto, México, Italia, Francia, entre otros.

En las páginas de la Revista de Química se incluyen, asimismo, los resúmenes de trabajos publicados por otras revistas científicas, comentarios de libros de química, notas de laboratorio, etc., y en su sección Informaciones y Notas de la Sociedad se incluyen noticias de las actividades más importantes de la institución y del mundo científico.

Considero interesante comentar sobre la editorial del primer número, de julio de 1934; en ella se lee "No pretendemos engañarnos sobre el valor intrínseco efectivo de la mayor parte de ensayos que recoja en sus páginas el Boletín de la Sociedad Química, pues hechas las excepciones de escasos maestros, casi todos somos principiantes en la ardua tarea de la investigación de la verdad. Pero este defecto, causado por variadas circunstancias raciales, de educación y de ambiente social, tiene alguna vez que ser vencido; y para ello es preciso que dejando la cobardía a un lado, nos resignemos a las inevitables caídas de un chiquillo que aún

no siente seguro sus músculos, pero que está decidido a caminar.” ¡Qué dirían los fundadores de nuestra querida Sociedad, quienes como lo indican en dicho editorial, publicaron con decisión, aunque con un poco de temor, el primer Boletín, el que ahora a sus 80 años tiene difusión mundial, llega a todos los centros de investigación y principales bibliotecas nacionales y extranjeras. Su canje se realiza con cerca de 200 revistas similares y está indizada en Chemical Abstract, Latindex, EBSCO y Scielo. A partir del año 2007 se encuentra disponible en versión electrónica.

En otra parte del editorial en referencia se dice : “ la Sociedad Química tiene enorme tarea a realizar: carecemos de legislación sobre productos alimenticios y farmacéuticos- ya que la copia fiel o alterada de tal o cual país extranjero no puede considerarse apropiada-; nos falta fijar los métodos analíticos oficiales- ya que la reglamentación francesa o americana conduce a errores completos, en la práctica. La enseñanza de la química en los colegios y aún Universidades y Escuelas Superiores deja mucho que desear, ya sea por falta de material de enseñanza o por deficiencia de los programas oficiales o por incompetencia pedagógica de los que enseñan...”. En estos aspectos, en mi opinión, nos falta todavía mucho por hacer, y seguirá siendo un reto para las futuras generaciones.

Mucho se ha discutido sobre la escasa producción de los peruanos y ello es bastante cierto, pero mi quehacer como docente universitaria por casi cuatro décadas me hace ver con bastante optimismo que en la actualidad hay un cambio, que hay un aumento de la investigación científica en estos últimos años, probablemente porque las universidades han comprendido que su labor no es sola de transmitir conocimientos sino de generarlos, quizás por que hay mayores posibilidades de contar con subvenciones de organismos nacionales y extranjeros, o porque más docentes universitarios han alcanzado las maestrías y doctorados convirtiéndose en impulsores de las investigaciones, o porque nuestro país está en un momento oportuno de desarrollar nuevas industrias, de darle valor agregado a sus recursos naturales, etc., etc. Las razones son muchas. Lo importante es que el estudiante y sus profesores culminen su investigación con la publicación respectiva. Muchas veces es difícil. Me consta. No es fácil redactar. Afortunadamente en estos últimos años también se dan cursos de redacción científica, inclusive de cómo colocar las referencias bibliográficas. La tesis es indispensable para la graduación, pero la publicación en una revista especializada es indispensable para dar a conocer a la comunidad científica los nuevos hallazgos, positivos o negativos.

No puedo dejar de mencionar los difíciles momentos por las que la Sociedad Química ha pasado, muchas veces sin los recursos suficientes para cubrir los costos de impresión; pero el esfuerzo y tesón de los editores y de las diferentes comisiones y con el esporádico apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Perú, lograron siempre cumplir con el compromiso, algunas pocas veces con un ligero retraso. Vaya para todos ellos nuestra gratitud por “quemarse las pestañas” en la revisión de los machotes, en “perseguir a los autores” para que cumplan con las instrucciones y hagan las correcciones solicitadas, en “perseguir a las imprentas” para la entrega oportuna de los ejemplares. Lo digo por la experiencia que pude adquirir como editora de una revista universitaria durante 20 años.

FELICITACIONES a la SOCIEDAD QUÍMICA del PERÚ por el 80 ANIVERSARIO de su REVISTA INSTITUCIONAL

Dra. Olga Lock Sing de Ugaz
Ex Presidenta SQP (1996-1999)

ANÁLISIS DE BIODIESEL PREPARADO A PARTIR DE RESIDUOS DE ACEITE DOMÉSTICO, MEDIANTE RMN

Juan Carlos Cedrón^{1*}, Arturo Moncada¹, Piero Mendoza¹

RESUMEN

Se preparó biodiesel a partir de residuos de aceite doméstico, mediante la reacción de transesterificación usando etanol. El rendimiento de la reacción fue del 78%, y el producto obtenido fue caracterizado por sus propiedades fisicoquímicas. Un análisis detallado del espectro de ¹H-RMN permitió calcular que la conversión de triglicéridos en ésteres monoalquilados fue del 98,82%, lo cual indica que el biodiesel tiene la calidad recomendada. Se propone el método de transesterificación como una aplicación importante para producir biodiesel a partir de los residuos de aceite.

Palabras clave: Biodiesel, transesterificación, residuos de aceite, RMN.

ABSTRACT

Biodiesel was prepared from domestic oil wastes, using the transesterification reaction with ethanol. Yield was 78% and the product was characterized by its physicochemical properties. A detailed analysis of the ¹H-NMR spectrum indicated that conversion of triglycerides into mono-alkyl esters was 98.82%, revealing the recommended quality for the biodiesel. Transesterification can be used as an important method to produce biodiesel from domestic oil wastes.

Keywords: Biodiesel, transesterification, oil waste, NMR.

INTRODUCCIÓN

En nuestros tiempos es común el uso de aceites vegetales para la cocción de alimentos. Una vez preparadas las frituras, los residuos suelen tirarse por los lavatorios, sin darles ningún tratamiento o descartándolos adecuadamente. Es sabida la alta contaminación de aguas debido a residuos oleosos: un litro de aceite es capaz de convertir un millón de litros de agua potable en agua inutilizable¹. Aunque el problema en las casas no parece grave, debido a las pocas cantidades que suelen descartarse, es un gran problema general si sumamos todos los residuos que se generan en una ciudad muy poblada. Por otro lado, el uso prolongado de un mismo aceite para freír puede traer problemas para la salud, al generarse productos de oxidación dañinos para la salud, tales como epóxidos, aldehídos, etc².

La fabricación de biodiesel surge como una posibilidad para aprovechar los residuos de aceite doméstico. El biodiesel es un éster monoalquilado de los ácidos grasos, que se prepara mediante la reacción de transesterificación entre el aceite y un alcohol, por métodos ampliamente conocidos (figura 1)^{3,4}. El producto obtenido puede emplearse como aditivo de combustibles, con un valor económico añadido. El biodiesel suele caracterizarse por su densidad, viscosidad y otras propiedades físicas⁵, pero resulta complicado determinar exactamente cuál es el porcentaje de conversión de los triglicéridos en ésteres

¹ Universidad de Ingeniería & Tecnología (UTEC). Av. Cascanueces 2221 Santa Anita, Lima 43 – Perú.
^{*} jcedron@utec.edu.pe

monoalquilados. Y justamente los residuos de monoglicéridos y diglicéridos en el biodiesel afectan su calidad, debido a que suelen precipitar y ocasionar turbidez en el producto final⁶. Las normas internacionales regulan el contenido de mono-, di- y triglicéridos en el biodiesel en un 1,2% en peso como máximo⁷. Por tanto, es necesario tener un método de análisis rápido y seguro para medir la calidad del biodiesel. La resonancia magnética nuclear de hidrógeno surge como una interesante posibilidad, puesto que se aprovecha que algunas de las señales de los ésteres monoalquilados no se superponen con las señales de los glicéridos⁸. En efecto, la RMN ha sido usada efectivamente para el análisis de reacciones de transesterificación de aceite, proporcionando un método rápido y sencillo, en comparación con otras técnicas analíticas⁹.

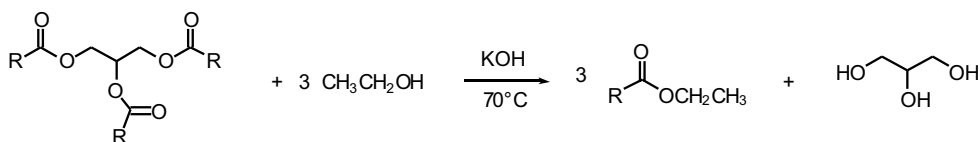


Figura 1. Reacción de transesterificación de un triglicérido con etanol

En el presente trabajo se preparó biodiesel a partir de residuos de aceite doméstico y se caracterizó el producto a partir de sus propiedades fisicoquímicas y su espectro de ¹H-RMN.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de biodiesel

Para la preparación de biodiesel se recolectó aceite de soya usado en la preparación de hamburguesas en un local comercial del distrito de Barranco (Lima, Perú), que fue usado durante siete días. El aceite presentó color marrón, con algunos sólidos en suspensión y olor intenso. El aceite fue usado directamente, sin ningún tratamiento previo.

Se disolvió 0,85 g de hidróxido de potasio (KOH) en 100 mL de etanol absoluto a 40°C. Una vez disuelta la base, se añadió 150 mL de aceite y se elevó la temperatura hasta 70°C. La mezcla se dejó reaccionar con agitación intensa durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo, se trasvasó la mezcla a una pera de decantación y se dejó reposar por 24 horas. La fase orgánica fue separada y lavada tres veces: una vez con HCl al 0,1% y dos veces con agua. Luego, el producto obtenido fue calentado a 70°C con agitación, durante 30 minutos. El producto, transparente y de color más claro que el aceite de partida, fue guardado en un envase de color opaco y en la oscuridad. Se obtuvo 130 mL de producto.

Caracterización

Se midió, tanto en el aceite de partida como en el producto obtenido, la densidad y la viscosidad. Para la densidad, se usó una fiola de 10 mL y se pesó el líquido contenido en una balanza analítica. Para la viscosidad, se usó un viscosímetro Ostwald, el cual fue calibrado usando agua destilada y etanol absoluto. En el producto obtenido se analizó el índice de acidez mediante titulación con solución etanólica de KOH 0,1 M, tal como se describe en la bibliografía¹. Los espectros de ¹H-RMN se realizaron en un equipo Bruker de 300 MHz, utilizando cloroformo deuterado como solvente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trabajó con aceite usado sin ningún tratamiento a la muestra (filtración, neutralización, etc), con el objetivo de evaluar si estos parámetros pueden afectar el rendimiento o la calidad del producto final. Asimismo, se utilizó etanol en la transesterificación, ya que este alcohol no es tóxico y tiene un precio relativamente bajo. El rendimiento de la reacción es de 78%, calculado en función al volumen inicial de aceite y al volumen obtenido de biodiesel y asumiendo que el ácido graso mayoritario presente en el aceite de soya es el ácido oleico¹⁰. La tabla 1 muestra los valores de densidad, viscosidad e índice de acidez del aceite y del producto final. Tales resultados son el promedio de tres mediciones.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del aceite de partida y biodiesel preparado

Propiedad	Aceite de partida	Biodiesel
Densidad a 22°C (g/mL)	0,906	0,869
Viscosidad a 22°C (cP)	168,3	7,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	No medido	1,7

El índice de acidez del biodiesel resultó un poco mayor a lo esperado, quizá debido a que el aceite se empleó sin ningún tratamiento previo. Las variaciones en los valores de densidad y viscosidad son pruebas suficientes para confirmar la transformación del aceite en biodiesel. Sin embargo, esas variaciones no nos indican si todos los triglicéridos fueron efectivamente transformados en ésteres monoalquilados.

Se obtuvo un espectro de ¹H-RMN del biodiesel preparado (figura 2). En él se observa las señales esperadas para el producto (dobles enlaces, hidrógenos de cadenas carbonadas largas, etc), destacando las nuevas señales del éster monoalquilado. En efecto, el metileno del grupo OCH₂CH₃ aparece como un cuadruplete a 4,08 ppm.

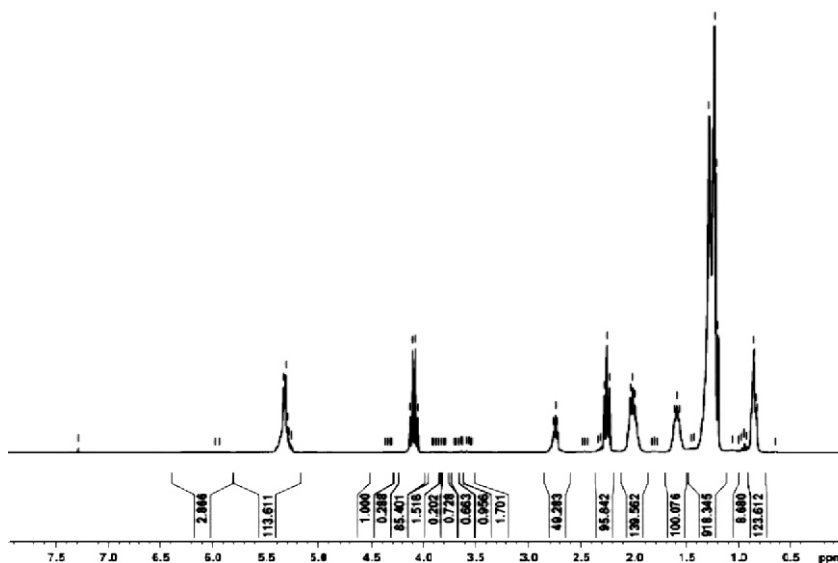


Figura 2. Espectro de ¹H-RMN del biodiesel obtenido (CDCl₃, 300 MHz)

Los triglicéridos también presentan en $^1\text{H-RMN}$ señales representativas de la estructura de la glicerina (figura 3). En efecto, los hidrógenos H_a y H_c producen dos dobletes: uno a 4,12 ppm y otro a 4,30 ppm (asignación intercambiable)¹¹. Ambas señales integran para 2 hidrógenos. Por otro lado, el H_b aparece como un multiplete a 5,35 ppm, cuya integral es proporcional a un hidrógeno.

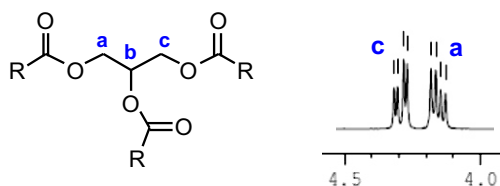


Figura 3. Señales de la estructura de glicerina en el espectro $^1\text{H-RMN}$ del triglicérido de partida

Por tanto, es posible identificar la presencia de restos de triglicéridos en el biodiesel preparado. Para ello, es necesario ampliar el espectro de $^1\text{H-RMN}$ en la zona entre 4,0 y 4,5 ppm (figura 4). En efecto, al hacer la ampliación, observamos la señal del metileno del grupo OCH_2CH_3 a 4,08 ppm como la más intensa. Sin embargo, a campos más bajos observamos el doblete de los hidrógenos H_c del triglicérido, a 4,33 ppm. El otro doblete, correspondiente a H_a , está oculto en la señal del OCH_2CH_3 . Entonces, la señal a 4,33 ppm representa a los dos hidrógenos H_c del resto del glicérido y su integral debe ser proporcional a 2. En cambio, la señal a 4,08 ppm representa los dos hidrógenos H_a del glicérido y los dos hidrógenos del OCH_2CH_3 . Luego, si usamos las integrales apropiadamente, podremos calcular la proporción de glicérido y de éster monoalquilado presentes en nuestro biodiesel.

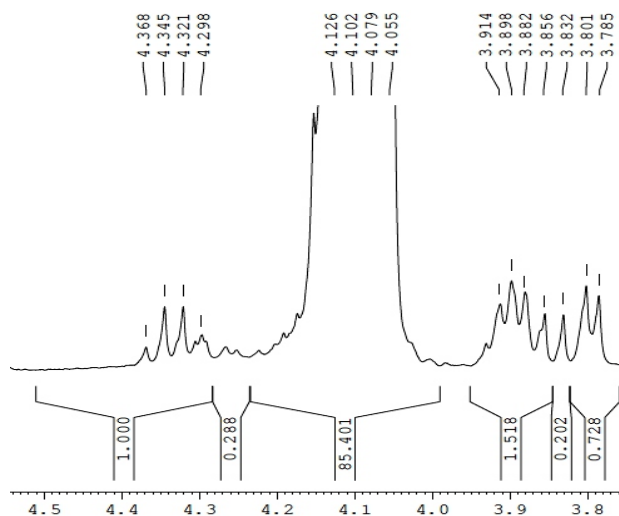


Figura 4. Ampliación entre 3,8 y 4,5 ppm del espectro de $^1\text{H-RMN}$ del biodiesel

Como podemos ver en la figura 4, la señal de los 2 hidrógenos H_c produce un área proporcional a 1,00, y debe ser igual a la que producen los hidrógenos H_a . Por tanto, la señal de los 2 hidrógenos del metileno tienen un área proporcional a 84,401 (restando H_a). Luego, podemos calcular el porcentaje en moles de ésteres monoalquilados presentes en nuestro producto, el cual será $(84,401/85,401) \times 100 = 98,82\%$. Este porcentaje indica que la presencia de glicéridos en nuestro producto es menor al 1,2%, lo cual se ajusta con las normas internacionales de este producto.

El presente es un método rápido para el cálculo de la conversión de triglicéridos en ésteres alquilados mediante 1H -RMN, en comparación con los métodos usuales de análisis de derivados de aceites, que involucran procesos más largos, como el tratamiento previo de la muestra (derivatización) y su posterior medición por cromatografía de gases⁷. Aunque el presente método no discrimina si el residuo es un mono-, di- o triglicérido, permite conocer de manera inmediata y con poca muestra la cantidad de impurezas en el biodiesel preparado. Asimismo, el método confirma que nuestras condiciones de transesterificación permiten obtener el producto deseado de manera rápida (una hora de reacción) y a partir de reactivos comunes.

CONCLUSIONES

Se preparó biodiesel a partir de aceite doméstico usado, con un rendimiento del 78%. Mediante el análisis por 1H -RMN del biodiesel obtenido, se determinó que el porcentaje de conversión de los triglicéridos en ésteres monoalquilados fue del 98,82%, valor que indica una calidad óptima del biodiesel preparado.

Los residuos de aceite domésticos pueden ser transformados en biodiesel mediante una reacción de transesterificación sencilla y rápida, con reactivos fácilmente asequibles, como etanol e hidróxido de potasio. Es una propuesta ecológica para descartar adecuadamente los restos de aceite y evitar que puedan contaminar el agua.

AGRADECIMIENTOS

Al señor Pedro Pablo Quiroz, por proporcionar el aceite para el presente experimento.

BIBLIOGRAFÍA

1. Albarracín P, Garay F, Di Bacco V, González M, Tereschuk M, Chauvet S, Genta H. Estudios de caracterización de aceites usados en frituras para ser utilizados en la obtención de jabón. *Investigación y Desarrollo* 2010; 32: 1-7.
2. Pérez P, Gusberti P, Gallardo A. Producción de biodiesel a partir de aceites usados de cocina a escala piloto en la provincia de Mendoza. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 2009; 13 (6): 125-129.
3. Plata V, Kafarov V, Moreno N. Desarrollo de una metodología de transesterificación de aceite en la cadena de producción de biodiesel a partir de microalgas. *Revista Prospectiva* 2009; 7 (2): 35-41.
4. Korus R, Hoffman D, Bam N, Peterson C, Drown D. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. *Proceedings of the 1st Biomass conference of the Americas: energy, environment, agriculture and industry (NREL)* 1993; 2: 815-826.
5. Martínez O, Sánchez F, Suárez O. Producción de ésteres etílicos a partir de aceite de palma RBD. *Revista Ingeniería e Investigación* 2007; 27 (2): 34-43.

6. Adeyemi N, Mohiuddin A, Jameel A. Biodiesel production: a mini review. *International Energy Journal* 2011; 12: 15-28.
7. McCurry J, Wang C. Analysis of glycerin and glycerides in biodiesel (B100) using ASTM D6584 and N14105. *Application HPI/Petrochemicals/Polymers* 2007.
8. Vlahov G. Application of NMR to the study of olive oils. *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.* 1999; 35: 341-357.
9. Costa P, Balparda M, Mazzuco L, Nascimento M. Quantification of soybean oil ethanolysis with ^1H NMR. *JAOCS* 2004; 81 (12): 1111-1114.
10. Kane M, Steele C, Grabau L, MacTown C, Hildebrand D. Early-maturing soybean cropping system: III. Protein and oil contents and oil composition. *Agron. J.* 1997; 89 (3): 464-469.
11. Salinero C, Feás X, Mansilla P, Seijas J, Vázquez-Tato M, Vela P, Sainz M. ^1H -Nuclear magnetic resonance analysis of the triacylglyceride composition of cold-pressed oil from *Camellia japonica*. *Molecules* 2012; 17 (6): 6716-6727.

ESTUDIO DE LA BIOSORCIÓN DE ROJO ÁCIDO 18, AZUL BÁSICO 99 Y AMARILLO BÁSICO 57 PRESENTES EN LOS TINTES DE CABELLOS CON RESIDUOS DE HOJAS DE TÉ VERDE

Luciano Bellatin, Oscar Herrera¹, Abel Navarro², Rosario Sun-Kou³ y Bertha Llanos^{1*}

RESUMEN

Se investigó el uso de hojas de té verde (TV) molidas con diámetro de partículas malla 30 y 40 de la serie Tyler, en la remoción de los colorantes Amarillo 57 (AM 57), Azul básico 99 (AZB 99) y Rojo ácido 18 (RA 18), a partir de soluciones acuosas a temperatura ambiente, mediante experimentos de desorción discontinuos. Los parámetros evaluados en la capacidad de adsorción fueron: pH, masa de adsorbente, concentración de los colorantes, velocidad de adsorción y fuerza iónica, apoyados por los análisis de FTIR, SEM, EDX y TGA. Los resultados se han analizado usando los modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson. Estos resultados muestran que la adsorción se da mediante un mecanismo mixto. Los parámetros determinados ponen en claro una alta afinidad del adsorbente con el AZ 99 con una máxima capacidad de adsorción de 287,2 mg g⁻¹, seguido con el AM 57 con un q_{máx} 120 mg g⁻¹ y con el RA 18 con q_{máx} de 58 mg g⁻¹, elucidando el potencial uso de este adsorbente para la remoción de los colorantes en soluciones acuosas mediante una cinética de pseudo-segundo orden, especialmente el AZB99. Altas concentraciones de la fuerza iónica disminuyen la adsorción de los tres colorantes.

Palabras clave: Hojas de té verde, Tintes de cabello, Amarillo básico 57, Azul básico 99 y Rojo ácido 18.

ABSTRACT

The use of waste green tea leaves (TV) with particle diameter 30 and 40 of the Tyler series, on the removal of the dyes basic yellow 57 (AM 57), basic blue 99 (AZB 99) and acid red 18 was investigated from aqueous solutions at room temperature by intermittent desorption experiments. The parameters evaluated in the adsorption capacity were: pH, mass of adsorbent, the concentration of dye adsorption rate and ionic strength, supported by the FTIR, SEM, EDX and TGA analysis. The results are analyzed using mathematical models of Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and Redlich-Peterson. The results show that the adsorption is given by a mixed mechanism. The determined parameters show a high affinity of the adsorbent with AZ 99 with a maximum adsorption capacity of 287.2 mg g⁻¹, followed with by AM 57 120 mg g⁻¹ and the RA 18 with 58 mg g⁻¹ elucidating the potential use of the adsorbent for the removal of the dyes in aqueous solutions by pseudo-second order kinetic. High concentration of the ionic strength decreases the adsorption of the three dyes.

Keywords: Green tea leaves, hair dyes, basic Yellow 57, Basic blue 99 and acid Red 18.

^{1*} Departamento de Ciencias Exactas – Sección Química, Facultad de Ciencias, Universidad Peruana Cayetano Heredia. Av. Honorio Delgado 430 – Urb. Ingeniería SMP Lima 31 – Perú.

² Science Department, Borough of Manhattan Community College New York, NY, USA.

³ Departamento de Ciencias -Sección Química, Facultad de Ciencias e Ingeniería Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801 – Lima 32

* bertha.llanos@upch.pe.

INTRODUCCIÓN

El cabello no tiene función vital en el cuerpo humano pero provee un signo externo de salud y comunicación social¹. El cabello humano contiene 85% proteína, 7% agua, 3% lípidos, 4,7% proteínas sulfuradas y trazas de minerales (i.e. hierro, cinc y cobre)².

El uso de tintes de cabello se remonta desde hace 4000 años atrás. En la época del Imperio Romano, peines de plomo eran inmersos en vinagre y pasados por los cabellos para oscurecer las canas^{1,3}. Hoy, millones de consumidores usan tintes de cabello. Teniendo en cuenta la extensión y frecuencia del contacto humano con productos de cabello, la demanda de sus ingredientes han aumentado y por ende los desechos asociados a ellos. El hallazgo de que la piel humana no es una barrera impermeable para algunas sustancias inició la investigación de adsorción de tintes de cabello y de sus ingredientes⁴. Publicaciones recientes vinculadas con los daños de estos tintes incluyen: (i) Un estudio realizado por la US Food and Drug Association (FDA) encontró que el acetato de plomo (el ingrediente activo de productos oscurecedores graduales empleado en la fórmula Grecian) es potencialmente tóxico. (ii) Artículos que vinculan el desarrollo de algunos tipos de cáncer (leucemia, linfoma no-Hodgkin, cáncer de vesícula, cáncer de sangre) con el uso de tintes de cabello. (iii) Recientemente, un conocido carcinógeno humano, 4-ABP, fue encontrado en algunos tintes de cabello. En los Estados Unidos la seguridad de los cosméticos, incluyendo el de los tintes de cabello, está bajo la responsabilidad legal de la US Food and Drug Association (FDA). Por lo expuesto, algunos ingredientes de tintes de cabello aún no han demostrado ser totalmente inocuos para el uso humano y su producción industrial y los residuos que acarrearán podrían crear contaminación en varios ecosistemas. Con respecto al medio ambiente, la presencia de tintes solubles en agua, proporciona tonalidades al medio que lo alejan de la idea de pureza. Si bien su toxicología no es tan nociva como la presencia de metales pesados en solución acuosa, pero el simple hecho de otorgar un color no natural al agua, la convierte en prioridad de tratamiento. Además, la presencia de sustancias coloreadas en sistemas acuíferos altera la biota, ya que estas moléculas absorben la radiación solar (vital para la fotosíntesis) y privan de esa energía a las plantas acuáticas (fitoplancton en mares) y otros microorganismos que requieren el uso de la energía solar para su supervivencia. Si se combinan ambos efectos de los tintes de cabello (efecto carcinógeno y color en el agua) en la naturaleza podríamos estar enfrentando un problema de bio-magnificación, dado que a la fecha se desconoce la penetración de estas moléculas coloreadas en los tejidos vegetales y animales (por ejemplo de peces), los cuales mediante la cadena trófica es incorporada en la dieta humana. Afortunadamente, con el propósito de mantener el agua potable dentro de los límites permisibles para su consumo, diferentes métodos de purificación han sido desarrollados para su tratamiento. La adsorción con carbón activado es el método comúnmente usado para remover tintes, pero debido a su alto costo se sigue en la búsqueda de materiales más baratos con similar o mayor eficiencia⁵. La biorremediación es una alternativa de remoción de tintes; la biosorción ofrece las ventajas de operación a bajo costo, reducción del volumen de lodos químicos y biológicos, además de que sólo utiliza materia muerta proveniente de microorganismos. Este proceso también permite la regeneración del biosorbente y la recuperación del adsorbato^{6,7}.

Ante estos problemas, primero, el posible efecto carcinógeno de los tintes en humanos, segundo, la contaminación de las aguas residuales generada por las industrias que usan tintes como materias primas y tercero, la ineficiencia y alto costo de las técnicas convencionales de purificación de aguas, se justifica la búsqueda de tecnologías limpias con nuevos y/o mejorados adsorbentes alternativos.

Acerca del adsorbente

El té verde es originario de Asia y es mundialmente conocido por sus propiedades medicinales y antioxidantes. En las últimas décadas del siglo pasado, el té verde retomó una importancia por sus propiedades curativas y analgésicas. De acuerdo a su composición química, las hojas de té verde contienen mucha fibra (carbohidratos insolubles en agua) y polifenoles (catequina, epicatequina, galocatequina, epilagalocatequinas-3-galato y otros) (figura 1). Estos grupos funcionales presentes en las hojas de té verde son de vital importancia para la adsorción, ya que la presencia de fibras en su estructura promueve la absorción de agua y por lo tanto aumenta la superficie específica para hacer más accesibles los centros de adsorción (i.e. polifenoles) para los contaminantes. En la actualidad no hay resultados reportados en la retención de los contaminantes con té verde, excepto un estudio con cromo⁸, con resultados de la adsorción casi despreciables.

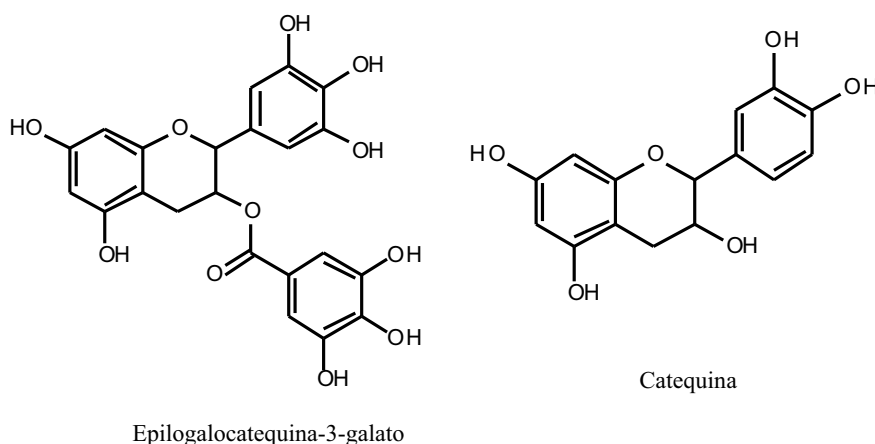


Figura 1: Estructura de algunos fenoles presentes en las hojas de té verde

Acerca del adsorbato

Nohynek et al.¹, mencionan cuatro tipos de tintes de cabello: permanentes, semipermanentes, sales metálicas y tintes naturales. Entre ellos, uno de las más importantes son los del tipo semipermanente que están presentes en casi todas las formulaciones de los tintes que se encuentran en el mercado, porque le otorgan las combinaciones de color necesarias para alcanzar las tonalidades de cabello requeridas por los usuarios. Los tintes semipermanentes, a su vez, se sub-clasifican en tintes aniónicos y catiónicos. Por eso se seleccionó a los tres colorantes: Amarillo básico 57, Azul básico 99, tintes catiónicos, y Rojo ácido 18 (tinte aniónico) presentes en los tintes, y fueron seleccionados en base a: su frecuente uso en la formulación de tintes, su solubilidad en agua y su fácil determinación por espectrofotometría UV-visible^{9,10}. Las estructuras de los tintes se muestra en la figura 2; se aprecia zonas muy polares y no polares por lo que existe una alta afinidad del adsorbente hacia los colorantes.

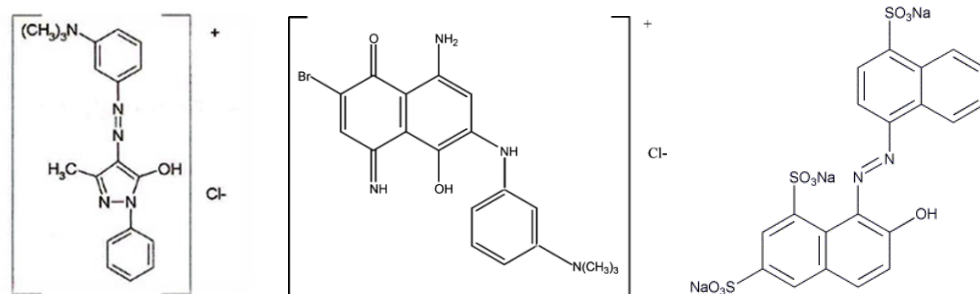


Figura 2: Estructura de los colorantes: Amarillo básico 57 (izquierda), Azul básico 99 (centro) y Rojo ácido 18 (derecha).

Sobre el proceso de adsorción

La adsorción es el fenómeno de atracción de sustancias (gas o líquido) que se encuentran en una determinada fase, hacia la superficie de un sólido. La adsorción es un fenómeno espontáneo debido a la existencia de fuerzas no compensadas en la interfase sólido-fluido (línea de división entre fases). Adicionalmente, en el campo de la retención y eliminación de contaminantes, el uso de isothermas de adsorción es ampliamente difundido, así como, la determinación del parámetro “q” que mide la capacidad de adsorción del adsorbato sobre la superficie del sólido, expresado en mg de adsorbato/ g de adsorbente¹¹. Las isothermas más usadas son: Isotherma de Langmuir^{1,12}, Isotherma de Freundlich^{1,13}.

El mecanismo de adsorción se describe como una serie de etapas consecutivas para el transporte del adsorbato desde la solución hasta su posición final en el sitio activo¹⁴. En biosorción, los modelos cinéticos matemáticos más utilizados son: pseudo-primer orden o ecuación de Lagergren¹⁵, pseudo-segundo orden de Ho y McKay¹⁶.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Reactivos

Los reactivos usados en la investigación son los siguientes: Té verde puro a granel "Schagreen", producido por Alprosur, La Convención, Cusco, Perú; colorante aniónico rojo ácido 18 (75% pureza, Sigma Aldrich); colorante catiónico amarillo básico 57 (99% pureza, Vanshi Chemical); colorante catiónico azul básico 99. (90 % pureza, Vanshi Chemical); ácido clorhídrico concentrado PA, Merck; hidróxido de sodio (PA, Merck) y azul de metileno (Merk)

Preparación de los adsorbentes

Se pesó 90 g de té verde (TV) y se colocó equitativamente en dos vasos de precipitado de 2 L y se agregó a cada uno 1,5 L de agua potable recién hervida. Con agitación ocasional por media hora, se mantuvo los vasos de precipitado en calentamiento sin exceder los 90 °C, y posteriormente se filtró la mezcla. Se repitió varias veces el procedimiento anterior hasta que el agua de extracción quedó de un tenue color amarillo-verdoso. Una vez terminada la extracción, el residuo de las hojas de té verde fue filtrado al vacío, luego fue secado en estufa a 50°C por 48h. Luego se molió mediante un molino Cole Parmer y se pasó a través de la serie

de tamices con números de malla: 20, 30 y 40 por 10 minutos mediante el uso de un tamizador de vibración marca Retsch. Las partículas de mayor tamaño retenidas por la malla 20, se volvieron a moler y tamizar. Para los estudios de adsorción se utilizó 70 g de cada una de las fracciones de las mallas 30 y 40 (con tamaño entre 425 y 850 μm). Se homogeneizó la mezcla, se almacenó en frascos de plástico cerrados y se guardó dentro de un desecador con sílica gel.

Preparación de las soluciones

Previo a la adsorción, los colorantes rojo ácido 18, amarillo básico 57 y azul básico 99 se secaron en una estufa a 50°C por 24 horas. Luego se preparó soluciones stock de 1000 mg/L con agua destilada. A partir de cada una de ellas, se preparó soluciones diluidas de diferentes concentraciones necesarias para el estudio.

Análisis de las soluciones

La cuantificación de las soluciones acuosas de los diferentes colorantes se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-visible (*UV Mini 1240 Shimadzu*). Los colorantes fueron cuantificados a $\lambda = 507, 380$ y 574 nm, respectivamente.

Caracterización de los adsorbentes

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos por espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier, usando el espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum 100. Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron usando el equipo Shimadzu model 50; el método consiste en registrar la pérdida de peso de la muestra durante el incremento de la temperatura; se escaneó a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo flujo de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta 700 °C. El análisis morfológico se realizó en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200; SEM y EDX.

Experimentos de adsorción y desorción

Efecto del pH

Se preparó una solución de colorante de una determinada concentración a partir de una dilución del *stock*. Se secó el adsorbente (TV) a 60 °C por dos horas previas y se pesó en varios Erlenmeyer una determinada masa de adsorbente y sobre ellos se agregó 50 mL de la solución de colorante con el pH correspondiente ajustado mediante soluciones diluidas de HCl e NaOH. También se preparó blancos, que consistieron en la mezcla de té verde con agua destilada al pH correspondiente. Las muestras se agitaron a 250 rpm en un agitador orbital *Innova* modelo 2100, por 48 horas. Se filtró las mezclas y se midió las concentraciones mediante el espectrofotómetro UV-visible *Shimadzu*. Se midió asimismo el pH final del filtrado.

Parámetros de equilibrio termodinámico

Se preparó una solución de colorante de una determinada concentración a partir de una dilución del *stock* y con la adición de solución de HCl se llevó al pH óptimo luego se virió 50 mL a varios Erlenmeyer que contenían distintas masas: 20, 30, 50, 75 y 100 mg, previamente desecadas a 60 °C. Las muestras se agitaron a 250 rpm por 48 horas. La cuantificación se hizo igual que para el pH.

Para obtener las isothermas de adsorción, se pesó una cantidad de adsorbente y a cada uno ellos se adicionaron 50 mL de cada una de las soluciones de distintas concentraciones ajustadas al pH óptimo y procedió de la misma manera que para el efecto de pH y masa. Teniendo los valores de Capacidad de Adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y concentración en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) del colorante, se procedió al modelamiento de acuerdo a las isothermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich y Redlich-Peterson.

Cinética de adsorción

Se preparó 1 L de una solución de colorante a partir de una dilución del *stock* y con la adición de HCl concentrado, se llevó al pH óptimo; se dejó en agitación constante evitando la turbulencia y se adicionó rápidamente una cantidad de adsorbente seco (correspondiente a la proporción masa óptima) de tal que siempre el adsorbente este suspendido en la solución e inmediatamente se accionó el cronómetro. Cada cierto tiempo se tomó alícuota (alrededor de 8 mL), se filtró y analizó el contenido de colorante. El procedimiento se siguió durante 48 horas. Con los datos se procedió al modelamiento de acuerdo a los modelos de pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden y Elovich.

Fuerza iónica

Se probó el efecto de tres sales solubles en agua: Cloruro de sodio, nitrato de sodio y nitrato de calcio; en diferentes concentraciones: 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M y 0,5 M. Se pesó las cantidades de sal necesaria para preparar las soluciones a las concentraciones requeridas. Se preparó una solución de colorante a partir de una dilución del *stock* y con la adición de HCl, se ajustó al pH óptimo. En esta solución se disolvió las sales previamente pesadas. Se agregó 50 mL de estas soluciones a una determinada masa de TV seco. Las muestras se agitaron a 250 rpm y por 48 horas. Para su cuantificación se llevó a cabo el mismo procedimiento que para los otros estudios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los adsorbentes

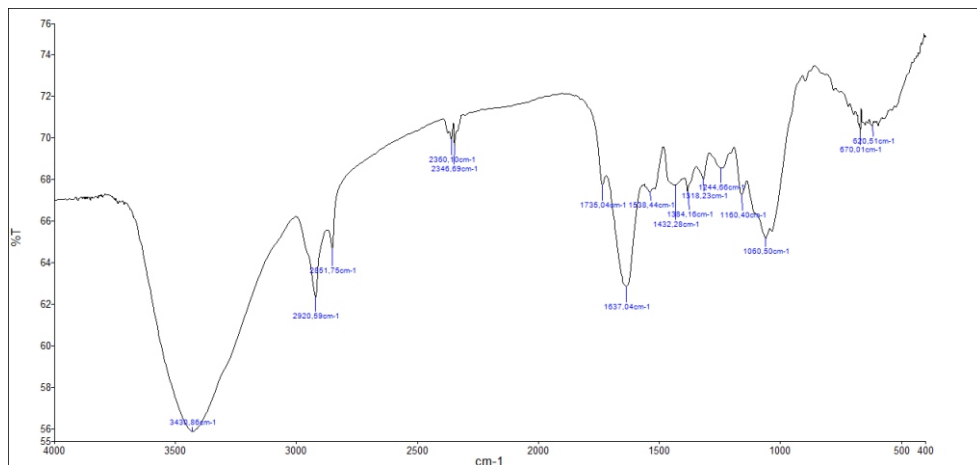


Figura 3. Espectro FTIR de las hojas té verde (TV).

En el espectro del té verde (figura 3) se muestra una señal a 3430 cm^{-1} atribuido al estiramiento O-H (aldehído, alcohol, agua); a 2921 cm^{-1} se le asigna al estiramiento C-H (alquilo), acompañado de una señal débil que se debe a C=C-H; aproximadamente a 1735 cm^{-1} se le atribuye al estiramiento C=C (anillo aromático, carbohidratos) posiblemente proveniente de

ligninas; la señal a 1637cm^{-1} se asigna a grupos carbonilo $\text{C}=\text{O}$; la 1432 cm^{-1} se asocia a la vibración de tensión $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, y la 1050 cm^{-1} se atribuye a la deformación en el plano aromático $=\text{C}-\text{H}$ (benceno).

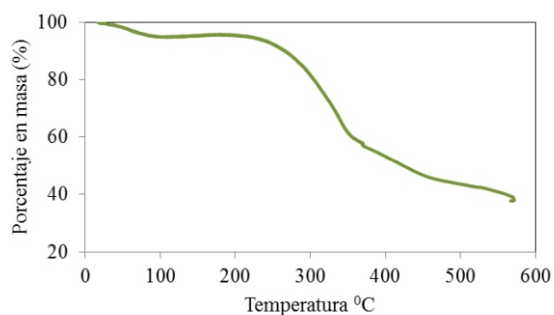


Figura 4. Análisis termogravimétrico del té verde (TV)

En el análisis termogravimétrico (TGA) (figura 4) se aprecia que el TV se degrada con la temperatura un dos etapas; hay una pequeña pérdida de peso alrededor de 100°C , entre 100 y los 200°C la muestra no sufre cambio y de ahí en adelante tiene la mayor pérdida de peso; y no es estable a temperaturas encima de 200°C . La superficie específica de las hojas de té verde con diámetro de partículas comprendidas entre las mallas 30 y 40 de la serie de Tyler ($425 - 850\text{ }\mu\text{m}$) según el método de azul de metileno es de $423,4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, esta área es ligeramente menor a la del carbón activado que oscila entre $500 - 1500\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ dependiendo del diámetro de las partículas.

En la figura 5, se tiene la microscopía (MEB) a $800\times$ donde se aprecia la estructura porosa y laminar y en el análisis EDX del adsorbente se tiene que más del 97% es de carbono y oxígeno; confirmando esto que los insolubles del té verde son polifenoles y celulosa y también tiene $2,24\%$ de calcio insoluble como carbonato que queda adherida a la superficie, microscopía de la izquierda a $400\times$.

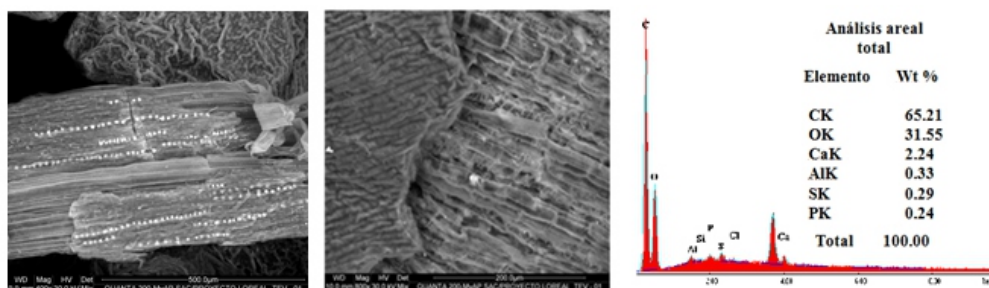


Figura 5. Micrografía MEB a $400\times$ y $800\times$ y análisis EDX de té verde (TV)

En la figura 6 se observa capacidad de adsorción del TV con los colorantes amarillo básico 57 (AM 57), azul básico 99 (AZB 99) y rojo ácido 18 (RA 18) en función de pH; los tres colorantes tienen la mayor capacidad de adsorción a distintos pH y considerando a los mismos como los óptimos para cada colorante; siendo estos pH 2 (RA 18), pH 4 (AM 57) y pH 4,5 (AZB 99); a pH mayores a los óptimos disminuye la adsorción haciéndose casi asintótica para el AM 57; en cambio para los otros colorantes hay una mayor disminución, especialmente en rojo ácido que no hay adsorción si el pH es igual o mayor a 4.

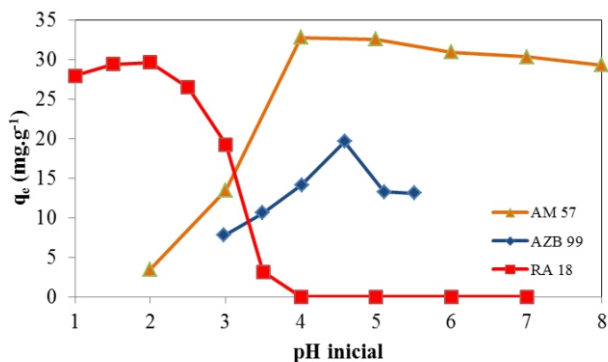


Figura 6. Efecto del pH en la adsorción de AM 57, AZB 99 Y RA 18 con TV a T ambiente

En la figura 7, se observa el efecto de la masa de TV con los tres colorantes en la capacidad de adsorción y es mejor con menor cantidad de adsorbente, especialmente para el azul con poquísima masa se tiene casi el 95 % de adsorción, en cambio para el amarillo y rojo se requiere una mayor cantidad de adsorbente, pero siempre menor a los 100 mg de adsorbente y este resultado es lo esperado usar poco cantidad de adsorbente pero con un buen porcentaje de adsorción.

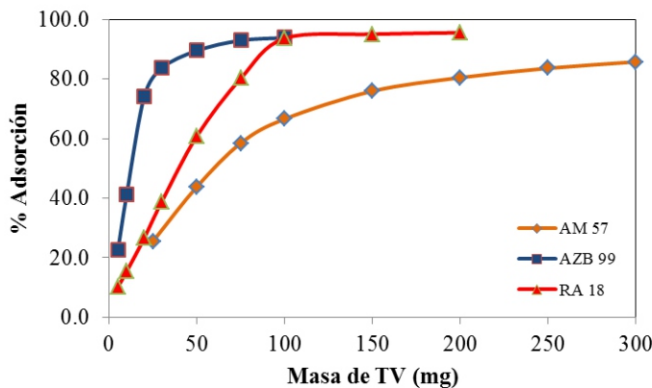


Figura 7. Efecto de la masa en la adsorción de AM 57, AZB 99 Y RA 18 con TV a T ambiente

Tabla 1. Parámetros de adsorción de los colorantes AM 57, AZB 99 y RA 18 con té verde (TV) según las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin y Redlich-Peterson

Isotherma de Langmuir					
Isoterma	R ²	1/q _{max}	1/q _{max} .K _L	q _{max} (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)
AM 57	0,9759	0,0050	0,3924	199,6	0,01
AZB 99	0,9823	0,0035	0,0727	287,2	0,05
RA 18	0,9988	0,0172	0,0299	58,0	0,58
Isotherma de Freundlich					
Isoterma	R ²	1/n _F	log K _F	n _F	K _F mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹)
AM 57	0,9748	0,7575	0,5454	1,3	3,5
AZB 99	0,9880	0,7069	1,1548	1,4	14,3
RA 18	0,9569	0,0916	1,5778	10,9	37,8
Isotherma de Temkin					
Isoterma	R ²	RT/b _T	(RT/b _T)lnA	b _T	A (L g ⁻¹)
AM 57	0,8997	28,5253	-28,5253	85,4	0,37
AZB 99	0,8647	39,1248	23,4455	62,3	1,82
RA 18	0,9823	3,9575	38,9260	615,9	1,88E04
Isotherma de Dubinin-Radushkevich					
Isoterma	R ²	-B _{DR}	ln q _s	B _{DR}	q _s (mg g ⁻¹)
AM 57	0,8304	-3,423E-07	6,1980	3,43E-07	491,79
AZB 99	0,5829	-1,455E-08	4,4970	1,46E-08	89,75
RA 18	0,7549	-2,0E-08	3,9567	2,0E-08	52,28
Isotherma de Redlich-Peterson					
Isoterma	R ²	α _{RP} /K _{RP}	B	α _{RP} (L mg ⁻¹) ^β	K _{RP} (L g ⁻¹)
AM 57	0,9789	0,0104	0,9	0,019	2,72
AZB 99	0,9905	0,0087	0,9	0,10	16,65
RA 18	0,9999	0,0280	0,9	-3,9	-139,67

En la figura 8, se aprecia la tendencia de la adsorción del adsorbente TV con los tres colorantes; en el caso del AM 57 y del AZB 99 no se alcanza un máximo en las concentraciones de equilibrio, pero tienen la misma tendencia, solo que para el AZB 99 el TV tiene una mejor capacidad de adsorción; en cambio, con el RA 18 se aprecia un máximo y se alcanza rápidamente el equilibrio de adsorción pero no es tan buena como la adsorción del AZB 99.

Los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich para el adsorbente con los tres colorantes tienen un alto coeficiente de linealidad, tal como se aprecia en la tabla 1, la máxima capacidad de adsorción según el modelo de Langmuir es de $287,6 \text{ mg g}^{-1}$ para el AZB 99 el que nos indica que este colorante se adsorbe mejor que los otros colorantes, aunque sus valores de $q_{\text{máx}}$ también son bastantes aceptables.

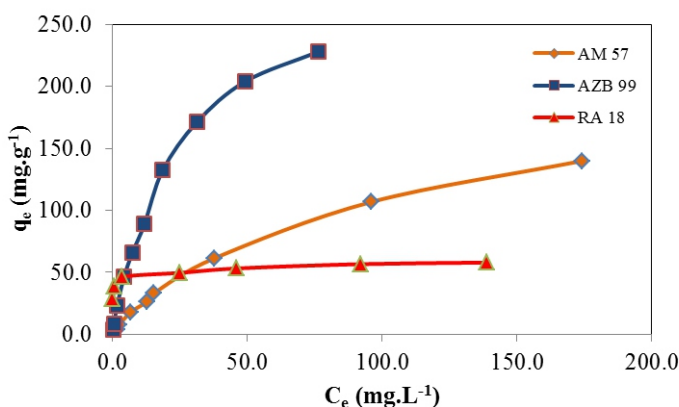


Figura 8: Adsorción de AM57, AZB99 y RA18 con 50 mg de TV a pH óptimos y T ambiente

Según Freundlich el que tiene una mejor constante K_f es con el colorante RA 18. Estos resultados inducen a elucidar que los centros activos del adsorbente (TV) son equivalentes restringiéndose la adsorción en monocapa y no existe interacciones laterales entre las moléculas de los adsorbatos y la superficie es energéticamente heterogénea; esto se corrobora por los resultados obtenidos según el modelo matemático de Temkin ver (tabla 1). Los resultados obtenidos según el modelo de Dubinin-Radushkevich, implican que el adsorbente no tiene una estructura porosa. Según Redlich-Peterson el comportamiento del adsorbente se puede estimar sólo con el modelo de Langmuir, porque para la adsorción de los tres colorantes los valores de β son 0,9 y muy cercanos a 1,0 y con buenos coeficientes de determinación (ver tabla 1).

En la figura 9 se presenta la cinética de adsorción de los tres colorantes con el té verde; con AZB 99 y RA 18 se alcanza el equilibrio de adsorción en 14 horas mientras que con AM 57 en tan solo 4 horas. El modelo matemático al que se ajustan con un alto coeficiente de determinación tal como se observa en la tabla 2 es de un pseudo-segundo orden pero con constantes de velocidad bajas para los primeros.

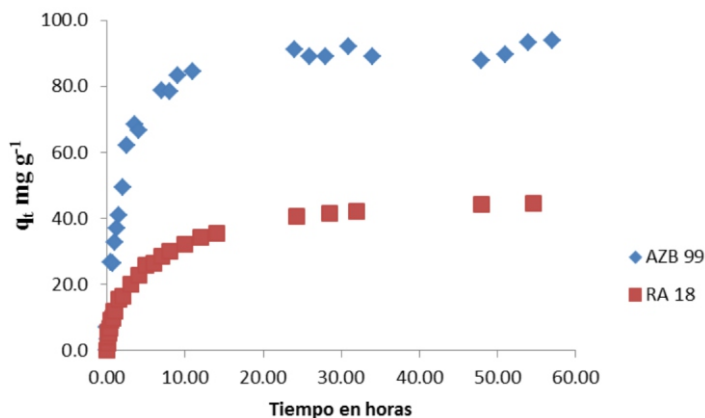


Figura 9. Cinética de adsorción de AM 57, AZB 99 y RA 18 con TV a pH óptimos y T ambiente

Según los coeficientes de determinación obtenidos para el modelo de Elovich, que están alrededor de 0,9 se puede elucidar que la adsorción entre el té verde y los tres colorantes no es una quimisorción¹⁷.

Tabla 2. Resultados de la cinética de adsorción de AM57, AZB99 y RA18 con TV

MODELO DE PSEUDO-PRIMER ORDEN				
Colorante	R ²	-k ₁	ln qe	k ₁ (h ⁻¹)
AM 57	0,7107	-0,1012	2,3724	0,1012
AZB 99	0,7089	-0,0653	3,7768	0,0653
RA 18	0,9761	-0,0908	3,5686	0,0908
MODELO DE PSEUDO-SEGUNDO ORDEN				
Colorante	R ²	1/qe	1/k ₂ q _e ²	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)
AM 57	0,9998	-0,0293	0,0090	0,0954
AZB 99	0,9986	0,0107	0,0146	0,0078
RA 18	0,9932	0,0218	0,0611	0,0078
MODELO DE ELOVICH				
Colorante	R ²	(1/β)ln(αβ)	β (g.mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ h ⁻¹)
AM 57	0,9228	24,279	0,3016	5019,59
AZB 99	0,9156	46,683	0,0829	578,02
RA 18	0,9435	16,525	0,1549	83,45

En las figuras 10 y 11 se tiene los análisis por EDX; se aprecian que, efectivamente, sobre la superficie del adsorbente la adsorción de los colorantes, en el caso del AZB99 se tiene contenido de nitrógeno y bromo y en el RA18 también se tiene la presencia de nitrógeno y azufre, que son parte de la estructura de ambos colorantes (figura 2). Según la micrografía, el aspecto morfológico del TV no ha sufrido alteración comparada con el MEB de la figura 5.

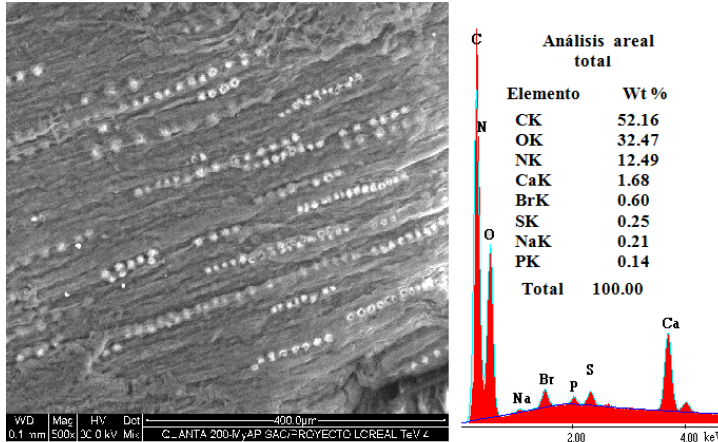


Figura 10. Micrografía MBE y análisis EDX de TV después de que ha adsorbido AZB 99

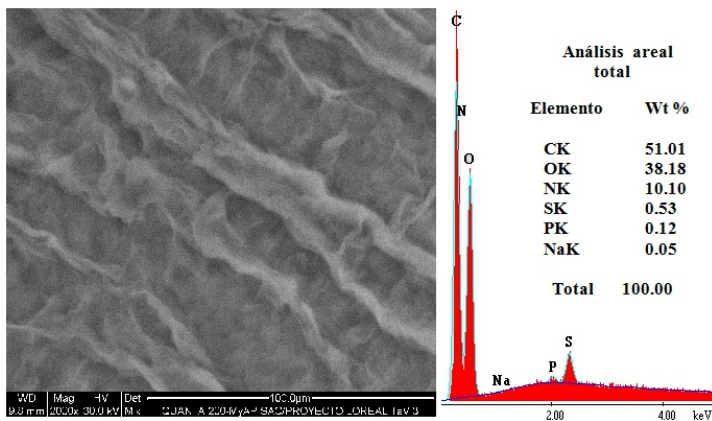


Figura 11. Micrografía MBE y análisis EDX de TV después de que ha adsorbido RA 18

En las figuras 12, 13, 14 se muestran el efecto de la fuerza iónica en la adsorción de cada uno de los tres colorantes con el TV; la presencia de iones disminuye la capacidad de adsorción de los tres colorantes y si éstos están en mayor cantidad el efecto es mucho mayor; el tamaño de los iones también afecta en la adsorción si se compara ion nitrato y ion cloruro; también afecta la carga del ion Ca^{+2} comparada con el ion Na^{+} ; mayor deficiencia de electrones en los iones se adsorbe mejor sobre el adsorbente es decir mejor interacción ion – dipolo dejando de lado al adsorbato en este caso el mismo comportamiento se observa con los tres colorantes.

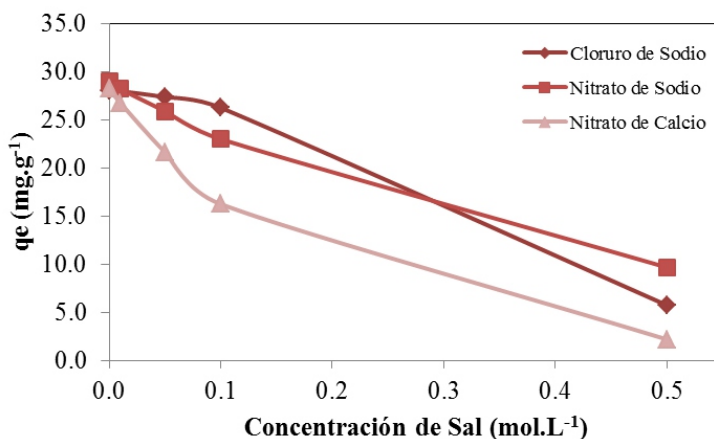


Figura 12. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de RA 18 con TV a pH 2 y T ambiente

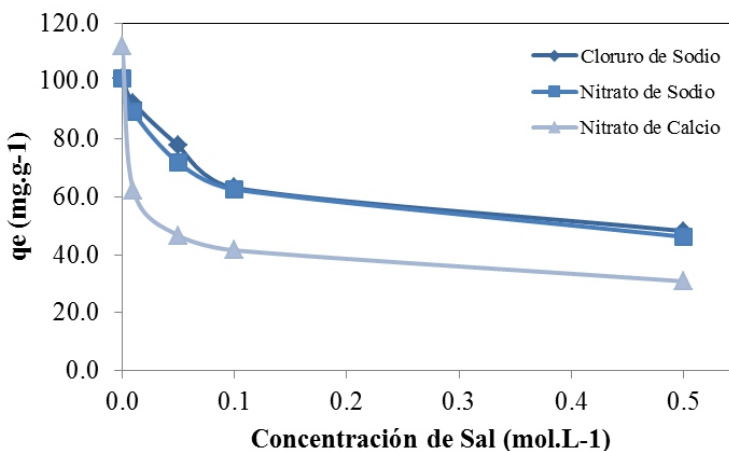


Figura 13. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de AZB 99 con TV a pH 4,5 y T ambiente

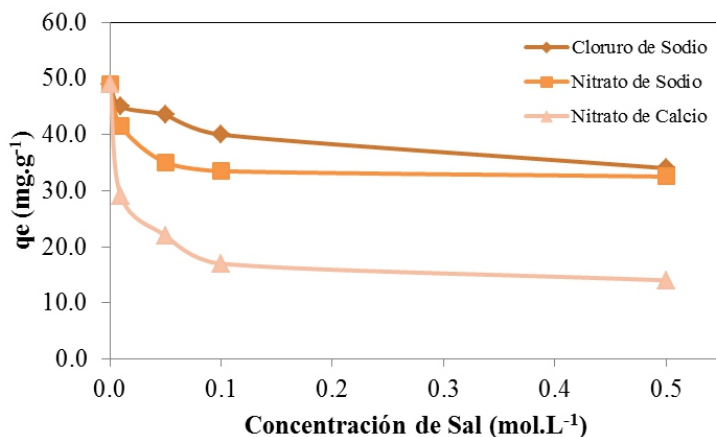


Figura 14. Efecto de la fuerza iónica en la adsorción de AM 57 con TV a pH 4 y T ambiente

CONCLUSIONES

El adsorbente seleccionado, hojas molidas de desecho de té verde (TV) tiene la capacidad de adsorber los colorantes, con una buena eficiencia.

El adsorbente TV es mejor para el colorante azul y tiene una buena capacidad de adsorción y se ajusta a los modelos de Langmuir y Freundlich, y tiene una capacidad máxima de adsorción de 287,2 mg g⁻¹.

La cantidad de adsorbente influye en la capacidad de adsorción; los resultados demuestran que con menor cantidad de adsorbente la adsorción es más eficiente.

El pH de la solución muestra un fuerte efecto en la capacidad de adsorción, siendo el óptimo para el colorante AM 57 de 4, para el AZB 99 de 4,5 y para el RA 18 de 2.

Altas concentraciones en la fuerza iónica disminuyen la capacidad de adsorción de los tres colorantes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la empresa L'Oreal Perú, por el financiamiento otorgado a través del premio "POR LA MUJER EN LA CIENCIA 2012" y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología e Innovación Tecnología (CONCYTEC) del Perú. También hacen extensivo el agradecimiento a la Sección Química Dpto. de Ciencias Exactas Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y al Departamento de Ciencias Sección Química de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, por las facilidades otorgadas para la realización de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Nohynek, R. Fautz, F. Benech-Keffer, H. Toutain. *Food and Chem Toxicol.* **2004**; 42: 517-543.
2. W. Steiling, J. Kreutz, H. Hofer, *Toxicol. In Vitro*, **2001**; 15: 565-570.
3. W. Steiling, *ATLA 32, Supplement 1*, **2004**, 689-692.
4. R. Bronaugh, E. Congdon, *J. Invest. Dermatol.*, **1984**; 83: 124-127.
5. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. Morawski, *Desalination*, **2005**, 449-456.
6. Y. Chaisuksant, *Environ. Technol.*, **2003**; 24: 1501-1508.
7. M. Reátegui, H. Maldonado, M. Ly, E. Guibal, *Adv. Mater. Res.*, **2009**; 71-73: 585-588.
8. D. Park, S. Lim, Y. Yun, J. Park. *Bioresour. Technol.*, **2008**; 18: 8810-8818.
9. Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for consumers, COLIPAC1 (**2003**) y COLIPAC175 (**2004**).
10. F. Andersen. *Internat. J. Toxicol.* **2007**; 26: 51-63.
11. N. Tapia. Adsorción y Biosorción, Mecanismos y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción. Curso Aplicaciones ambientales de biotecnología en la industria, PUCP, Agosto **2002**.
12. Q. Juihui, *J. Environ. Sci.*, **2008**, 20, 1-13.
13. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **2007**; 19: 1309-1319.
14. T. Davis, B. Volesky, A. Mucci, *Water. Res.*, **2003**; 37: 4311-4330.
15. F. Xu, A. Bhandari, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**; 51: 183-188.
16. E. Morris, D. Rees, D. Thorn, *Carbohydrate Res.*, **1978**; 66: 145-154.
17. Yu Liu and Jian log Wang, *Fundamentals and Application of Biosorption Isotherms, Kinetic and thermodynamics*, Ed. Environmental and Technology Series **2009**, 94.

DECOLORACIÓN DEL ANARAJADO DE METILO EMPLEANDO EL SISTEMA FENTON

Carlos Gamarra Güere^a, Adolfo La Rosa-Toro Gómez^{b*}

RESUMEN

En el Perú sólo se realiza el tratamiento del 29,1% de las aguas residuales domésticas urbanas. Este tratamiento se realiza en 143 plantas, vertiéndose el resto a los ríos, lagos, y al mar, por lo que se hace necesario darle más importancia a la gestión de recursos hídricos. La industria textil, que emplea grandes cantidades de pigmentos para el teñido no trata adecuadamente sus efluentes siendo parte del problema. El proceso Fenton es una alternativa para el tratamiento de los efluentes del proceso de teñido, siendo el contaminante más importante los compuestos azoicos. El proceso Fenton ofrece la posibilidad de reusar y/o reciclar las aguas con una alta eficiencia (86%) en pocos minutos.

Palabras clave: Fenton, decoloración, oxidación, remediación ambiental

DISCOLORATION OF METHYL ORANGE BY FENTON PROCESS

ABSTRACT

In Peru only treat 29.1% of urban domestic wastewater is performed. This treatment is carried out at 143 industries, pouring the rest into rivers, lakes and the sea, so it is necessary to give more importance to the management of water resources. The textile industry, which uses large amounts of dye pigments not properly treat their effluents, being part of the problem. The Fenton process is an alternative for the treatment of effluents from the dyeing process, the most important pollutant azo compounds. The Fenton process provides the ability to reuse and /or recycle water with high efficiency (86%) in a few minutes.

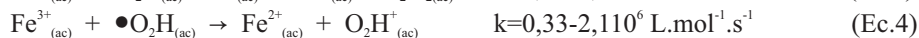
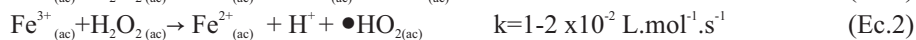
Keywords: Fenton, discoloration, oxidation, environmental remediation

INTRODUCCIÓN

La combinación de sales ferrosas solubles y peróxido de hidrógeno en proporciones adecuadas se denomina reactivo de Fenton (Ec.1); si el ion ferroso se sustituye por el hierro (III) se denomina reactivo Fenton-like (Ec.2). La regeneración de hierro ferroso ocurre en reacciones del hierro (III) con los radicales intermedios del proceso de degradación de los radicales hidroxilo, las cuales están representadas por las Ec. 3 y 4, todas estas ecuaciones ya fueron estudiados y publicados en la literatura¹⁻³.

^a Licenciado en Química, Laboratorio de Electroquímica Aplicada Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. e-mail: carlosgamarra@iqsc.usp.br

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



El anaranjado de metilo (AM) es un colorante de tipo azoico que es utilizado como patrón para el estudio de oxidación (decoloración) de efluentes coloreados de la industria textil. La estructura del AM se muestra en la figura 1, el cual posee el grupo cromóforo (color de la sustancia)⁴, en ella se observa que el doble enlace del grupo funcional azo cambia a enlace simple al disminuir el pH del medio facilitando el rompimiento del enlace $-\text{N}=\text{N}-$ mediante las sustancias oxidantes generados en el proceso Fenton consiguiendo el objetivo de decolorar el agua.

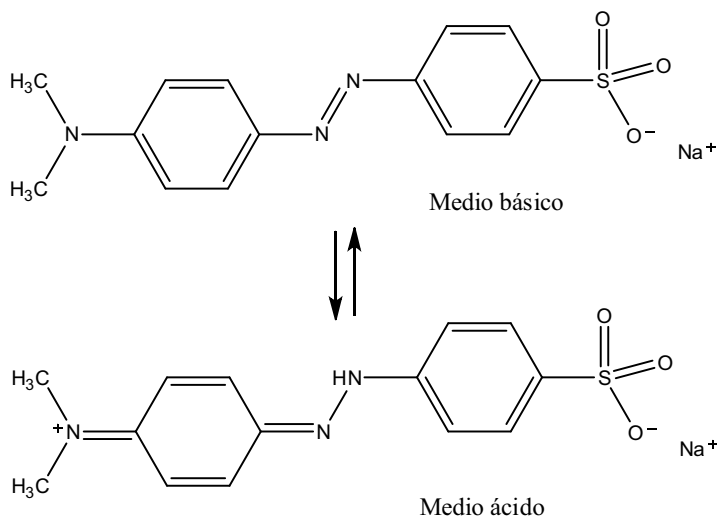


Figura 1. Estructura del Anaranjado de metilo en medio básico y en medio ácido

Los radicales hidroxilos generados en el proceso Fenton posibilitan la oxidación de la molécula orgánica rompiendo el enlace del grupo azo; sin embargo la mineralización completa de las moléculas orgánicas es posible mediante la reacción mostrada en la Ec.5:



Sin embargo, una desventaja del proceso de Fenton es que no es capaz de mineralizar por completo todos los compuestos orgánicos presentes en el agua. Esto se debe a que las especies generadas en las últimas etapas de la oxidación (ácidos carboxílicos y dicarboxílicos) forman complejos estables con el hierro, evitando así el ataque de los radicales $\bullet\text{OH}$. Deteniendo el ciclo catalítico antes de alcanzar la mineralización completa^{5,6}

Degradación del anaranjado de metilo (AM)

Brillas² y Guivarch⁷ plantearon el mecanismo de decoloración del AM como una parte de las reacciones asociadas al descenso del DQO y de la mineralización de todo el compuesto orgánico a CO₂. En la figura 2 se muestra la propuesta del mecanismo de reacción en la cual se observa que la molécula de AM inicia la reacción de oxidación con los radicales hidroxilo producidos por el proceso Fenton (Ec.1) y prosigue generando intermediarios orgánicos rompiendo los anillos aromáticos hasta su mineralización completa formando CO₂ y H₂O como productos terminales.

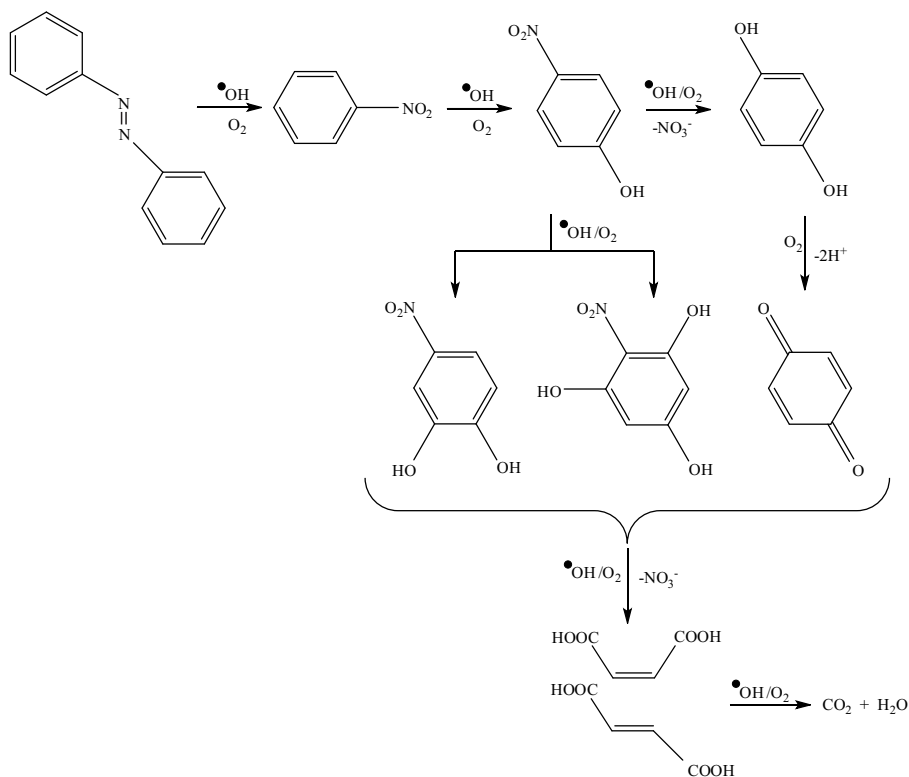


Figura 2. Posible mecanismo de reacción de la mineralización de Anaranjado de metilo por proceso Fenton

PARTE EXPERIMENTAL

Calibración de la técnica de espectrofotometría para la evaluación del avance de la decoloración del anaranjado de metilo (AM)

Se utilizó un espectrofotómetro Shimatzu UV/Vis previamente calibrado. En la figura 3 se observa el cambio en la longitud de onda debido a la modificación del pH del AM, observándose que en el rango de pH de 2,0 a 4,5 la longitud de onda se mantiene constante, aceptándose como apropiado el empleo de la técnica de espectrofotometría para el

seguimiento de la decoloración debido a que pequeñas variaciones del pH, producto de reacciones secundarias no afectarán la evaluación de la decoloración del AM.

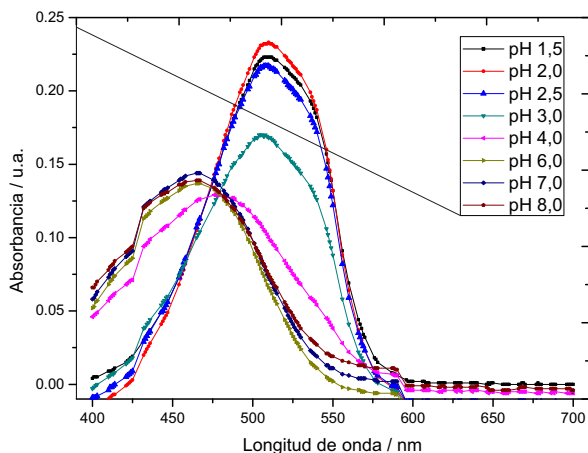


Figura 3: Barrido espectral de 2ppm de Naranjado de metilo, desde 400nm a 700nm variando el pH.

Determinación del tiempo de decoloración óptimo variando los parámetros de cantidad de H_2O_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ y concentración de AM.

Se realizó ensayos para la determinación del tiempo de decoloración variando los parámetros de concentración de AM, H_2O_2 y $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, se obtuvo 89 puntos y los datos obtenidos fueron ingresados al programa Minitab obteniéndose el resultado mostrado en la figura 4. De acuerdo al mapa de colores, que representa los rangos de tiempo, se observa que la zona con el menor tiempo de decoloración es el azul < 200 segundos. Sin embargo, se observa que la relación de $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ no es completamente lineal para todas las concentraciones por lo que se hace necesario establecer una relación óptima para una determinada concentración del componente orgánico.

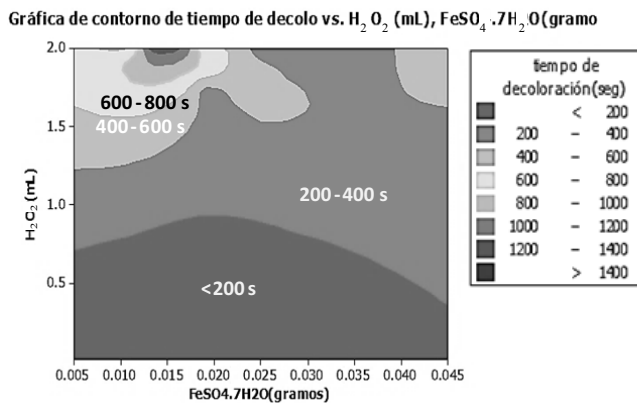


Figura 4: Gráfico en el software Minitab de optimización de parámetros, variando la cantidad de peróxido de hidrógeno, sulfato de hierro y anaranjado de metilo

Análisis del potencial de oxidación-reducción (ORP) de producción de oxidantes mediante el proceso Fenton.

El análisis ORP se realizó utilizando un electrodo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl, sumergiendo el electrodo en solución ORP estándar de 120 mV antes y después de cada medida con previo enjuague en agua ultrapura de 18 MΩ de resistividad. La técnica ha mostrado su utilidad para estudios de la capacidad oxidante de sustancias en soluciones acuosas⁸. En la figura 5 se presenta el gráfico correspondiente a la evaluación del potencial ORP, indicador de la máxima producción de oxidantes en la solución, frente al añadido de peróxido de hidrógeno determinándose el valor óptimo de H₂O₂ para 18 ppm de sulfato de hierro, siendo ésta de 0,967 mM, aproximadamente, el cual corresponde a un valor aproximado 550 mV de ORP; un alícuota adicional de H₂O₂, sobre el valor determinado, no contribuye a la mayor producción de oxidantes identificándose una relación óptima de Fe²⁺/H₂O₂ de 0,28, similar a los obtenidos por Roger I. Méndez Novelo *et al*⁹.

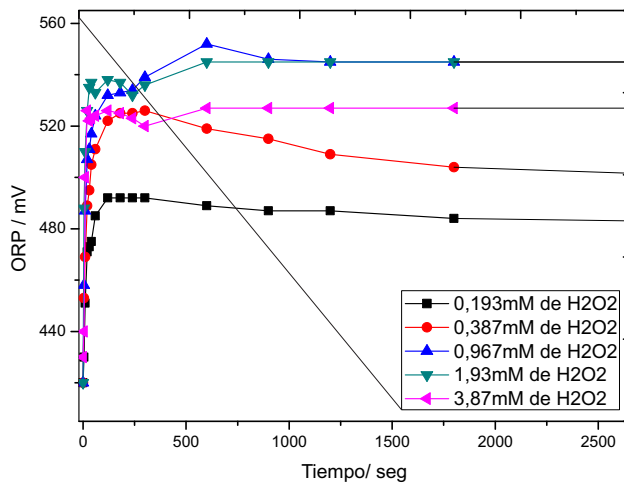


Figura 5: Valores de ORP en agua desionizada con 18 ppm de sulfato de hierro variando la concentración de peróxido de hidrógeno

Evaluación de la demanda química de oxígeno (DQO) de la muestra de AM tratado con el proceso Fenton.

En la figura 6 se presenta el gráfico correspondiente al descenso del valor de DQO correspondiente al tratamiento Fenton de una solución de 100 ppm de Anaranjado de metilo, El valor del DQO en cada medición se realizó empleando el procedimiento de valoración empleando Fe(NH₄)₂(SO₄) a 0,1N por retroceso del exceso de ion dicromato después de la reacción de oxidación de la muestra. En el gráfico se aprecia que la curva de descenso sigue una tendencia de tipo exponencial y asintótico a bajos valores de DQO. Este comportamiento es típico para los procesos Fenton debido a la interferencia del hierro que toma importancia a bajas concentraciones. Sin embargo la eficiencia del proceso Fenton es apreciable observándose que para 120 minutos de tratamiento se logra una reducción del DQO del 86,9%.

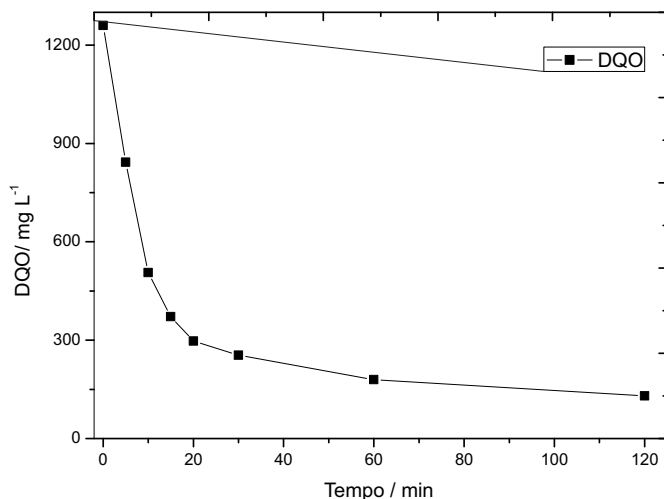
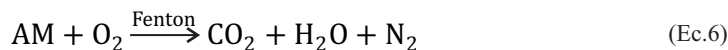


Figura 6: Gráfico del descenso del valor DQO correspondiente al anaranjado de metilo tratado con el proceso Fenton a una concentración de 18 ppm de sulfato de hierro y de 0,387 mM de H₂O₂

Análisis de la mineralización del contenido orgánico total (TOC) mediante el proceso Fenton

Se realizó el tratamiento Fenton a una muestra de anaranjado de metilo de 100 ppm equivalente a 60 mg/L de contenido de carbono; se utilizó la misma proporción de sulfato de hierro y peróxido de hidrógeno establecido en el anterior ensayo. El análisis se realizó utilizando un equipo MICRO N/C Analytic Jena para el análisis de carbón orgánico total (TOC) el cual emplea un catalizador de micropartículas de platino y 680 °C de temperatura de combustión, se determina como C_{total} a partir del análisis de CO₂. El protocolo de análisis establecido es tomar una alícuota de 200 μL de muestra líquida la solución se inyecta a la cámara de combustión del equipo registrándose el resultado para cada medida. La figura 7 muestra la variación de los valores del TOC de la muestra de AM en función al tiempo de tratamiento. En el gráfico se observa que el decaimiento de los valores TOC a 120 minutos de tratamiento es de sólo 33,3% con respecto al valor inicial, indicándonos el porcentaje de materia orgánica que pasa a CO₂ de acuerdo a la Ec.6:



Es posible que el resto de la materia orgánica haya sufrido reacciones de oxidación, si bien no han conducido a su mineralización completa; puede haber derivado en moléculas orgánicas más simples, reflejado en el indicador del DQO, donde el grupo cromóforo necesariamente ha sido fraccionado como lo indica la decoloración mostrada en la figura 4.

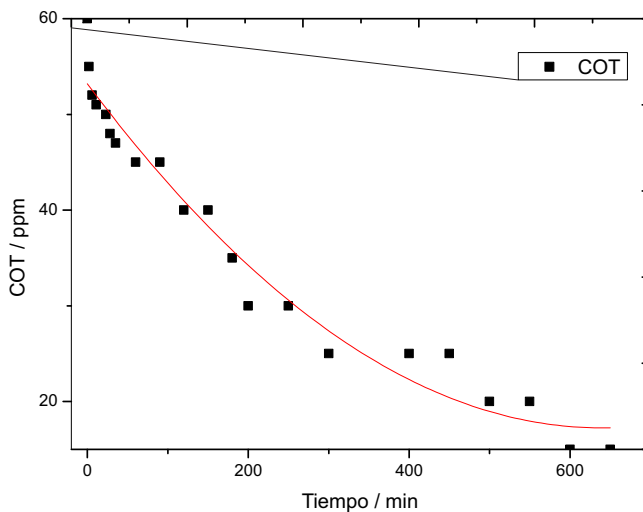


Figura 7: Gráfico de la variación del carbono orgánico total (TOC) de una solución de 100 ppm de AM en función al tiempo de tratamiento mediante Fenton; se utilizó una concentración de 18 ppm de sulfato de hierro y de 0,387 mM de H_2O_2

Cálculo de las constantes de velocidad de reacción en la decoloración del anaranjado de metilo (AM) mediante tratamiento Fenton

De acuerdo al proceso Fenton, la reacción más rápida y directa es la decoloración de la solución debido al rompimiento del grupo azoico el cual es de enlace simple al pH de tratamiento por lo tanto más susceptible a la reacción; sin embargo el proceso de oxidación no se detiene, continúa fraccionando las moléculas orgánicas a moléculas simples y parte de ellas mineralizándolas completamente convirtiéndolas en CO_2 última etapa de la reacción. En esta sección se ha determinado la cinética de la reacción de decoloración y los datos fueron tomados mediante un espectrofotómetro

Se realizó la determinación de las constantes de velocidad y el orden de la reacción del proceso de decoloración para el cual se tomó una concentración inicial de 2 ppm de AM a pH=2,5 y relación de concentración de Fe^{2+}/H_2O_2 de 0,28 y 2 ppm de Fe^{2+}

Para el cálculo se emplea la ecuación cinética:

$$\ln(-dC/dt) = n \ln C + \ln k \quad (\text{Ec.7})$$

Donde: dC es la diferencia de concentración en cada punto

k = es la constante de velocidad en unidades s^{-1}

n = orden de reacción

Tabla 1: Datos para la determinación de la constante de velocidad y orden de reacción en la decoloración de 200 mL de anaranjado de metilo 2 ppm mediante proceso Fenton

Tiempo (segundos)	Concentración (ppm)	dC	dt	LnC =x	Ln(-dC/dt)=y
0	2				
2	1,96	-0,04	2	0,673	-3,912
4	1,6	-0,36	2	0,470	-1,715
6	1,4	-0,2	2	0,336	-2,303
8	1,2	-0,2	2	0,182	-2,303
12	1	-0,2	4	0,000	-2,996
14	0,9	-0,1	2	-0,105	-2,996
20	0,8	-0,1	6	-0,223	-4,094
30	0,6	-0,2	10	-0,511	-3,912
42	0,4	-0,2	12	-0,916	-4,094
58	0,36	-0,04	16	-1,022	-5,991
64	0,34	-0,02	6	-1,079	-5,704
76	0,3	-0,04	12	-1,204	-5,704
92	0,26	-0,04	16	-1,347	-5,991
94	0,2	-0,06	2	-1,609	-3,507
98	0,14	-0,06	4	-1,966	-4,200
138	0,1	-0,04	40	-2,303	-6,908
162	0,06	-0,04	24	-2,813	-6,397
216	0,04	-0,02	54	-3,219	-7,901
250	0,02	-0,02	34	-3,912	-7,438

A partir de los valores generados, mostrados en la tabla 1, se hace una regresión lineal sobre los valores de X e Y; se construye el gráfico de la figura 8 y se obtiene los valores de “k” y “n” (Ec.7).

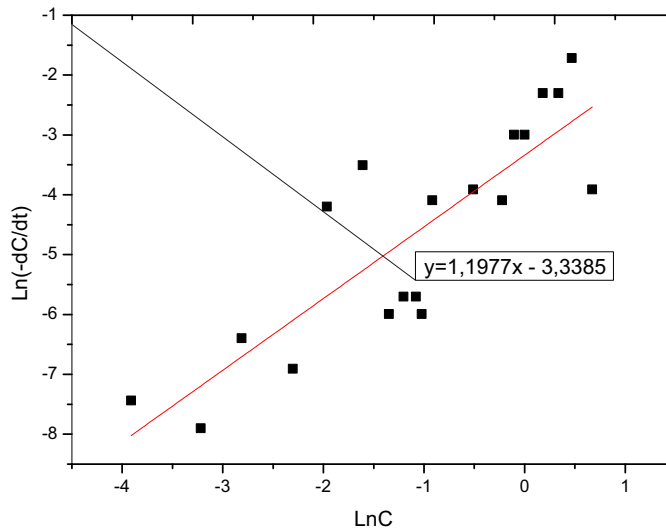


Figura 8: Gráfica para la determinación de la constante de velocidad y orden de reacción correspondiente a la decoloración de 200 mL de solución con 2ppm de anaranjado de metilo.

La ecuación de la recta del gráfico es:

$$\ln(-dC/dt) = 1,1977\ln C - 3,3385$$

$$\text{Luego } k = 0,035 \cdot s^{-1}$$

$$n = 1,19 \text{ equivalente a } n=1$$

Cinética de la reacción de oxidación evaluada mediante la demanda química de oxígeno (DQO)

Se utiliza los datos de la figura 6, en términos de $\ln(-d(DQO)/dt)$ vs. $\ln(DQO)$

Empleando la ecuación cinética:

$$\ln(-d(DQO)/dt) = n\ln(DQO) - \ln k$$

En la figura 9 se muestra la relación lineal, siendo la ecuación representativa:

$$\ln(-d(DQO)/dt) = 2,6649 \ln(DQO) - 12,893$$

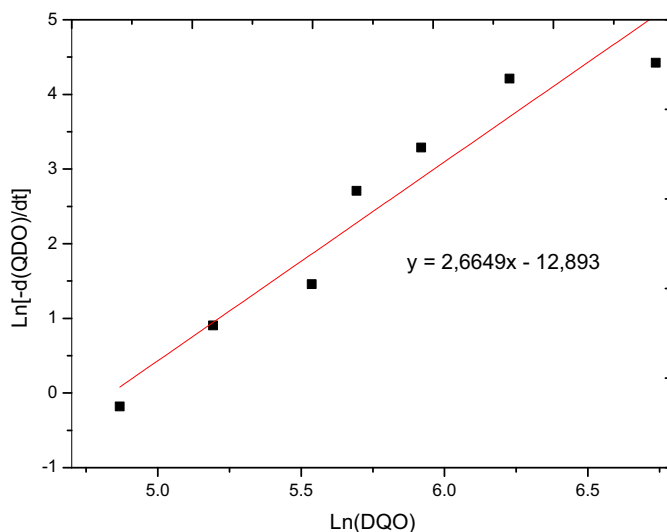


Figura 9: Gráfica para la determinación de la constante de velocidad y orden de reacción evaluado mediante la DQO de 200 mL de solución con 2 ppm de anaranjado de metilo

Luego $k=0,0000025s^{-1}$
 $n=2,66$ equivalente a $n=2$

CONCLUSIONES

- El proceso Fenton permite tratar efluentes con alto contenido orgánico, el cual puede ser aplicado para la mineralización de la materia orgánica, disminución del DQO y decoloración de soluciones que contienen compuestos azoicos, como es el caso de las aguas de desecho del teñido en la industria textil.
- La relación óptima de Fe^{2+}/H_2O_2 para el tratamiento del compuesto azoico anaranjado de metilo fue de 0,28
- La constante de velocidad para la decoloración del AM fue de $k=0,035.s^{-1}$ y el orden de reacción de $n=1$
- La constante de velocidad para la disminución de la DQO fue de $k=0,0000025s^{-1}$ y orden de reacción de $n=2$, mostrando consistencia con el modelo de múltiples reacciones de fraccionamiento de las moléculas orgánicas del proceso Fenton

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI) por los fondos destinados a la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Carlos A. Martínez-Huitle, Enric Brillas, «Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review,» *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009; 87: 105-145,
2. Enric Brillas, Ignasi Sirés, Mehmet A. Oturan, «Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry,» *Chemical Reviews*, 2009; 109; 6570-6631
3. Barb, W.G.; Baxendale, J.H.; George, P.; Hargrave, K.R. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide *Nature*, 1949; 163: 692-694
4. Jiju M. Joseph, Hugo Destailats, Hui-Ming Hung, and Michael R. Hoffmann, «The Sonochemical Degradation of Azobenzene and Related Azo Dyes: Rate Enhancements via Fenton's Reactions,» *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000; 104: 301-307
5. Kavitha y Palanivelu, «The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol,» *Chemosphere*, 2004; 55: 1235-1243,
6. Maciel, Sant'Anna, Dezotti, «Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions,» *Chemosphere*, 2004; 57: 711-719
7. Elodie Guivarch, Stephane Trevin, Claude Lahitte, Mehmet A. Oturan, «Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process» *Environmental Chemistry Letters*, 2003; 1: 38-44
8. Pilar del Socorro Lázaro Rubio, Adolfo La Rosa-Toro Gómez, Evaluación de electrodos basados en SnO₂ dopados con Sb, Ru y TiO₂, fabricados por la técnica Pechini, *Rev Soc Quím Perú* 2013; 79 (2): 150-161
9. Roger I. Méndez N., José A. Pietrogiovanna B., Beatriz Santos O., María R. Sauri R., Germán Giacomán V., Elba R. Castillo B., «Determinación de la dosis óptima de reactivo Fenton en un tratamiento de lixiviados por Fenton-adsorción» *Revista internacional de contaminación ambiental*, 2010; 26 (3): 211-220

ACTIVIDAD EMULSIFICANTE Y DE REMOCIÓN DE METALES PESADOS DEL RAMNOLÍPIDO PRODUCIDO POR *Pseudomonas aeruginosa* PB 25

J. Daniel Giraldo^a, Susana Gutiérrez^{a*} y Fernando Merino^a

RESUMEN

El avance científico-tecnológico realizado desde la revolución industrial, ha aumentado la capacidad del ser humano para explotar los recursos naturales causando una constante perturbación en los ecosistemas. En este contexto, el uso de los biosurfactantes, representa una prometedora alternativa de aplicación para procesos de remediación de ambientes naturales. El objetivo del presente trabajo fue evaluar la actividad emulsificante y de remoción de metales pesados de un biosurfactante de naturaleza ramnolípida producido por *Pseudomonas aeruginosa* PB25. Esta creció con una velocidad específica (μ) de $0,0285 \text{ h}^{-1}$ y un tiempo generacional (t_g) de 24,321 h; registrándose a su vez una concentración máxima de 2,47 g/L de ramnolípidos en la fase estacionaria de crecimiento, con valores de rendimiento (Y) de 0,13 gramos de ramnolípido por gramo de glicerol y de productividad de 0,082 g/L-h. El ramnolípido alcanzó 5,257 Unidades de Actividad Emulsificante /mL frente a crudo de petróleo e índices de emulsificación E24 de 53, 64, 62 y 84 % para crudo de petróleo, petróleo diesel 2, gasolina y kerosene, respectivamente. Logró remover 98% de plomo y 99% de cadmio en soluciones acuosas a pH 11. Por lo cual, este biosurfactante puede ser empleado en procesos de biorremediación.

Palabras clave: Remediación, biosurfactantes, ramnolípidos.

OIL EMULSIFYING ACTIVITY AND REMOVAL OF HEAVY METALS BY *PSEUDOMONAS AERUGINOSA* PB 25 RHAMNOLIPID

ABSTRACT

Since the industrial revolution, the science and technology advances have increased the human ability to exploit natural resources causing pollution in ecosystems. In this context, the use of biosurfactants represents a promising alternative application for any technological process of remediation of natural environments.

The objective of this work was the evaluation of the emulsifying activity and the ability to remove heavy metals with a rhamnolipidic biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* PB25. This strain had a specific growth rate (μ) of 0.0285 h^{-1} and a generational time (t_d) of 24.321 h. It produced 2.47 g/L rhamnolipid, with yields (Y) of 0.13 g/g and productivity of 0.082 g/L-h. The rhamnolipid had 5.257 emulsifying activity units/mL and E24 emulsification index of 53, 64, 62 and 84% for crude oil, diesel oil 2, gasoline and kerosene, respectively. It got to remove 98% of lead and 99% of cadmium in aqueous solutions at pH 11.

In conclusion, it can be used in biotechnological processes.

Key words: Remediation, biosurfactants, rhamnolipids.

^{a*} Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela Cdra 34 s/n, Lima 1, Perú. sugutimer@gmail.com.

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de zonas contaminadas por metales pesados o hidrocarburos de petróleo requiere, generalmente, del uso de sustancias sintéticas que si bien pueden ser altamente efectivas, poseen también un grado de toxicidad, llegando incluso a ser destructivas para la estructura física, química o biológica de los suelos o aguas^{1,2}, por lo que su uso no es el más adecuado en situaciones donde el objetivo principal de un proceso de remediación es retornar la zona afectada a un estado saludable y productivo. El uso de sustancias de origen biológico ofrece una nueva alternativa de solución amigable con el medio ambiente, especialmente en la ausencia de tecnologías que contribuyan a solucionar eficazmente los problemas ocasionados por las actividades industriales del hombre; más aun, tomando en cuenta que en nuestro país no existe o son muy pocas las referencias acerca del uso de ese tipo particular de sustancias.

Los ramnolípidos han sido ampliamente estudiados y cerca de 7 homólogos han sido identificados hasta el momento³. Tensiones superficiales de 29 mN/m (mili Newtons/ metro) son características de este tipo de compuestos que pueden contener dos moléculas de ramnosa unidas al ácido α -hidroxidecanoico (di-ramnolípidos) o una sola molécula de ramnosa unida a un ácido graso idéntico (mono-ramnolípidos) (figura 1).

Dentro de la variedad de microorganismos productores de estas sustancias, los que mayor potencial aplicativo engloban son las especies pertenecientes al género *Pseudomonas*, las cuales típicamente producen biosurfactantes de naturaleza glicolípida llamados ramnolípidos^{4,5,6}.

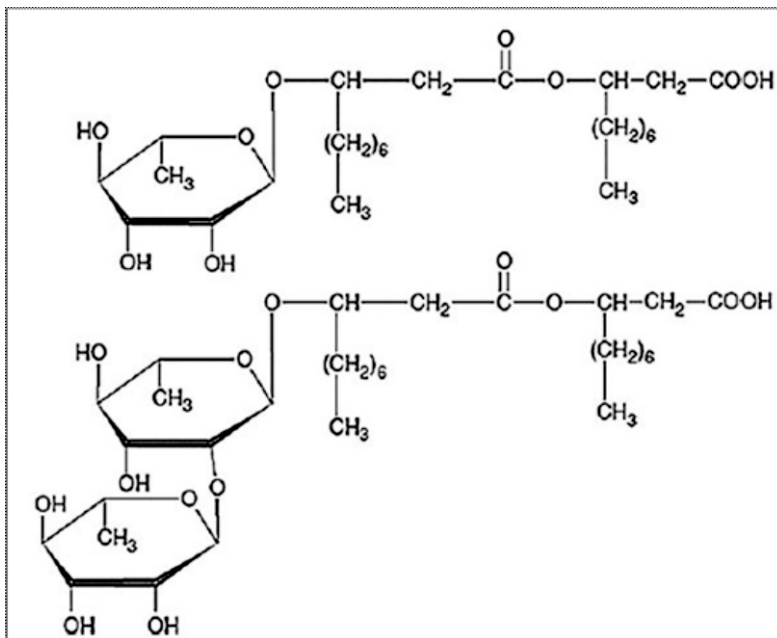


Figura 1.: Representación molecular de mono-ramnolípidos (parte superior) y di-ramnolípidos (parte inferior) producidos por *Pseudomonas aeruginosa*. Fuente: Lovaglio *et al.*, 2011⁷.

Los ramnolípidos producidos por *Pseudomonas aeruginosa* pueden obtenerse a partir de diversos sustratos de bajo costo que van desde azúcares hasta hidrocarburos y pueden incluir compuestos tales como alcanos, piruvatos, citratos, fructosa, aceites vegetales, glicerol, glucosa, manitol e incluso mediante el uso de residuos agroindustriales o aceites vegetales reciclados usados como fuentes de carbono^{8,9,10,11}.

Dentro de las múltiples aplicaciones que se atribuye a los ramnolípidos, una de las más importantes es su potencial uso en procesos de biorremediación⁴; también se indica que la adición de ramnolípidos puede incrementar la biodegradación de n-parafinas y fenantreno en sistemas líquidos y mezclas de hidrocarburos en suelos^{12,13}. Este hecho es de gran importancia para la estimulación de la degradación bacteriana bajo condiciones *in situ*.

El uso de surfactantes ramnolípidos fue capaz de liberar hasta cerca de 3 veces tanto crudo como el agua sola de las playas de Alaska luego del derrame del Exxon Valdez^{14,15}.

Por otra parte, su habilidad de unión de los ramnolípidos a iones metálicos específicos, facilita su empleo en procesos de extracción mejorada de metales, tales como el cobre, a partir de actividades mineras o la remoción de metales pesados, tales como el plomo o el cadmio, presentes como contaminantes en suelos y aguas^{16,17,1,18}.

También cabe resaltar que debido a su compatibilidad con la piel y su bajo poder irritante, los ramnolípidos son usados actualmente como aditivos en la industria cosmética por la empresa Iwata Co. de Japón^{12,19} que posee patentes para el uso de ramnolípidos en liposomas y emulsiones para la industria cosmética.

Finalmente, es sumamente importante resaltar que, debido al uso exitoso de cualquier compuesto en un proceso tecnológico, requiere necesariamente del conocimiento previo de las características propias del mismo²⁰. Tomando en cuenta que no existe referencia en nuestro país acerca de la producción y empleo de ramnolípidos o de algún otro tipo de biosurfactante; este trabajo de investigación se enfocó, principalmente, en la evaluación de dos de las características claves de este tipo de compuestos (actividad emulsificante y capacidad de remoción de metales pesados), estudio preliminar necesario para su posterior empleo en procesos a mayor escala de biorremediación de ambientes naturales contaminados con metales pesados y/o hidrocarburos.

PARTE EXPERIMENTAL

Selección de la cepa bacteriana:

La cepa bacteriana se escogió del banco de cepas del Laboratorio de Microbiología y Biotecnología Microbiana de la Facultad de Ciencias Biológicas de la UNMSM, que contiene cepas aisladas de diversas zonas del Perú, contaminadas con petróleo. Se seleccionó al azar las cepas de *Pseudomonas fluorescens* MP, *Pseudomonas aeruginosa* 66, 25, 74 y AP.

La actividad degradativa de hidrocarburos se comprobó mediante el cultivo de las cepas en el medio mineral según Mills suplementado con crudo de petróleo como única fuente de carbono, incubándose a 25°C en condiciones estáticas y a pH 7,0 por 5 días. Luego, se procedió a evaluar la actividad emulsificante de cada una de ellas como criterio de selección para la cepa a utilizar en el estudio, según la metodología empleada por Escalante²¹.

Producción del biosurfactante:

La producción, a nivel de laboratorio, del biosurfactante se llevó a cabo con el empleo del medio mínimo mineral propuesto por Zhang *et al.*⁹, suplementado con un 3% (p/v) de glicerol como única fuente de carbono, a pH 6,8; incubándose a 30°C en condiciones estáticas durante 120 horas.

El monitoreo del crecimiento microbiano se realizó mediante densidad óptica a 620 nm.. El consumo de glicerol se midió con el reactivo de antrona de acuerdo al método descrito por Pons et al.²². Finalmente, la concentración de ramnolípidos presentes en el medio de cultivo fue cuantificada a intervalos regulares mediante el método del orcinol según Wang et al.²³ y expresadas en valores de ramnolípidos (g/L) de acuerdo a lo indicado por Zhang et al.⁶ y porque los microorganismos del género *Pseudomonas* sólo producen biosurfactantes de naturaleza ramnolípida.

Extracción y purificación de los ramnolípidos:

La extracción de los ramnolípidos se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Wang *et al.*²³ con algunas modificaciones. Para este fin, el sobrenadante del medio de cultivo fue separado del paquete celular mediante centrifugación a 5000 rpm durante 30 min; dicho paso fue repetido dos veces. El sobrenadante obtenido de esta manera fue acidificado hasta alcanzar un pH final de 2 y mantenido a 4°C por toda una noche. Los ramnolípidos precipitados de esta manera se recuperaron mediante centrifugación a 5000 rpm durante 1 hora, y finalmente, disueltos en agua bidestilada. Seguidamente dos volúmenes de una mezcla de cloroformo: etanol (2:1, v/v) se añadió a la solución de ramnolípidos, agitándose durante 30 min. La fase orgánica obtenida de esta manera fue recolectada y puesta inmediatamente a evaporar, obteniéndose una sustancia de apariencia oleosa y color miel que al ser evaluada con el método del orcinol, es expresada como concentración de ramnolípidos ya extraídos; por ser ésta la naturaleza química correspondiente a los biosurfactantes producidos por *Pseudomonas aeruginosa*.

Actividad emulsificante de los ramnolípidos

La actividad emulsificante del ramnolípido fue evaluada de acuerdo a la metodología descrita por Escalante²¹ con algunas modificaciones, a 10 mL de una solución del ramnolípido al 0,1% (p/v). Se les agregó 0,2 mL de crudo de petróleo. Esta mezcla fue agitada manualmente durante 5 min para favorecer la formación de una emulsión, luego de lo cual 5 mL de la misma fueron transvasados a tubos de espectrofotómetro (Spectronic 20D, Milton Roy) para su lectura a 540 nm. Finalmente, la absorbancia leída fue convertida a Unidades de Actividad Emulsificante por mL (UAE/mL), siendo 0,816 el equivalente de absorbancia para una Unidad de Actividad Emulsificante por mL.

La estabilidad de las emulsiones generadas por los ramnolípidos se analizó por medio del índice de emulsificación E24, de acuerdo a la metodología descrita por Abouseoud *et al.*²⁴; de este modo un volumen determinado del ramnolípido estéril (2 mL) se adicionó a un tubo de ensayo que contuvo un volumen también determinado (2 mL) de la sustancia a emulsificar (crudo de petróleo). Posteriormente el contenido de los tubos fue agitado con la ayuda de un vórtex por 2 min y luego puesto en reposo por 24 horas. Finalmente, el índice de emulsificación (E24) se obtuvo de la división del tamaño en milímetros de la emulsión generada, entre el total de la altura en milímetros de la mezcla multiplicada por 100. Los ensayos de E24 fueron probados también empleando diesel, gasolina de 84 octanos y kerosene.

Evaluación de las condiciones del medio en la actividad emulsificante

Se repitió el ensayo anterior con concentraciones crecientes del ramnolípido desde 0,01% a 1% (p/v). Una vez determinada la concentración que generó el mayor valor tanto de actividad emulsificante como del índice E24, frente al crudo de petróleo, se repitió el ensayo esta vez con diferentes valores del pH, con la finalidad de ver el efecto de tal variación en la actividad emulsificante del ramnolípido a la concentración anteriormente elegida; los valores de pH a probar fueron: 3, 5, 7, 9 y 11.

De igual forma, cada una de las pruebas anteriormente descritas se repitió para cada uno de los derivados del petróleo a emulsificar: petróleo diesel 2, gasolina de 84 octanos y kerosene.

Enfrentamiento del ramnolípido con los metales pesados

Para el enfrentamiento entre estas dos sustancias, se utilizó concentraciones de 1000 ppm de plomo y 500 ppm de cadmio, en la forma de $Pb(NO_3)_2$ y $3(CdSO_4) \cdot 8H_2O$ disueltas en agua bidestilada, y a una concentración del 0,1% (p/v) del ramnolípido para cada caso. Posteriormente, dicha mezcla fue agitada durante 60 min a 120 rpm a temperatura ambiental para permitir la interacción entre las moléculas del ramnolípido y los iones metálicos. Luego del período de agitación, la mezcla fue filtrada a través de membranas de acetato de celulosa de 0,2 μm , luego de lo cual cada muestra fue enviada a analizar por espectroscopía de absorción atómica, para determinar la concentración final del metal removido en cada muestra.

Evaluación de las condiciones del medio en la captación del metal

El ensayo fue nuevamente realizado esta vez con concentraciones del ramnolípido del 0,01%; se realizó variaciones en el pH del medio con la finalidad de ver el efecto de tal variante en la tasa de remoción de metales con la concentración del biosurfactante anteriormente elegida; los valores de pH a probar fueron: 3, 5, 7, 9 y 11.

Análisis de datos

Todos los ensayos fueron realizados por triplicado para poder presentar valores promedio resultantes por cada experiencia realizada. Los datos obtenidos se analizaron con el uso del software estadístico SPSS 17,0.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Selección de la cepa bacteriana

Las cepas bacterianas elegidas para evaluar su actividad emulsificante presentaron crecimiento en el medio Millis suplementado con crudo de petróleo. Asimismo se evaluó la actividad emulsificante de cada una de las cepas frente a crudo de petróleo, obteniéndose los siguientes resultados (tabla 1):

Tabla 1. Cepas bacterianas seleccionadas para el estudio

Cepa bacteriana	Código de identificación	Actividad emulsificante (UAE/mL)
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	MP	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	66	0,2071
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	25	0,5343
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	74	0,1752
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	AP	-

De acuerdo a los resultados obtenidos, se decidió utilizar la cepa *Pseudomonas aeruginosa* 25 para el resto del estudio, recodificándola como *Pseudomonas aeruginosa* PB 25.

Producción del ramnolípido

Luego de un periodo de incubación de 120 horas en condiciones estáticas a una temperatura ambiental promedio de 25°C, se obtuvo la curva de crecimiento correspondiente en la cual se refleja la cinética de producción de ramnolípidos y el consumo de glicerol (figura 2). Se logró determinar una velocidad específica de crecimiento (μ) de 0,0285 h⁻¹ y un tiempo de duplicación (t_d) equivalente a 24,321 horas. La concentración máxima de ramnolípidos en el medio de cultivo fue de 2,47 g/L correspondientes a un rendimiento total ($Y_{x/s}$) de 0,13 gramos de ramnolípido por gramo de glicerol y a una productividad volumétrica (Q) de 0,082 gramos de ramnolípido por hora y por litro del medio de cultivo.

La producción de biosurfactantes es un rasgo característico que se obtiene sólo bajo ciertas condiciones que dependen, principalmente, de factores tanto nutricionales como ambientales. De esta forma, si bien los valores obtenidos con respecto a la velocidad específica de crecimiento (μ) y el tiempo generacional (t_g) son muy bajos en comparación a los valores usuales para cualquier microorganismo y a los obtenidos por otros autores^{6,4}, hay que tomar en cuenta que este hecho se debe principalmente a la diferencia en cuanto a las condiciones de incubación y, concretamente, al hecho de la falta de agitación.

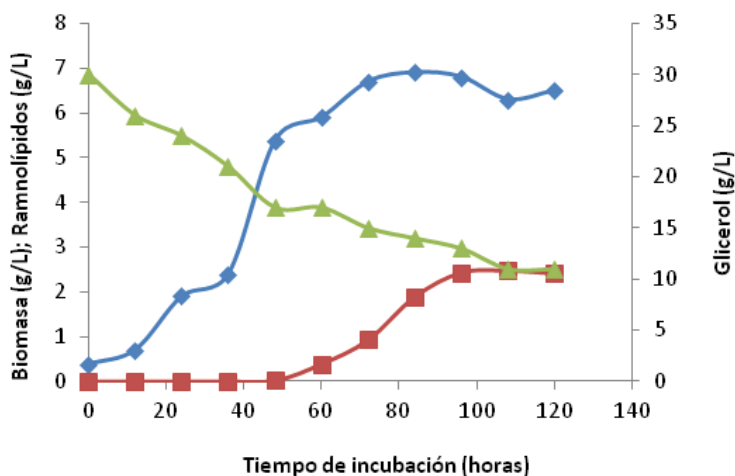


Figura 2. Patrones de crecimiento microbiano de *Pseudomonas aeruginosa* PB25 (◆), producción del ramnolípidos (■) y consumo de glicerol (▲) durante su cultivo en un medio mínimo mineral suplementado con 30 g/L de glicerol

Los niveles de producción de los ramnolípidos de la cepa en estudio, son bastante acordes e, incluso, superiores a los obtenidos por otros autores que emplearon una agitación constante durante el cultivo del mismo género microbiano^{4,9,23}.

Evaluación de la actividad emulsificante

Puede observarse valores máximos de actividad emulsificante de 3,003 UAE/mL y del índice de emulsificación E24 de 47 % para el uso de concentraciones del 1% (p/v) del biosurfactante sobre petróleo crudo, motivo por el cual se eligió esta concentración para el resto de pruebas (tabla 2).

Tabla 2. Efecto de la concentración los ramnolípidos producidos por *Pseudomonas aeruginosa* PB 25 sobre la Actividad emulsificante (UAE/mL) y el índice de emulsión E24 (%) sobre petróleo crudo.

Concentración de ramnolípidos (% p/v)	Actividad emulsificante (UAE / mL)	Índice de emulsificación E24 (%)
0,01	0,907	15
0,1	1,470	40
1	3,003	47

Asimismo, es posible observar que el aumento del valor de pH del medio generó igualmente un aumento en los índices de emulsificación E24 obtenidos frente a los hidrocarburos analizados (figura 3).

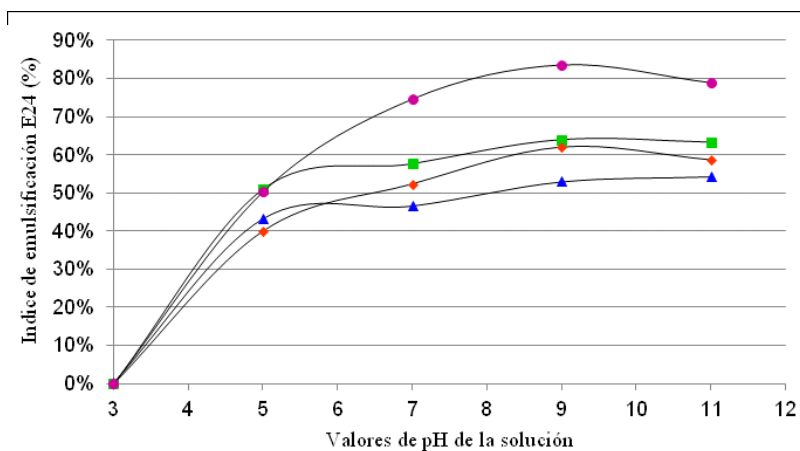


Figura 3. Efecto del pH sobre el índice de emulsificación E24 (%) de ramnolípidos (1%) producidos por *Pseudomonas aeruginosa* PB25, sobre petróleo crudo (▲), petróleo diesel 2 (■), gasolina de 84 octanos (◆) y kerosene (●)

Con respecto a la actividad emulsificante de los ramnolípidos frente a los hidrocarburos empleados y su capacidad de unión a los iones de metales pesados, debe señalarse que estas dos propiedades del compuesto microbiano se ven muy influenciadas, principalmente por dos factores: la concentración de surfactante en el medio y el valor del pH. La concentración del surfactante se relaciona directamente con la formación de micelas en el medio lo cual facilita los fenómenos de emulsificación y de unión a iones metálicos, pero más importante aún, el efecto generado por el pH del medio parece ejercer un papel mucho más importante, ligado al grado de ionización de la porción carboxílica de la molécula del ramnolípido⁴. El incremento

del pH favorece la ionización de la porción carboxílica de la molécula del ramnolípido (RCOO⁻) en la solución. Esto, a su vez, mejora su solubilidad en el agua incrementando la actividad emulsificante y brindando más sitios de unión para los cationes metálicos sobre el biosurfactante, conduciendo a un incremento en la solubilidad de los hidrocarburos y de los metales que a su vez quedan atrapados en el interior de sus micelas¹.

Evaluación de la unión a metales pesados

Los resultados de las pruebas para la evaluación de la capacidad de remoción de metales pesados en solución, muestran que valores elevados se obtienen con el uso de concentraciones del 0,1% p/v (tabla 3), motivo por el cual se utilizó esta concentración para las pruebas siguientes. Asimismo, es posible observar que las variaciones en el pH de la solución del metal favorecen la capacidad de remoción por parte del ramnolípido, consiguiéndose un valor máximo del 98% para el plomo a pH 9 y del 99% para el cadmio a pH 11 (tabla 4).

Tabla 3. Influencia de la concentración de ramnolípidos de *Pseudomonas aeruginosa* PB25 en el porcentaje de remoción de cadmio y plomo

Concentración de ramnolípidos (% p/v)	Plomo (1000 ppm)	Cadmio (500 ppm)
0,01	37%	19%
0,1	91%	75%

Tabla 4. Porcentaje de remoción de plomo y cadmio, por ramnolípidos producidos por *Pseudomonas aeruginosa* PB25 al 0,1% p/v , frente a variaciones en el pH del medio.

Metal pesado	pH del medio (ramnolípido al 1% p/v)				
	3	5	7	9	11
Plomo (1000 ppm)	75%	88%	91%	98%	97%
Cadmio (1000 ppm)	46%	64%	75%	90%	99%

La prueba de Shapiro-Wilks comprobó la normalidad de la distribución de los datos obtenidos, al obtener en todos los casos valores por encima del $p < 0,05$, por lo cual se procedió a emplear el prueba de Levene con la cual se comprobó la homogeneidad de las varianzas de los datos obtenidos de remoción de metales por cada pH analizado; luego se procedió al empleo de la prueba de ANOVA donde se obtuvo un nivel de significancia por debajo del valor asumido ($p < 0,05$) lo cual confirma que existe diferencia significativa entre los niveles remoción de metales frente a los valores de pH ensayados, por lo cual se utilizó la prueba de Scheffe para determinar en qué casos se da esta diferencia (tabla 5).

Tabla 5. Resultados de la prueba de Scheffe ($p < 0,05$)

(I) pH	Prueba de Scheffe				
	(J) pH				
	3	5	7	9	11
3		,000	,000	,000	,000
5	,000		,285	,001	,003
7	,000	,285		,025	,093
9	,000	,001	,025		,915
11	000	003	093	915	

(I),(J) son denominaciones que se da a los pH para poderlos comparar entre ellos mismos y averiguar en qué caso, se da la diferencia significativa en la remoción de metal pesado.

3-todos: diferencia significativa

5-7: no hay diferencias

5-9,11: diferencia significativa

7-9-11: no hay diferencias significativas

Esto significa que da lo mismo usar el ramnolípido en el rango de pH entre 7 y 11 puesto que va a tener la misma eficacia, pero a valores de pH menores a 5 se empieza a apreciar una diferencia significativa en la capacidad de remoción.

CONCLUSIONES

Se comprobó la capacidad de generar emulsiones de hidrocarburos con el uso de soluciones puras del ramnolípido producido por *Pseudomonas aeruginosa* PB 25.

El ramnolípido producido por *P. aeruginosa* PB25 mostró eficiencia en la remoción de metales pesados como cadmio y plomo.

Las propiedades demostradas por el surfactante descrito, sugieren su empleo en procesos de biorremediación.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Programa de Iniciación Científica 2009 y al Fondo de Apoyo de Tesis de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo económico para la realización de la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Neilson, J., Artiola, J. y Maier, R. *Journal of Environmental Quality*. 2003; 32:899 - 908.
2. Mohan, P., Nakhla, G. y Yanful, E. *Journal of Environmental Engineering*. 2006;132: 279-283.
3. Abalos, A.; Pinaso, A.; Infante, M.R.; Casals, M.; Garcia, F. y Manresa, A.. *Langmuir*. 2001;17:. 1367-1371.
4. Mulligan, Catherine and Gibbs, Bernard. *Proceedings of the Indian National Science Academy*. 2004; 70:31 - 55.
5. Toren, A., Navon-Venezia, S., Ron, E. y Rosenberg, E. *Applied and Environmental Microbiology*. 2001; 67:1102 - 1106.

6. Zhang, Guo-Liang, Wu, Yue-Ting, Qian, Xin-Ping and Meng, Qin. *Journal of Zhejiang University Science*. 2005;6B: 725 - 730.
7. Lovaglio, R., Dos Santos, F., Jafelicci, M., y Contiero, J. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2011; 85: 301-305.
8. Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. *Engineering Geology*. 2001; 60: 371-380.
9. Guerra-Santos, L., Kappeli, O. y Fiechter, A. *Applied and environmental microbiology*. 1984;48: 301-305.
10. Mukherjee, S., Das, P. y Sen, Ramkrishna. *Trends in Biotechnology*. 2006;24 :509-515.
11. Wang, Q., Fang, X., Bai, B., Liang, X., Shuler, P., Goddard III, W. y Tang, Y. *Biotechnology and Bioengineering*. 2007; 98 :842 – 853.
12. Maier, R. y Soberon-Chavez, G. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2000; 54:625-633
13. Noordman, W.; Watcher, J.; De Boer, G. and Janssen, D. *Journal of Biotechnology*. 2002; 94: 195 - 212.
14. Harvey, S.; Elashi, I.; Valdés, J.; Kamely, D. and Chakrabarty, A. *Biology and Technology*. 1990; 8: 228-230.
15. Holakoo, L. and Mulligan, C. Presented at *Annual Conference of Canadian Society of Civil Engineering*, Montreal, Canada, 5-8 June 2002.
16. Mulligan, Catherine and Wang, Suiling. *Engineering Geology*. 2006; 85:75-81.
17. Navón-Venezia, S., Zosim, Z., Gottlieb, A., Legmann, R., Carmeli, S., Ron, E. y Rosenberg, E. *Applied and Environmental Microbiology*. 1995;61: 3240-3244.
18. Mulligan, C.N., Yong, R.N. and Gibbs, B.F. *Engineering Geology*. 2001; 60: 371-380.
19. Ishigami, Y.; Gama, Y.; Hagahara, H.; Motomiya, T. y Yamaguchi, M. Japanese Patent Kokai 63-182,029. 1988.
20. Zhang, Y. y Miller, R. *Applied and Environmental Microbiology*. 1994; 60:2101 – 2106.
21. Escalante, R. Tesis Grado de Magister en Biotecnología. UNMSM, Fac. Farmacia y Bioquímica, Lima, 2002.
22. Pons, A., Roca, P., Aguilo, C., Garcia, F., Alemany, M. y Palou, A. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 1981; 4: 227- 231.
23. Wang, Q., Fang, X., Bai, B., Liang, X., Shuler, P., Goddard III, W. and Tang, Y. *Biotechnology and Bioengineering*. 2007; 98:842 - 853.
24. Abouseoud, M., Maachi, R., Amarane, A., BouderguA, S. y Nabi, A. *Desalination*. 2008; 223:143-151.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CELULOSA AMORFA A PARTIR DE TRIACETATO DE CELULOSA

José Vega-Baudrit^{1,3*}, María Sibaja B.¹, Svetlana Nikolaeva N.², Andrea Rivera A.³

RESUMEN

Se realizó un estudio para la obtención y caracterización de celulosa amorfa a partir de triacetato de celulosa. Para caracterizar el material obtenido, se determinó el grado de cristalinidad mediante la difracción de rayos X, además de la espectroscopía de infrarrojo FTIR.

Palabras clave: Síntesis, caracterización, celulosa amorfa, triacetato.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AMORPHOUS CELLULOSE FROM TRIACETATE OF CELLULOSE

ABSTRACT

It was carried-out a study for the synthesis and characterization of amorphous cellulose starting from cellulose triacetate. X-rays diffraction was used in order to obtain the cellulose crystallinity degree, also infrared spectroscopy FTIR was used.

Keywords: Synthesis, characterization, amorphous cellulose, triacetate.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es un polímero lineal de cadena larga formado por moléculas de D-glucopiranosas, como se muestra en la figura 1. Se la considera como una de las materias primas más abundantes en la naturaleza¹.

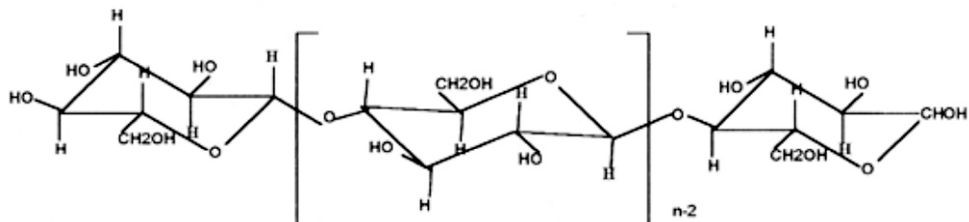


Figura 1. Constitución y conformación de la molécula de celulosa.

Los usos de la celulosa se deben principalmente a su naturaleza fibrosa; puede pulverizarse para ser aplicada como absorbente y material aislante, además de geles y cremas como agente de suspensión. También como materiales diluyente y desintegrante en cápsulas y tabletas².

¹ Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, jvegab@gmail.com

² Escuela de Física, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica.

³ Laboratorio Nacional de Nanotecnología, San José, Costa Rica.

A partir de la celulosa, es posible obtener una serie de derivados como carbamatos carboximetilcelulosas y nitrocelulosas entre otros compuestos. En el Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) de la Universidad Nacional, Durán et al.³ han realizado algunos estudios relacionados con la síntesis de derivados de celulosas, obtenidas de diferentes sustratos, considerados como residuos de la agroindustria. Entre ellos, se obtuvo acetato de celulosa, carboximetilcelulosa (CMC) y bencilcelulosa a partir de desechos de café^{3,4}, así como espumas rígidas de poliuretano a partir de disoluciones de sustrato entero de cáscara de piña en PEG⁵.

Uno de los estudios que se encuentran en proceso de evaluación de resultados, es la determinación de la cristalinidad de las microcelulosas y las nanocelulosas de varios materiales considerados como desecho; entre ellos se encuentra la broza y el pergamino de café, las cáscaras de piña, y la cascarilla de arroz. El objetivo de dicho estudio será determinar los posibles usos a los que estos materiales podrían ser sometidos en función de su cristalinidad. Por ejemplo, una baja cristalinidad de la celulosa de la cáscara de piña, podría explicar los excelentes resultados obtenidos en la optimización de la preparación de la disolución de ese material en polietilenglicol (PEG)^{5,6}.

Por otra parte, la celulosa, al igual que en muchos polímeros, se da la coexistencia de fases cristalinas y amorfas. Los polímeros potencialmente cristalizables son aquéllos que se encuentran formados principalmente por cadenas lineales con grupos laterales pequeños o con tacticidad. Uno de los modelos que explica este hecho se conoce como el modelo de micela de flecos.

De acuerdo, con ese modelo, el proceso de cristalización, a partir del material fundido, se lleva a cabo por nucleación o alineación de segmentos de cadenas vecinas, seguido del crecimiento por alineación de otras cadenas asociadas a este núcleo. Este modelo explica la existencia de ambas fases, pero no el carácter y crecimiento de los agregados altamente ordenados (esferulitas)⁷. Otro modelo denominado de cadena plegada modificado, indica que el comportamiento observado en los polímeros es producto de que las moléculas poliméricas puedan estar incluidas en un cristal y otra parte en otro cristal o en una zona amorfa. La presencia de dichos cristales poliméricos requiere de la existencia de una celda unitaria que contenga porciones de diferentes cadenas. Mediante estudios de rayos X se determinó las estructuras de dichas celdas; se estableció que los segmentos de las cadenas de la celulosa y el Nylon 6 están empacados dentro de los cristales de igual forma que en la celda unitaria monoclinica⁷. Las zonas cristalinas también aparecen en celulosas regeneradas, mercerizadas y alcalinas.

Cualquiera que sea la teoría que trate de explicar el fenómeno de la aparición de fases cristalinas y amorfas en la celulosa, para determinar su grado de cristalinidad por la técnica de difracción de rayos X, es necesario conocer la línea base correspondiente al material analizado si éste fuera completamente amorfo. Lo anterior se debe a que la respuesta de la fase cristalina y la amorfa de la celulosa coinciden en la misma zona del difractograma. Por lo tanto, se debe tomar como base un material no cristalino, con características similares a las celulosas, para poder inferir a cuánto de la respuesta del material correspondiente a cada zona del material evaluado.

Además de los XRD, otras formas que se utilizan para determinar o inferir la cristalinidad de estos materiales, son los métodos de absorción con yodo o de absorción de humedad.

En este trabajo, se empleó una técnica de saponificación que implica la eliminación de la cristalinidad del triacetato de celulosa empleado. Para comprobar la obtención de este material se hará análisis de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de celulosa amorfa.

La metodología aplicada se basó en la descrita por Yano y col.⁷. Se colocó muestras cortadas de lámina de triacetato de celulosa en cuadros de 1 a 2 cm en un sistema de extracción Soxhlet en una mezcla de etanol-benceno (1:2) por 24 horas. Pasado ese período, las muestras se secaron al vacío.

El material se sumergió en una disolución de etilato de sodio 1% en etanol anhidro, por 24 horas y a temperatura ambiente. Las muestras se protegieron de la humedad del medio empleando una cámara desecadora al vacío.

Finalmente, las muestras se lavaron hasta pH neutro con etanol anhidro. Se secaron al vacío. Inmediatamente se realizó los análisis de difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo.

Análisis por Espectroscopía de Infrarrojo -FTIR:

Los análisis de espectroscopía de infrarrojo FTIR, correspondientes al triacetato de celulosa de partida y del producto final, se realizaron en un equipo modelo Thermo Nicolet 6700.

Análisis de la cristalinidad: método de difracción de rayos X -XRD.

La muestra de celulosa amorfa fue finamente molida y desecada. Posteriormente se colocó en el portamuestras rectangular a presión. Los difractogramas se corrieron bajo las siguientes condiciones: velocidad de barrido: 4°/min, voltaje de tubo: 40 Kv, rango: 2K cps, corriente de tubo: 20 mA, ancho de ventana vertical: 3, ancho horizontal: 5, colimador: 2 mm diámetro, constante de tiempo: 1segundo, velocidad de papel: 20 mm/min y tarjeta de cobre. El equipo utilizado fue un difractómetro GEIGERFLEX 2013 marca RIGAKU Co, con tubo de cobre y filtro de níquel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro FTIR del triacetato de celulosa se presenta en la figura 2. Se observó las bandas características de los grupos del acetato entre 1700 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} . Por otra parte, también se infiere la presencia de los grupos $-\text{CH}_2-$ debido al estiramiento entre 2900 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , así como el estiramiento del grupo $-\text{OH}$ a 3600 cm^{-1} , principalmente.

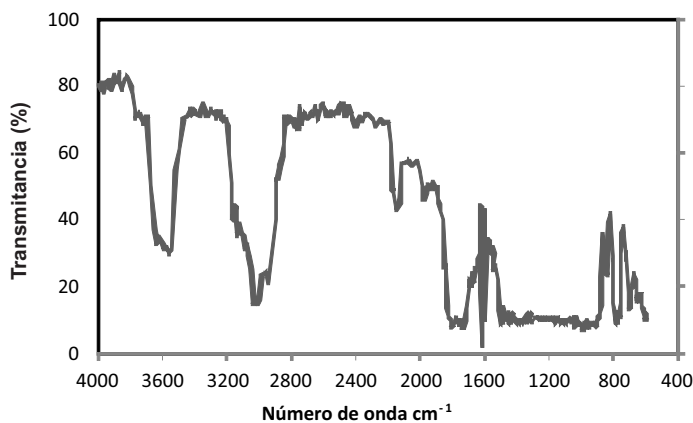


Figura 2. Espectro Infrarrojo del triacetato de celulosa.

Cuando el triacetato de celulosa es sometido al proceso de saponificación, es posible la obtención de la celulosa amorfa debido a que se produce la eliminación de los grupos acetato en condiciones anhidras. Lo anterior se muestra en el espectro de infrarrojo de la figura 3.

Como se puede notar, no posee picos situados entre los 1700cm^{-1} y 1800cm^{-1} , lo que indica que se obtuvo, luego del proceso químico, un material amorfo.

En las figuras 4, 5 y 6 se observa los difractogramas obtenidos mediante XRD. En la figura 4 se observa, como era de esperarse, que la celulosa amorfa no presentara ningún pico debido a su naturaleza no cristalina.

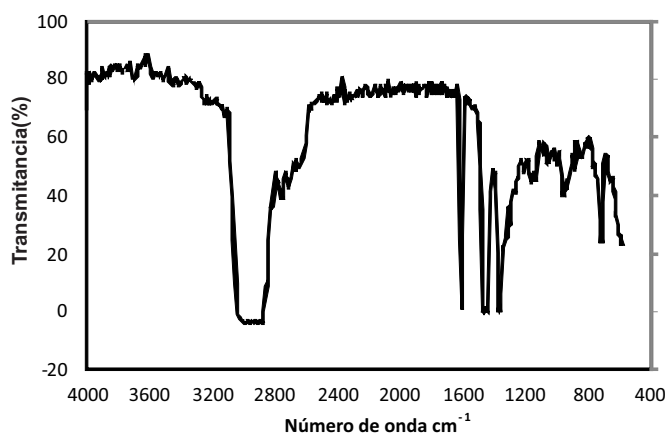


Figura 3. Espectro Infrarrojo del triacetato de celulosa sometido a saponificación.

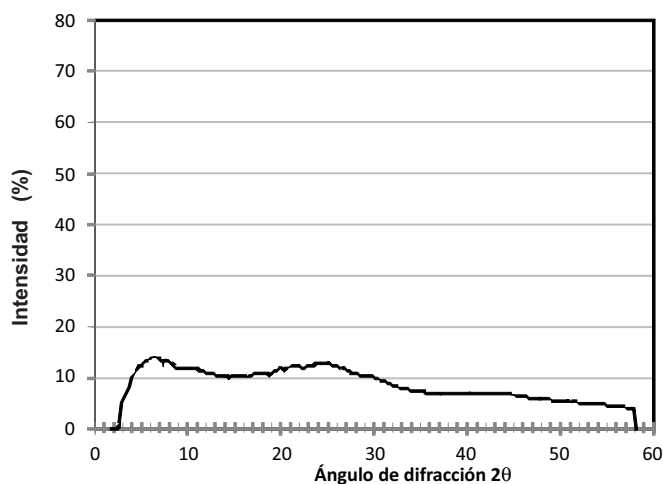


Figura 4. Diffractometría de celulosa amorfa obtenida.

En las figuras 5 y 6 se muestran los difractogramas de dos celulosas comerciales. Una es conocida como AVICEL™, y posee alta cristalinidad, y la otra es la celulosa Nativa Merck, con una cristalinidad moderada. Nótese la presencia y la forma de picos con respecto al difractograma obtenido en la celulosa amorfa.

En los difractogramas de las celulosas cristalinas se puede observar un pico cercano a $2\theta=25^\circ$ asociada a la fase cristalina del polímero natural, con un alto grado de empaquetamiento del material.

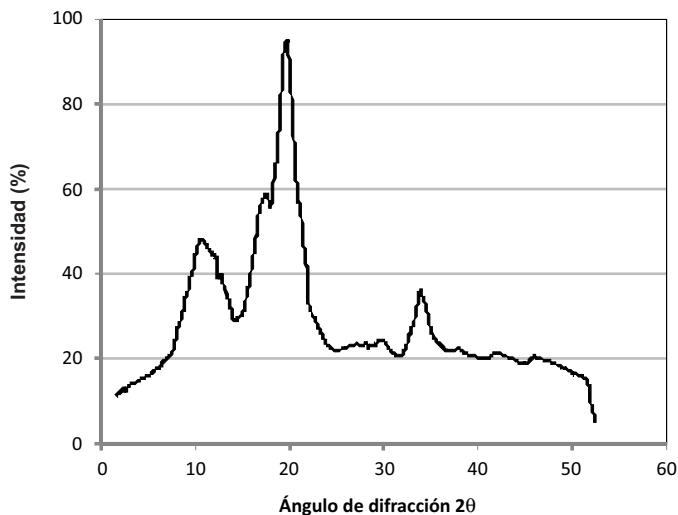


Figura 5. Difractometría de celulosa AVICEL™.

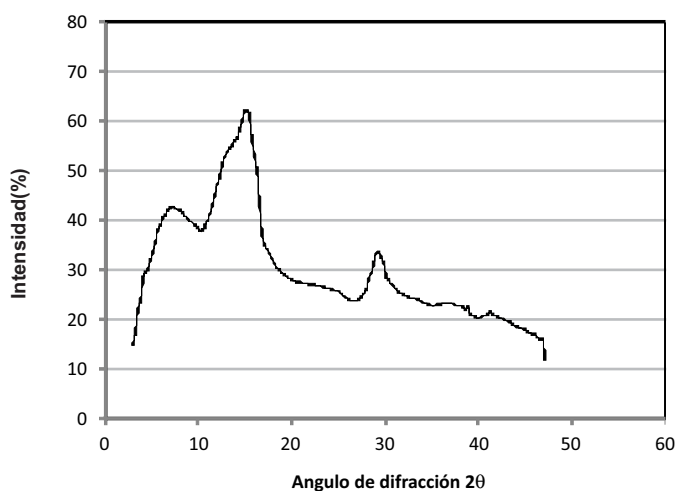


Figura 6. Difractometría de celulosa Nativa.

CONCLUSIONES

Luego de la evaluación de los resultados por espectroscopía de infrarrojo y de difracción de rayos X, se concluyó que el material obtenido, luego del proceso de saponificación del triacetato de celulosa, presentó las características que se observarían para un material amorfo, es decir, que la metodología empleada permitió obtener una celulosa con características amorfas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Medina-Morales, M.A. et al; Aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de etanol como carburante, *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila*, México, 2011; 3(6): 35-41
2. Kennedy, J.F. et al; Cellulose and its Derivates: Chemistry, biochemistry and applications, Ellis Howard: England, 1985: .3-23
3. Durán, M. et al; Síntesis de productos químicos especiales a partir de desechos agroindustriales, *Ingeniería*, 1993; 3 (3): 12-17
4. Nikolaeva, S. et al; Obtención y caracterización de disoluciones en polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de olote de la agroindustria del maíz. Síntesis de polímeros potencialmente biodegradables, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2005; 6(3): 199-212
5. Balam-Cocom, R.J., Obtención y caracterización de materiales compuestos de fibras de la “piña” de henequén y polipropileno, *Revista Mexicana De Ingeniería Química*, 2006; 5 (1):.39-44
6. Vega, J., Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña. Tesis de Licenciatura. Universidad de Costa Rica; 1994
7. Seymour, R.B; Carraher, C.E., Introducción a la química de los polímeros. Barcelona: Reverté S.A. Cap 2, 15, 17, 2009
8. Yano, S.; Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T., Effect of hydrogen bond formation on dynamic mechanical properties of amorphous cellulose, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*, 1976; 20 (12): 3221–3231

MICROPARTÍCULAS DE Ag/Ag₂S TIPO CORE-SHELL COMO SENSOR POTENCIOMÉTRICO PARA LA DETECCIÓN DE CIANURO

Renzo Olazo Quispe¹, Adolfo La Rosa-Toro Gómez^{1*}

RESUMEN

La síntesis de micropartículas de plata con película superficial de sulfuro de plata mezcladas con grafito en polvo ha permitido obtener un sensor electroquímico capaz de detectar cianuro con buena sensibilidad. Se caracterizó las micropartículas de plata y sulfuro de plata mediante voltametría cíclica (VC), Difracción de Rayos X (DRX), Fluorescencia de Rayos X (XRF), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). Se realizó ensayos potenciométricos para determinar el coeficiente de selectividad del sensor

Palabras clave: Micropartículas core-shell, Ag/Ag₂S, sensor de cianuro.

MICROPARTICLES OF Ag/Ag₂S TYPE CORE-SHELL AS POTENTIOMETRIC SENSOR FOR DETECTION OF CYANIDE

ABSTRACT

The synthesis of silver microparticles with surface film of silver sulfide mixed with graphite powder has yielded an electrochemical sensor capable of detecting cyanide with good sensitivity. silver and silver sulfide microparticles was characterized by cyclic voltammetry (CV), X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectrometry X-ray (EDX). Potentiometric assays were performed to determine the selectivity coefficient of the sensor

Keywords: Microparticles core-shell, Ag/Ag₂S, cyanide sensor

INTRODUCCIÓN

El nivel de contaminación de las aguas es una preocupación permanente de las poblaciones cercanas a los asentamientos mineros y metalúrgicos, así como industrias en las zonas urbanas. El cianuro es uno de los principales contaminantes y forma parte de los efluentes de la industria galvánica, así como de la metalurgia de lixiviación de oro y plata¹. Los ECA (DS N° 002-2008 MINAM) para agua limitan el contenido de cianuro en el agua potable, con tratamiento químico, a un valor máximo de 0,022ppm²; es por ello que para el control del cumplimiento de los estándares en las aguas se requiere instrumentación sofisticada y de muy alto costo, entre ellas la cromatografía iónica, Raman y HPLC; una alternativa sin sacrificar exactitud y sensibilidad son los sensores fabricados en base a óxidos metálicos³. El presente trabajo se enfoca en la fabricación de un sensor potenciométrico con alta sensibilidad, capaz de medir la concentración de cianuro al nivel de las establecidas en las ECAs⁴. Los sensores

¹ Laboratorio de Electroquímica Aplicada. Facultad de Ciencia. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210-Rimac/ Lima 25-Perú. qirenzo17@gmail.com

* Autor de correspondencia: toro@uni.edu.pe

presentan la ventaja de su facilidad de bajo costo, preparación y fácil uso, siendo un método eficaz y eficiente.⁵

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos. AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NaOH , HNO_3 , alcohol polivinílico (PVP), etanol, NaCN y grafito conductor (GC).

Equipos. Potenciostato/Galvanostato, ORP, Difracción de Rayos X, Fluorescencia de Rayos X, Microscopía de Barrido Electrónico y Espectrometría de Rayos X.

Preparación de micropartículas de Ag. En un vaso de precipitación se preparó 0,2 M de AgNO_3 , se ajustó su pH hasta el valor de 7 añadiendo NaOH 0,1 M. En otro vaso precipitado se preparó 0,15M de ácido ascórbico y 4% de dispersante PVP (relativo a la masa de AgNO_3). Ambas soluciones a un mismo volumen. Luego se vertió el primer vaso al segundo lentamente, formándose inmediatamente precipitado de polvo de plata La solución se filtró y se lavó con abundante agua ultrapura y etanol. El sólido se secó en una estufa a 60°C por 12 horas.⁶

Preparación de macropartículas de Ag encapsuladas con Ag_2S . En un vaso de 200 mL se dispersa polvo de plata en una solución al 20% de sulfuro de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, mezclándolo cuidadosamente mediante agitador magnético, asegurando que todas las partículas se encuentren en contacto con la solución durante 8 minutos; posteriormente el polvo se separa mediante filtración y se enjuaga con agua ultrapura repetidas veces. Finalmente se seca a temperatura ambiente, obteniéndose micropartículas de plata- Ag_2S ⁷ representándose como $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$.

Limpieza del electrodo de carbón vítreo. La superficie del electrodo de carbón vítreo se pulió mecánicamente con papel abrasivo de 1000 y posteriormente alúmina de 0,3 μm hasta obtener una superficie muy lisa y brillante; luego se enjuaga en acetona y se somete a ultrasonido en alcohol absoluto; posteriormente se sumergió en HNO_3 50% durante 1 minuto y en solución 1M de NaOH , procediéndose a enjuagarlo en agua ultrapura de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad, procediendo a secarlo a temperatura ambiente.⁶

Construcción del sensor electroquímico. Se utilizó polvo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ como componente electroactivo con el cual se preparó los siguientes electrodos de estudio.⁸

- a) Electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ puro.
- b) Electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -GC mezcla de micropartículas de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ con grafito conductor en las proporciones (1:1), (1:2) y (1:3).

En todos los casos se utilizó nujol como ligante.⁹

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cronopotenciometría de la conversión química de Ag_2S sobre la superficie de Ag

Se ha utilizado la técnica de cronopotenciometría para la determinación del tiempo de reacción de conversión química de la superficie de las micropartículas de plata en solución de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ al 20% en volumen para la formación superficial de sulfuro de plata, Ag_2S . El procedimiento experimental se realizó utilizando 0,1M Na_2SO_4 como electrolito soporte; como electrodo de trabajo se utilizó un alambre de Ag, y calomel como electrodo de referencia. La figura 1 muestra la variación del potencial en función al tiempo de reacción; tiempo en el cual ocurre la formación de la película de Ag_2S sobre el alambre de Ag. Del

gráfico se deduce que el cambio de potencial se encuentra relacionado al cambio químico que sucede en la superficie de la plata por reacción de la plata con el (NH₄)₂S. A los 8 minutos de inmersión el potencial se estabiliza, pudiendo interpretarse como el punto final de la conversión química, habiéndose conseguido encapsular por completo la superficie de plata. El mismo procedimiento se aplicó a la micropartículas de plata para formar partículas de plata tipo core-shell.

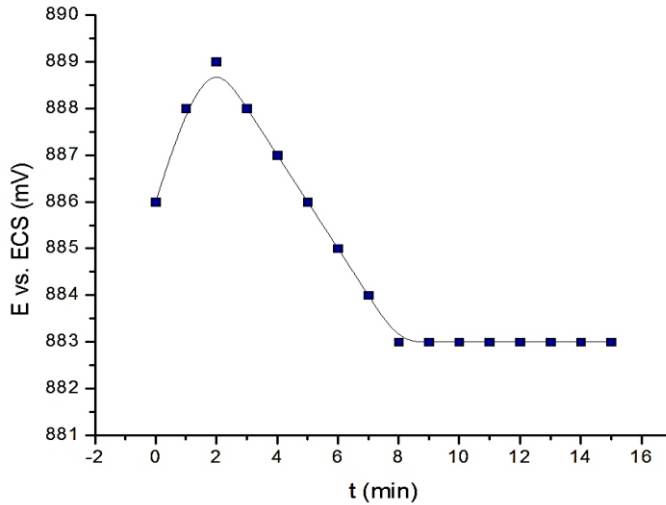


Figura 1. Respuestas del potencial frente al tiempo de las micropartículas de Ag/Ag₂S sumergido en solución de (NH₄)₂S 20% y 0,1M Na₂SO₄.

Caracterización voltamétrica de la mezcla de micropartículas de Ag/Ag₂S y grafito conductor, Ag/Ag₂S-GC, en solución 0,1M equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺

La figura 2 muestra los voltagramas de las micropartículas de Ag/Ag₂S mezcladas con grafito conductor en electrolito de 0,1M equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺ empleando platino como contraelectrodo y calomel como electrodo de referencia. En el gráfico se observa que a potencial anódico de 0,05 V ocurre la oxidación de Fe²⁺/Fe³⁺ y a potencial de -0,15 V se desarrolla la reducción de Fe³⁺/Fe²⁺. En el voltagrama, correspondiente a la mezcla Ag/Ag₂S-GC (1:2) el perfil de óxido-reducción de la transición Fe²⁺/Fe³⁺ y viceversa, se muestra más definido que los electrodos preparados con las proporciones (1:1) y (1:3), debido a su mejor transferencia electrónica anódica-catódica con su entorno, seleccionándolo como la mejor mezcla para el sensor.

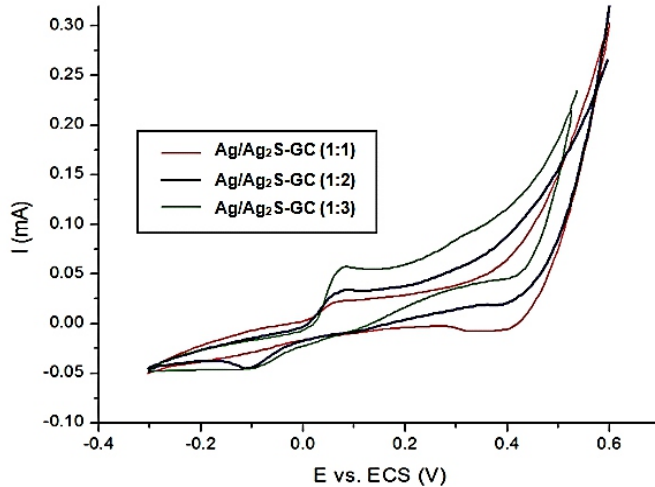


Figura 2: Voltametría cíclica de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:1), (1:2) y (1:3) en solución 0,1 equimolar de Fe²⁺/Fe³⁺ y 0,1M KNO₃. Velocidad de barrido 30mV/s.

En la figura 3, se muestra el comportamiento voltamétrico del electrodo Ag/Ag₂S-GC (1:2) en solución 0,2 M de NaOH y añadiendo progresivamente solución de cianuro de potasio. A potencial de -0,6 V en sentido catódico se observa la formación de un pico de adsorción del ion CN⁻ sobre la superficie del Ag₂S el cual presenta su correspondiente pico de desorción a potencial de -0,45 V mostrando buena respuesta voltamétrica con el aumento de la concentración de ion CN⁻ en la solución.

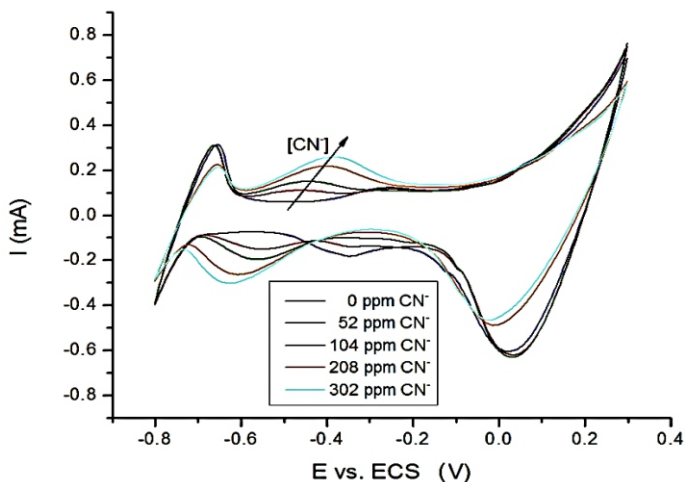


Figura 3. Voltametría cíclica de micropartículas de Ag/Ag₂S en solución de CN⁻ con 0,2M NaOH. Velocidad de barrido 20mV/s.

Difracción de rayos X (DRX) para micropartículas Ag y Ag/Ag₂S

En las figuras 4 y 5 se muestra los difractogramas de las micropartículas de Ag y Ag/Ag₂S, respectivamente. En la figura 5 se observa las líneas de difracción características de Ag, Ag₂S. El Ag₂S se presenta en 2 alótropos, acantita y argentita, respectivamente. La intensidad de la señal de Ag₂S es bastante menor comparado a la de Ag, la que se encuentra relacionada a la abundancia de los mismos. En el gráfico *in situ* se observa las líneas de difracción magnificadas del Ag₂S en el rango de 2 θ de 30-37.

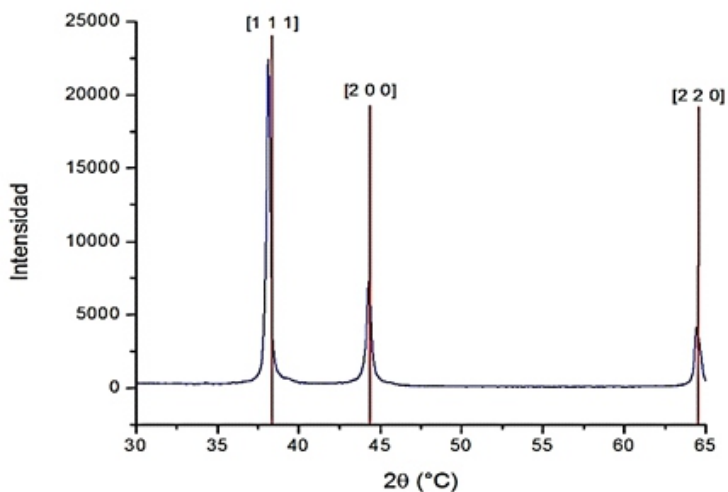


Figura 4. DRX de micropartículas de Ag y patrones de difracción de Ag.

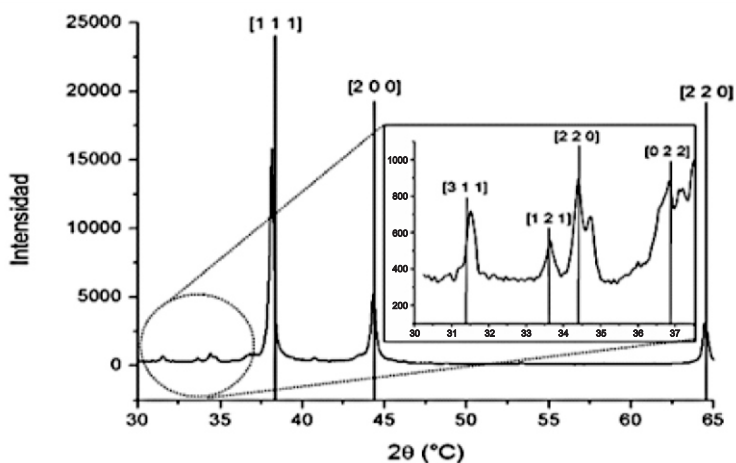


Figura 5. DRX de micropartículas de Ag/Ag₂S y patrones de difracción de Ag y Ag₂S.

Fluorescencia de Rayos X (XRF) de micropartículas Ag y Ag/Ag₂S

Se realizó el análisis químico de las muestras de micropartículas de Ag y Ag/Ag₂S empleándose la técnica de Fluorescencia de Rayos X. En la figura 6 se muestra el espectro del análisis de la muestra de Ag/Ag₂S y en la tabla 1 se presenta los resultados de la cuantificación de los componentes de las muestras de Ag y Ag₂S.

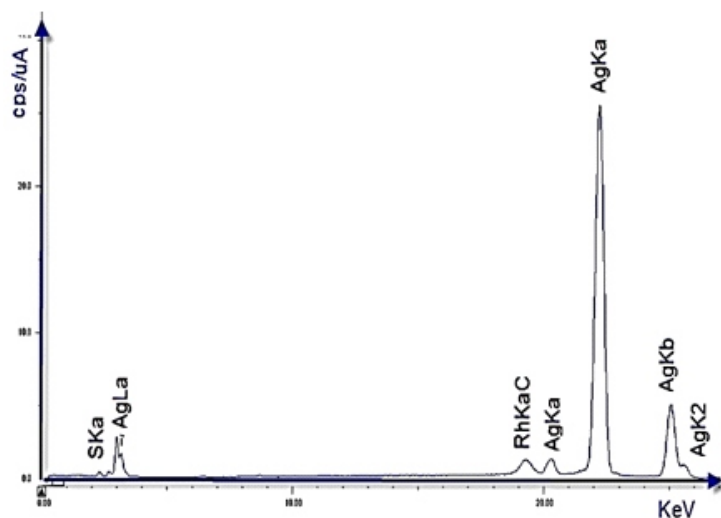


Figura 6. XRF de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

Tabla 1. Porcentajes en masa de los elementos contenidos en muestra de Ag y Ag/Ag₂S.

Elemento	% masa de micropartículas de Ag	% masa de micropartículas de Ag/Ag ₂ S
Ag	98,420	98,049
S	0,549	1,5322
P	0,407	0,418
Fe	0,286	-
Si	0,176	-
Zn	0,162	-

Microscopía de barrido electrónico de micropartículas Ag y Ag/Ag₂S

Las micropartículas de Ag y Ag/Ag₂S fueron caracterizadas mediante la técnica Microscopía de Barrido Electrónico (SEM). Las imágenes SEM presentadas en la figura 7a y 7b muestran una estructura conformada por micropartículas esféricas formando aglomeraciones distribuidas uniformemente.

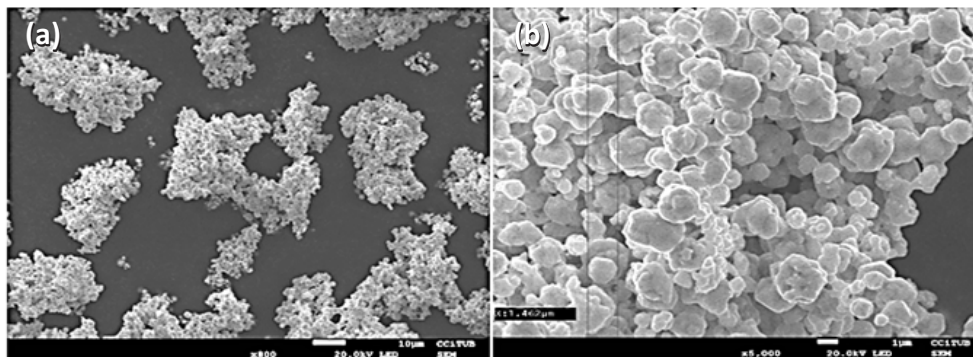


Figura 7. SEM para micropartícula de Ag a) 2000X b) 5000X.

En la figura 8 se presenta las imágenes SEM de las micropartículas de Ag/Ag₂S. En las ampliaciones x5000 y x10000 se puede observar superficies esféricas y homogéneas.

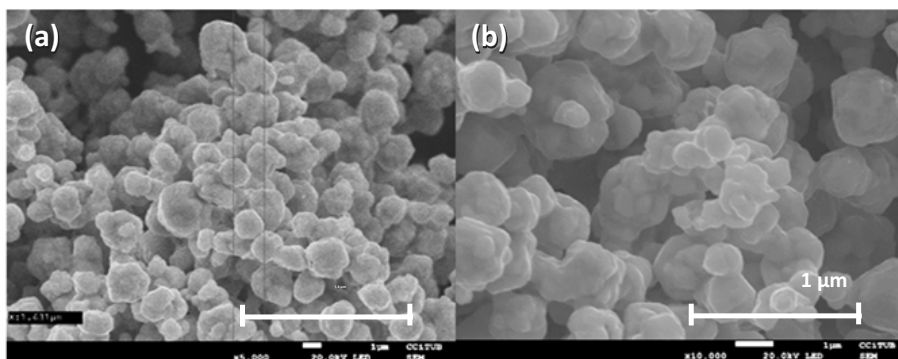


Figura 8. SEM de las micropartículas de Ag/Ag₂S a) x5000 b) x10000.

El diámetro medio de las micropartículas fue determinado en las respectivas micrografías SEM, siendo estas de 1,4 y 1,6 µm para las micropartículas de Ag y Ag/Ag₂S, respectivamente.

Espectrometría de dispersión de rayos X de las micropartículas Ag y Ag/Ag₂S

Se caracterizó las micropartículas de Ag mediante la técnica de Espectrometría de Dispersión de Rayos X (EDX). En la figura 9, se presenta el análisis EDX de micropartículas de Ag donde se observa la presencia de Ag y O. En la tabla 2, se presenta los porcentajes atómicos de los componentes.

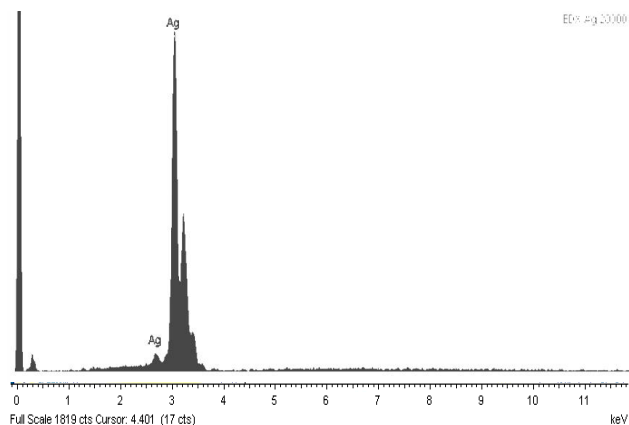


Figura 9. Análisis EDX de las micropartículas de Ag.

Tabla 2. Porcentaje atómico contenido en micropartículas de Ag.

	% atómico
Ag	93,1
O	6,9

En la figura 10, se muestra el análisis EDX de las micropartículas de Ag/Ag₂S, mostrando la presencia de Ag, S y O. Los porcentajes atómicos de estos elementos se muestran en la tabla 3. La correlación S/Ag en las micropartículas de Ag/Ag₂S es de 0,062, valor muy inferior a la relación estequiometría del componente Ag₂S, igual a S/Ag=0,5. Por ello, se deduce que el Ag₂S se presenta como una película que encapsula las partículas esféricas de Ag presentando una estructura del tipo core-shell.

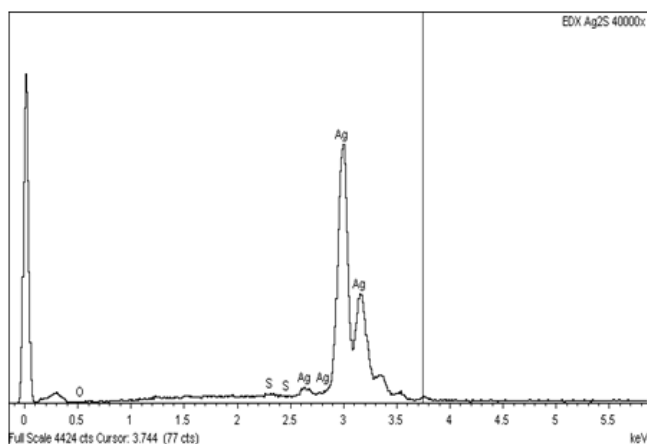


Figura 10. Análisis EDX de las micropartículas de Ag/Ag₂S.

Tabla 3. Porcentaje atómico contenido en micropartículas de Ag/Ag₂S.

	% atómico
Ag	93,1
S	3,55
O	6,9

Curva de calibración del sensor de micropartículas Ag/Ag₂S-GC

En la figura 11, se observa las curvas de calibración del electrodo de micropartículas de Ag/Ag₂S solo y mezcladas con grafito conductor en proporciones de 1:1, 1:2 y 1:3 en concentraciones controladas de ion cianuro.

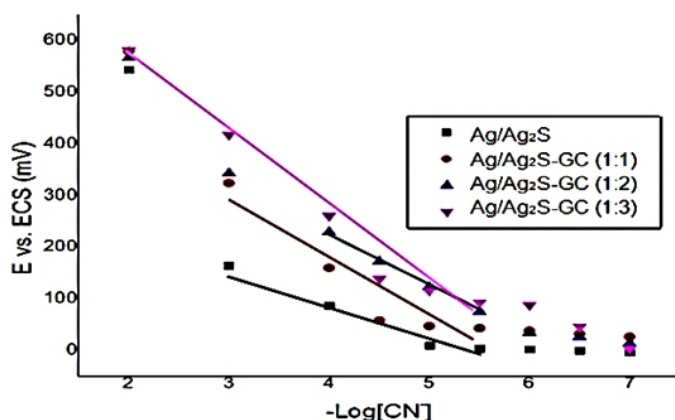


Figura 11: Curva de calibración del sensor de micropartículas de (a) Ag/Ag₂S-GC (1:1), (b) Ag/Ag₂S-GC (1:2) y (c) Ag/Ag₂S-GC (1:3)

En el gráfico, se puede observar una menor pendiente de respuesta al sensor fabricado de micropartículas de Ag/Ag₂S sin mezcla, mejorando su respuesta con la mezcla de grafito conductor.

En la tabla 4, se presentan los resultados de la respuesta de los sensores preparados frente a la concentración del ión cianuro. De los datos obtenidos se puede observar que el sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) presenta la mejor linealidad para el rango de concentración (-Log[CN]) de 4 a 6, la mejor correlación de la pendiente igual a 0,9985 y el mejor límite de detección (LOD) igual a 0,020ppm.

Tabla 4. Valores de la ecuación y límite de detección para curvas de calibración de Ag/Ag₂S-GC (1:1), Ag/Ag₂S-GC (1:2), Ag/Ag₂S-GC (1:3) y Ag/Ag₂S.

	Rango lineal (-Log[CN])	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r ²	LOD (ppm)
Ag/Ag ₂ S-GC(1:1)	3 a 5,5	-106,31±22,32	613,31±93,15	0,9190	0,282
Ag/Ag ₂ S-GC(1:2)	4 a 6	-92,70 ±4,29	623,40±19,79	0,9915	0,020
Ag/Ag ₂ S-GC(1:3)	2 a 5,5	-147,65±12,82	858,59±53,52	0,9707	0,095
Ag/Ag ₂ S	3 a 5,5	-66,98±7,71	359,05±34,56	0,9741	0,195

Reproducibilidad del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2)

Se realizó tres curvas de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) para evaluar su reproducibilidad. La figura 12 muestra que los potenciales son similares en cada curva de calibración. La tabla 5 muestra las pendientes y límites de detección mostrando una buena reproducibilidad para mediciones continuas de cianuro en agua.

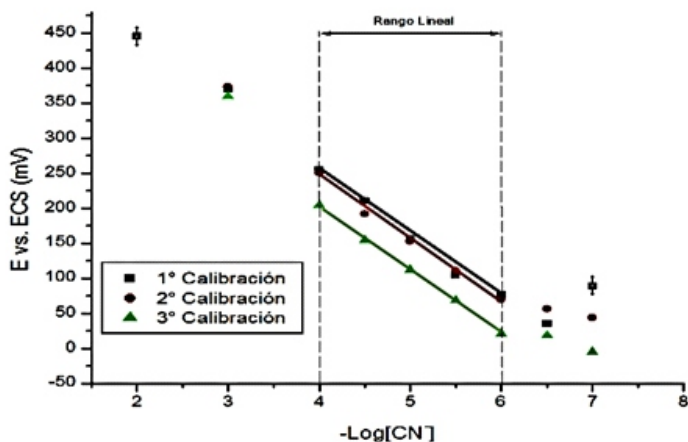


Figura 12. Ensayo de reproducibilidad del sensor de micropartículas Ag/Ag₂S-GC (1:2).

En la tabla 5, se puede observar que para tres eventos de calibración de cianuro en el rango de concentración ($-\text{Log}[\text{CN}]$) de 4-6, los valores de regresión lineal es superior a 0,99 presentando un buen indicador de reproducibilidad para el sensor fabricado.

Tabla 5. Pendiente y límite de detección de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2).

	Rango lineal ($-\text{Log}[\text{CN}]$)	Pendiente (mV/dec)	Intercepto (mV)	r^2	LOD (ppm)
1° Calibración	4 a 6	$-92,7 \pm 4,29$	$623,4 \pm 19,79$	0,9150	0,020
2° Calibración	4 a 6	$-88,5 \pm 6,12$	$590,0 \pm 28,00$	0,9943	0,021
3° Calibración	4 a 6	$-91,4 \pm 3,63$	$610,0 \pm 16,10$	0,9991	0,021

Evaluación del sensor Ag/Ag₂S-GC (1:2) frente a interferentes

Se ha estudiado el comportamiento del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) frente a los interferentes en agua Cl⁻, CO₃²⁻ y S²⁻; Los ensayos fueron realizados evaluando los electrodos a concentración definida de interferente y calibrando el sensor frente a la concentración de cianuro.

En la figura 13, se muestra la variación de la curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia del interferente CO₃²⁻. La tabla 6 muestra que a 0,1ppm y 1ppm CO₃²⁻ se presenta un descenso de la pendiente conservando la linealidad. Sin embargo, a 5ppm CO₃²⁻ se afecta significativamente la linealidad.

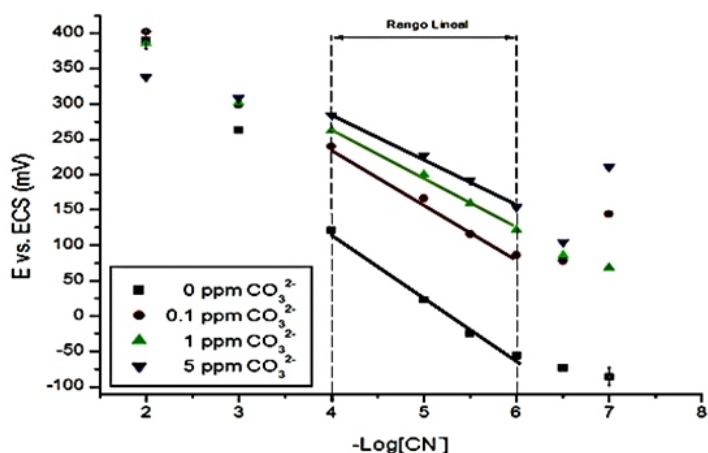


Figura 13. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de CO₃²⁻.

Tabla 6. Variación de pendiente de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de CO₃²⁻.

Interferente carbonato	Rango lineal (-Log[CN])	Pendiente (mV/dec)	r ²	Variación en pendiente
0 ppm	4 a 6	-90,229	0,9928	-
0,1 ppm	4 a 6	-78,629	0,9950	12,86%
1 ppm	4 a 6	-69,943	0,9960	22,48%
5 ppm	4 a 6	-64,514	0,9947	28,50%

En la figura 14 y tabla 7, se muestra los resultados del estudio de interferencia del ion sulfuro. De acuerdo a los resultados del gráfico, se observa que a concentración de 0,1 ppm de S²⁻ el rango de sensibilidad se acorta variando a (-Log[CN]) de 3 a 5,5 A concentración de 1 ppm la linealidad y pendiente se afectan significativamente.

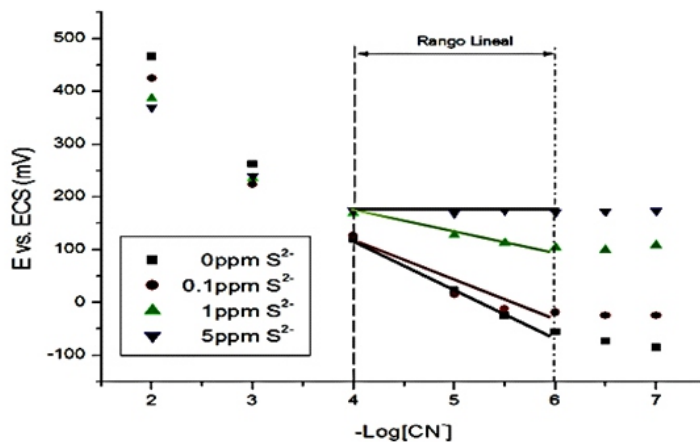


Figura 14. Curva de calibración del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de S²⁻.

Tabla 7. Variación de pendiente para micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de S²⁻.

Interferente	Rango lineal	Pendiente	r ²	Variación en
sulfuro	(-Log[CN])	(mV/dec)		pendiente
0 ppm	4 a 6	-90,229	0,9928	-
0,1 ppm	4 a 6	-75,829	0,9129	15,96%
1 ppm	4 a 6	-23,086	0,9930	74,41%
5 ppm	4 a 6	-1,257	0,1280	98,60%

En la tabla 8 se muestra los resultados de las evaluaciones del interferente Cl⁻ en la cual se observa que la pendiente sufre variaciones con respecto al aumento de contenido del ión Cl⁻ en la solución.

Tabla 8. Variación de pendiente de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) en presencia de Cl⁻.

Interferente	Rango lineal	Pendiente	r ²	Variación en
cloruro	(-Log[CN])	(mV/dec)		pendiente
0 ppm	4 a 6	-90,229	0,9928	-
0,1 ppm	4 a 6	-83,829	0,9888	7,10%
1 ppm	4 a 6	-79,829	0,9812	11,52%
5 ppm	4 a 6	-74,229	0,9713	17,73%

Coefficiente de selectividad

Con el propósito de establecer cuantitativamente el efecto de los interferentes Cl⁻, CO₃²⁻ y S²⁻ en la medida del ion cianuro se aplicó el modelo matemático de soluciones constantes para la determinación del coeficiente de selección del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) con los correspondientes interferentes. En la tabla 9, se muestra que el ion sulfuro es una fuerte interferente en la mediciones potenciométricas de cianuro.

Tabla 9. Coeficiente de selectividad del sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2).

Interferentes	$K_{CN^-, Int}^{pot}$
Sulfuro	1,04
Cloruro	0,39
Carbonato	0,07

CONCLUSIONES

Se preparó micropartículas de Ag mediante reducción química, lo que fue tratado en solución de sulfuro de amonio para la conversión química de la superficie, formando micropartículas de Ag/Ag₂S tipo core-shell. El electrodo fue caracterizado por voltametría cíclica y DRX, confirmando la formación de Ag₂S sobre la superficie de las micropartículas de Ag. La forma esférica de las micropartículas y el diámetro medio fue determinado mediante análisis SEM. La composición química fue analizada mediante Fluorescencia de Rayos X y EDX. La evaluación del comportamiento redox de los electrodos preparados indican que el sensor de micropartículas de Ag/Ag₂S-GC (1:2) presenta la mejor sensibilidad, alcanzando linealidad para mediciones de 1×10^{-6} M de CN⁻. La evaluación de iones interferentes indican que la sensibilidad al cianuro es afectado en el siguiente orden: S²⁻ > Cl⁻ > CO₃²⁻.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI- 2012) y al CONCYTEC-proyecto especial del PROCYT 2012, por los recursos económicos aportados para la realización del presente proyecto.

BIBLIOGRAFÍA

1. Logsdon, Mark; Hagelstein, Karen; Mudder, Terry. El manejo del cianuro en la extracción de oro. Consejo Internacional de Metales y Medio Ambiente. 2001: 7-10.
2. Estándares nacionales de calidad ambiental para agua. <http://intranet2.minem.gob.pe/Web/archivos/dgaee/legislación/DS002-2008.pdf>
3. A. La Rosa-Toro, R. Berenguer, C. Quijada, F. Montilla, E. Morallon, and J. L. Vázquez, Preparation and Characterization of Copper-Doped Cobalt Oxide Electrodes, *J. Phys. Chem. B* 2006; 110: 24021-24029
4. Cano, Manuel. Diseño y Aplicación de Sensores Electroquímicos basados en Moléculas Orgánicas Conductoras. Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada. [Tesis Doctoral]. Universidad de Córdoba: España. 2008: 19- 22.

5. Cuervo, G. Efecto de la variación de la composición y del espesor de la membrana selectiva sobre el comportamiento de electrodos selectivos de contacto sólido para Pb^{2+} . XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. México. 2010.
6. Guiquan Guo. Preparation and dispersive mechanism of highly dispersive ultrafine silver powder. *Applied Surface Science*. 2010; 256: 6683–6687
7. Dobenik, D. A silver/silver sulphide selective electrode prepared by means of chemical treatment of silver wire. *Acta Chim. Slov.* 1998; 45(3): 209-216.
8. Maria Gissera. Desarrollo de Nuevos Sensores Potenciométricos para Metales basados en Receptores con grupos tio y ditio. Universidad Autónoma de Madrid: España. 2006: 3-7.
9. Lázaro, Osvaldo. Furoiltiureas: Naturaleza de sus complejos con $CdCl_2$ y $HgCl_2$ y su utilización en sensores electroquímicos. [Tesis Doctoral] Universidad de Cádiz. España. 2006: 25-26.

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE Y FOTOPROTECTORA *in vitro* DE UNA LOCIÓN Y GEL ELABORADOS CON EXTRACTO ESTABILIZADO DE CAMU CAMU (*Myrciaria dubia* Kunth.)

Miguel Ángel Inocente Camones^{1*}, Gloria Eva Tomas Chota³, Juana Huamán Malla³, Ana María Muñoz Jáuregui⁴, Rosa Isabel García Morán², Glorinda Quispe Fuentes², Christian Jesús Palomino Pacheco¹, Evelyng Del Rosario Taype Espinoza².

RESUMEN

Esta investigación tuvo como finalidad evaluar la capacidad antioxidante y fotoprotectora de una loción y un gel elaborados con extracto estabilizado de los frutos de camu camu (*Myrciaria dubia* Kunth). Se realizó los controles de calidad fisicoquímica, microbiológica y estabilidad a condiciones normales y aceleradas, lo cual permitió elaborar parámetros iniciales para los protectores solares con extracto de camu camu. Se determinó la actividad antioxidante por el método de DPPH y ABTS, valores de 876,729 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ para el gel y 1389,650 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ para la loción (método DPPH) y valores de 15,330 $\text{mmol Trolox/g camu camu}$ para el gel y 23.384 $\text{mmol Trolox/g camu camu}$ para la loción (método ABTS). El FPS de las formulaciones se determinó mediante un método *in vitro* desarrollado por Mansur. Se obtuvo valores de $10,897 \pm 0,298$ para el gel y $13,401 \pm 0,319$ para la loción.

Palabras clave: *Myrciaria dubia* Kunth., capacidad fotoprotectora, capacidad antioxidante, loción, gel, extracto estabilizado.

ANTIOXIDANT ACTIVITY AND PHOTOPROTECTIVE *in vitro* OF LOTION AND GEL PROCESSED WITH EXTRACT STABILIZED OF CAMU CAMU (*Myrciaria dubia* Kunth.)

ABSTRACT

In this research was to evaluated the antioxidant and photoprotective capacity of a lotion and a gel made with stabilized extract of the fruits of camu camu (*Myrciaria dubia* Kunth). Quality controls physicochemical, microbiological and stability to normal and accelerated conditions were performed, which allowed to develop initial parameters sunscreens extract of camu camu. Antioxidant activity by DPPH and ABTS method, values of 876.729 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ for gel and 1389.650 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ for lotion was determined (DPPH method) and values of 15.330 $\text{mmol Trolox/g camu camu}$ for gel and 23.384 mmol Trolox/g

¹ Maestría de productos Naturales y Biocomercio. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UNMSM.

² AYRU COSMETIC SAC. Departamento de Investigación y Desarrollo. Av. Gerardo Unger 6322. Urb. Santa Luzmila. Comas.

³ Laboratorio de Productos Naturales. Facultad de Química e Ingeniería Química. UNMSM. Av. Germán Amézaga 375. Cercado de Lima. Lima. Perú.

⁴ Escuela Académico Profesional de Ciencias de los Alimentos. Facultad de Farmacia y Bioquímica. UNMSM.

* minocente@farmaceuticos.com, investigacionayru@hotmail.com

camu camu for lotion (ABTS method). The SPF of the formulations was determined by an *in vitro* method developed by Mansur. 10.897 ± 0.298 values were obtained for the gel and 13.401 ± 0.319 for lotion.

Keywords: *Myrciaria dubia* Kunth, photoprotective capacity, antioxidant capacity, lotion, gel, stabilized extract. 6322. Urb. Santa Luzmila. Comas.

INTRODUCCIÓN

Se ha desarrollado numerosos estudios sobre el efecto de los antioxidantes en la prevención del eritema cutáneo, aunque el espectro de acción de los antioxidantes se superpone con el espectro de acción de la radiación UVA (320-400 nm), por lo que la eficacia fotoprotectora de los mismos no sólo vendrá determinada por la protección frente al eritema fotoinducido, sino también por la protección sobre los daños moleculares y sobre el ADN derivados del estrés oxidativo generado por la radiación UV. La sensibilidad del mundo científico al daño generado por el estrés oxidativo en todos los ámbitos de la salud y el hecho de que la radiación ultravioleta sea el agente más eficaz en la producción de daño cutáneo por estrés oxidativo, hace que actualmente se esté en una búsqueda permanente de sustancias antioxidantes que actúen en este ámbito tanto por vía tópica como sistémica.¹

Según la normativa de la Comunidad Andina. Decisión 516, artículo 21; se puede utilizar sustancias nuevas de origen subregional que no se encuentren consideradas en los listados internacionales reconocidos, siempre y cuando un país miembro apruebe su comercialización e informe de este hecho a los demás países miembros. De esta manera se impulsa un proceso de investigación y desarrollo basado en el uso sostenible de la inmensa diversidad biológica de los países andinos².

Racan *et al.*³ desarrollaron un protector solar con líquenes ricos en ácido úsnico, con un FPS 3,4. Así, también analizaron la capacidad fotoprotectora del *Peumus boldus* y de los compuestos aromáticos de líquenes chilenos que viven en las áreas de alta incidencia de radiación ultravioleta y encontraron FPS máximo de 10 para las formulaciones producidas con los líquenes y FPS igual a 3.4 para la formulación con *Peumus boldus*. Tabriz *et al.*⁴, analizaron el FPS de lociones fotoprotectoras con el extracto de flor de *Rosa damascena* que presenta flavonoides en su composición. Souza *et al.*⁵, estudiaron los extractos de las flores y hojas de *Achillea millefolium*, planta que presenta flavonoides; sin embargo, no fueron efectivos en la preparación de un producto fotoprotector. Nascimento S. *et al.*⁶, estudiaron el incremento del FPS en formulaciones fotoprotectoras utilizando extractos de própolis verde y rojo, demostrando que se produce un efecto sinérgico de estos extractos con el filtro sintético empleado en una formulación, lo que se traduce en una mayor protección solar. Velasco *et al.*⁷ evaluaron la eficacia fotoprotectora de rutina con filtros sintéticos como p-octilmetoxicinamato y bezofenona-3, llegando a la conclusión que existe sinergismo en la elevación del FPS cuando este flavonoide es asociado con filtros sintéticos en concentraciones mínimas. Casagrande *et al.*⁸ estudiaron la quercetina, flavonoide que posee alta actividad antioxidante entre los flavonoides; demostraron que formulaciones tópicas conteniendo quercetina inhiben satisfactoriamente el daño cutáneo inducido por la radiación UVB en ratones.

Otros autores como Aquino *et al.*⁹ evaluaron la actividad antioxidante *in vitro* y la actividad fotoprotectora *in vivo* de los extractos etanólicos de *Culcitium reflexum* que demostraron marcada efectividad como antioxidantes y fotoprotectores. Sustancias como los flavonoides del tipo kaempferol y derivados de la quercetina e hidroxicinamatos como ácido cafeico, ácido ferúlico, ácido p-cumárico y ácido cinámico fueron relacionados en el estudio realizado por Bonina *et al.*¹⁰ al demostrar la actividad antioxidante y fotoprotectora de extractos

metanólicos liofilizados de *Capparis spinosa*. Estudios en *Brunilla vulgaris* y su principal componente fenólico, el ácido rosmarínico, realizados por Psotova *et al.*¹¹, demostraron el efecto fotoprotector del extracto dependiente de la concentración de ésta contra los cambios producidos en células queratinocíticas humanas inducidas por radiación UVA.

Los frutos de camu camu destacan por su contenido en compuestos fenólicos y vitamina C.^{12,13} En este contexto, los frutos de *Myrciaria dubia* Kunth. representan una fuente vegetal con activos potenciales para ser usados como coadyuvante de los fotoprotectores solares, debido a su contenido de antioxidantes.

En el Perú existen escasos estudios sobre productos naturales que puedan usarse como fotoprotectores en formulaciones cosméticas. Teniendo en cuenta que el Perú es un país de extraordinaria variedad de recursos naturales, se debe aprovechar la oportunidad de desarrollar productos con valor agregado, tales como fotoprotectores naturales, que puedan brindar efectos benéficos o preventivos frente a enfermedades que puedan estar relacionadas con el exceso de exposición a la radiación solar.

PARTE EXPERIMENTAL

Lugar de ejecución

El presente trabajo de investigación se realizó en el Área de Investigación y Desarrollo de AYRU COSMETIC SAC y el laboratorio de Productos Naturales de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Muestra

El fruto de camu camu (*Myrciaria dubia* Kunth) fue colectado en la ciudad de Pucallpa, provincia Coronel Portillo, departamento de Ucayali entre los 150 y 200 msnm en el mes de enero del 2013. Se realizó la selección de frutos en buen estado, con un estado de madurez intermedio (pintonas).

Reactivos

Etanol absoluto QP, metanol QP, agua destilada, DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil), ABTS ácido 2,2'-azinobis-(3-etibenzotiazolin-6-sulfónico), persulfato de sodio, trolox (6-hidroxi-2, 5, 7, 8 tetrametilcromo-2 ácido carboxílico 97%) Sigma, agua desionizada.

Equipos

Espectrofotómetro UV-visible (Thermo Scientific), balanza analítica de capacidad de 1 mg - 200 g (Ohaus Pioneer), pHmetro digital HANNA HI 8424, balanza electrónica 1 mg – 200 g (OHAUS Pioneer), baño María.

Métodos de análisis

Obtención y tratamiento del extracto de camu camu estabilizado

Se elaboró un extracto de camu camu estabilizado. Los frutos de camu camu fueron seleccionados para descartar la materia prima dañada que presente signos de putrefacción, partes blandas y contaminación visible. Los frutos fueron lavados y desinfectados. Luego se licuó los frutos de camu camu con cubos de hielo y una solución de ácido cítrico (5:1). Se agregó una mezcla de agentes viscosantes (AYRUEXT 21 ®) con el extracto de camu camu (1:2) y se dejó reposar en frío 8°C por 1 hora. Luego se licuó y filtró sobre una tela de nylon.

Desarrollo de la loción y el gel con extracto estabilizado de camu camu

Pre-formulación

Para la elección de la forma farmacéutica tópica y excipientes se tomó en cuenta algunos criterios, tales como factibilidad de fabricación, compatibilidad con el extracto, aspecto,

costo, estabilidad y seguridad. Tomando en cuenta estos criterios y en base a las características de formas farmacéuticas tópicas se eligió las formas de loción y gel para el desarrollo de las formulaciones.

Elaboración de formulaciones^{14,15}

Se realizó ensayos de formulaciones conteniendo el 15 % de los extractos en el producto final. Así también, se ensayó métodos de incorporación de los extractos en frío. Se realizó formulaciones por cada tipo de forma farmacéutica: lociones y geles conteniendo los extractos y filtros sintéticos, para evaluar posible sinergia entre los mismos. Las tablas 1 y 2 muestran la composición final obtenida de la loción y gel, así como los placebos utilizados.

Tabla 1. Composición cuali-cuantitativa de las lociones.

PRODUCTO	COMPOSICIÓN (MUESTRA)	COMPOSICIÓN (PLACEBO)
Loción con 15 % de extracto de camu camu estabilizado y filtro solar	Extracto de camu camu 15 %	Filtro solar: Benzofenona 4
	Filtro solar: Benzofenona 4	Preservantes: Ácido sórbico
	Preservantes: Ácido sórbico	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua
	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua	
Loción con 15 % de extracto de camu camu estabilizado	Extracto de camu camu 15 %	Preservantes: Ácido sórbico
	Preservantes: Ácido sórbico	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua
	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua	

Tabla 2. Composición cuali-cuantitativa de geles.

PRODUCTO	COMPOSICIÓN (MUESTRA)	COMPOSICIÓN (PLACEBO)
Gel con 15 % de extracto de camu camu estabilizado y filtro solar	Extracto de camu camu 15 %	Filtro solar: Benzofenona 4
	Filtro solar: Benzofenona 4	Preservantes: Ácido sórbico
	Preservantes: Ácido sórbico	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua
	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua	
Gel con 15 % de extracto de camu camu estabilizado	Extracto de camu camu 15 %	Preservantes: Ácido sórbico
	Preservantes: Ácido sórbico	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua
	Excipientes: CMC, propilenglicol, etanol 20°, fragancia, agua	

Evaluación de la calidad de la loción y gel con filtro y extracto de camu camu

Análisis fisicoquímico y sensorial de la loción y el gel

Se realizó el análisis sensorial y fisicoquímico de la loción y gel tomando en cuenta el aspecto, color y olor. El pH y viscosidad fueron determinados por MICROBIOL SA.

Análisis microbiológico de la loción y el gel

El análisis microbiológico fue determinado por MICROBIOL SA. Las especificaciones como límite máximo se han considerado en referencia a la Secretaría General de la Comunidad Andina, según Resolución 1482. Se ha determinado cantidad de microorganismos aerobios mesófilos, mohos y levaduras como mínimo $\leq 50 \times 10^2$ ufc/g y ausencia de *S. aureus*, *P. aeruginosa* y *E. coli*.

Evaluación de la estabilidad acelerada de la loción y el gel.

La evaluación de la estabilidad acelerada de la loción y el gel ha sido determinada por MICROBIOL SA. La evaluación se ha determinado en condiciones normales a $30^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ y $65\% \pm 5\%$ HR y condiciones aceleradas $40^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ y $75\% \pm 5\%$ HR. Se evaluó el análisis organoléptico (aspecto, color, olor y consistencia), análisis fisicoquímico (pH y viscosidad a 25°C) y análisis microbiológico (microorganismos aerobios mesófilos, hongos filamentosos y levaduras ufc/g).

Determinación de la actividad antioxidante

La actividad antioxidante de la loción y gel se determinó por el método 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH) y el método ácido 2,2'-azinobis-(3-etibenzotiazolín-6-sulfónico) (ABTS)^{16,17}.

Evaluación de la actividad antioxidante mediante el método DPPH

En una batería de 3 tubos se colocaron 0,1 mL de la loción, gel y Trolox, se le adicionó 3,9 mL de una solución de DPPH 0,1 mM, se homogenizó y dejó en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente y bajo oscuridad. Se midió la absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro UV-Vis. Todos los análisis fueron realizados por triplicado (n=3).

El porcentaje de inhibición o porcentaje de decoloración fue calculado como:

$$\% \text{ inhibición DPPH} = 100 (A - B) / A$$

Donde: **A:** Lectura de absorbancia del DPPH

B: Lectura de absorbancia de la muestra, después de 30 min.

La concentración requerida para el 50% de inhibición del radical libre DPPH (IC) fue calculada mediante la ecuación de la gráfica de concentración del producto y trolox vs % inhibición. El blanco para calibrar el equipo fue metanol: agua (2:1). El blanco es DPPH en metanol 0,1 mM. Como control positivo se preparó una curva patrón de trolox a las mismas condiciones de análisis de la loción y gel, para comparar las IC. Los resultados se expresan en umol de Trolox/g de camu camu. Los resultados fueron procesados utilizando programas SPSS 21 y Microsoft Excel 2013. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y expresados como valores promedio +/- DS.

Evaluación de la actividad antioxidante mediante el método ABTS

Para la segunda técnica el radical ABTS¹⁸ sólo es estable máximo 2 días; por tal razón se ha preparado 2 litros solución stock del ácido 2,2'-Azinobis-(3-etibenzotiazolín-6-sulfónico) (3,8 mg/mL) con persulfato de sodio (37,5 mg/mL) a temperatura ambiente (25°C). La mezcla se colocó en recipiente color ámbar y en oscuridad durante 16 horas a temperatura ambiente

hasta lograr la estabilidad del reactivo. Posteriormente se tomó 0,5 mL de la solución madre de ABTS y se enrasó a 50 mL con etanol absoluto, y se lee a 754 nm, se ajustó hasta obtener una absorbancia de $0,70 \pm 0,02$. Después de que la solución de ABTS alcanzó la absorbancia requerida, se tomó 3,9 mL de la solución y se mezcló con 0,1 mL de la loción y gel. Se homogenizó por 1 minuto y se midió la absorbancia a 7 minutos de reacción, a 754 nm. Se empleó las siguientes ecuaciones para obtener el % de inhibición.

$$\% \text{ inhibición de ABTS} = [1 - (A_2 - A_3)/A_1] \times 100$$

Donde: A_1 = Absorbancia del ABTS en etanol
 A_2 = Absorbancia de la muestra a los 7 minutos
 A_3 = Absorbancia del blanco de muestra

La concentración requerida para el 50% de inhibición del radical libre ABTS (IC) fue calculada mediante la ecuación de la gráfica de concentración del extracto y trolox vs % inhibición. El blanco para calibrar el equipo fue metanol: agua (2:1). El blanco es ABTS en metanol 0,1 mM. Como control positivo se preparó una curva patrón de trolox a las mismas condiciones de análisis de la loción y gel, para comparar las IC. Los resultados se expresan en mmol de Trolox/g de producto. Los resultados fueron procesados utilizando programas SPSS 21 y Microsoft Excel 2013. Todos los experimentos se realizaron por triplicado y los resultados expresados como valores promedio +/- DS.

Determinación *in vitro* del Factor de Protección Solar (FPS) de la loción y gel.

El Factor de Protección Solar (FPS) de la loción y gel elaboradas se determinó siguiendo la metodología *in vitro* descrita por Mansur *et al.*¹⁹ Este análisis consiste en un método espectrofotométrico en el cual la formulación se diluye en etanol absoluto hasta una concentración de 0,2 mg/mL, condición establecida por el autor para crear una correlación con el método *in vivo*. A través de la fórmula matemática desarrollada según el método, se relacionan los valores de absorbancia obtenidos de las muestras con el FPS de la formulación. El presente estudio evalúa el FPS en el rango de 290 a 320 nm (rango UVB), mas no en el rango UVA ni UVC.

Para obtener las muestras diluidas de las formulaciones (0,2 mg/mL), se pesó 1,0 g de las formulaciones y se transfirieron a un matraz aforado de 100 mL, se agrega 50 mL de etanol, se agita por 5 minutos, y luego se diluye a volumen con etanol; se homogeniza y luego se filtra descartando los primeros 10 mililitros. Una alícuota de 5,0 mL del filtrado se transfiere a un matraz aforado de 50 mL y se diluye a volumen con etanol. Luego una alícuota de 5,0 mL de la última dilución se transfiere a un matraz aforado de 25 mL y se lleva a volumen con etanol. Las absorbancias de las soluciones fueron determinadas en el rango de 290 a 320 nm, con intervalos de 5 nm utilizando una cubeta de cuarzo de 1cm. Los análisis fueron realizados por triplicado y el FPS fue calculado de acuerdo con la ecuación desarrollada por Mansur *et al.*¹⁹:

$$\text{FPS} = \text{FC} \times \sum_{290}^{320} \text{EE}(\lambda) \times \text{I}(\lambda) \times \text{Abs}(\lambda)$$

Donde: FPS = Factor de Protección Solar
 FC = 10 (factor de corrección)
 EE (λ) = Efecto eritemogénico de la radiación de longitud de onda λ
 I (λ) = Intensidad del sol en la longitud de onda λ
 Abs (λ) = Absorbancia de la solución en la longitud de onda λ

La relación entre el efecto eritemogénico y la intensidad de la radiación de cada longitud de onda ($EE(\lambda) \times I(\lambda)$) es una constante determinada por Sayre *et al.*²⁰ (tabla 3)

Tabla 3. Constante determinada por Sayre et al ($EE(\lambda) \times I(\lambda)$).

Longitud de onda (nm)	290	295	300	305	310	315	320	TOTAL
$EE(\lambda) \times I(\lambda)$	0,0150	0,0817	0,2874	0,3278	0,1864	0,0839	0,0180	1,000

Fuente: Sayre R, Desrochers D, Marlow E.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la evaluación de la calidad de la loción y gel con filtro y extracto de camu camu Del análisis fisicoquímico y sensorial de la loción y gel

Los resultados del pH de la loción y gel (tabla 4), se encuentran en un rango de 3,0 a 5,0, lo cual indica que se encuentran en condiciones favorables para la piel humana.

Los resultados de la viscosidad demuestran la condición física de los productos, y de acuerdo a ello se enmarca a estabilidad relacionado con la consistencia.

Tabla 4. Resultados del análisis fisicoquímico de los protectores solares

Análisis fisicoquímico	Gel	Loción
pH (25°C)	3,38	5,04
Viscosidad cps (25°C)	457,50	5,00

Del análisis microbiológico de la loción y gel

Los productos han sido fabricado en condiciones sanitarias óptimas, demostrado con la ausencia de *S. aureus*, *P. aeruginosa* y *E. coli*. El límite máximo permitido para los aerobios mesófilos, mohos y levaduras es $\leq 50 \times 10^2$ ufc/g. (tabla 5)

Tabla N° 5. Resultados del análisis microbiológico de los protectores solares

Análisis microbiológico	Gel	Loción
Numeración de aerobios mesófilos ufc/g	< 10	37 x 10
Numeración de mohos ufc/g	< 10	< 10
Numeración de levaduras, ufc/g	< 10	48 x 10
Presencia de <i>Staphylococcus aureus</i> /g	Ausente	Ausente
Presencia de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> /g	Ausente	Ausente
Presencia de <i>Escherichia coli</i> /g	Ausente	Ausente

De la evaluación de la estabilidad acelerada de la loción con filtro y extracto

En las tablas 6 y 7, se observa que la loción ha mantenido el perfil microbiológico debajo del límite permitido, a condiciones normales y condiciones aceleradas.

En el caso de la viscosidad de la crema, se observa resultados parejos y equivalentes hasta el sexto mes de análisis. Para el caso del pH, los valores disminuyen con el tiempo, debido a la reducida cantidad de excipientes de la fórmula.

Tabla 6. Análisis de estabilidad de la loción, en condiciones normales

Parámetro	Tiempo de evaluación		
	Tiempo cero	3° mes	6° mes
Organolépticos			
Color	Anaranjado ligeramente turbio	Anaranjado ligeramente turbio	Anaranjado ligeramente turbio
Olor	Sui generis	Sui generis	Sui generis
Aspecto	Homogéneo	Heterogéneo	Heterogéneo
Consistencia	Líquida	Líquida	Líquida
Fisicoquímicos			
pH (25°C)	5,04	4,24	4,78
Viscosidad 25°C, cps	5,00	5,00	5,00
Microbiológicos			
Aerobios mesófilos, ufc/g	37 X 10	< 10	< 10
Hongos filamentosos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Levaduras, ufc/g	48 X 10	< 10	< 10

Tabla 7. Análisis de estabilidad de la loción, en condiciones aceleradas

Parámetro	Tiempo de evaluación		
	Tiempo cero	3° mes	6° mes
Organolépticos			
Color	Anaranjado ligeramente turbio	Anaranjado oscuro ligeramente turbio	Anaranjado oscuro ligeramente turbio
Olor	Sui generis	Sui generis	Sui generis
Aspecto	Heterogéneo	Heterogéneo	Heterogéneo
Consistencia	Líquida	Líquida	Líquida
Fisicoquímicos			
pH (25°C)	5,68	5,20	4,83
Viscosidad 25°C, cps	5,00	5,00	5,00
Microbiológicos			
Aerobios mesófilos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Hongos filamentosos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Levaduras, ufc/g	< 10	< 10	< 10

De la evaluación de la estabilidad acelerada del gel con filtro y extracto

En la tabla 8 y 9, se observa que el gel ha mantenido el perfil microbiológico debajo del límite permitido durante los 6 meses de análisis.

En el caso de la viscosidad del gel, se observa una disminución en el tercer mes de evaluación a condiciones normales y aceleradas; esto se debe a que la temperatura de 30° a 40° C desfavorece la consistencia del producto, por lo cual la óptima temperatura sería de 25° C. Para el caso del pH, los valores disminuyen con el tiempo, debido a la reducida cantidad de excipientes de la fórmula.

Tabla 8. Análisis de estabilidad del gel, en condiciones normales

Parámetro	Tiempo de evaluación		
	Tiempo cero	3° mes	6° mes
Organolépticos			
Color	Amarillo turbio	Amarillo turbio	Amarillo turbio
Olor	Sui generis	Sui generis	Sui generis
Aspecto	Homogéneo	Heterogéneo	Heterogéneo
Consistencia	Espesa	Ligeramente espesa	Ligeramente espesa
Físicoquímicos			
pH (25°C)	3,38	3,22	2,89
Viscosidad 25°C, cps	457,5	137,5	77,5
Microbiológicos			
Aerobios mesófilos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Hongos filamentosos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Levaduras, ufc/g	< 10	< 10	< 10

Tabla 9. Análisis de estabilidad del gel, en condiciones aceleradas

Parámetro	Tiempo de evaluación		
	Tiempo cero	3° mes	6° mes
Organolépticos			
Color	Amarillo turbio	Amarillo oscuro turbio	Amarillo oscuro turbio
Olor	Sui generis	Sui generis	Sui generis
Aspecto	Heterogéneo	Heterogéneo	Heterogéneo
Consistencia	Espesa	Ligeramente espesa	Semilíquido
Físicoquímicos			
pH (25°C)	3,38	3,18	2,87
Viscosidad 25°C, cps	140	57,5	20,0
Microbiológicos			
Aerobios mesófilos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Hongos filamentosos, ufc/g	< 10	< 10	< 10
Levaduras, ufc/g	< 10	< 10	< 10

De la actividad antioxidante

De acuerdo al método DPPH, se obtuvieron valores expresados en $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ de 876,729 para el gel con filtro y extracto y 1328,937 para el gel con extracto. En el caso de la loción se obtuvo 1389,650 para la loción con filtro y extracto, y 1657,625 para la loción con extracto. (figura 1).

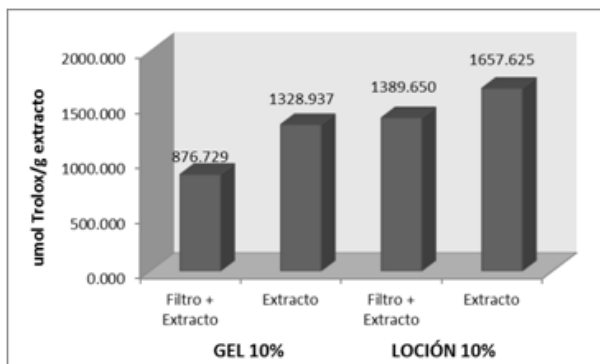


Figura 1. Comparación de la capacidad antioxidante, según método DPPH.

De acuerdo al método ABTS, se obtuvo valores expresados en mmol Trolox/g camu camu de 15,330 para el gel con filtro y extracto, y 16,667 para el gel con extracto. En el caso de la loción se obtuvo 23,384 para la loción con filtro y extracto y 30,516 para la loción con extracto. (figura 2).

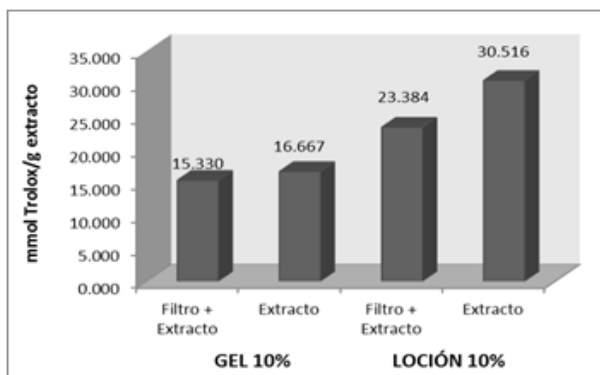


Figura 2. Comparación de la capacidad antioxidante, según método ABTS.

De la determinación *in vitro* del Factor de Protección Solar (FPS).

Determinación del FPS de los geles

Se obtuvieron valores de FPS de $0,834 \pm 0,005$ para el gel placebo, $10,897 \pm 0,298$ para el gel con filtro y extracto, $10,686 \pm 0,05$ para el gel con filtro solar y $1,510 \pm 0,036$ para el gel con extracto (figura 3)

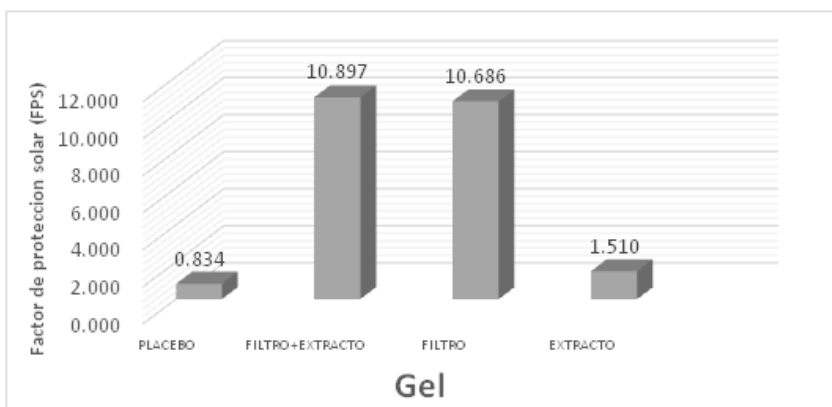


Figura 3. Valores de FPS en los geles.

Determinación del FPS de las lociones

Se obtuvieron valores de FPS de $0,589 \pm 0,057$ para la loción placebo, $13,401 \pm 0,319$ para la loción con filtro y extracto, $12,066 \pm 0,053$ para la loción con filtro solar y $2,667 \pm 0,044$ para la loción con extracto (figura 4)

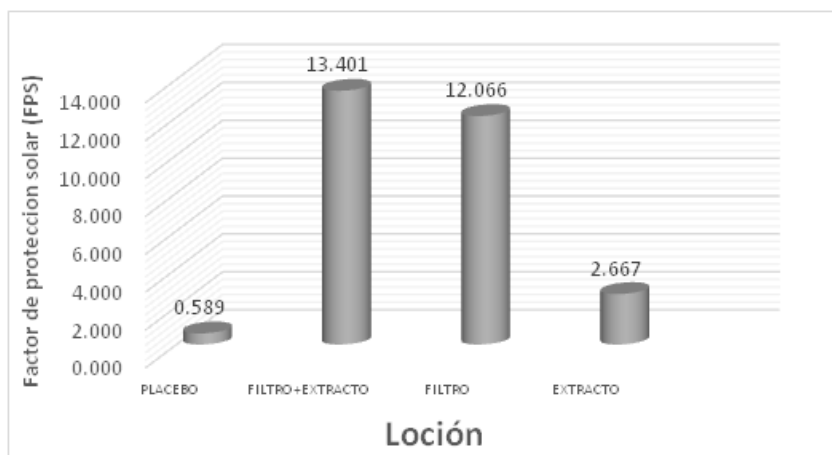


Figura 4. Valores de FPS en las lociones.

El fruto de camu camu (*Myrciaria dubia* HBK) brinda una excelente alternativa para ser utilizado como sinergista de los fotoprotectores en formulaciones cosméticas por poseer en su composición compuestos con actividad biológica, los que resaltan sustancias antioxidantes, como compuestos fenólicos y vitamina C^{12,13}.

Se eligió filtros solares comerciales más conocidos y disponibles en el mercado, además de ser ampliamente utilizados en fotoprotectores diversos y que tuvieran estudios científicos de eficacia frente a la protección contra las radiaciones UVA y UVB. Se utilizó el filtro de benzofenona 4 en los geles y lociones, ya que al ser soluble en agua permite su incorporación en productos hidrofílicos. La concentración de uso de estos filtros sintéticos se determinó tomando en cuenta los valores máximos permitidos de acuerdo a la FDA.

La asociación de los extractos y filtros solares sintéticos en las formulaciones, no presentaron elevación significativa del valor de SPF, que fue de $10,686 \pm 0,05$ a $10,897 \pm 0,298$ y de $12,066 \pm 0,053$ a $13,401 \pm 0,319$ para el gel. El último resultado demuestra que existe una posible sinergia significativa entre el extracto de camu camu con el filtro solar específicamente en la formulación de la loción. Sin embargo, las formulaciones con filtro solar denotan un valor de SPF alto cercano a SPF 15, especialmente para la loción. Estos resultados pueden explicarse tomando en cuenta que la eficacia de un filtro solar, es decir, la actividad fotoprotectora, depende de la capacidad de absorción de energía radiante atribuida a los grupos cromóforos, proporcional a su concentración, intervalo de absorción y longitud de onda donde ocurre la absorción máxima²¹. Al relacionar esta premisa con los resultados del presente estudio, se puede sugerir que los valores bajos de FPS es consecuencia a la baja concentración de las moléculas con capacidad para absorber la radiación UV (cromóforos). Adicionalmente, los valores bajos de FPS en las formulaciones con extractos, podrían relacionarse con el método utilizado para determinar la actividad fotoprotectora, ya que este método restringe la eficacia de las formulaciones elaboradas a los compuestos que absorben radiación sólo al rango UVB, 290 a 320nm, no incluyendo así a todo el rango UV; es decir desde los 200 hasta los 400nm.

CONCLUSIONES

Se estableció parámetros de la calidad fisicoquímica, microbiológica y estabilidad a condiciones normales y aceleradas de la loción y gel con extracto y filtro solar. Ambas formulaciones muestran actividad antioxidante con valores de 876,729 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ para el gel, y 1389,650 $\mu\text{mol Trolox/g camu camu}$ para la loción (método DPPH) y valores de 15,330 $\text{mmol Trolox/g camu camu}$ para el gel, y 23,384 $\text{mmol Trolox/g camu camu}$ para la loción (método ABTS). Las formas farmacéuticas de loción y gel conteniendo extracto estabilizado de camu camu y filtro solar presentan valores de Factores de Protección Solar (FPS) de $10,897 \pm 0,298$ para el gel, y $13,401 \pm 0,319$ para la loción. Se concluye que la loción y gel poseen propiedades antioxidantes y factor de protección solar acorde a las exigencias normativas.

AGRADECIMIENTO

Esta investigación se ha realizado gracias a la colaboración y asesoría del Laboratorio de Productos Naturales de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM y al financiamiento del FINCYT-FIDECOM.

BIBLIOGRAFÍA

1. De Gálvez MV. Antioxidantes en fotoprotección, ¿realmente funcionan? *Actas Dermosifiliográficas*. 2010; 101(3): 197-200.
2. Comisión de la Comunidad Andina. DECISION 516. Armonización de Legislaciones en materia de Productos Cosméticos. Gaceta Oficial del Acuerdo de Cartagena No. 771 del 14 de marzo de 2002.
3. Racan F, Rosan S, Boehm K, Fernandez E, Hidalgo M, Quihot W. et. al. Protection against UVB irradiation by natural filters extracted from lichens. *J. Photochem. Photobiol. B*. 2002; 68 (2-3): 133-9.

4. Tabriz H, Mortazavi S, Kamalinejad M. An in vitro evaluation of various Rosa Damascena extracts as a natural antisolar agent. *Int. J. Cosm. Sci.* 2003; 25 (1): 259-265.
5. Souza T, Moreira R, Rangel V, Pietro R. Avaliação da atividade fotoprotetora de *Achillea millefolium* L. *Rev. Bras. Farmacogn.* 2005; 15 (1): 36-38.
6. Nascimento S, Nunes L, Lima A, Grangeiro Júnior S, Rolim. Incremento do FPS em formulação de protetor solar utilizando extratos de própolis verde e vermelha. *Rev. Bras. Farm.* 2009; 90 (4): 334-339.
7. Velasco M, Balogh T, Pedriali C. Associação da Rutina com p-Metoxicinamato de Octila e Benzofenona-3: Avaliação in vitro da Eficácia Fotoprotetora por Espectrofotometria de Refletância. *Lat. Am. J. Pharm.* 2008; 27 (1): 23-7.
8. Casagrande R, Georgetti S, Verri W. Protective effect of topical formulations containing quercetin against UVB-induced oxidative stress in hairless mice. *J. Photochem. Photobiol. B.* 2006; 84(1): 21-7.
9. Aquino R, Morelli S, Tomaino A, Pellegrino M, Saija A. Antioxidant and photoprotective activity of a crude extract of *Culcitium reflexum* H.B.K. leaves and their major flavonoids. *Journal of Ethnopharmacology.* 2001; 79(1): 183–191.
10. Bonina C, Puglia D, Ventura R, Aquino S, Tortora A, Sacchi A. et al. In vitro antioxidant and in vivo photoprotective effects of a lyophilized extract of *Capparis pinosa* L. buds. *J. Cosmet. Sci.* 2002; 53(6): 321-35.
11. Psotova J, Svobodova A, Kolarova H, Walterova D. Photoprotective properties of *Prunella vulgaris* and rosmarinic acid on human keratinocytes. *J. Photochem. Photobiol. B.* 2005; 84 (1): 167–174.
12. Villanueva, T.; Condezo-Hoyos, L.; Ramírez, E. Antocianinas, ácido ascórbico, polifenoles totales y actividad antioxidante en la cáscara de camu camu *Myrciaria dubia* (H.B.K.) Mc Vaugh. *Revista Ciencia y Tecnología de Alimentos, Campinas.* 2010. 30 (Supl. 1): 151-160 p.
13. Zamudio, L.B. 2007. Caracterização de Vitamina C em frutos de Camu-camu *Myrciaria dubia* (H.B.K.) em diferentes estágios de maturação do Banco Ativo de Germoplasma de Embrapa. Dissertação para Especialização em Nutrição Humana. Universidade de Brasília UnB Brasília DF – Brasil. 104 p.
14. Alcalde T. Alimentos Usados en Formulaciones Cosméticas. Propiedades y Aplicaciones. *Offarm.* 2007; 26 (1): 100-108.
15. Villarreal A. Formulación de una nanoemulsión dermocosmética, nutritiva y regeneradora de la piel. Tesis Maestría. Universidad De Los Andes, Facultad De Ciencias. Venezuela. 2004.
16. Antolovich M, Prenzler P, Patsalides E, McDonald S, Robards K. Methods for testing antioxidant activity. *Analytic.* 2002; 127 (1): 183-198.
17. Friaa D. Kinetics of the reaction between the antioxidant Trolox and the free radical DPPH[•] in semi-aqueous solution. *Org. Biomol. Chem.* 2006.
18. Re R., Pellegrini Ni., Proteggente A., Yang M., Rice Evans C. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine;* 1999; 26: 1231–1237.
19. Mansur J, Breder M, Mansur M, Azulay R. Determinação do fator de proteção solar por espectrofotometria. *An. Bras. Dermatol.* 1986; 61 (1): 121-124.
20. Sayre R, Desrochers D, Marlow E. Sunscreen testing methods: in vitro predictions of effectiveness. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1980; 31 (1): 133-43.
21. Silva Filho E, Sena G, Pires J. Moléculas inibidoras de radiações UV. *Cosmetic and Toiletries.* 2003; 15 (1): 82-84.

80 años publicando esta revista

Con el recuerdo de la que fue la Primera Comisión de Publicaciones, la Sociedad Química del Perú rinde su homenaje a todas las comisiones que, a lo largo de estos 80 años, hicieron posible la publicación del Boletín (hoy Revista):

Director : José F. Levy
Secretario : Enrique Powys

Cuerpo de Redacción:

Fortunato Carranza	Alejandro Freyre
Miguel Noriega del A.	Víctor L. de la Torre
José M. Dellepiane	Enmanuel Pozzi E.
Juan L. Hague	Víctor Marie
Ángel Maldonado	Enrique Arnáez

Entre los ocho fines que señalan los Estatutos de la Sociedad Química está: “Difundir los conocimientos y avances de la ciencia química por medio de un órgano de publicidad que tenga profusa difusión entre sus socios y centros docentes superiores, dependencias del Estado y empresas privadas relacionadas con la materia”.

Los 319 números publicados hasta la fecha (nunca interrumpidos, todos separados) son testimonio del fiel cumplimiento por parte de la Sociedad Química.

Desde sus inicios, el Boletín ha publicado trabajos de interés nacional, con base en las investigaciones de sus socios y de otros invitados, así tenemos:

El 22 de noviembre de 1934, el Dr. Sergio Korff, Profesor del Instituto Técnico de Pasadena, California, dicta una conferencia en la Sociedad Química del Perú, sobre la radiación cósmica. A raíz de la misma los socios Ángel Maldonado y José F. Levy lanzaron la propuesta de hacer una erogación voluntaria entre los socios para adquirir los aparatos necesarios para el estudio de los rayos cósmicos en Lima, dada su situación en el ecuador magnético de la Tierra, donde se presenta mayor radiación. Contando con el desinteresado ofrecimiento del Dr. Korff de dejar armado el equipo y en funcionamiento, antes de dejar el Perú. Se trabajó con denuedo para conseguir los fondos. Hubo también el apoyo de otras instituciones, como la del gerente de la Compañía Peruana de Teléfonos, Ing. Goicochea, representante de la Weston. El equipo se armó en la Estación Meteorológica de Santa Beatriz, con la ayuda del Ing. Wagner.

Esta adquisición significó un paso trascendental en nuestro país, logrado sin la ayuda económica del Estado. La Sociedad Química nombró la Comisión de Radiación Cósmica, que entre sus funciones estaba la de conseguir bibliografía en EE.UU y Europa, sobre el tema.

Otro botón de muestra, el estudio sobre los vinos del Perú. En el Boletín Nro. 3 Vol. 1 Jaime Tormo publica el trabajo “Composición normal de los vinos”. Describe las diferentes pruebas fisicoquímicas como: materias reductoras, acidez total, crémor tártaro, ácido fosfórico, nitrógeno amoniacal y taninos, con la finalidad de conocer la composición y la calidad de los vinos.

Este artículo destaca la importancia de la temperatura del mosto, la maduración de las uvas, las cepas y sus diferentes variedades, así como las buenas prácticas agronómicas, calidad de suelos, latitud, condiciones climáticas, que influyen en las características y calidad del vino. Destaca la necesidad urgente de establecer normas analíticas que caractericen la calidad e inocuidad de los vinos. A través de los años, en la Revista de la SQP se han publicado artículos destacando las propiedades antioxidantes de los vinos tintos que se comercializan en el Perú, provenientes de diferentes cepas, así como el contenido de compuestos fenólicos y taninos presentes.

Actualmente, la industria vitivinícola en el país se ha incrementado y mejorado, haciendo que nuestros vinos hayan sido galardonados en diversos concursos internacionales.

Dra. Ana María Muñoz J.

INFORMACIONES

31° CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA (CLAQ 2014)

Las inscripciones al CLAQ 2014 se iniciaron el 1 de enero del 2014

Tarifario de pagos en dólares americanos (USD\$)

Participantes	Hasta el 30 de abril 2014	Del 1 de mayo al 31 de agosto 2014	Después del 31 de agosto 2014
Profesionales	350,00	420,00	500,00
Estudiantes de posgrado*	250,00	300,00	360,00
Estudiantes de pregrado*	150,00	180,00	215,00
Acompañante**	120,00	120,00	120,00

* Deberán acreditar su condición

** Sólo para los parientes de los extranjeros inscritos como profesionales

Los valores anteriores incluyen: la participación en las actividades académicas y socioculturales, material de congreso, certificación de asistencia y coffee breaks.

El acompañante es un familiar de los inscritos como profesionales y participarán sólo en actividades socioculturales, clausura e inauguración.

Los que envíen los resúmenes de investigación deben tener claro que ellos pagarán la inscripción según la fecha de envío. Si envían su resumen hasta abril, pagarán lo mostrado en el tarifario, si lo envían entre mayo y agosto pagarán más. Los que envíen después de agosto, pagarán según el tarifario, pero no se garantiza que su trabajo sea publicado en el libro de resúmenes. La cuota de inscripción da derecho a presentar un máximo de dos resúmenes de investigación.

Formas de pago e inscripción

Consulte <http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/>

Pagos realizados en el extranjero

Hay dos formas:

- A) Transferencia interbancaria internacional al Banco Interamericano de Finanzas.
- B) Western Union, consultar a sqperu@gmail.com

Si el depósito es desde el extranjero tenga en cuenta que debe pagar adicionalmente dos comisiones: la del banco de su país y la del banco peruano, de tal modo que el depósito en la cuenta bancaria de la Sociedad Química del Perú sea el indicado en el tarifario de pagos.

Pagos realizados en el Perú

Hay tres formas de pago a la cuenta de la Sociedad Química del Perú

- A) Pago en el Banco Interamericano de Finanzas (BanBif) cuenta corriente Nro. 007000370165.
- B) Transferencia interbancaria al Banco Interamericano de Finanzas CCI: 038-107-207000370165-94.
- C) Vía Western Union, consultar a sqperu@gmail.com

Pagos corporativos

Estudiantes: 10% de descuento sobre el total de la inscripción de 10 alumnos.

Profesionales: 10% de descuento por la inscripción de 5 o más participantes de una misma institución.

Una vez efectuado el pago en el Perú o en el extranjero debe ingresar los datos para su inscripción en:

[vhttp://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/inscripcion/](http://sqperu.org.pe/31-congreso-latinoamericano-quimica-2014/inscripcion/)

Edición gráfica:
ESERGRAF
Jr. Los Halcones 293
Bellavista - Callao
Telf.: 998-513-545
mig5548@yahoo.com

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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

SOCIOS CORRESPONDIENTES

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



**31° Congreso
Latinoamericano de Química
(CLAQ-2014)**

XXVII Congreso Peruano de Química

En el Sheraton Lima Hotel & Convention Center

Lima, del 14 al 17 de octubre del 2014