

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 86 N° 1
ENERO - MARZO - 2020



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 – 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón

Miembros : Julio Santiago Contreras

Lisveth Flores Del Pino

Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

Comité Consultivo

Alarcón Cavero, Hugo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Caramantín Soriano, María

Universidad de Talca, Chile

Cedrón, Juan Carlos

Universidad de La Laguna, España

Ceroni Galloso, Mario

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Dávalos Prado, Juan

Consejo Sup. de Invest. Científica, España

Flores Del Pino, Lisveth

Univ. Agraria La Molina, Perú

Gamboa Fuentes, Nadia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Gómez Valdez, Badhin

Univ. Católica de Santa María, Arequipa, Perú

Gonzáles Gil, Patricia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Guzmán Duxtán, Aldo Javier

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Kong, Maynard

Pontificia Universidad Católica del Perú

La Rosa Toro Gómez, Adolfo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Lock de Ugaz, Olga

Sociedad Química del Perú

Muñoz Jáuregui, Ana María

Univ. San Martín de Porres, Perú

Pannia Espósito, Breno

Universidad de Sao Paulo, Brasil

Páucar Cuba, Karin

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Picasso Escobar, Gino

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Quintana Cáceda, María

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Rodríguez Best, Angélica

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Romero Ramos, Celso

Instituto Butantan, Brasil

Rueda, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Ruiz Quiroz, Julio

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Santiago Contreras, Julio

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Uribe, Carmen Luisa

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Revista indizada en el **Chemical Abstracts**, **SciELO** y **Latindex**

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 86

ENERO - MARZO 2020

N° 1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2018 – marzo 2020)

Presidente	: MSc. Graciela Untiveros Bermúdez
Vice-Presidente	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Tesorero	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
Secretaria	: Quím. Claudia Cecilia Villanueva Huerta
Director Administrativo	: Mg. Neptalí Ale Borja
Director Biblioteca	: Mg. Julio Reynaldo Ruiz Quiroz
Vocales	: Ing. Richard Hernández Morán MSc. Christian Jacinto Hernández Mg. Lía Elis Concepción Gamarra Lic. Norma Cuizano Vargas Q.F. Mario Bolarte Arteaga Ing. Quím. Hernán Zapata Gamarra

Comisión de Economía y Finanzas

Presidenta: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: MSc. Luz Castañeda Pérez

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

**UNIÓN DE CERVECERÍAS BACKUS Y JHONSTON S.A.A.
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA – UNMSM**

CONTENIDO
(Vol. 86 – N° 1 – 2020)

Editorial	1
Trabajos Originales	
- Actividad antioxidante y antimicrobiana del extracto etanólico de las partes aéreas de <i>Solanum radicans</i> L.F. “huallpachaqui”, por Jorge A. García, Doris. L. Laosa, Nelly V. Vega, María D. R. Bendezú, Paulina E. Yarasca, Juan J. Guillermo, Felipe Surco-Laos	5
- Búsqueda de biomarcadores para la discriminación de las variedades de kañiwa (<i>Chenopodium pallidicaule</i> Aellen) “chilliwa” y “ramis” por medio de metabolómica non-targeted, por Carlos Ríos, Fabio Espichán, Candy Ruiz, Rosario Rojas	13
- Determinación de la concentración de quitosano en polvo por viscosimetría capilar, por Agustín A. Rodríguez Llegado, Jesús A. Cjuno H.	24
- Determinación de morina en té verde y café por voltamperometría de adsorción utilizando electrodos de carbono modificados con poli (3,4-etilendioxitiofeno) y líquido iónico, por Daniel Peña, Elkin Pulido, Manuel Otiniano, Edgar Nagles	34
- Efecto de las semillas de moringa (<i>Moringa oleifera</i> Lam.) En las condiciones para la clarificación del agua del río Sama de Tacna, por Marcial Alfredo Castillo Cohaila, Edgardo Óscar Avendaño Cáceres	47
- Optimización de la remoción de compuestos orgánicos persistentes mediante el proceso fotofenton, por César Gutiérrez, Alex Pilco	58
- Remoción de mercurio empleando carbón activado preparado a partir de aguaje (<i>Mauritia flexuosa</i>), por Daniel Obregón-Valencia, Ilse Acostaa, Isabel Díaz, Rosario Sun-Kou	70
Informaciones	88

Revista Arbitrada

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

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

Editorial

Una visión sobre el accidente ocurrido en Villa El Salvador

El avance vertiginoso de la ciencia y tecnología ha impulsado significativos cambios en nuestros estilos de vida. El uso de equipos modernos y herramientas en nuestra vida cotidiana exige la necesidad de educarnos para asegurar el buen uso de estos con el mínimo riesgo personal y de la colectividad que nos rodea.

Actualmente, es frecuente observar que la escasa capacitación en el uso de nuevas tecnologías impide asegurar un uso eficaz de estas y por ello es responsabilidad de las autoridades del gobierno central, regionales y municipales, velar por el cumplimiento de normas y estándares de calidad, actualizados.

En el siniestro ocurrido en Villa El Salvador, el 23 de enero del presente año a las 6:56 am, es evidente el incumplimiento de las normas técnicas de construcción y uso de equipos que demanda el transporte de combustibles como el gas licuado de petróleo (GLP). El mal estado de las pistas es una variable que afecta notablemente el transporte en nuestras ciudades, quién no se ha visto en la necesidad de disminuir la velocidad de su vehículo en pistas deterioradas, para evitar algún accidente y/o conservar la integridad mecánica del vehículo. La visualización y conceptualización de proyectos de construcción de facilidades para transporte de combustible, deben considerar un profundo análisis de riesgos y considerar los diferentes escenarios de operación acompañados de un alto grado de responsabilidad social.

El GLP es un gas combustible altamente inflamable y de rápida combustión que además genera altas temperaturas. Está compuesto de propano y butano, se licua entre 60 - 120 psi, dependiendo de la composición de la mezcla, en estado gaseoso es más denso que el aire y en estado líquido menos denso que el agua. Al fugar del recipiente que lo contiene en estado líquido hacia la atmósfera, se combina con el oxígeno y en presencia de una llama, proveniente por ejemplo de un encendedor, chispa causada por tomacorrientes sin debida conexión a tierra, etc., explota. El límite de inflamabilidad para el propano está entre 2,15 – 9,60 % y para el butano entre 1,55 – 8,60 % de gas en aire. El área de ocurrencia del incendio dependerá de la difusión del GLP en la atmósfera, en este aspecto el volumen de gas, la dirección y velocidad del viento son factores que impacta su difusión.

La Sociedad Química del Perú invoca a las autoridades del Ministerio de Educación a introducir en los programas de educación, en sus diferentes niveles, conceptos de responsabilidad social acordes con los avances científicos e innovación tecnológica, también hacemos un llamado a los colegios de profesionales a trabajar juntos con INACAL, OSINERGMIN en la preparación de normas relacionadas a buenas prácticas de uso de los avances tecnológicos.

La ocurrencia de estos eventos dependerá de cuán sensibilizada esté la población y del rigor que las autoridades ejerzan en el cumplimiento de las normas correspondientes, las cuales, a su vez, deben ser revisadas frecuentemente para evitar caer en la obsolescencia como

consecuencia de la innovación tecnológica. El inadecuado transporte de balones de gas no debe permitirse debido al alto riesgo que esta infracción supone, de igual manera, postes de servicios telefónicos y/o eléctricos, afectados por la corrosión ambiental, son potenciales causas de accidentes severos.

Trabajemos juntos por un Perú seguro, para ello, notifiquemos a las autoridades de todo tipo de infracción de las normas, también del uso indebido de materiales de construcción y actuar siempre con responsabilidad social.

Claver Hugo Guerra Carvallo
Magister Químico, No. 181 de Colegiado
Colegio de Químicos del Perú

ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE Y ANTIMICROBIANA DEL EXTRACTO ETANÓLICO DE LAS PARTES AÉREAS DE *Solanum radicans* L.F. “huallpachaqui”

Jorge A. García^a, Doris. L. Laos^a, Nelly V. Vega^a, María D. R. Bendezú^a,
Paulina E. Yarasca^b, Juan J. Guillermo^c, Felipe Surco-Laos^{*a}

RESUMEN

El objetivo del estudio fue determinar la actividad antioxidante y antimicrobiana del extracto etanólico de las partes aéreas de la especie *Solanum radicans* L.f. (huallpachaqui) procedente de San Juan de Chacña, provincia de Aymaraes, departamento de Apurímac. El extracto se llevó a sequedad, se fraccionó y determinó la presencia de metabolitos secundarios por reacciones de precipitación y/o coloración; se efectuó la caracterización del extracto mediante determinación de pH, sólidos totales, sólidos solubles, cenizas, color y aspecto. La actividad antioxidante fue evaluada por el método de inhibición del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) y el método del Poder Antioxidante de Reducción Férrica (FRAP); la actividad antimicrobiana se probó en cepas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Proteus mirabilis*. Se identificó presencia de metabolitos secundarios como: flavonoides, grupos fenólicos libres, alcaloides, catequinas, triterpenos y/o esteroides. La actividad antioxidante por el método DPPH obtuvo un IC₅₀ de 2,77 mg/mL de extracto y por el método FRAP obtuvo un TEAC (1mM de trolox) de 6,59 mg/mL de extracto. El extracto de *Solanum radicans* mostró actividad contra *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, concluyendo que existe una fuerte correlación entre la presencia de los metabolitos secundarios y su actividad antioxidante, y antimicrobiana.

Palabras clave: *Solanum radicans* L.f., actividad antioxidante, actividad antimicrobiana.

ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF THE ETHANOLIC EXTRACT OF THE AIR PARTS OF *Solanum radicans* L.F. “huallpachaqui”

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the antioxidant and antimicrobial activity of the ethanolic extract of the aerial parts of the *Solanum radicans* L.f. (huallpachaqui) from San Juan de Chacña, province of Aymaraes, department of Apurímac. The extract was taken to

^a Facultad de Farmacia y Bioquímica I, Universidad Nacional San Luis Gonzaga, Ica-Perú. Av. De los Maestros S/N Ciudad Universitaria. Ica. felipe.surco@unica.edu.pe

^b Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional San Luis Gonzaga, Ica-Perú.

^c Escuela de Ingeniería Ambiental, Universidad Alas Peruanas, Ica-Perú.

dryness, fractionated and determined the presence of secondary metabolites by precipitation and / or color reactions; The characterization of the extract was then carried out by determining the pH, total solids, soluble solids, ashes, color and appearance. The antioxidant activity was evaluated by the inhibition method against the radical 2,2-diphenyl-1-picrilhydrazil (DPPH) and by the Ferric Reduction Antioxidant Power (FRAP) method; the antimicrobial activity was tested in bacterial strains of *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Proteus mirabilis*. The presence of secondary metabolites was identified as flavonoids, free phenolic groups, alkaloids, catechins, triterpenes and / or steroids. The antioxidant activity by the DPPH method, an IC_{50} of 2,77 mg /mL of extract was obtained and by the FRAP method a TEAC (1mM of trolox) was obtained for 6,59 mg /mL of extract. In the antimicrobial study, the ethanolic extract of *Solanum radicans* leaves showed activity against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa*, concluding that there is a strong correlation between the presence of the secondary metabolites found and their antioxidant, and antimicrobial activity.

Key words: *Solanum radicans* L.f., antioxidant activity, antimicrobial activity.

INTRODUCCIÓN

Un aspecto transcendental de la flora del Perú es el uso medicinal, alimenticio y ritual que se hace de muchas de estas especies vegetales, la mayor parte son nativas y silvestres¹. Las plantas medicinales se han utilizado durante muchos años y son fuentes de sustancias activas y nuevos medicamentos de interés farmacéutico; sin embargo, existen muchas especies sin estudiar o poco estudiadas o sus propiedades atribuidas no comprobadas científicamente ya sea por la cantidad de especies de plantas que poseemos o por el desinterés de los investigadores por aprovechar los recursos que poseemos², entre ellas se encuentra la especie *Solanum radicans* L.f., la misma que es usada en la medicina popular como digestiva, antiinflamatoria, antidiarreica y antiinfecciosa³.

Se ha evidenciado que muchas enfermedades de tipo degenerativas llevan consigo asociados procesos inflamatorios, los cuales se relacionan con la generación de especies reactivas de oxígeno, las que pueden ser prevenidas o retrasadas por la presencia de compuestos con actividad antioxidante⁴; la presencia cada vez mayor de resistencia de los microorganismos a los antibióticos existentes⁵ y considerando el conocimiento popular en este trabajo se evaluó la actividad antioxidante *in vitro* y la actividad antimicrobiana del extracto crudo etanólico de las partes aéreas de la especie *Solanum radicans* L.f. procedente de San Juan de Chacña, Aymaraes, Apurímac.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de muestra.- La especie vegetal fue recolectada en San Juan de Chacña, Provincia de Aymaraes, Departamento de Apurímac, seleccionada, secada bajo sombra y fragmentada,

puesta a macerar en etanol durante 21 días, filtrada y concentrada en evaporador rotatorio. Se efectuó la marcha fitoquímica e identificación de metabolitos secundarios mediante reacciones de coloración y/o precipitación⁶.

Caracterización de extracto.- Se realizaron ensayos fisicoquímicos como la determinación de pH (AOAC 981.12 pH), sólidos totales (AOAC 925.03B Solids total and Moisture), sólidos solubles (AOAC 932.12), cenizas (AOAC923.03 Ash)⁷, el color y aspecto para la caracterización del extracto fue una apreciación organoléptica.

Determinación de actividad antioxidante.- La actividad antioxidante se determinó por el método de inhibición frente al radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) y por el método del poder antioxidante de reducción férrica (FRAP)⁸.

Actividad antimicrobiana.- Se realizó por el método de difusión por excavación en agar⁹. Se utilizaron cepas bacterianas de *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027) y *Proteus mirabilis* (ATCC 24906). Las cepas bacterianas fueron mantenidas y preservadas en tubos conteniendo agar nutritivo inclinado a 4°C hasta su posterior uso según Abew *et al.*, 20145. Los microorganismos en los medios inclinados fueron sembrados por estrías y agotamiento en placas conteniendo agar nutritivo e incubadas a 37°C durante 24 horas. Se eligieron tres a cinco colonias y se suspendieron en tubos conteniendo caldo nutritivo siendo incubadas a 37°C hasta alcanzar una turbidez equivalente al tubo 0,5 de la escala McFarland (Abew *et al.* 2014, Parimala and Sangeetha, 2015)^{5,10}. Como control positivo se utilizó Ciprofloxacino (5 ug/mL), debido a que es un antibiótico de amplio espectro¹⁰.

Determinación de la concentración inhibitoria mínima (MIC).- Se realizó a las dos bacterias que mostraron halo de inhibición, utilizándose el método de dilución en caldo nutritivo. El extracto etanólico de la planta (400 mg/mL) fue diluido con caldo nutritivo en 1:2, 1:4, 1:8, 1:16, 1:32, 1:64, 1:128, 1:256 para obtener concentraciones de 200mg/mL, 100mg/mL, 50mg/mL, 25mg/mL, 12,5mg/mL, 6,25mg/mL, 3,13mg/mL y 1,56mg/mL, respectivamente. A cada concentración del extracto se adicionó 20 uL de la suspensión microbiana.

En un tubo con caldo nutritivo se inoculó sólo la bacteria y otro tubo con caldo nutritivo no se inoculó sirviendo como control de esterilidad del medio. Todos los tubos fueron incubados a 37°C durante 24 horas. En la lectura se consideró como MIC a la concentración más baja a la cual no se apreció turbidez^{5,10}.

Determinación de la concentración bacteriana mínima (MBC).- Se realizó subcultivando los contenidos de los tubos del MIC en placas con agar nutritivo e incubando a 37°C por 24 horas. La concentración más baja que no permitió el crecimiento de colonias sobre las placas se consideró como la CMB^{5,10}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se observa los resultados del tamizaje fitoquímico o screening fitoquímico, el cual es una de las etapas iniciales de la investigación fitoquímica. En esta se describe la identificación de metabolitos secundarios, mediante reacción de coloración y/o precipitación.

Tabla 1. Identificación de metabolitos secundarios en extracto etanólico de las partes aérea de *Solanum radicans*.

Metabolitos secundarios	Reacción de identificación	Resultados
Taninos	Gelatina-sal	Negativo
Grupos fenólicos libres	Tricloruro férrico	Positivo
Aminoácidos	Ninhidrina	Positivo
Flavonoides	Shinoda	Positivo
Triterpenos y/o Esteroides	Liebermann Burchard	Positivo
Antraquinonas	Borntrage	Negativo
Catequinas	Rosenheim	Positivo
Alcaloides	Dragendorff	Positivo
	Meyer	Positivo
	Wagner	Positivo

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica del extracto etanólico de las partes aéreas de *Solanum radicans*.

Parámetros	Resultados	Unidades
Sólidos totales	99,18	g/100g
Sólidos solubles	5,2	g/100g
Cenizas (°Brix)	14,16	g/100g
pH	4,35	
Color	Verde oscuro	---
Aspecto	Líquido viscoso	---

Tabla 3. Actividad antioxidante del extracto etanólico de las partes aéreas de partes aérea de *Solanum radicans*.

Método Antioxidante	Resultado
DPPH IC ₅₀	2,77mg/mL
FRAP-TEAC.(1mMTrolox)	6,59 mg/mL

Tabla 4. Determinación de la actividad antibacteriana del extracto etanólico de las partes aéreas de *Solanum radicans*.

Especie bacteriana	Diámetro zona inhibición (mm).		
	Extracto 50%	Extracto 25%	Ciprofloxacino
<i>E. coli</i>	Negativo	Negativo	24
<i>P. mirabilis</i>	Negativo	Negativo	23
<i>P. aeruginosa</i>	12	10	20
<i>S. aureus</i>	15	13	22

Tabla 5. MIC y MBC (mg/mL) del extracto etanólico de las partes áreas de *Solanum radicans* sobre bacterias ensayadas.

Especie bacteriana	MIC	MBC
<i>P. aeruginosa</i>	100	200
<i>S. aureus</i>	25	100

En la tabla 1 se puede observar que el extracto etanólico dio positivo a una serie de metabolitos secundarios entre los que podemos destacar los compuestos de tipos fenólicos, flavonoides, alcaloides y catequinas determinados en el Screening fitoquímico, coincidiendo con lo reportado por Malpartida S. 2015¹¹ para la misma especie proveniente de la zona de Huancayo, de igual manera muchos de estos tipos de metabolitos o compuestos bioactivos han sido reportado en otras especies del mismo género¹²⁻¹⁵.

La caracterización del extracto por medio de determinaciones fisicoquímicas tuvo como objetivo tener parámetros referenciales de reproducibilidad del extracto de la especie para poder relacionarlos con las posibles actividades fisiológicas atribuidas, así hay que destacar el contenido promedio de 99,18 g/100g de extracto seco, indica que está prácticamente libre de agua, lo cual le concede una buena estabilidad al igual que el contenido de cenizas con

14,16 g/100g, del mismo modo se puede apreciar un contenido de sólidos solubles de 5,2 g/100g lo que representa a los compuestos solubles en agua que posee el extracto etanólico de la especie (tabla 2). Se evaluó la actividad antioxidante del extracto etanólico utilizando el método de inhibición frente al radical libre 2,2-Difenil-1-picrilhidraizil (DPPH), obteniendo un $IC_{50} = 2,77$ mg/mL, un valor mayor al reportado por Malpatida 2015¹¹, se debe considerar que dicha diferencia podría ser principalmente porque Malpartida obtuvo el extracto etanólico únicamente en la hojas de la especie, atribuyendo la actividad antioxidante principalmente a los compuestos de naturaleza flavonoides; asimismo, se sabe por muchos estudios que la composición de los metabolitos secundarios en calidad y cantidad puede estar influenciada por la zona de producción, estado de maduración y época de recolección de la especie¹⁶. De igual manera se determinó la capacidad antioxidante expresada como TEAC por el método FRAP, en este caso se obtuvo un valor de 6,59 mg/mL que posee una actividad equivalente a 1 mM de trolox.

Staphylococcus aureus y *Pseudomonas aeruginosa*, debido a su resistencia a una serie de antibióticos, representan un gran problema clínico. Por esta razón una alternativa global a este problema es el empleo de extractos vegetales que contengan metabolitos antimicrobianos. En este estudio, el extracto etanólico de las partes aéreas de *Solanum radicans* mostró buena actividad contra *Staphylococcus aureus* y *Pseudomonas aeruginosa*, lo cual pudo deberse al efecto sinérgico de algunos componentes en el extracto, sin embargo, el mecanismo antibacteriano real no es documentado, pero puede ser atribuido a la presencia de los metabolitos secundarios encontrados. Los resultados de la actividad antibacteriana del extracto están resumidos en las tablas 4 y 5, donde se aprecia que el extracto etanólico al 50 % presenta una gran actividad antibacteriana contra *Staphylococcus aureus* mostrando una zona de inhibición de 15mm y una menor actividad sobre *Pseudomonas aeruginosa* con 12mm de zona de inhibición. Sin embargo, no mostró actividad antagónica frente a *Escherichia coli* y *Proteus mirabilis*. El control positivo (Ciprofloxacino 5ug/mL) mostró una zona de inhibición que varió de 20 a 24mm contra las bacterias ensayadas. La concentración inhibitoria mínima (MIC) para *Pseudomonas aeruginosa* fue de 100 mg/mL y para *Staphylococcus aureus* de 25 mg/mL; con respecto a la concentración bactericida mínima (MBC) se registró valores de 200 mg/mL para *Pseudomonas aeruginosa* y 100 mg/mL para *Staphylococcus aureus*. Estos valores MIC y MBC para *Pseudomonas aeruginosa* son altos; mientras que los de *Staphylococcus aureus* son normales a los obtenidos en estudios de otras especies consultadas^{5,9,10}, se debe tener en cuenta que cuanto menor sea el valor es más activo el producto ensayado.

CONCLUSIONES

El extracto etanólico de *Solanum radicans* L.f. presentó actividad antioxidante por los métodos DPPH y FRAP. La actividad antioxidante estaría relacionada con los metabolitos secundarios del tipo grupos fenolicos libres y flavonoides encontrados.

El extracto etanólico al 50 % presenta actividad antibacteriana contra *S. aureus* y *P. aeruginosa* con un halo de inhibición ligeramente superior al 50 % del control positivo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INS. Plantas medicinales. [Internet] [Citado 30 abril 2019]. Disponible en: <https://web.ins.gob.pe/es/salud-intercultural/medicina-tradicional/plantas-medicinales>
2. Palacios M. Farmacognosia y Fitoquímica. [Internet]. Chimbote: Escuela de Farmacia y Bioquímica, Universidad Los Ángeles de Chimbote; 2011. [citado 13 de abril 2018]. Disponible en: files.selvafarma.webnode.es/200000192-6def76ee8d/TEMA_04.pdf
3. Mostacero J, Castillo F, Mejía F, Gamarra O, Charcape J, Ramires R. Plantas Medicinales del Perú – Taxonomía, Ecogeografía, Fenología y Etnobotánica. Trujillo: Asamblea Nacional de Rectores; 2011
4. Muñoz A, Ramos F, Alvarado C, Castañeda B. Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios. Rev Soc Quím Perú. 2007; 73(3):142-143
5. Abew B, Sahile S, Moges F. In vitro antibacterial activity of leaf extracts of *Zehneria scabra* and *Ricinus communis* against *Escherichia coli* and methicillin resistance *Staphylococcus aureus*. Asian Pac J Trop Biomed. 2014; 4(10): 816-820.
6. Lock O. Investigación fitoquímica: métodos en el estudio de productos naturales. Lima: Fondo Editorial de la Pontificia Universidad Católica del Perú; 1988.
7. AOAC. Methods Official of Analysis. AOAC International- 16ª Edition. Rockville, Maryland: AOAC International; 2012.
8. Surco-Laos F, Valle M, Loyola E, Dueñas M y Santos C. Actividad antioxidante de metabolitos de flavonoides originados por la microflora del intestino humano. Rev Soc Quím Perú. 2016; 82(1): 29-37.
9. Malook I, Jamil M, Naz T, Shinwari K, Tayyab M, et al. Antibacterial Activity of Leaf Extracts of *Ricinus communis* Collected from Different Climatic Zones of Pakistan. J Bio-Mol. Scie. 2013; 1(1-2): 11-16.
10. Parimala S, Sangeetha D. Antibacterial Activity of *Ricinus communis* L. Solvent Extracts Against Pathogenic Bacteria. IAJMR. 2015; 2(6): 869-875.
11. Malpartida S, Jurado B, Ramos E, Soria R. Tamizaje fitoquímico, cromatografía en capa fina y determinación de la actividad antioxidante de *Solanum radicans* L.f “ñuchco hembra” (solanaceae). Cienc Amaz (Iquitos) 2015; 5(2): 199.
12. Rojas B. Determinación de la máxima retención de compuestos bioactivos y capacidad antioxidante en el néctar de tomate de árbol (*Solanum betaceum* Cav.). Rev. Soc. Quím. Perú. 2017; 83(2): 174-186.

13. Sandoval M, Tenorio J, Tinco A, Loli R, Calderón S. Efecto antioxidante y citoprotector del tocosh de *Solanum tuberosum* papa en la mucosa gástrica de animales de experimentación. *An Fac Med*. 2015; 76(1): 15-20.
14. Castro CJ, Villa N, Ramírez SA, Mosso C. Uso medicinal de plantas antidiabéticas en el legado etnobotánico oaxaqueño. *Rev Cubana Plant Med*. 2014; 19(1): 101-120.
15. Ah hen k. Capacidad antioxidante y compuestos fenólicos totales de una selección de doce variedades tradicionales de papa cultivada en la región sur de Chile. *Chilean J Agric Res*. 2012; 72(1): 3-9.
16. Tovar del Río J. Determinación de la actividad antioxidante por DPPH y ABTS de 30 plantas recolectadas en la ecorregión cafetera. [Internet] 2013. [Citado 5 febrero 2019]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/356878901/T-Determinacion-Antioxidante-Dpph-Abts-Cafetera>.

BÚSQUEDA DE BIOMARCADORES PARA LA DISCRIMINACIÓN DE LAS VARIEDADES DE KAÑIWA (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) “CHILLIWA” Y “RAMIS” POR MEDIO DE METABOLÓMICA NON-TARGETED

Carlos Ríos^a, Fabio Espichán^a, Candy Ruiz^a, Rosario Rojas^a

RESUMEN

La “kañiwa” (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) es un grano andino muy nutritivo caracterizado por su alto contenido de proteínas y buen perfil de aminoácidos. La diversidad de esta especie viene siendo caracterizada por estudios agro-morfológicos y genómicos, los cuales no son completamente eficientes para discriminar entre las accesiones y variedades. Actualmente se utiliza la metabolómica como una herramienta adicional para la delimitación de especies. En tal sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo el análisis metabolómico “non-targeted” de dos variedades de kañiwa (“Ramis” y “Chilliwa”) provenientes del departamento de Puno, Perú. Para el análisis se utilizó la cromatografía líquida de ultra-alta performance acoplada a la espectrometría de masas de alta resolución con analizador Orbitrap (UHPLC-HRMS). Para la identificación de los metabolitos se utilizaron los softwares MSDIAL y MSFINDER. Los perfiles químicos obtenidos fueron resumidos en una sola tabla para su análisis estadístico con el software SIMCA P. El modelo estadístico OPLS-DA permitió la clasificación de ambas variedades de kañiwa y el gráfico S-plot puso en evidencia los principales biomarcadores putativos para la discriminación de ambas variedades. El metabolito delfinidina-*O*-(6"-*O*- α -ramnospiranosil- β -glucopiranosido) fue identificado como uno de los principales biomarcadores para la kañiwa “Ramis”.

Palabras clave: *Chenopodium pallidicaule*, kañiwa, metabolómica, UHPLC-MSMS

SEARCH FOR BIOMARKERS FOR THE DISCRIMINATION OF THE “CHILLIWA” AND “RAMIS” VARIETIES OF KAÑIWA THROUGH NON-TARGETED METABOLOMICS

ABSTRACT

“Kañiwa” (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) is a very nutritious Andean grain characterized by its high protein content and good amino acid profile. The diversity of this species has been characterized by agro-morphological and genomic studies, which are not completely

^a Unidad de Investigación en Productos Naturales, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú, e-mail: rosario.rojas@upch.pe

efficient to discriminate between accessions and varieties. Metabolomics is currently used as an additional tool for species delimitation. In this sense, in the present work a non-targeted metabolomic analysis of two varieties of kañiwa (“Ramis” and “Chilliwa”) from the department of Puno, Peru was carried out. For the analysis, ultra-high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry with Orbitrap analyzer (UHPLC-HRMS) was used. The MSDIAL and MSFINDER software were used to identify the metabolites. The chemical profiles obtained were summarized in a single table for statistical analysis with the SIMCA P software. The OPLS-DA statistical model allowed the classification of both varieties of kañiwa and the S-plot graph showed the main putative biomarkers for discrimination of both varieties. The metabolite delfinidine-O-(6"-O- α -ramnopyranosyl- β -glucopyranoside) was identified as one of the main biomarkers for kañiwa “Ramis”.

Key words: *Chenopodium pallidicaule*, kañiwa, metabolomics, UHPLC-MSMS

INTRODUCCIÓN

La “kañiwa” (*Chenopodium pallidicaule* Aellen, Chenopodiaceae) es una planta herbácea anual cuyo grano se considera muy nutritivo por su alto contenido de proteínas y buen perfil de aminoácidos. Crece principalmente en los altiplanos de Perú y Bolivia entre los 3600 a 4400 m.s.n.m. en ambientes extremos donde la temperatura promedio anual es menor a 10 °C. Debido a su resistencia al frío extremo, alto contenido proteico y a la facilidad con que es cultivada, la kañiwa es considerada un componente importante para la seguridad alimentaria¹. La kañiwa, al igual que su pariente cercano la quinua (*Chenopodium quinoa*), no contiene gluten, por lo que ambos granos andinos son de gran interés para personas con enfermedad celiaca. A diferencia de la quinua, la kañiwa tiene la ventaja de tener bajo contenido de saponinas, por lo que no es necesario hacer lavados con abundante agua para retirar del grano estos compuestos de sabor amargo².

Las variedades de kañiwa se diferencian en base a la forma de crecimiento de la planta, que puede ser erguida o muy ramificada; así como en los diferentes colores que presentan el tallo, follaje, vesículas y semillas³.

La Estación Experimental Zonal “Illpa” (Puno) del Instituto Nacional de Innovación Agraria (INIA) conserva alrededor de 430 accesiones de kañiwa. Entre las variedades más conocidas están por ejemplo la Ramis, Chilliwa, Cupi, Akallpi, entre otras. Debido a su gran diversidad morfológica, la discriminación de las accesiones de kañiwa por taxonomía clásica es complicada, por lo que se ha empezado a usar herramientas moleculares como el AFLP (Amplified Fragment Length Polymorphism)⁴.

La discriminación de especies puede llevarse a cabo mediante estudios genómicos, y complementariamente por estudios proteómicos y metabolómicos. La metabolómica es el estudio integral del metaboloma, el cual se define como el conjunto completo de las

moléculas de bajo peso molecular (metabolitos) que son químicamente transformadas por el metabolismo de un sistema biológico. La metabolómica de tipo “non-targeted” realiza un análisis exhaustivo de todos los analitos medibles en una muestra⁵. Los perfiles químicos detallados pueden ser adquiridos por diferentes técnicas analíticas, siendo una de las más utilizadas la cromatografía líquida de ultra-alta performance acoplada a la espectrometría de masas de alta resolución (UHPLC-HRMS). Los datos obtenidos son sometidos a análisis estadísticos multivariados como el PCA (Análisis de componentes principales) con el objetivo de hallar similitudes y diferencias químicas entre las muestras (variedades, especies, accesiones) y el OPLS-DA (Análisis discriminante de proyecciones ortogonales de estructuras latentes) para postular biomarcadores que permitan su diferenciación. Utilizando esta estrategia Wang *et al.*⁶ encontraron los biomarcadores que permiten discriminar la especie *Hedyotis diffusa* de *Hedyotis corymbosa*. Otro ejemplo es el trabajo de Luo *et al.*⁷ quienes utilizaron la metabolómica non-targeted para detectar los metabolitos que diferencian dos variedades de *Citrus reticulata*.

El objetivo del presente estudio fue utilizar el enfoque metabolómico non-targeted para encontrar potenciales biomarcadores que permitan discriminar dos variedades de kañiwa (*Chenopodium pallidicaule* Aellen), plomo claro (“Chilliwa”) y roja (“Ramis”) provenientes del departamento de Puno.

PARTE EXPERIMENTAL

Material vegetal y tratamiento de muestras

Las variedades de kañiwa estudiadas fueron la kañiwa plomo claro (“Chilliwa”) y la kañiwa roja (“Ramis”). Las muestras procedieron del distrito de Ayaviri, provincia de Melgar, departamento de Puno y fueron identificadas por el Dr. Mario Tapia Núñez, de la Universidad Global del Cusco. Las semillas de kañiwa fueron molidas hasta la obtención de un polvo fino. Para cada variedad de kañiwa se procedió con la extracción de los metabolitos a partir de 100 mg de muestra que fueron colocados en 3 microviales de 1,7 mL. La extracción fue llevada a cabo a temperatura ambiente con 800 μ L de metanol al 80% (Metanol LCMS y agua tipo 1, 18 M Ω .cm) bajo condiciones de agitación con vortex por 1 minuto y ultrasonido por 10 minutos. Luego, los microviales fueron sometidos a centrifugación por 10 minutos (10000 rpm, 4 °C); a partir de cada sobrenadante se tomó 600 μ L que fueron trasladados a tres nuevos microviales. Se repitió el mismo procedimiento de extracción por segunda vez con el marco inicial para obtener 3 microviales con 1200 μ L de extracto de cada variedad de kañiwa. Asimismo, se preparó un microvial de control de calidad (QC) mezclando 100 μ L de cada microvial de los seis extractos (3 extractos por cada variedad de kañiwa) hasta obtener un volumen final de 600 μ L. El QC proporciona una medida de la repetibilidad y robustez, a su vez permite monitorear el sistema y la estabilidad de las muestras en el transcurso del análisis. Finalmente, se preparó una muestra de Blanco que consistió de un volumen de 600 μ L del solvente de extracción (metanol 80%) bajo las mismas condiciones de extracción de las muestras, pero en ausencia de muestra.

Perfil químico de extractos por UHPLC-HRMS

Para la separación de los metabolitos se utilizó un cromatógrafo líquido UHPLC Dionex Ultimate 3000 Thermo Scientific equipado con un detector de arreglo de diodos y columna cromatográfica Phenomenex Luna® Omega C18 100 Å (150 mm x 2,1 mm x 1,6 µm). La fase móvil consistió de ácido fórmico al 0,1% en agua tipo I (Solvente A) y ácido fórmico LCMS al 0,1% en acetonitrilo LCMS (Solvente B). Los compuestos fueron eluidos de la columna utilizando el siguiente sistema de gradiente: 5% B de 0-5 min, 5-95% B 5-12 min. La velocidad de flujo fue 0,3 µL/min, el volumen de inyección fue 5 µL y la temperatura del horno de la columna fue 30 oC.

El Espectrómetro de masas fue un equipo de Thermo Scientific™ Q Exactive™ híbrido Cuadrupolo-Orbitrap. La detección de masa fue llevada a cabo utilizando una fuente de electrospray HESI en modos de ionización positiva y negativa a 70000 de poder de resolución utilizando el modo Full MS/ddMS2 (Top N) sin fragmentación HCD. Para la ionización MS2 se utilizó el modo dd-MS2/dd-SIM FT con resolución 17500. El tipo de data de espectro fue profile. El rango de masa fue de 140-2000 Da y la temperatura del capilar fue 300 °C con voltaje de ionización spray a 4.0 kV (modo positivo) y 4,2 kV (modo negativo). El tiempo de adquisición fue de 15 min.

Análisis de datos

Luego de la adquisición de cromatogramas por UHPLC-HRMS, la data fue convertida de formato *.RAW (Thermo) a formato *.ABF utilizando el software ABF convert descargable online⁸. Posteriormente, la data fue importada al software MS-DIAL⁹ para su alineación, deconvolución, identificación y normalización. Para la identificación automatizada de las características o entidades con MS DIAL, se utilizaron las bases de datos públicas (MS/MS Public (+, -)), bases de datos de MS-FINDER y la base de datos del Diccionario de Productos Naturales (DNP) 26.2. Los análisis multivariados, tales como el Análisis de Componentes Principales (PCA), Proyecciones ortogonales a estructuras latentes-Análisis discriminante (OPLS-DA), así como el S-plot para la identificación de las variables que influyen en el modelo OPLS-DA (biomarcadores), fueron realizados con el software estadístico SIMCA P 15.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Luego del análisis cromatográfico por UHPLC-HRMS de los extractos metanólicos de las muestras de semillas de kañiwa, se obtuvieron los perfiles metabolómicos de cada variedad. Mediante el software MS-DIAL se encontraron 2189 señales cromatográficas (“características”) en el modo ESI positivo y 2779 en el modo ESI negativo. Estas señales corresponden a los metabolitos extraídos de las variedades de kañiwa, pero también incluyen las señales cromatográficas del solvente de extracción, compuestos aductos, dímeros, entre otros. La data del proceso MSDIAL fue exportada en formato *.CSV para su tratamiento con el software Excel. Se realizó un primer filtrado de características, para ello se omitieron los datos cuya relación del promedio de áreas relativas del blanco y del QC sea mayor a 1,5; cuyo

valor p sea mayor a 0,05 en la prueba t de Student y cuya desviación estándar relativa (RSD) de las áreas del QC sea mayor a 30 %. Posteriormente, se utilizó el Package MSCombine del software estadístico R10. MSCombine permite el análisis estadístico de un único conjunto de datos, por lo que evita la necesidad del análisis en paralelo (uno por cada polaridad). También posibilita filtrar características o entidades, tales como los compuestos aductos más comunes encontrados en los dos modos de ionización. De esta forma, se aseguró que el análisis por PCA no contenga información irrelevante. El PCA es un análisis multivariado no supervisado que permite reducir la dimensionalidad de la data, por lo cual es considerado un método que permite observar visualmente la estructura interna de la data tal cual, sin asignación de variables categóricas.

La figura 1 muestra el PCA de la tabla resultante del análisis por MSCombine. La varianza explicada es 80 % (PC1 y el PC2 explican el 53 % y el 27 % de la varianza, respectivamente), mientras que el valor de ajuste y predicción R^2X y Q^2 fueron 0,793 y 0,616, respectivamente. El R^2X proporciona la calidad de ajuste del modelo. El parámetro R^2X describe la fracción de los datos originales explicados por el modelo (si $R^2 = 1,0$ significa que el modelo explica el 100 % de los datos). Mientras que Q^2 describe la capacidad predictiva del modelo y es la fracción de los datos originales explicada por el modelo de validación cruzada que mide la capacidad del modelo para predecir un nuevo conjunto de datos¹¹. Para un modelo biológico se considera un valor de R^2X y $Q^2 > 0,7$. Del PCA se observa un buen agrupamiento de las muestras (clusters) por cada variedad y una buena separación de clases (variedades) de kañiwa. Se observa que las muestras QC están cerca del centro del diagrama y juntas, lo que certifica la robustez del análisis. También se muestra la elipse de confianza, o Hotelling T^2 , que es una versión t -Student para análisis multivariado y permite observar valores atípicos (valores fuera de la elipse se consideran valores atípicos) bajo un nivel de significancia de $p = 0,05$.

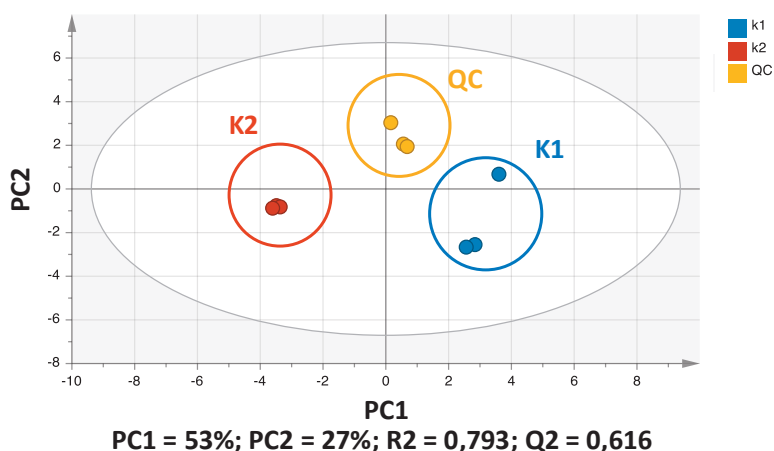


Figura 1. PCA de las dos variedades de kañiwa (K1: variedad “Chilliwa”; K2: variedad “Ramis”); QC (muestra de control de calidad, utilizada para monitorear el sistema y la estabilidad de las muestras en el transcurso del análisis).

Del PCA se pueden excluir las muestras QC para realizar un análisis OPLS-DA. La figura 2 muestra el análisis supervisado OPLS-DA que, a diferencia del PCA, permite asignar categorías para el análisis discriminante (ceros y unos, 0 y 1). El OPLS-DA, realizado con escalado Pareto, permite forzar la separación de las clases categóricas al proyectarlas sobre el eje Y del diagrama. El software SIMCA P analiza los datos con la correspondiente clasificación de las variables. Se observa una clara separación de las variedades que son estadísticamente significativas con valores de R^2Y y Q^2 igual a 1 y 0,994, respectivamente. El modelo OPLS-DA fue validado internamente por CV-ANOVA ($p < 0,05$).

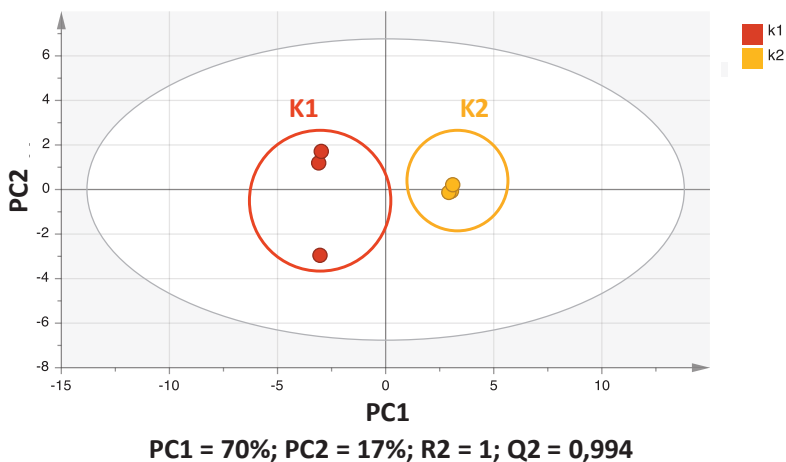


Figura 2. OPLS-DA (K1: variedad “Chilliwa”; K2: variedad “Ramis”).

Del OPLS-DA para dos categorías se puede realizar un análisis S-Plot. En la figura 3 se muestra el diagrama S-Plot realizado en base al análisis OPLS-DA. En el diagrama S-plot, los puntos agrupados en el centro representan las variables correlacionadas (metabolitos o señales cercanas a la línea base del cromatograma, p [corr]), mientras que los puntos extremos representan las variables con máxima covarianza (loadings, $p[1]$) que influyen en el modelo discriminante OPLS-DA (al extremo derecho los posibles biomarcadores de la kañiwa roja “Ramis”; mientras que al extremo izquierdo los posibles biomarcadores de la kañiwa plomo claro “Chilliwa”). El S-Plot permitió entonces encontrar biomarcadores potenciales para la diferenciación de las dos variedades de kañiwa en estudio.

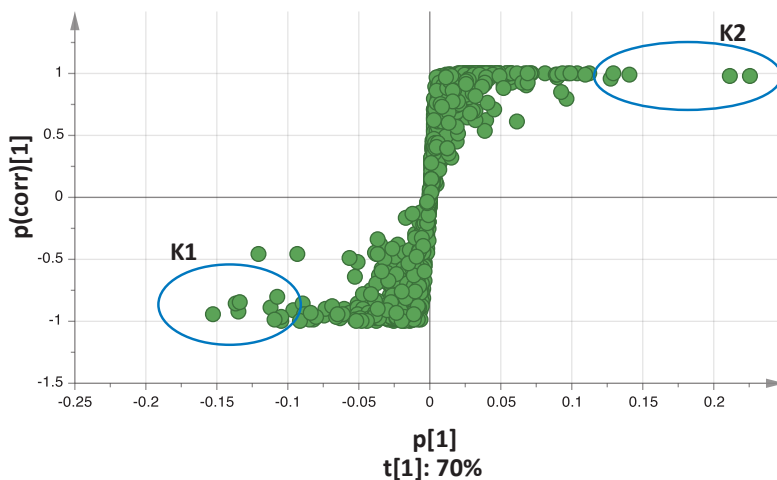


Figura 3. S-Plot del modelo OPLS-DA (K1: variedad “Chilliwa”; K2: variedad “Ramis”)

Del diagrama S-plot, se puede exportar la tabla de resultados de todos los puntos (tabla 1). La tabla 1 muestra algunos de los potenciales biomarcadores encontrados para ambas variedades de kañiwa. El rango de pesos de dichos biomarcadores varía de 153 hasta 885 uma. Cinco de estos metabolitos tienen un tiempo de retención alrededor del minuto 1, mientras que los demás se encuentran posteriores al minuto 10.

Tabla 1. Biomarcadores potenciales para la diferenciación entre las variedades “Chilliwa” (K1) y “Ramis” (K2)

Biomarcador químico	Modo de Ionización	Peso molecular	t _R (min)	K1	K2
N-acetil triptófano	Negativo	245,091	11,14		✓
Delfinidina- <i>O</i> -(6"- <i>O</i> - α -ramnopiranosil- β -glucopiranosido)	Negativo	609,144	10,80		✓
2',5'-Dihidroxi flavona 5'-acetato	Negativo	295,059	12,83		✓
<i>N-trans</i> -sinapoiltiramina	Negativo	342,133	11,94		✓
Isoramnetina-3- <i>O</i> -Glucósido	Negativo	755,201	10,45		✓
Ácido glucónico	Negativo	195,049	1,15		✓
Ácido 3-indolacetil aspártico	Positivo	291,096	11,14		✓
Annularin H	Positivo	413,143	10,97		✓
Kaempferol 4'-metil éter 3-(2Glc-glucosilrutinosido)	Negativo	769,216	10,68		✓
Isoramnetina-3- <i>O</i> -rutinosido	Negativo	623,159	11,00		✓
Crustecdisona	Negativo	525,304	10,81	✓	
Ácido vernólico	Negativo	295,226	14,15	✓	
Makisterona B	Negativo	539,320	11,02	✓	
Ácido pinélico	Negativo	329,232	12,23	✓	
2',6,7-Trihidroxiisoflavona	Negativo	283,066	1,62	✓	
Ácido floionólico	Negativo	331,247	12,19	✓	
Xantosina	Negativo	283,066	1,22	✓	
Genkwadaphnin-20-palmitato	Negativo	885,444	11,43	✓	

Dentro de los biomarcadores identificados solo en la variedad Chilliwa está el compuesto crustecdisona, una fitoecdisona aislada previamente de las semillas de kaladana (*Convolvulaceae*)¹². Otros compuestos presentes solo en la variedad Chilliwa y que están ausentes en la variedad Ramis son: ácido vernólico, makisterona B, ácido pinélico, 2',6,7-trihidroxiisoflavona, ácido floionólico, xantosina y genkwadaphnin-20-palmitato (tabla 1). Ninguno de estos compuestos ha sido encontrado previamente en Kañiwa. Por ejemplo, el ácido vernólico es un ácido graso epoxigenado que se ha reportado en semillas de *Vernonia galamensis*¹³. El ácido pinélico, un metabolito derivado del ácido linoleico, ha sido aislado de la especie *Salsola tetrandra*, un arbusto de la familia *Chenopodiaceae*¹⁴. Genkwadaphnin-20-palmitato es un diterpeno obtenido de extractos de *Daphne oleoides*¹⁵.

Para la variedad Ramis se pudieron identificar 10 biomarcadores: N-acetil triptófano, delfinidina-*O*-(6"-*O*- α -ramnopiranosil- β -glucopiranosido), 2',5'-dihidroxi flavona 5'-acetato, *N-trans*-sinapoiltiramina, isoramnetina-3-*O*-Glucósido, ácido glucónico, ácido 3-indolacetil aspártico, annularin H, kaempferol 4'-metil éter 3-(2Glc-glucosilrutinosido) e isoramnetina-3-*O*-rutinosido (tabla 1). Ninguno de estos compuestos ha sido reportado previamente para la kañiwa. Por ejemplo, *N-trans*-sinapoiltiramina ha sido aislada de las especies *Piper boechmeriaefolium*¹⁶. Annularin H es un policétido presente en el hongo *Annulatascus*

*triseptatus*¹⁷. La antocianina delfinidina-O-(6"-O- α -ramnopiranosil- β -glucopiranosido) puede encontrarse en las flores de los tulipanes¹⁸. Esta antocianina explicaría el color rojo de la kañiwa roja Ramis, metabolito no presente en la kañiwa plomo claro Chilliwa, por lo que se puede considerar como un importante biomarcador para diferenciar las dos variedades de kañiwa estudiadas. Los metabolitos N-Acetiltriptófano (presente solamente en la variedad Ramis) y la Crustecdisona (presente solamente en la variedad Chilliwa) son los que se encuentran más separados entre sí en el gráfico S-Plot, lo cual significa que son los metabolitos que mejor discriminan a ambas variedades.

Cabe resaltar que los resultados obtenidos se limitan a las muestras de las variedades de kañiwa utilizadas en el presente estudio. Para corroborar la reproducibilidad de los biomarcadores propuestos, es necesario realizar estudios metabolómicos non-targeted en las mismas variedades de kañiwa, pero de diferentes zonas de cultivo, colectados en diferentes épocas del año para ver si estas variables influyen en la expresión de los biomarcadores. En el presente estudio, la identificación de los biomarcadores fue solo de tipo putativa, no absoluta. Para la identificación certera de los biomarcadores siempre es necesario contar con los estándares analíticos, los cuales mayormente no se encuentran disponibles de manera comercial. En aquellos casos en los que no se pueda acceder a los estándares analíticos, se hace necesario aislar los compuestos de su fuente natural para luego realizar su identificación por medio de estudios de resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas de alta resolución.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron los perfiles metabolómicos de las variedades de kañiwa plomo claro "Chilliwa" y kañiwa roja "Ramis" mediante el análisis UHPLC-HRMS. Existe diferencia entre los metabolomas de la kañiwa plomo clara "Chilliwa" y kañiwa roja "Ramis", lo cual ha sido comprobado por el PCA y el OPLS-DA. Mediante el S-plot se logró encontrar 18 biomarcadores: Crustecdisona, ácido vernólico, makisterona B, ácido pinélico, 2',6,7-trihidroxiisoflavona, ácido floionólico, xantosina y Genkwadaphnin-20-palmitato correspondientes a la kañiwa plomo clara "Chilliwa"; N-acetiltriptofano, delfinidina-O-(6"-O- α -ramnopiranosil- β -glucopiranosido), 2',5'-dihydroxiiflavona 5'-acetato, N-trans-sinapoyltiramina, isoramnetina-3-O-Glucósido, ácido glucónico, ácido 3-indolacetil aspártico, annularin H, kaempferol 4'-metil éter 3-(2Glc-glucosilrutinosido) e isoramnetina-3-O-rutinosido correspondientes a la kañiwa roja "Ramis". Los metabolitos fueron identificados en base a su similaridad de espectros de Masa MS/MS o MS2 con valores de scores o puntajes >0,7, por lo que son identificaciones putativas o hipótesis de identificación. En ese sentido, se necesitarían de compuestos estándares para elevar el nivel de certidumbre de estas identificaciones, los cuales frecuentemente son difíciles de tener a disposición.

AGRADECIMIENTOS

A FONDECYT-CONCYTEC por el financiamiento otorgado bajo el marco del convenio 134-2015-FONDECYT. Al PhD Guillaume Marti de la Universidad de Toulouse-Francia por su asesoría en el uso del software SIMCA P 15 y la base de datos del Diccionario de Productos Naturales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. National Research Council. Lost Crops of the Incas: Little-Known Plants of the Andes with Promise for Worldwide Cultivation. [Internet]. Washington, DC.: National Academies Press; 1989. [Recuperado el 24 enero 2020]. Disponible en: <https://www.nap.edu/catalog/1398/lost-crops-of-the-incas-little-known-plants-of-the>
2. Betalleluz-Pallardel I, Inga M, Mera L, Pedreschi R, Campos D, Chirinos R. Optimisation of extraction conditions and thermal properties of protein from the Andean pseudocereal cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen). *Int J Food Sci.* 2017; 52(4): 1026-1034.
3. Tapia ME, Bonifacio A, Rojas W. La Kañiwa o Kañawa (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) grano promisorio de los Andes altos. [Internet]. [Recuperado el 25 de enero del 2020]. Disponible en: <http://www.indap.gob.cl/docs/default-source/vii-congreso-quinua/ejes-tematicos/recursos-geneticos/ka%C3%Blawa---grano-promisorio-de-los-andes-altos-per%C3%BA-y-bolivia.pdf>
4. Mamani E. Caracterización molecular de 26 accesiones de cañihua (*Chenopodium pallidicaule* Aellen) con mayor rendimiento en grano: altiplano-Puno. [Tesis doctoral]. Puno: Universidad Nacional del Altiplano; 2013.
5. Mussap M, Zaffanello M, Fanos V. Metabolomics: a challenge for detecting and monitoring inborn errors of metabolism. *Biochim Clin.* 2019; 43(1):14-23.
6. Wang Y, Wang C, Lin H, Liu Y, Li Y, Zhao Y, *et al.* Discovery of the potential biomarkers for discrimination between *Hedyotis diffusa* and *Hedyotis corymbosa* by UPLC-QTOF/MS metabolome analysis. *Molecules.* 2018; 23: 1525.
7. Luo Y, Zeng W, Huang K-E, Li D-X, Chen W, Yu X-Q, *et al.* Discrimination of *Citrus reticulata* Blanco and *Citrus reticulata* ‘Chachi’ as well as the *Citrus reticulata* ‘Chachi’ within different storage years using ultra high performance liquid chromatography quadrupole/time-of-flight mass spectrometry based metabolomics approach. *J Pharm Biomed Anal.* 2019; 171: 218-231.
8. Reifycs Abf (Analysis Base File) Download.[Internet]. [Recuperado el 21 marzo 2020]. Disponible en: <https://www.reifycs.com/AbfConverter/>
9. Lai Z, Tsugawa H, Wohlgemuth G, Mehta S, Mueller M, Zheng Y, *et al.* Identifying metabolites by integrating metabolome databases with mass spectrometry cheminformatics. *Nat Methods.* 2018; 15(1): 53-56.
10. Calderón-Santiago M, Fernández-Peralbo MA, Priego-Capote F, Luque de Castro MD. MSCombine: a tool for merging untargeted metabolomic data from high-resolution mass spectrometry in the positive and negative ionization modes. *Metabolomics.* 2016; 12: 43. doi: 10.1007/s11306-016-0970-4

11. Wheelock AM, Wheelock CE. Trials and tribulations of 'omics data analysis: assessing quality of SIMCA-based multivariate models using examples from pulmonary medicine. *Mol Biosyst.* 2013; 9(11): 2589-2596.
12. Canonica L, Danieli B, Ferrari G, Krepinisky J, Weisz-Vincze I. A novel method of isolation of phytoecdysones from kaladana seeds. *Phytochem.* 1975; 14(2): 525-527.
13. Fiseha A, Tadesse M, Bekele T, Bedemo B. Phytochemical investigation of *Vernonia galamensis* seeds. *Chem Nat Comp.* 2010; 46(5): 692-695.
14. Oueslati MH, Jannet HB, Mighri Z, Chriaa J, Abreu PM. Phytochemical constituents from *Salsola tetrandra*. *J Nat Prod.* 2006; 69(9):1366–1369.
15. Riaz M, Saleem A, Siddique S, Khan BA, Nur-e-Alam M, Shahzad-ul-Hussan S, *et al.* Phytochemistry of *Daphne oleoides*. *Nat Prod Res.* 2016; 30(8): 880-97.
16. Tang G-H, Chen D-M, Qiu B-Y, Sheng L, Wang Y-H, Hu G-W, *et al.* Cytotoxic Amide Alkaloids from *Piper boehmeriaefolium*. *J Nat Prod.* 2011; 74(1): 45-49.
17. Li C, Nitka MV, Gloer JB, Campbell J, Shearer CA. Annularins A-H: New polyketide metabolites from the freshwater aquatic fungus *Annulatascus triseptatus*. *J Nat Prod.* 2003; 66(10): 1302-1306.
18. Torskangerpoll K, Nørbæk R, Nodland E, Øvstedal DO, Andersen ØM. Anthocyanin content of *Tulipa* species and cultivars and its impact on tepal colours. *Biochem System Ecol.* 2005; 33(5): 499-510.

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE QUITOSANO EN POLVO POR VISCOSIMETRÍA CAPILAR

Agustín A. Rodríguez Llegado^{a*}, Jesús A. Cjuno H.^b

RESUMEN

El objetivo de este trabajo ha sido desarrollar un procedimiento para la determinación de la concentración de quitosano en muestras en polvo, por viscosimetría capilar de Ostwald (capilar de $0,55 \pm 0,02$ mm de diámetro interno). Se prepararon soluciones de quitosano patrón entre 461 mg/litro hasta 9138 mg/litro y pH 1,24 para todos los casos. Se realizaron también ensayos a temperaturas entre 20° a 50°C observándose linealidad con la concentración hasta antes de 9138,36 mg/litro. La dependencia más importante fue la de viscosidad relativa (η_r) frente a la concentración (concordante con la ecuación de Poiseuille) que en el rango de 461 mg/litro a 2808 mg/litro dio una dependencia lineal con $r^2=0,995$, posibilitando el análisis de muestras para el contenido de quitosano con resultados consistentes y equiparables con los referenciales.

Palabras clave: quitosano, viscosidad, pH, concentración.

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF CHITOSAN IN POWDER BY CAPILLARY VISCOSIMETRY

ABSTRACT

The objective of this work has been to develop a procedure for the determination of the concentration of chitosan in powder samples, by capillary viscosimetry of Ostwald (capillary of 0.55 ± 0.02 mm internal diameter). Standard chitosan solutions between 461 mg/liter up to 9138 mg/liter and pH 1.24 were prepared for all cases. Tests were also carried out at temperatures between 20° to 50°C , observing linearity with the concentration until before 9138 mg/liter. The most important dependence was the relative viscosity (η_r) versus the concentration (concordant with the Poiseuille equation) which in the range 461 mg/liter to 2808 mg/liter gave a linear dependence with $r^2= 0.995$, enabling the analysis of samples for the content of chitosan with consistent results and comparable with the referentials.

Key words: chitosan, viscosity, pH, concentration.

^{a*} Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Av. Universitaria / Av. Germán Amézaga s/n Lima-I, Perú, agustinrllegado@gmail.com

^b Fractal Químicos E.I.R.L. www.fractalquimicos.pe

INTRODUCCIÓN

El quitosano es un poliaminosacárido lineal que deriva de la N-desacetilación por tratamiento alcalino de la quitina (constituyente del exoesqueleto de crustáceos, camarones o insectos). Esta N-desacetilación casi nunca se completa llegando en casos más óptimos este índice entre 75 – 95 %, cuya estructura química^{1,2,3} se aprecia en la figura 1. La presencia de grupos amino libres a lo largo de la cadena permite que esta macromolécula (o biopolímero) se disuelva en disolventes ácidos diluidos debido a la protonación^{4,5} de estos grupos.

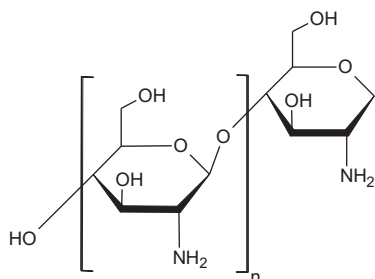


Figura 1. Quitosano¹.

La presencia del quitosano (polímero) en el agua (solvente) genera como resultado un aumento de la viscosidad inclusive a muy bajas concentraciones. Este efecto depende de la concentración del polímero y la naturaleza del solvente. El agua permite que la macromolécula pueda hallarse desenrollada y alargada; es decir, es capaz de extender las cadenas lineales, así como desagregar^{6,7,8} dichas cadenas.

La viscosidad (η) es la propiedad que caracteriza la resistencia que ofrece un fluido al flujo⁹. En las mediciones, la velocidad de flujo de un fluido en tubo capilar depende de las dimensiones de éste (radio y longitud), de la velocidad del fluido, de la diferencia de presión entre los extremos del tubo y de la temperatura. Para hallar la relación de estas magnitudes, se mide el flujo que pasa por cualquier punto del tubo capilar por unidad de tiempo. Finalmente, esta relación se demuestra en la fórmula de Poiseuille¹⁰ expresada en la ecuación 1.

$$v = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \dots\dots\dots (1)$$

Donde v es la velocidad de flujo; P , presión que ejerce el fluido dentro del capilar; r , radio transversal interno del capilar; η , la viscosidad del fluido y l , longitud del capilar.

Despejando la ecuación de Poiseuille se tiene la ecuación 2.

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 v l} \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{\eta_{\text{solución}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{\left(\frac{\pi P_{\text{solución}} r^4}{8 \frac{V_{\text{solución}}}{t_{\text{solución}}}} \right)}{\left(\frac{\pi P_{\text{solvente}} r^4}{8 \frac{V_{\text{solvente}}}{t_{\text{solvente}}}} \right)} = \frac{P_{\text{solución}} t_{\text{solución}}}{P_{\text{solvente}} t_{\text{solvente}}} \dots \dots \dots (3)$$

Al considerar la presión, P como el producto de la altura, h del tubo capilar; la densidad del fluido, ρ y la fuerza de gravedad, g debido a que son constantes la altura del capilar y la fuerza de gravedad. Para soluciones diluidas no se presentan diferencias significativas de la densidad respecto al solvente, por lo que se halla la viscosidad relativa.

La viscosidad relativa (η_r) es la relación entre la viscosidad de la solución y la viscosidad del solvente¹⁰. Ambas viscosidades se miden en un viscosímetro capilar de precisión. La viscosidad relativa se define con la ecuación (4).

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solución}}}{\eta_{\text{solvente}}} = \frac{h \rho_{\text{solución}} g t_{\text{solución}}}{h \rho_{\text{solvente}} g t_{\text{solvente}}} = \frac{t_{\text{solución}}}{t_{\text{solvente}}} \dots \dots \dots (4)$$

La viscosidad relativa se determina midiendo los tiempos de flujo del solvente y de las soluciones diluidas. La viscosidad relativa presenta una dependencia frente a la concentración según la ecuación 5.

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{solución}}}{\eta_{\text{solvente}}} = 1 + [\eta]C + KC^2 + \dots \dots \dots (5)$$

Donde $[\eta]$ y K son constantes. Para $C=0$, $\eta_r = 1$ ya que $\eta_{\text{solución}} = \eta_{\text{solvente}}$; para bajas concentraciones (soluciones diluidas) se presenta una dependencia lineal mientras que a mayores concentraciones la dependencia es parabólica. La unidad física de viscosidad es el pascal por segundo (Pa.s) según el Sistema Internacional (S.I.), también se emplea como unidad el poise (1P = 1g/cm.s = 0,1 Pa.s), pero para fines de cálculo se emplea su submúltiplo el centipoise (1cP = 10⁻³ Pa.s) debido a que el agua tiene una viscosidad de 1,002 cP a 20°C.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Reactivos

Quitosano en polvo (patrón) grado alimentario de 90,3 % de pureza, solución de ácido clorhídrico (HCl) 0,1N, agua desionizada y etanol al 96 % v/v (empleado para la limpieza del viscosímetro de Ostwald después de las mediciones, así como para el resto del material de vidrio).

2. Aparatos y materiales

Balanza analítica electrónica digital $\pm 0,1$ mg M-Power-Sartorius, pH/mV-metro con microprocesador PHS-25CW-TKR (calibrado con buffers pH 4,00 y pH 6,86 y protocolos normalizados), agitador magnético de 230V-Fisher Scientific, cronómetro $\pm 0,01$ seg. F-201 WA-1A-Casio, viscosímetro de Ostwald (bulbo superior de 6,2 mL; bulbo inferior de 9 mL; $\phi_{\text{interno}} = 0,55 \pm 0,02$ mm, termómetro de mercurio $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (-10 a 100°C).

3. Muestras. Se prepararon soluciones de quitosano a concentraciones desde 461 mg/litro hasta 9138 mg/litro en volúmenes de 10 mL HCl 0,1N. Cada solución se preparó bajo agitación magnética durante 20 minutos. Culminadas las disoluciones en medio ácido se tomaron lecturas de pH. Estas lecturas tuvieron por objetivo corroborar que el polímero se encuentre en forma iónica¹¹, mas no formando sales, lo cual es un estado idóneo para el estudio central realizado. Las condiciones de preparación quedan especificadas en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de preparación de soluciones de quitosano.

Concentración (mg/litro)	W _{quitosano} (g)	pH
0	-----	1,20
461	0,0051	1,22
948	0,0105	1,25
1355	0,0150	1,22
1851	0,0205	1,20
2294	0,0254	1,23
2808	0,0311	1,23
4614	0,0511	1,25
6782	0,0751	1,27
9138	0,1012	1,27

W= peso

4. Determinación de viscosidad. El equipo de determinación de viscosidad se muestra la figura 2. Se procedió a medir los tiempos de flujo de las soluciones de la tabla 1, a 20°C , 30°C , 40°C y 50°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Los tiempos de flujo fueron tomados por quintuplicado después de esperar cuatro minutos luego de alcanzar el equilibrio térmico.

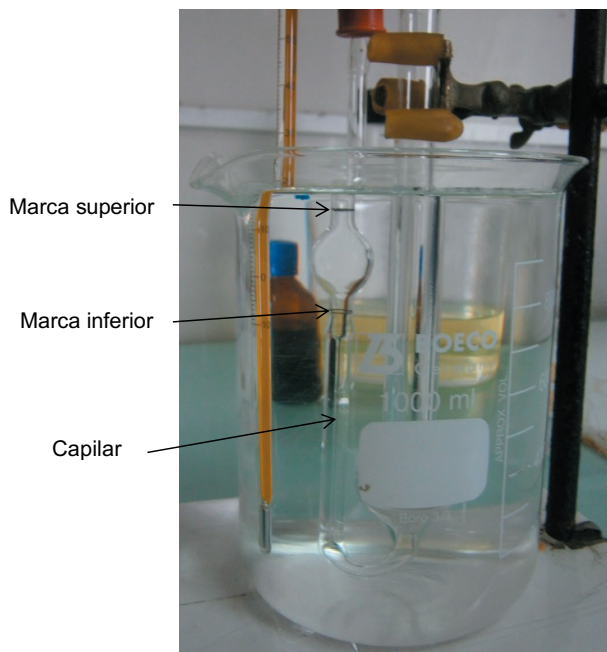


Figura 2. Equipo de determinación de la viscosidad. Se pueden ver las dos marcas, arriba y debajo del bulbo (marcas) así como el capilar de 0,55 mm de diámetro.
Fuente: Fotografía del autor.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se muestra la gráfica de influencia de la temperatura sobre la viscosidad relativa de las soluciones de quitosano. Esta influencia ha permitido ver el comportamiento de interacción molecular entre el polímero catiónico y el ácido fuerte diluido en el rango de temperatura entre 20 a 50°C^{12, 13, 14}. Se observó que existe un comportamiento lineal frente a la concentración hasta 9138 mg/litro.

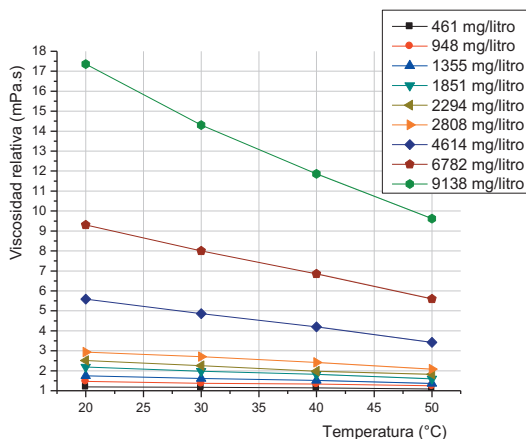


Figura 3. Influencia de la temperatura de equilibrio del sistema sobre la viscosidad relativa soluciones de quitosano.

De la figura 3, se tomaron en cuenta por criterios de norma internacional (AOAC) los valores de viscosidad a 20°C. Es así que se puede evidenciar una tendencia de comportamiento lineal^{16,17,18} entre las concentraciones y las viscosidades hasta 2808 mg/litro mostrados en la tabla 2 y figura 4. Es de notar también que a viscosidades superiores a 2808 mg/litro la dependencia de temperatura con la viscosidad tiene una tendencia parabólica (figura 4).

Tabla 2. Valores de coeficientes de viscosidad de soluciones de quitosano a 20°C.

Concentración (mg/litro)	η_r (mPa.s)
461	1,193
948	1,470
1355	1,750
1851	2,187
2294	2,517
2808	2,930
4614	5,587
6782	9,305
9138	17,360

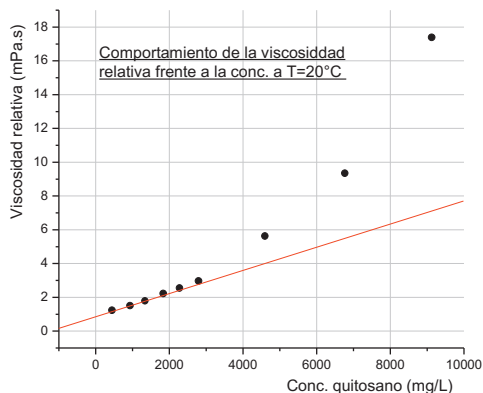


Figura 4. Comportamiento de la viscosidad relativa respecto de la concentración a T=20°C.

Utilizando los datos de la tabla 2 se realizó una regresión lineal con las seis primeras concentraciones, resultando una dependencia lineal cuyo valor de r^2 fue de 0,995 y valor de pendiente $7,55 \times 10^{-4}$. Como resultado quedó establecida una curva de calibración que responde a la ecuación lineal 6 y la figura 5. Esta dependencia lineal está enmarcada en el contexto de las soluciones ideales^{10,15}.

$$\eta_r = 0,78505 + 7,54584 \times 10^{-4} C \dots\dots\dots (6)$$

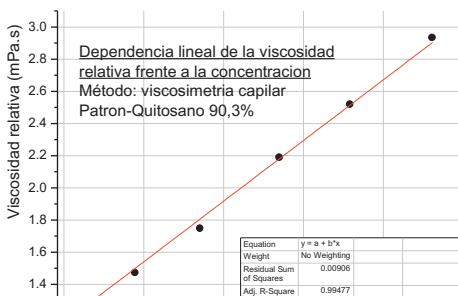


Figura 5. Curva de calibración de dependencia lineal de la viscosidad relativa frente a la concentración para soluciones diluidas a 20°C.

Establecida la curva de calibración se procedió a realizar los ensayos para determinar la concentración desconocida de dos muestras problema de quitosano en polvo. En dichos ensayos se midieron los tiempos de flujo bajo las mismas condiciones de trabajo ya establecidas. Previamente se reprodujo la curva de calibración (figura 5) trabajada con el estándar de quitosano (patrón) como muestra la figura 6.

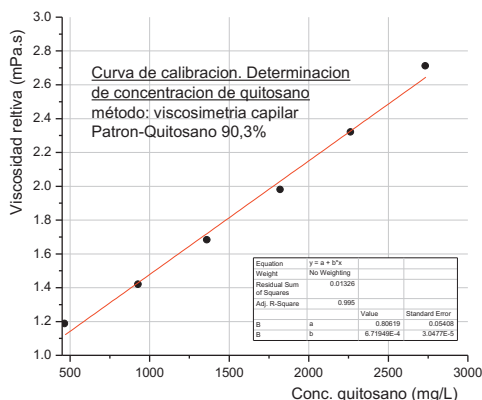


Figura 6. Reproducción de la curva de calibración empleada en la determinación de concentración de quitosano.

De la última gráfica realizada la regresión lineal se obtuvo la ecuación lineal 7.

$$\eta_r = 0,80422 + 6,7005 \times 10^{-4} C \dots\dots\dots (7)$$

Medidos los tiempos de flujo del solvente y de las soluciones problema se procedió a calcular las viscosidades relativas, cuyos coeficientes reemplazados en la ecuación 7 se obtiene los valores de concentración de quitosano tal como muestra la tabla 4.

Tabla 3. Valores de concentración de quitosano obtenidos para la determinación de concentración desconocida de quitosano.

Muestra	pH	η_r (mPa.s)	Concentración preparada (mg/litro)	Concentración determinada por viscosimetría con ecuación 7 (mg/litro)	Porcentaje de recuperación (%)
M1	1,25	1,529	1147	1082	94,3
M2	1,24	1,898	1643	1633	99,4

Porcentaje de recuperación promedio= 96,9 %

Obtenidas las concentraciones se evidencia que ambos valores se ubican dentro del rango de concentraciones patrón establecido en la curva de calibración.

CONCLUSIONES

Se ha puesto en evidencia una dependencia lineal de la viscosidad relativa respecto de la concentración en soluciones de quitosano en el rango de 460,53 mg/L a 2808,33 mg/L. Además, se ha corroborado que a mayor dilución del polímero existe una aproximación a las condiciones de soluciones ideales.

La dependencia más importante para una temperatura dada fue la de viscosidad relativa (η_r) frente a la concentración (concordante con la ecuación de Poiseuille) sustentada en la figura 5 con $r^2=0,995$.

Los resultados obtenidos para el análisis del contenido de quitosano en polvo fueron consistentes y equiparables con los de las fichas técnicas del producto.

Esta propuesta puede ser aplicable para la determinación de la pureza de quitosano en muestras en polvo.

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Laboratorio de Espectroscopía y Química Cuántica del Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por la realización de los ensayos químicos. Asimismo, agradecer al Taller de Vidrio de la misma facultad por la fabricación del viscosímetro de Ostwald utilizado en el mencionado estudio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ravi MN. A review of chitin and chitosan applications. *React Funct Polym.* 2000; 46: 1-27.
2. Aranaz I, Mengíbar M, Harris R, Paños I, Miralles B, Acosta N, *et al.* Functional Characterization of Chitin and Chitosan. *Curr Chem Biol.* 2009; 3: 203-230.
3. Sorlier S, Denuzière A, Viton C, Domard A. Relation between the Degree of Acetylation and the Electrostatic Properties of Chitin and Chitosan. *Biomacromolecules.* 2001; 2: 765-772.
4. Tolaimate A, Desbrières J, Rhazi M, Alagui A, Vincendon M, Vottero P. On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin. *Polymer.* 2000; 41: 2463-2469.
5. de Alvarenga ES, de Oliveira CP, Bellato CR. An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan. *Carbohydr Polym.* 2010; 80: 1155-1160.
6. Vårum KM, Ottøy MH, Smidsrød O. Acid hydrolysis of chitosans. *Carbohydr Polym.* 2001; 46: 89-98.

7. Noviov V. Acid Hydrolysis of Chitin and Chitosan. *Russ J Appl Chem.* 2004; 77 (3): 484-487.
8. Knill CJ, Kennedy JF, Mistry J, Miraftab M, Smart G, Grocock MR, et al. Acid hydrolysis of commercial chitosans. *J Chem Technol Biotechnol.* 2005; 80: 1291-1296.
9. Levine IN. *Fisicoquímica. Volumen 2', quinta edición.* Madrid, España: Editorial McGraw-Hill/Interamericana de España; 2004. 616.
10. Castellan GW. *Fisicoquímica. Segunda edición.* México D. F., México: Editorial Addison-Wesley Iberoamericana; 1987.
11. Park JW, Choi K-H. Acid-Base Equilibria and Related Properties of Chitosan. *B Korean Chem Soc.* 1983; 4(2): 68-72.
12. Desbrieres J. Viscosity of Semiflexible Chitosan Solutions: Influence of Concentration, Temperature, and Role of Intermolecular Interactions. *Biomacromolecules.* 2002; 3: 342-349.
13. El-Hefian EA, Khan RA, Yahaya AH. Study of the Parameters Affecting the Viscosity of Chitosan Solutions. *J Chem Soc Pak.* 2008; 30 (4): 529-531.
14. Chen RH, Tsaih ML. Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution. *Int J Biol Macromol.* 1998; 23(2):135-141.
15. Maron SH, Prutton CF. *Fundamentos de fisicoquímica. Primera edición.* México D.F., México: Editorial Limusa; 1980.
16. El- Hefian EA, Elgannoudi ES, Mainal A, Yahaya AH. Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies. *Turk J Chem.* 2010; 34: 47-56.
17. Harding SE. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. *Prog Biophys Molec Biol.* 1997; 68 (2/3): 207-262.
18. Kjøniksen AL, Nyström B, Iversen C, Nakken T, Palmgren O, Tande T. Viscosity of Dilute Aqueous Solutions of Hydrophobically Modified Chitosan and Its Unmodified Analogue at Different Conditions of Salt and Surfactant Concentrations. *Langmuir.* 1997; 13: 4948-4952.

DETERMINACIÓN DE MORINA EN TÉ VERDE Y CAFÉ POR VOLTAMPEROMETRÍA DE ADSORCIÓN UTILIZANDO ELECTRODOS DE CARBONO MODIFICADOS CON POLI (3,4-ETILENDIOXITIOFENO) Y LÍQUIDO IÓNICO

Daniel Peña^a, Elkin Pulido^a, Manuel Otiniano^{b,*} Edgar Nagles^{b,c}

RESUMEN

Este artículo presenta un método sensible y selectivo para la determinación de morina (MR) en presencia de rutina (RT) y quercetina (QC) en un electrodo de carbono serigrafiado (SPCE) recubierto con poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) y líquidos iónicos 1-butil-3-tetrafluoroborato de metilimidazolio (BMIMBF₄), (PEDOT-BMIMBF₄ / SPCE). Varios estudios han demostrado que la morina puede adsorberse en la superficie del electrodo SPC modificado con PEDOT. Además, (BMIMBF₄) en la superficie del electrodo modificado con PEDOT aumentó la corriente pico anódica casi 52,0 % y facilitó la oxidación de la morina a valores potenciales menos positivos, demostrando ser una superficie ideal hacia la oxidación de la morina. Por otro lado, las sustancias potenciales que pueden interferir con la señal de morina, como la rutina y la quercetina, se oxidan a un potencial más y menos positivo, respectivamente. La voltamperometría cíclica (CV) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se utilizaron para cuantificar y caracterizar el electrodo modificado. El pH y los parámetros electroquímicos, como el potencial de adsorción, el tiempo de adsorción y la velocidad de barrido se obtuvieron de forma óptima (pH 2,7; E_{ADS}, -0,10 V; t_{ADS}, 60 s; y v, 50 mVs⁻¹). El límite de detección fue de 0,16 μmol L⁻¹ y el RSD fue del 5,2 %. La utilidad del electrodo modificado se usó para cuantificar muestras de té verde de morinina en presencia de otras flavonas con resultados consistentes.

Palabras clave: morina, té verde, voltamperometría de adsorción, líquido iónico, electrodo serigrafiado de carbono.

^a Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de la Amazonia, Calle 17 Diagonal 17, Florencia, Colombia

^b Departamento de Química Analítica, Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Calle Germán Amézaga N 375, Lima, Perú. enaglesv@unmsm.edu.pe

^c Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Universidad de Ibagué, Carrera 22 Calle 67, Ibagué 730001, Colombia

DETERMINATION OF MORIN IN GREEN TEA AND COFFEE BY ADSORPTION VOLTAMMETRY USING CARBON ELECTRODES MODIFIED WITH POLY (3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) AND IONIC LIQUID

ABSTRACT

This paper presents a sensitive and selective method for morin (MR) determination in the presence of rutin (RT) and quercetin (QC) on a screen-printed carbon electrode coated with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄), (PEDOT-BMIMBF₄/SPCE). Several studies have shown that morin may be adsorbed onto the surface of the SPC electrode modified with PEDOT. Moreover, (BMIMBF₄) on the surface of the modified electrode with PEDOT increased the anodic peak current nearly 52,0 % and facilitated the oxidation of morin to less positive potential values proving be an ideal surface toward the oxidation of morin. On the other hand, potential substances that may interfere with the signal of morin, such as rutin and quercetin, are oxidized to potential more and less positive respectively. Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to quantify and characterize the modified electrode, pH and electrochemical parameters such as potential adsorption, adsorption time and scan rate were optimized (pH 2,7; E_{ADS}, -0,10 V; t_{ADS}, 60 s; and v, 50 mVs⁻¹). The detection limit was 0,16 μmol L⁻¹ and the RSD was 5,2%. The usefulness of the modified electrode was used to quantify morin in green tea samples in the presence of other flavones with consistent result.

Key words: morin; green tea; adsorption voltammetry; ionic liquids; screen printed carbon electrode.

INTRODUCCIÓN

Los flavonoides que se encuentran en las plantas, principalmente frutas y verduras, contribuyen al color y al sabor. Estas sustancias son una familia de compuestos que contienen anillos aromáticos con grupos OH unidos los cuales son los responsables de la gran actividad antioxidante de estas sustancias. Los grupos que tienen las reacciones de transferencia de carga en los flavonoides son: pirogalol, catecol, el doble enlace en la posición 2.3 junto con el grupo 4-oxo y el grupo 3-hidroxilo^{1,2}.

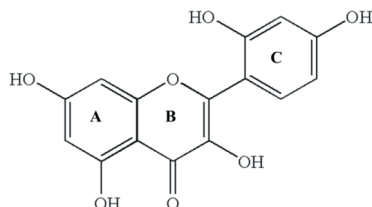


Figura 1. Estructura química de morina

La morina (3,4', 2', 5,7-pentahidroxiflavona) figura 1, es un flavonoide activo que se encuentra en las selvas de Brasil. Se ha informado que puede proteger múltiples células en los tejidos cardiovasculares³. Sin embargo, la actividad de quercetina (2,3', 4', 5,7-pentahidroxiflavona) es el doble de morina¹, lo que indica la importancia del 2-OH adyacente en el anillo C de cada flavonoide. El potencial de oxidación de los flavonoides depende de las propiedades de los sustituyentes en el anillo A y B. Estos anillos son los sitios más electroactivos a valores de pH medianamente ácido. Tienen una gran capacidad para complejar iones metálicos en especial Pb y Cd⁴. La importancia de esta sustancia en la dieta de las personas ha aumentado el desarrollo de sensores electroquímicos para la detección en los alimentos, de los cuales los más recientes se han resumido en la tabla 1. Estos resultados muestran una gran sensibilidad, por debajo de $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$, diversidad de materiales utilizados en la modificación del electrodo de trabajo y una amplia variedad de muestras analizadas. Por otro lado, los líquidos iónicos se han utilizado cada vez más en la modificación de electrodos debido a su amplio potencial electroquímico y conductividad⁵. El uso de líquidos iónicos en la detección electroanalítica de morina ha sido poco, de los cuales los más utilizados son el butil-1-metil pirrolidinium (trifluorometil sulfonil) amida⁶ y 1-butil-3-metil-imidazolio-hexafluorofosfato⁸.

Tabla 1. Electrodo modificado para MR.

Técnica	Electrodo de trabajo	Aplicación	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Ref.
DPV	V ₂ O ₅ NF/GCE	Frutas	0,050	6
SWV	AgNPsAETGO/GCE	Uvas	0,003	8
DPV	SWNT-COOH/GCE	Mora	0,028	9

GCE: electrodo de carbón vítreo; CPE: electrodo de pasta de carbón; MWCNT: nano tubos de carbón de pared múltiple; DPV: voltamperometría de pulso diferencial; SWV: voltamperometría de onda cuadrada; CV: voltamperometría cíclica; V₂O₅ NF: nono hojas de óxido de vanadio; SWNT-COOH, nano tubos de carbón carboxílicos.

Este trabajo tuvo como objetivo desarrollar un nuevo método electroanalítico aplicado a la determinación de morina en té verde comercial e infusión de hierba luisa (*Cymbopogon citratus*) en presencia de rutina y quercetina. Por otra parte, SPCE modificado con el polímero del monómero etilendioxitiofeno (EDOT) y líquido iónico (BMIMBF₄) aún no ha sido informado para la detección de morina en el té verde.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentos

Los voltamperogramas de barrido lineal y cíclicos se obtuvieron con un potenciómetro DropSens μ Stat400. La celda electroquímica estaba constituida por un sistema integrado de tres electrodos serigrafados (DRP C110. DropSens, de Oviedo, España) con un electrodo de trabajo de carbono (4 mm), un electrodo de referencia de Ag y otro electrodo de carbono como contra electrodo. Las mediciones de pH se realizaron con un medidor de pH/mV digital Orion – 430 equipado con un electrodo de vidrio de pH combinado.

Reactivos

Se obtuvo agua de un sistema de purificación Wasselab. El etanol, el ácido nítrico y el ácido fosfórico fueron de grado analítico. Las soluciones patrón de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, MR, QC y RT (Sigma-Aldrich) se prepararon una sola vez para todo el estudio (5 mmol L^{-1}) en metanol. Se obtuvieron 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMBF_4) de Sigma-Aldrich. Se usaron soluciones tampón de fosfato para investigar la influencia del pH. Estos tampones se prepararon entre pH 2,0 y 7,0 con soluciones de ácido fosfórico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, fosfato de sodio y fosfato de di-sodio.

Preparación de los electrodos modificados PEDOT/SPCE y PEDOT-BMIMBP₄/SPCE

Antes de cada preparación, el electrodo de trabajo se lavó con tampón fosfato (pH 7,0) y fue secado con aire caliente. El PEDOT-BMIMBP₄/SPCE modificado se preparó en el siguiente orden: se añadieron $50,0 \mu\text{L}$ de EDOT, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ en KCl $0,01 \text{ mol de L}^{-1}$ sobre superficie del SPCE. La electro polimerización se desarrolló con 10 ciclos por voltamperometría cíclica a un voltaje de barrido entre $-0,3$ y $1,0 \text{ V}$ con una velocidad de barrido de $50,0 \text{ mVs}^{-1}$, después de lavar PEDOT/SPCE modificado para eliminar el exceso de disolvente y se sometió a 5 ciclos de potencial entre $-0,3$ y 1.2 V (100 mV s^{-1}) para obtener una superficie estable, reproducible y limpia. Luego, se añadieron $20,0 \mu\text{L}$ de BMIMBP_4 sobre la reciente superficie de PEDOT/SPCE durante 1 hora. Por último, PEDOT-BMIMBP₄/SPCE se lavó para eliminar el exceso de disolvente. Se usó el mismo electrodo en una serie de mediciones. La preparación del electrodo modificado se muestra en la figura 2.

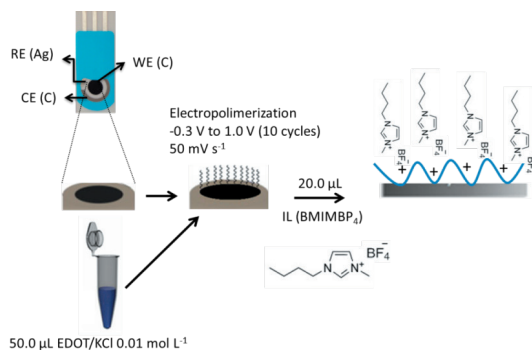


Figura 2. Preparación del electrodo modificado PEDOT-BMIMBP₄/SPCE.

Preparación de la muestra de té verde e infusión de hierba luisa (*Cymbopogon citratus*).

Se trataron entre 1,0 y 3,0 gramos de té verde y *Cymbopogon citratus* con 50 mL de agua caliente. La extracción se realizó durante una hora. A pesar del hecho de que las infusiones de té (negro, verde) contienen otras flavonas como RT y QC, que pueden causar interferencia en la detección de MR, las muestras no necesitan ser filtradas antes de cada medición.

Procedimiento de mediciones

En la celda electroquímica, en orden, se añadieron 7,5 mL de agua ultra pura, 0,5 mL de PBS (0,01 mol L⁻¹) y entre 10-100 µL de MR 5,0-0,50 mmol L⁻¹. Después de un tiempo de equilibrio de 3 s, se registraron los voltamperogramas de barrido lineal y cíclicos (velocidad de barrido 50 mV s⁻¹), mientras que el potencial se escaneó de 0,0 a 0,5 V. Cada voltamperograma se repitió tres veces. Las curvas de calibración se obtuvieron variando la concentración de MR entre 0,60 y 30,0 µmol L⁻¹. Los límites de detección se calcularon con el error estándar de la curva (3σ) y la pendiente de la curva de calibración. Las mediciones de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con el objetivo de caracterizar la respuesta electroquímica de los electrodos modificados. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el potencial de circuito abierto utilizando una amplitud de perturbación de 10 mV y un rango de frecuencia entre 10,0 kHz y 0,10 Hz. Los electrodos de trabajo fueron un electrodo de carbono serigrafiado (SPCE), SPCE modificado con PEDOT (PEDOT/SPCE) y SPCE modificado con PEDOT y BMIMBF₄ (PEDOT-BMIMBF₄/SPCE) y el electrólito de prueba fue Fe(CN)₆^{3-/4-} 10,0 mmol L⁻¹ en KCl 10,0 mmol L⁻¹. Para eliminar los efectos de la matriz se utilizó el método de adición estándar. Todos los datos se obtuvieron a temperatura ambiente (~25°C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de PEDOT-BMIMBP₄/SPCE con Fe(CN)₆^{3-/4-} por CV and EIS

Se usó una disolución de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10,0 mmol L⁻¹ en KCl 10,0 mmol L⁻¹ para identificar las características generales y caracterizar la superficie por voltamperometría cíclica (CV) e impedancia electroquímica (EIS). Los resultados se muestran en la figura 3. Usando CV, se observaron corrientes pico anódicas y catódicas para el sistema Fe³⁺ + e⁻ ↔ Fe²⁺ a 0,33 y 0,036 V, respectivamente. Con ΔE 0,29 V usando SPCE sin ser modificado (Fig. 3A curva negra). Cuando SPCE se modificó con PEDOT (PEDOT/SPCE), las corrientes pico anódicas y catódicas cambiaron a valores menos positivos de 0,26 y 0,028 V, respectivamente. Con ΔE 0,23 V (Fig. 3A curva roja). Estos resultados indican que PEDOT se ha depositado en la superficie de SPCE. Además, condujo a una disminución en la cantidad de energía para el proceso de redox. Algunos informes confirman que PEDOT facilita la transferencia de electrones en otros electrodos modificados¹⁰. Por otro lado, cuando PEDOT/SPCE se modificó con BMIMBF₄, el potencial máximo anódico y catódico se observó a 0,30 y -0,026 V respectivamente. Con ΔE 0,34 V (Fig. 3A curva azul). Además, las corrientes pico anódicas y catódicas aumentaron 30 y 27 %, respectivamente. Estos resultados indican que la presencia de BMIMBF₄ en la superficie de PEDOT/SPCE favoreció la transferencia de electrones para el sistema Fe³⁺ + e⁻ ↔ Fe²⁺ aunque requiere más energía. Resultados similares fueron reportados previamente usando PEDOT e IL en nanotubos de carbono de pared simple¹¹.

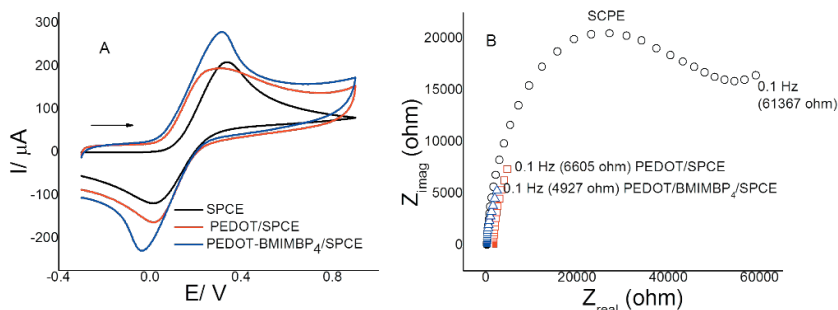


Figura 3. A) Voltamperogramas cíclicos de Fe(CN)₆^{3-/4-} 10,0 mmol L⁻¹ en solución KCl 10 mmol L⁻¹ usando SPCE (curva negra), PEDOT/SPCE (curva roja) y PEDOT-BMIMBP₄/SPCE (curva azul). Velocidad de barrido (v) 100 mV s⁻¹ y B) Gráfico de Nyquist para Fe(CN)₆^{3-/4-} 10,0 mmol L⁻¹ en KCl 10,0 mmol L⁻¹.

El análisis de impedancia electroquímica normalmente se informa en el gráfico de Nyquist, donde la resistencia real (Z_{real}) se representa frente a la resistencia imaginaria (Z_{imag}) para un circuito eléctrico a frecuencias altas y bajas. Los altos valores de resistencia indican un alto impedimento para la transferencia de electrones¹². El gráfico de Nyquist del EIS para Fe(CN)₆^{3-/4-} usando SPCE, PEDOT/SPCE y PEDOT-BMIMBP₄/SPCE se muestra en la figura 3B. La gráfica de Nyquist mostró un semicírculo usando SPCE sin modificar en la parte de alta

frecuencia con alta resistencia a la transferencia de carga R_{ct} (60 k Ω) que sugiere el transporte de masa por difusión. Usando PEDOT/SPCE y PEDOT-BMIMBP₄/SPCE, los valores de R_{ct} son más bajos que R_{ct} del sustrato SPCE. Este resultado indica que la modificación de la superficie del electrodo SPCE con PEDOT y BMIMBP₄ fue efectiva para aumentar tanto la conductividad eléctrica como la respuesta electroquímica del electrodo. Por otra parte, PEDOT aumentó el área de superficie activa como ha sido reportado previamente¹³.

Comportamiento electroquímico de MR usando SCPE modificado con PEDOT y BMIMBP₄

Las propiedades electroactivas de MR dependen de los OH adyacente al anillo C (figura 1)^{5,14}. La figura 4 muestra los voltamperogramas cíclicos de MR (0,14 mmol L⁻¹) a 50 mV s⁻¹ en pH 3,0 con PBS, usando los electrodos SPCE (curva negra), PEDOT/SPCE (curva roja), PEDOT-BMIMBP₄/SPCE (azul curva).

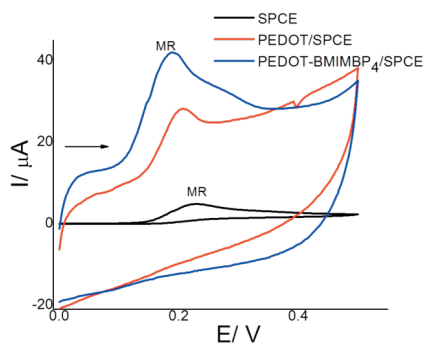


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de MR (0,14 mmol L⁻¹) pH 3,0 (PBS) usando SPCE (curva negra), PEDOT/SPCE (curva roja) y PEDOT-BMIMBP₄/SPCE (curva azul). Velocidad de barrido (v) 50,0 mV s⁻¹.

Usando SPCE, se observó una intensidad de corriente anódica para MR (curva negra) a 0,22 V (4,01 μA). Con PEDOT/SPCE modificado (curva roja) el valor de potencial se desplazó a valores potenciales menos positivos de 0,20 V. Además, la corriente anódica aumentó (10,7 μA). Posiblemente, este aumento de la corriente para MR se debió a un proceso de afinidad con el área hidrofóbica y no por la carga positiva del PEDOT a este valor de pH, donde MR no ha perdido protones y, por lo tanto, no presenta carga. La interacción entre MR y PEDOT no ha sido reportada previamente para hacer una comparación más concluyente. Cuando PEDOT/SPCE se modificó con BMIMBP₄, la corriente máxima anódica aumenta a 19,2 μA. BIMIPB₄ presentó un efecto catalítico sobre la corriente pico anódica para MR, mejorando la sensibilidad. Este electrodo modificado mostró una gran capacidad para la oxidación de la morina. Este electrodo se escogió como óptimo para los estudios posteriores

Influencia de la velocidad de barrido de MR usando PEDOT-BIMIBP₄/SPCE

Con el objetivo de identificar el proceso de transferencia de masa, se estudió la influencia de la velocidad de barrido (v) sobre la corriente anódica para MR ($0,14 \text{ mmol L}^{-1}$) usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE (figura 5). La corriente anódica se estudió entre $10\text{-}80 \text{ mV s}^{-1}$. La ecuación de regresión fue $I_{pa}(\mu\text{A}) = 3,30 + 0,2711v(\text{mV s}^{-1})$, con coeficiente de correlación $r = 0,997$. Esto indica que el proceso está controlado por adsorción. A valores de velocidad más altas, la corriente máxima disminuye, lo que indica que el proceso se vuelve más lento por incremento en la saturación del electrodo. Se informaron resultados similares para MR usando nanotubos de carbono de pared simple⁷.

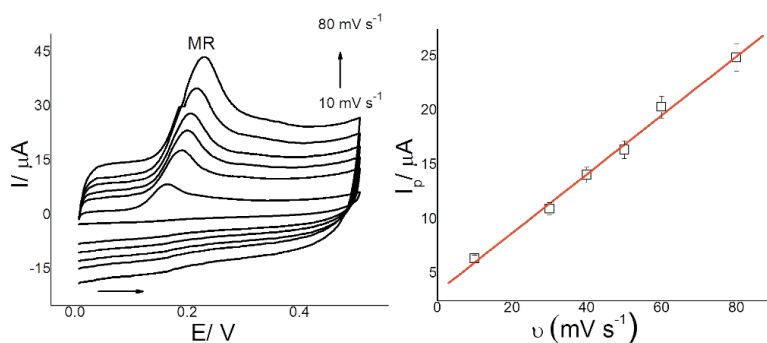


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos y dependencia de la corriente anódica sobre la velocidad de barrido para MR ($0,14 \text{ mmol L}^{-1}$). pH 3,0 (PBS) usando PEDOT-BIMIBP₄/SPCE.

Efecto del pH

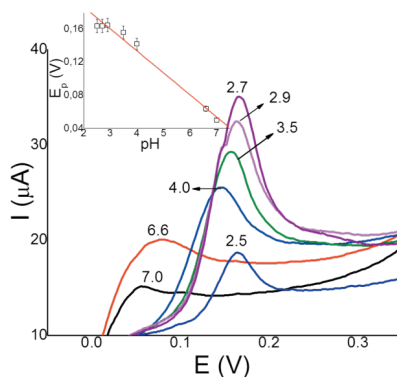


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos del efecto de pH sobre la corriente anódica para MR $0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE. Condiciones: velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

La corriente anódica para MR $0,14 \text{ mmol L}^{-1}$ como una función de pH se estudió entre valores de pH 2,0-7,0 con PBS (figura 6) por voltamperometría cíclica usando PEDOT-BIMIBP₄/SPCE. La corriente máxima anódica para MR fue observada a pH 2,7. Esto puede explicarse en función de los altos valores de pK_a para MR ($pK_1 = 4,7$; $pK_2 = 7,8$; $pK_3 = 9,8$; $pK_4 = 10,7$)⁴. A valores de pH inferiores de 4,0, la MR no ha perdido protones (H^+). El cambio de los valores de potencial anódicos para MR hacia valores menos positivos con el aumento del pH (inserto en la figura 6) fue lineal entre pH 7,0 y 2,9 con una pendiente (p) de $-0,029 \text{ V}$, estos resultados sugieren que los protones (H^+) están involucrados en la oxidación de MR.

Efecto del potencial y tiempo de adsorción (EADS, tADS) sobre la corriente anódica para MR.

El efecto del potencial y tiempo de adsorción sobre la corriente anódica máxima de MR a pH 3,7 se estudió mediante voltamperometría de adsorción de barrido lineal (LSAdV). Las condiciones experimentales fueron: MR $0,60 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ y velocidad de exploración 50 mV s^{-1} . El tiempo y el potencial de adsorción están asociados con la sensibilidad. El valor óptimo para este potencial de adsorción (E_{ADS}) fue de $-0,1 \text{ V}$. Este potencial permitió el depósito de MR por adsorción. El valor óptimo para el tiempo de adsorción (t_{ADS}) fue de 60 s. Para tiempos de adsorción muy largos, la superficie del electrodo se saturó y la corriente anódica descendió.

Límite de detección

En orden de obtener el límite de detección de MR por LSAdV usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE, se utilizaron las condiciones optimizadas: pH 2,7 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$ PBS), EADS, $-0,10 \text{ V}$; tADS, 60s; y velocidad de barrido 50 mVs^{-1} . La figura 7 muestra los voltamperogramas para MR entre $0,64$ - $5,78 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (figura 7A) y $6,01$ - $29,94 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (figura 7B). El LD (3σ) obtenido fue de $0,16 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ y la desviación estándar relativa fue de 5,5 % con MR $6,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n = 5$)

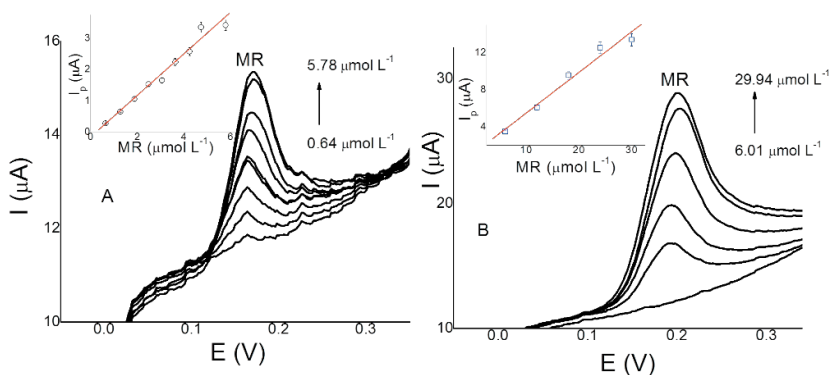


Figura 7. voltamperogramas de barrido lineal para MR entre $0,64$ - $5,78 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (A) y $6,01$ - $29,94 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (B) usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE. Condiciones: pH 2,7; $E_{\text{ADS}} -0,10 \text{ V}$; $t_{\text{ADS}} 60 \text{ s}$ y velocidad de barrido 50 mV s^{-1} . En cada figura se muestra la curva de calibrado.

Validación y estudio de interferencias

El efecto de posibles sustancias interferentes en la detección de MR usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE se evaluó en presencia de otros flavonoides como RT y QC. La figura 8 muestra las corrientes pico anódicas para QC, MR 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ y RT 60,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Los resultados muestran un potencial de separación para MR-QC de 50 mV. Además, la corriente anódica fue mayor para MR. El potencial de separación para MR-RT fue de 380 mV. Por lo tanto, PEDOT-BMIMBP₄/SPCE presentó gran selectividad para MR.

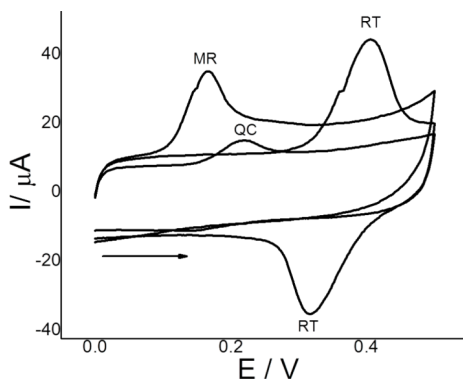


Figura 8. Voltamperogramas de barrido lineal para MR, QC 6,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ y RT 60,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE. Condiciones: pH 2,7; E_{ADS} -0,10 V; t_{ADS} 60 s y velocidad de barrido 50 mV s⁻¹

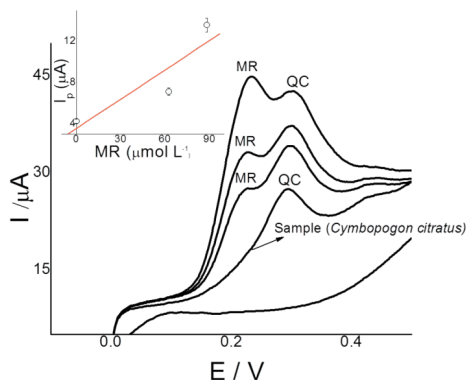


Figura 9. Voltamperogramas de barrido lineal y curva de calibrado para la muestra 1* (tabla 2), usando PEDOT-BMIMBP₄/SPCE. Condiciones: pH 2,7; E_{ADS} -0,10 V; t_{ADS} 60 s y velocidad de barrido 50 mV s⁻¹.

La utilidad del método fue validada usando infusión de hierbas de *Cymbopogon citratus*. Los valores obtenidos se resumen en la tabla 2. La figura 9 muestra los voltamperogramas para la muestra 1* (tabla 2). Se observó que la matriz de la muestra no afectó la señal para MR, pero disminuyó el potencial de separación para MR-QC. Además, otras flavonoides, como RT, no mostraron señal a concentraciones 200 veces más altas. No se detectó MR, debido posiblemente a que la concentración de MR en *Cymbopogon citratus* puede estar por debajo del límite de detección, pero la muestra fue dopada con cantidades conocidas de MR para verificar la exactitud del método. Por otro lado, solo se detectó quercetina entre 22,0 y 37,41 $\mu\text{mol L}^{-1}$ en esta infusión de hierbas. Este valor detectado fue similar al reportado para frutos cítricos¹⁹.

Tabla 2. Resultados de la validación del método para MR

Muestra	Concentración inicial en muestra MR ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentración agregada a la muestra MR ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentración inicial + agregada MR ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	% Error relativo
1*	---	34,01	37,65	10,7
2	---	161,2	165,17	2,45

*Voltamperogramas y curva de calibrado son mostradas en la figura 9

Analítica aplicación

PEDOT-BMIMBP₄/SPCE se utilizó en la detección y cuantificación de MR en muestras comerciales de té verde y café obtenidas en supermercados de la ciudad de Ibagué, Colombia. Los valores de concentración de MR se calcularon por adición estándar en presencia de soluciones estándar de MR. La extracción de MR se desarrolló con agua caliente. Los resultados se muestran en la tabla 3. Los valores obtenidos para MR fueron mayores en comparación con los detectados en mora⁹ y fresa⁷.

Tabla 3. Resultados de MR en muestras comerciales de té verde y café

Muestras	Concentración de MR detectado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	%RSD
Té ¹	53,02	2,0
Té ²	55,6	1,2
Café	13,0	0,5

CONCLUSIONES

La modificación de un EPCE con PEDOT y el líquido iónico BMIMBP₄ se caracterizó bien con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ y MR por CV y EIS. El electrodo modificado se desarrolló fácilmente y fue muy conveniente para la determinación de MR en té verde. Además, otros flavonoides como RT y QC no causan interferencia. El límite de detección alcanzado fue muy cercano a previos reportes que están por debajo de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Por último, la actividad del sensor en muestras reales con una matriz más compleja no fue afectada.

AGRADECIMIENTOS

Universidad de Ibagué por el financiamiento de los proyectos 15-376-INT y 16-416-INT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Heijnen CGM, Haenen GRMM, Vekemans JAJM, Bast A. Peroxynitrite scavenging of flavonoids: structure activity relationship. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2001; 10: 199-206.
2. Yang B, Kotani A, Arai Kusu KF. Estimation of the antioxidant activities of flavonoids from their oxidation potentials. *Anal Sci.* 2001; 17: 599-604.
3. Liu W, Guo R. The interaction between morin and CTAB aggregates. *J Colloid Interface Sci.* 2005; 290: 564-573.
4. Kopacz M. Quercetin and Morin sulfonates as Analytical Reagents. *J Anal Chem.* 2003; 58: 225-229.
5. Xiao Y, Zhang H. Homogeneous ionic liquid microextraction of the active constituents from fruits of *Schisandra chinensis* and *Schisandra phenanthera*. *Anal Chim Acta.* 2012; 712: 78-84.
6. Sasikumar R, Govindasamy M, Chen SM, Chieh-Liu Y, Ranganathan P, Rwei SPJ. Electrochemical determination of morin in Kiwi and Strawberry fruit samples using vanadium pentoxide nano-flakes. *J Colloid Interface Sci.* 2017; 504: 626-632.
7. Mariño, A, Leiva Y, Bolaños K, García-Beltrán O, Nagles E, Determination of pentahydroxyflavones using coated chitosan multi-wall carbon nanotubes and an ionic liquid glassy carbon electrode by adsorption stripping voltammetry (AdSV). *J Electroanal Chem.* 2015; 759: 153-157.
8. Yola M, Gupta V, Eren T, Sen A, Atar N. A novel electro analytical nanosensor based on graphene oxide/silver nanoparticles for simultaneous determination of quercetin and morin. *Electrochim Acta.* 2014; 120: 204-211.
9. Ziyatdinova G, Ziganshina E, Budniko H. Electrooxidation of morin on glassy carbon electrode modified by carboxylated single-walled carbon nanotubes and surfactants. *Electrochim Acta.* 2014; 145: 209-216.
10. Zhang K, Xu J, Zhu X, Lu L, Duan X, Hu D, et. al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods grown on graphene oxide sheets as electrochemical sensing platform for rutin. *J Electroanal Chem.* 2015; 739: 66-72.
11. Nagles E, García-Beltrán O. Determination of Rutin in Black Tea by Adsorption Voltammetry (AdV) in the Presence of Morin and Quercetin. *Food Anal Methods.* 2016; 9: 3420-3427.
12. Ensafi A, Arashpour B, Rezaei B, Allafchian A. Voltammetric behavior of dopamine at a glassy carbon electrode modified with NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles decorated with multiwall carbon nanotubes. *Mat Sci Eng C.* 2014; 39: 78-85.

13. Serafin V, Agüi L, Yáñez-Sedeño P, Pingarrón JM. A novel hybrid platform for the preparation of disposable enzyme biosensors based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) electrodeposition in an ionic liquid medium onto gold nanoparticles-modified screen-printed electrodes. *J Electroanal Chem.* 2011; 656: 152-158.
14. Liu W, Guo R. Interaction between flavonoid, quercetin and surfactant aggregates with different charges. *J Colloid Interface Sci.* 2006; 302: 625-632.
15. Godwin A, Daniel D, Shadrack SA, Elom KA, Nana Afua B, Godsway KG, *et. al.* Determination of elemental, phenolic, antioxidant and flavonoid properties of Lemon grass (*Cymbopogon citratus* Stapf). *Int Food Research J.* 2014; 21: 1971-1979.

EFFECTO DE LAS SEMILLAS DE MORINGA (*Moringa oleifera* Lam.) EN LAS CONDICIONES PARA LA CLARIFICACIÓN DEL AGUA DEL RÍO SAMA

Marcial Alfredo Castillo Cohaila^a, Edgardo Óscar Avendaño Cáceres^b

RESUMEN

En el tratamiento de clarificación del agua del río Sama con semillas de moringa de La Yarada Los Palos se logró una eficiente remoción de turbidez como consecuencia de la eliminación de las partículas en suspensión contenidas en el agua del río Sama en época de lluvias. Por lo manifestado el objetivo de la investigación fue determinar las condiciones para el tratamiento con semillas de moringa en la clarificación del agua del río Sama empleando el método de prueba de jarras con dosis de semillas de moringa de 0,1 y 0,2 g/L; velocidad de floculación de 20 y 30 rpm y tiempo de floculación de 20 y 30 minutos. Las mejores condiciones de operación requeridas para el tratamiento del agua fueron: dosis de semillas de moringa (agente coagulante) 0,2 g/L, velocidad de floculación 30 revoluciones por minuto (rpm) y un tiempo de floculación de 30 minutos. El tiempo de sedimentación de 90 minutos se estableció con agua del río Sama con niveles de turbidez de 132, 48,6 y 424 unidades nefelométricas de turbiedad (UNT). La semilla de moringa fue de la producción del año 2018 proveniente del distrito de La Yarada Los Palos, con la cual se obtuvo una composición proximal de 5,70 % de humedad (Método AOAC), 30,78 % de proteínas (Método micro Kjeldahl), 40,36 % de materia grasa (Método Soxhlet), 4,42 % de cenizas (Método AOAC) y 18,74 % de carbohidratos (por diferencia). Se utilizaron los diseños experimentales 2³ y el diseño de bloques completos al azar. Se obtuvo niveles de reducción de la turbidez de 97,04 %; 92,37 % y 98,88 %.

Palabras clave: semillas de moringa, turbidez, clarificación, prueba de jarras.

^a Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av. Miraflores s/n, Tacna, Perú, mcastilloc@unjbgs.edu.pe

^b Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann.

EFFECT OF MORINGA SEEDS (*Moringa oleifera* Lam.) ON THE CONDITIONS FOR CLARIFICATION OF WATER FROM THE SAMA RIVER OF TACNA

ABSTRACT

In the clarification treatment of the water from the Sama river water with moringa seeds from La Yarada Los Palos, an efficient removal of turbidity was achieved as a consequence of the removal of the suspended particles contained in the water of the Sama river in the rainy season. Therefore, the objective of the investigation was to determine the conditions for the treatment with moringa seeds in the clarification of the water of the Sama river using the test method of jugs with moringa seeds doses of 0,1 and 0,2 g/L; flocculation speed of 20 and 30 rpm and flocculation time of 20 and 30 minutes. The best operating conditions required for water treatment were: moringa seeds doses (coagulating agent) 0,2 g/L, flocculation speed 30 revolutions per minute (rpm) and a flocculation time of 30 minutes. Settling time of 90 minutes was established with water from the Sama River with turbidity levels of 132; 48,6 and 424 nephelometric turbidity units (UNT). Moringa seed was from the production of the year 2018 from the district of La Yarada Los Palos, with which a proximal composition of 5,70% Humidity was obtained (AOAC Method), 30,78% protein (Micro Kjeldahl Method), 40,36% fat (Soxhlet Method), 4,42% ash (AOAC Method) and 18,74% carbohydrates (by difference). The experimental designs 2³ and the randomized complete block design were used. Turbidity reduction levels of 97,04% were obtained; 92,37% and 98,88%.

Key words: moringa seeds, turbidity, clarification, jar test.

INTRODUCCIÓN

La orientación a la utilización de elementos naturales para el tratamiento del agua¹ sugiere vigilar y controlar la presencia de aluminio en el agua potable² y romper el paradigma de su utilización³ que como en el caso de la semilla de moringa, representen un eficiente y seguro coagulante en el proceso de purificación del agua⁴ considerando sus propiedades floculantes⁵ y su eficiencia comprobada^{6,7,8} y justificando su uso por ser una alternativa ambientalmente correcta⁹. Además¹⁰, después de ensayar diversos tipos de clarificadores tradicionales, comprobó que las semillas de moringa oleífera son las más efectivas como coagulantes, siendo su acción comparable al sulfato de aluminio además de eliminar un elevado porcentaje de bacterias y de no tener acción tóxica.

La efectividad de las semillas de moringa para la remoción de materias en suspensión en aguas turbias¹¹, constituye una efectiva alternativa de biorremediación¹² constituyendo un excelente insumo para el tratamiento de la turbidez del agua en zonas rurales y en general para los países en vías de desarrollo⁴ permitiendo reducir drásticamente el número de partículas suspendidas¹³, logrando¹⁴ remover turbiedades superiores a 95 %.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en las instalaciones de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna, en el Laboratorio de Procesos Químicos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, en el Laboratorio Central de la Escuela Profesional de Agronomía y en el Laboratorio de Análisis de Alimentos de la Escuela Profesional de Ingeniería en Industrias Alimentarias y consistió en determinar mediante un diseño de experimento factorial 2³ las condiciones de los factores: dosis de semilla, velocidad de floculación y tiempo de floculación; complementando finalmente con un diseño experimental de bloques completos al azar para establecer el tiempo de sedimentación.

Diseño de experimento factorial 2³

Los factores con los que se realizaron los tratamientos fueron dosis de semillas de moringa de 0,1 y 0,2 g/L, velocidad de floculación de 20 y 30 rpm y tiempo de floculación de 20 y 30 minutos.

Diseño de bloques completos al azar

Para determinar el tiempo de sedimentación, se realizaron cuatro tratamientos con tiempos de 1 hora, 1,5 h, 2 h y 2,5 h. Los bloques establecidos por la turbiedad del agua del río Sama fueron a 48,6 UNT, 132 UNT y 424 UNT.

Procedimiento y métodos para el tratamiento del agua

El procedimiento para el tratamiento del agua, inició con el muestreo de agua del río Sama, para la realización de cada réplica del experimento, seguidamente se caracterizó la turbidez del agua recolectada, se sometió a tratamiento con harina de semillas de moringa (como coagulante), se analizó la turbidez del agua clarificada y se determinó el efecto de los tratamientos.

Previo al tratamiento del agua cruda recolectada del río Sama, se realizó su decantación durante 18 horas (registrándose 154 UNT) para el diseño de experimento factorial 2³; y para el diseño experimental de bloques completos al azar: 6 horas para el bloque 3, 20 horas para el bloque 1; y para el bloque 2 se combinó parte de las aguas de los bloques 1 y 3, obteniéndose los valores de turbidez indicados en diseño de bloques completos al azar.

Todos los tratamientos en el equipo probador de jarras (Jar Test) JLT6 marca VELP Científica iniciaron con una velocidad de agitación rápida de 200 rpm, utilizando un volumen de agua del río Sama de 1 litro en cada tratamiento.

El efecto de los tratamientos (dosis de harina de semillas de moringa, velocidad de floculación y tiempo de floculación) en el agua del río Sama, se evaluó mediante la turbidez con un turbidímetro marca HACH modelo 2 100Q con rango de medida de 0 a 1 000 UNT.

Procedimiento y métodos para las semillas

Consistió en cinco etapas: recolección de las vainas de moringa, obtención de las semillas de moringa, caracterización física de las semillas, acondicionamiento de las semillas, determinación proximal de las semillas.

Para la obtención de la harina de semillas de moringa se procedió a retirar manualmente las vainas de la moringa, de una a la vez, para lo cual se tomó cada vaina de moringa con una mano y se procedió a abrirla tirando en sentido opuesto las manos y colectando las semillas en una jaba plástica desde donde se trasladó a una bolsa plástica para su almacenamiento. La cantidad total de semillas colectadas fue de 810 gramos.

La caracterización física de las semillas se realizó mediante el método mencionado por Belén *et al.*, (2005), que consistió en tomar al azar semillas de moringa, retirarles la cáscara que cubre al endospermo utilizándose la parte del mango de madera de un cuchillo de cocina con el que se golpeó la semilla debilitándose la cubierta que fue separada y fragmentada manualmente determinándose sus pesos promedio.

Para el acondicionamiento de las semillas se procedió a triturar las semillas en una licuadora doméstica para granos marca National hasta reducir su tamaño a polvo, el cual, posteriormente se tamizó con una criba W.S. TYLER número 35 (32 Mesh) hasta obtener el producto sin partículas mayores al tamaño de malla. Finalmente, se pesaron 10 gramos de harina de moringa requerida para adicionarlos a 100 mL de agua destilada donde se mezcló por un tiempo de 5 minutos, después se realizó un filtrado rápido para separar las partículas de harina de moringa de la solución, la concentración de la solución fue de 100 g de harina de moringa/L de agua destilada, con niveles de turbidez de 139 UNT en promedio.

La determinación proximal de las semillas se realizó utilizándose una estufa marca Memmert para la determinación de humedad por el método de secado de la American Official Methods Analytical (A.O.A.C) 925.10 de la 18th Edition 2005, para el contenido de materia grasa se utilizó el equipo Soxhlet marca Labconco por el método A.O.C.S Aa4-38, 1993, proteínas por el método A.O.A.C 920.87 de la 18th Edition 2005, utilizándose el equipo Kjeldahl marca Labconco y cenizas totales por el método de A.O.A.C 923.03 de la 18th Edition 2005, utilizándose una mufla marca Merkel con rango de temperatura de 0 a 800 °C.

Procesamiento y análisis de datos

Para el procesamiento de los datos se utilizó los siguientes softwares: Excel, Statgraphics Versión XVI y Minitab Versión 18. El análisis de datos con el diseño de experimento factorial 2^3 , se realizó a los resultados de las mediciones de turbidez del agua del río Sama. Las pruebas de hipótesis realizadas fueron mediante el análisis de varianza con 95 % de confianza comprobándose los supuestos del ANOVA y determinándose la significancia de los tres factores experimentales. El factor tiempo de sedimentación se analizó mediante un ANOVA aplicado al diseño de bloques completamente al azar con 95 % de confianza. La diferencia entre los tratamientos se evaluó con la prueba de Tukey con 95 % de confianza.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición proximal

Los dos principales componentes de las semillas de moringa de La Yarada Los Palos son la grasa con 40,36 % y las proteínas con 30,78 % (tabla 1).

Tabla 3. Resultados de MR en muestras comerciales de té verde y café

Descripción	Cantidad (%)
Humedad	5,70
Grasa	40,36
Proteínas	30,78
Cenizas	4,42
Carbohidratos	18,74

La composición proximal de las semillas de moringa utilizada en la investigación es similar a las semillas de moringa procedentes del noroeste de la frontera de Pakistán, e inferior a lo determinado en la región de Sindh¹⁵; el contenido de grasa de 40,36 % se encuentra entre los promedios de las dos regiones de Pakistán, el contenido de proteínas de 30,78 % también se encuentra entre los promedios de las dos regiones; y el contenido de cenizas de 4,42 % de la investigación es menor a lo determinado por los investigadores mencionados, estimándose que esta diferencia se debería a la utilización integral de las semillas de moringa de parte de los investigadores mencionados, que conllevó al incremento de las cenizas en sus resultados.

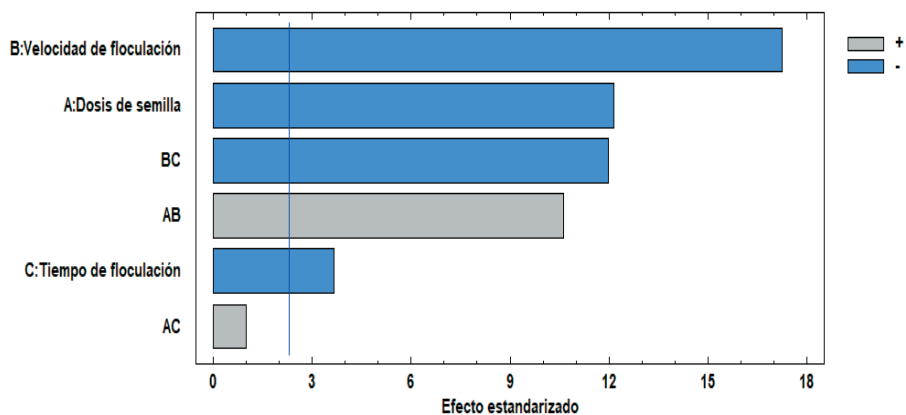
Turbidez con tratamientos con diseño 2³

La dosis de semillas de moringa de La Yarada Los Palos utilizada para el tratamiento del agua del río Sama fue de 0,1 a 0,2 g/L; la velocidad de floculación y el tiempo de floculación de los tratamientos fueron de 20 rpm y 30 minutos, respectivamente. El factor tiempo de sedimentación que no fue parte del diseño fue para todos los tratamientos 60 minutos, obteniéndose valores de turbidez mínimos de 7,07 y 7,1 UNT en cada réplica (1 y 2) de los tratamientos realizados (tabla 2).

Con el diseño de experimento factorial 2³, los 3 factores, dosis de semilla de moringa, velocidad de floculación y tiempo de floculación resultaron significativos, siendo el factor tiempo de floculación el de menor efecto, mientras que las interacciones entre los factores fueron significativas excepto para la interacción entre la dosis de semilla y tiempo de floculación para la turbidez del agua del río Sama (figura 1).

Tabla 2. Turbidez del agua a diferentes tratamientos con semillas de moringa de La Yarada Los Palos, según diseño de experimento factorial 2³.

Dosis de semillas (g/L)	Velocidad de floculación (rpm)	Tiempo de floculación (min)	Turbidez (UNT)	
			1	2
0,1	20	20	14,3	14,1
0,2	20	20	9,11	9,3
0,1	20	30	15,6	17
0,2	20	30	11,3	10,5
0,1	30	20	10,7	11,3
0,2	30	20	10,2	9,8
0,1	30	30	6,96	6,6
0,2	30	30	7,07	7,1

**Figura 1.** Significancia de los factores en la reducción de la turbidez del agua del río Sama por tratamiento con semillas de moringa proveniente de La Yarada Los Palos según diseño de experimento factorial 2³.

La turbidez del agua del río Sama es reducida al máximo cuando se utiliza dosis de semilla de moringa de 0,2 g/L, velocidad de floculación de 30 rpm y tiempo de floculación de 30 minutos (figura 2).za.

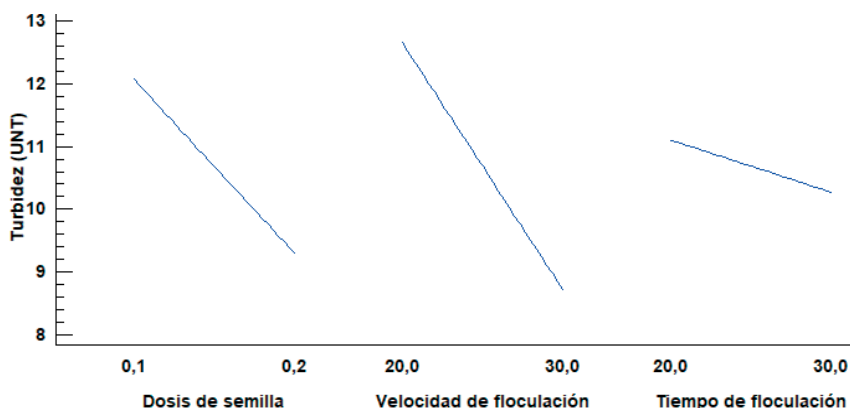


Figura 2. Efecto de la dosis de semillas, velocidad de floculación y tiempo de floculación en la reducción de turbidez del agua del río Sama por tratamiento con semilla de moringa de La Yarada Los Palos con diseño de experimento factorial 2^3 .

La reducción de la turbidez del agua del río Sama es mayor conforme se incrementa la dosis de semillas desde 0,1 a 0,2 g/L; así con una turbidez inicial del agua de 48,6 UNT y con 0,2 g/L de dosis de semillas de moringa, se alcanzó una reducción de 93,44 %; mientras que¹⁶ lograron reducir la turbidez del agua en un 64 % utilizando 0,013 g/L en el tratamiento del agua con 50 UNT.

En cuanto a la velocidad de floculación, utilizando semillas de moringa con una velocidad de floculación de 45 rpm, obtuvieron una remoción de la turbidez del agua de 95, %¹⁷, y con una velocidad de floculación de 50 rpm.

El mejor tiempo de floculación para la semilla de moringa proveniente de Tacna fue de 30 minutos; mientras empleando 25 minutos de tiempo de floculación utilizando diversos coagulantes, para la clarificación de aguas para consumo humano con una turbidez inicial de 40,8 UNT, utilizando coagulantes naturales entre los cuales estuvo la moringa, removieron 86,15 % de turbiedad¹⁸.

Tiempo de sedimentación

El incremento del tiempo de sedimentación de 1 hora a 1,5; 2 y 2,5 horas, en promedio reduce la turbidez del agua del río Sama significativamente a 5,50; 3,91; 3,39 y 3,17 UNT, respectivamente para agua con turbidez inicial de 132 UNT. El incremento del tiempo de

sedimentación de 1 hora a 1,5; 2 y 2,5 horas, en promedio reduce la turbidez del agua del río Sama significativamente a 4,04; 3,71; 3,19 y 3,22 UNT, respectivamente para agua con turbidez inicial de 48,6 UNT. El incremento del tiempo de sedimentación de 1 hora a 1,5; 2 y 2,5 horas, en promedio reduce la turbidez del agua del río Sama significativamente a 7,0; 4,77; 3,55 y 3,26 UNT, respectivamente para agua con turbidez inicial de 424 UNT (figura 3).

Estos resultados del tiempo de sedimentación permiten establecer el cumplimiento de la norma de DIGESA (reglamento de agua para consumo humano) que establece que el valor límite para la turbiedad es de 5 UNT.

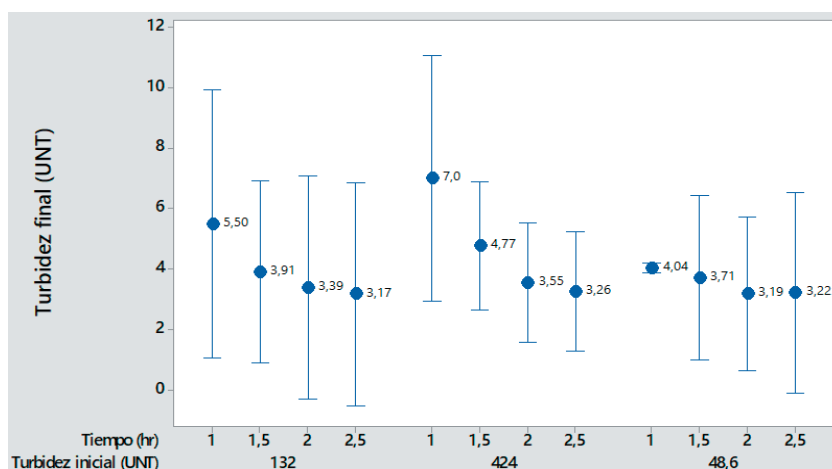


Figura 3. Turbidez del agua del río Sama tratada con semillas de moringa de La Yarada Los Palos en 3 diferentes muestras de agua y a 4 diferentes tiempos de sedimentación.

De los tres grupos homogéneos de muestras de agua del río Sama tratada para la reducción de la turbidez con semilla de moringa de La Yarada Los Palos, mediante la prueba de Tukey se determinó que con 1,5 horas de sedimentación se alcanza la mayor eliminación de la turbidez del agua del río Sama con 95 % de confianza (tabla 3).

Tabla 3. Prueba de Tukey para la reducción de turbidez por tratamiento con semillas de moringa de La Yarada Los Palos durante la sedimentación del agua del río Sama.

Tiempo	Casos	Media LS	Sigma LS	Grupos Homogéneos
2,5	6	3,22	0,25	X
2	6	3,38	0,25	X
1,5	6	4,13	0,25	X
1	6	5,51	0,25	X

Porcentaje de reducción de la turbidez

Con una turbidez del agua del río Sama de 132 UNT, después de una hora de sedimentación se reduce el 95,8 % de la turbidez y a la hora y media se reduce el 97,04%. Con una turbidez del agua del río Sama de 48,6 UNT, después de una hora de sedimentación se reduce el 90,14 % de la turbidez y a la hora y media se reduce el 92,4%. Con una turbidez del agua del río Sama de 424 UNT, después de una hora de sedimentación se reduce el 98,3 % de la turbidez y a la hora y media se reduce el 98,9 % (tabla 4); mientras que en otro estudio, empleando 60 minutos de tiempo de sedimentación, lograron una remoción de la turbidez de 95 % empleando polvo de semilla *Cassia fistula*¹⁹.

Las condiciones para la reducción de la turbidez fueron, dosis de semilla de moringa 0,2 g/L, velocidad de floculación de 30 rpm y tiempo de floculación de 30 minutos.

Tabla 4. Porcentaje de reducción de turbidez de tres calidades de agua del río Sama por tratamiento con semillas de moringa de La Yarada Los Palos.

Tiempo (hr)	% de reducción de turbidez del agua		
	132 UNT	48,6 UNT	424 UNT
1	95,84%	90,14%	98,35%
1,5	97,04%	92,37%	98,88%
2	97,43%	93,44%	99,16%
2,5	97,60%	93,37%	99,23%

CONCLUSIONES

Con dosis de 0,2 g/L, velocidad de floculación de 30 rpm, tiempo de floculación de 30 minutos y tiempo de sedimentación de 90 minutos, las semillas de moringa, procedentes de la Yarada Los Palos, eliminan entre el 92,37 % y 98,88 % de la turbidez del agua del río Sama, esto conforme se incrementa la turbidez inicial del agua del río Sama desde 48,6 UNT hasta 424 UNT, respectivamente.

El incremento del tiempo de sedimentación de 1 hora a 1,5 horas, durante el tratamiento con semillas de moringa procedente de La Yarada Los Palos mejora el proceso de clarificación del agua del río Sama independientemente de los valores de su turbiedad inicial de 48,6; 132 y 424 UNT.

AGRADECIMIENTO

Se agradece el apoyo de: la Escuela Profesional de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna por permitir el uso de las instalaciones y el equipamiento del laboratorio de procesos químicos, la Escuela Profesional de Agronomía por el uso del Laboratorio Central y la Escuela Profesional de Ingeniería en Industrias Alimentarias por el apoyo en el uso del Laboratorio de Análisis de Alimentos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Paredes P. El uso de *Moringa oleifera* como material natural para el tratamiento del agua potable en países en vía de desarrollo. Yachana. 2013; 2(2):243–246.
2. Trejo R, Hernández V. Riesgos a la salud por presencia del aluminio en el agua potable. Conciencia Tecnológica. [Internet]. 2004; (25). [Recuperado 30 diciembre 2019]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402508>
3. Ramírez H, Jaramillo J. Agentes naturales como alternativa para el tratamiento del agua. Rev Fac Ciencias Básicas. 2016;11(2):136. doi: 10.18359/rfcb.1303.
4. Feria J, Polo L, Hernández E. Evaluación de lodos de coagulación de agua cruda tratada con *Moringa oleifera* para uso agrícola. Ing e Investig. 2016;36(2):14–20.
5. Canett R, Arvayo K, Ruvalcaba N. Aspectos tóxicos más relevantes de *Moringa oleifera* y sus posibles daños. Rev Ciencias Biológicas y la Salud. 2014; XVI(2):36–43.
6. Sánchez Y, Martínez G, Sinagwa S, Vásquez J. *Moringa oleifera*; Importancia, Funcionalidad y Estudios Involucrados. Rev Científica la Univ Autónoma Coahuila. 2013; 5(9):25–30.
7. Rodríguez S, Muñoz R, García O, Fernández E. Empleo de un producto Coagulante Natural para Clarificar Agua. Rev CENIC Ciencias Quim [Internet]. 2005;36:8. [recuperado 16 diciembre 2019]. Disponible en: <https://revista.cnic.edu.cu/revistaCQ/sites/default/files/articulos/CQ-2005-4-CQ-038.pdf>
8. Cardoso C, Bergamasco R, Sala E, Konradt L. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação / floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. Acta Sci-Tecnol. 2008;30(2):193–198.
9. Lédo P, Lima R, Paulo J, Duarte M. Estudio comparativo de sulfato de aluminio y semillas de *Moringa oleifera* para la depuración de aguas con baja turbiedad. Inf Tecnol. 2009;20(5):3–12.
10. Samia J. Uso apropiado de coagulantes naturales africanos para el abastecimiento de agua en el medio rural [Internet]. Lima, Perú: CEPIS/OPS/OMS; 1986. 427 p.
11. Martín C, Martín G, García A, Fernández T, Hernández E, Jürgen P. crítica Potential applications of *Moringa oleifera*. A critical review. Pastos y Forrajes. 2013;36(2):137–49.

12. Melo G, Turriago F. Evaluación de la eficiencia de la utilización de semillas de *Moringa oleifera* como una alternativa de biorremediación en la purificación de aguas superficiales del caño cola de pato ubicado en el sector rural del municipio de acacias [Internet]. Villavicencio, Colombia: Universidad Nacional abierta y a distancia; 2012. [Recuperado 12 noviembre 2019], Disponible en: <http://repository.unad.edu.co/handle/10596/1428>
13. Oliveira NT, Nascimento KP, Gonçalves B de O, De Lima FC, André N. Tratamiento de água com *Moringa oleifera* como coagulante/floculante natural. Revista Científica Da Faculdade De Educação E Meio Ambiente. 2018;9(1):373–382.
14. Gómez F, Salazar L. Evaluación de la eficiencia de semilla de (*Moringa oleifera* Lam.) como coagulante natural en la ciudad de Pasto-Colombia. Vitae. 2016;23:708–712.
15. Paniagua A, Chora J. Elaboración de aceite de semillas de *Moringa oleifera* para diferentes usos. Rev Ciencias la Salud. 2016;3(9):36–46.
16. Meza-Leones M, Riaños-Donado K, Mercado-Martínez I, Olivero-Verbel R, Jurado-Eraso M. Evaluación del poder coagulante del sulfato de aluminio y las semillas de *Moringa oleifera* en el proceso de clarificación del agua de la ciénaga de Malambo-Atlántico. Revista UIS Ingenierías. 2018;17(2):95–103.
17. Aguirre SE, Piraneque NV. Sustancias naturales : alternativa para el tratamiento de agua. Inf Tecnol. 2018;29(3):59–70.
18. Fuentes N, Molina E, Ariza C. Coagulantes naturales en sistemas de flujo continuo, como sustituto del $Al_2(SO_4)_3$ para clarificación de aguas. Prod + Limpia. [Internet]. 2016;11(2):41–54. [Recuperado 22 octubre 2019]. Disponible en: <http://repository.lasallista.edu.co:8080/ojs/index.php/pl/article/view/1238>
19. Guzmán L, Taron A, Núñez A. Polvo de a semilla *Cassia fistula* como coagulante natural en el tratamiento de agua cruda. Biotecnología en el Sect Agropecu y Agroindustrial [Internet]. 2015;13(2):123. [Recuperado 16 noviembre 2019]. Disponible en: <http://revista.biotecnologia.unicauca.edu.co/revista/index.php/biotecnologia/article/view/411>

OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON

César Gutiérrez^a, Alex Pilco^b

RESUMEN

La metodología de superficie de respuesta se aplicó para evaluar la condición óptima experimental a fin de remover los compuestos orgánicos persistentes de un agua residual textil sintética usando un reactor fotoquímico en lote a escala laboratorio. Cuatro factores a tres niveles fueron estudiados: relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} (11,25, 18,75, 26,25 mg/L/mg/L), potencia de lámpara UV (4, 11, 18 W), pH (2, 3, 4) y tiempo de tratamiento (60, 120, 180 min). Los niveles óptimos encontrados para los cuatro factores fueron: relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} igual a 17 mg/L/mg/L, potencia de lámpara UV igual a 4 W, pH igual a 3 y tiempo de tratamiento de 180 min. Se encontró que el proceso foto-Fenton es muy efectivo para tratar el agua residual textil sintética, encontrándose una remoción de un 86 %, respecto al DQO.

Palabras clave: Foto-Fenton, agua residual textil, diseño de experimentos, demanda química de oxígeno.

OPTIMIZATION OF THE REMOVAL OF PERSISTENT ORGANIC COMPOUNDS THROUGH THE PHOTO-FENTON PROCESS

ABSTRACT

The response surface methodology was applied to evaluate the optimal experimental conditions to remove persistent organic compounds from a synthetic textile wastewater using a batch photochemical reactor on a laboratory scale. Four factors at three levels were studied: Fenton H_2O_2/Fe^{2+} reagent ratio (11,25, 18,75, 26,25 mg/L/mg/L), UV lamp power (4, 11, 18 W), pH (2, 3, 4) and treatment time (60, 120, 180 min). The optimum levels found for the four factors were: ratio of Fenton H_2O_2/Fe^{2+} reagents equal to 17 mg/L/mg/L, UV lamp power equal to 4 W, pH equal to 3 and treatment time of 180 min. It was found that the photo-Fenton process is very effective in treating synthetic textile wastewater, with a removal of 86 %, with respect to COD.

Key words: Photo-Fenton, textile wastewater, experiment design, chemical oxygen demand.

^a Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Callao, Av. Juan Pablo II 306, Callao 2, Perú, cgutierrezc@unac.edu.pe

^b Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería.

INTRODUCCIÓN

La contaminación es un problema sustancial que pone en peligro la salud de millones de personas, degrada los ecosistemas de la Tierra, socava la seguridad económica de los países y es responsable de una enorme carga mundial de enfermedades, discapacidades y muertes prematuras. Las enfermedades causadas por la contaminación fueron responsables de aproximadamente 9 millones de muertes prematuras en el 2015¹.

Los colorantes textiles sintéticos son sustancias orgánicas, utilizadas para teñir textiles, que se adhieren mediante enlaces químicos entre las moléculas de tinte y la de fibra². Según la naturaleza química y aplicación a las fibras, los colorantes pueden ser clasificados en aniónicos (ácidos, directos y reactivos), catiónicos (alcalinos) y no iónicos (dispersos)³.

La industria textil y de teñido se encuentra entre las industrias que más agua consumen. Las aguas residuales de la industria textil contienen colorantes y pueden ser la fuente de la contaminación de las aguas receptoras. Durante el proceso de teñido en el mundo, alrededor del 10-15 % del colorante no fijado se pierde, descargándose al medio ambiente como parte del efluente. Los efluentes que contienen colorantes pueden ser tóxicos para la vida acuática. Para minimizar el riesgo de toxicidad con estos efluentes, es necesario tratarlos antes de su descarga al medio ambiente³.

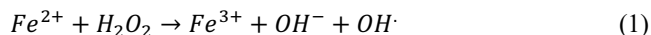
Las aguas residuales textiles poseen alta demanda química de oxígeno (DQO), alta concentración de sólidos suspendidos, fluctuaciones de pH, color intenso y baja biodegradabilidad⁴.

El estudio tiene como objetivo la aplicación de la metodología de superficie de respuesta para evaluar la condición óptima experimental a fin de remover los compuestos orgánicos persistentes de un agua residual textil sintética usando un reactor fotoquímico en lote a escala laboratorio.

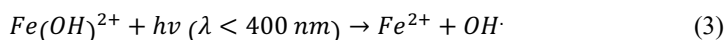
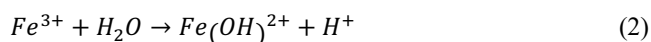
FUNDAMENTO TEÓRICO

Proceso foto-Fenton

El proceso Fenton ocurre cuando los iones Fe^{2+} reaccionan con el peróxido de hidrógeno, según⁵:



El proceso foto-Fenton, que es una extensión del proceso Fenton, ocurre en presencia de radiación ultravioleta (UV). Esto permite la regeneración de Fe^{2+} mediante la fotólisis de los complejos de Fe^{3+} , de acuerdo con las reacciones (2) y (3)^{6,7}:



En ambos casos, los radicales OH formados reaccionan con la materia orgánica RH mediante las reacciones (4) y (5):



La radiación UV promueve reacciones fotoquímicas con una especie intermedia activa a la luz que es el $Fe(OH)^{2+}$. La reacción (3) produce radicales OH y regenera el Fe^{2+} en un ciclo catalítico cerrado de generación de OH en conjunto con la reacción (1).

Los factores importantes que influyen la eficiencia del proceso foto-Fenton son: la concentración inicial de materia orgánica, el tiempo de reacción, la relación de peróxido de hidrógeno a ion ferroso (H_2O_2/Fe^{2+}), el pH de la reacción y la potencia de lámpara UV.

En el proceso Fenton, el pH de la solución es un parámetro maestro, debido a la especiación del peróxido de hidrógeno y hierro⁸. El rango de pH óptimo en el proceso Fenton es de 2 a 4, para ello, se debe ajustar el pH del agua residual con contaminantes orgánicos⁹.

Un aumento de la relación H_2O_2/Fe^{2+} en mg/L/mg/L, es beneficioso en la remoción del contaminante orgánico, sin embargo, un excesivo aumento puede tener efectos negativos, dado que el OH es consumido por el exceso de peróxido, incrementando el costo de tratamiento. Por lo tanto, se requiere establecer una relación óptima de H_2O_2/Fe^{2+} para mineralizar los compuestos orgánicos a un costo efectivo¹⁰.

Diseño de experimentos y metodología de superficie de respuesta

El diseño de experimentos permite estudiar los efectos de los factores (variables de entrada) sobre la respuesta (variable de salida) en un proceso, además, ayuda a planificar y conducir experimentos con el objetivo de extraer la mayor cantidad de información a partir de los datos recolectados¹¹. La metodología de superficie de respuesta es una técnica matemática y estadística que evalúa la significancia relativa de varios factores, la presencia de interacciones y efectos cuadráticos en la respuesta a través de un modelo de segundo orden para entender con más detalle la influencia de los factores en la respuesta, obteniendo una región de operabilidad, y finalmente poder optimizar el proceso¹².

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99%, Riedel de Haen), ácido sulfúrico (97 %, Baker), hidróxido de sodio (98 %, Fermont), peróxido de hidrógeno (30 % w/v, Baker), sal textil (99 % base seca). Colorantes sintéticos: Sunzol Turquoise Blue G 266 %, Sunfix Rubi S3B, Sunfix Yellow SS. Sustancias auxiliares: Soquitquest CMF, Dispersoquit, Cromagen, Suavizante.

Equipos

Espectrofotómetro (Varian, Cary 50), reactor de digestión (Hach, DRB200), tres recipientes de 1,5 L de capacidad (recubierto con aluminio), tres lámparas UV marca Philips y longitud de onda 254 nm (color de emisión azul y códigos de modelo TUV 4W T5 G5 potencia 4 W, TUV 11W G11 T5 potencia 11 W y TUV P-L 18W 4P 2G11 UV-C potencia 18 W), agitador magnético (operado a 600 rpm). Para realizar las pruebas experimentales se emplearon tres reactores fotoquímicos. La figura 1 muestra el esquema de un reactor fotoquímico.

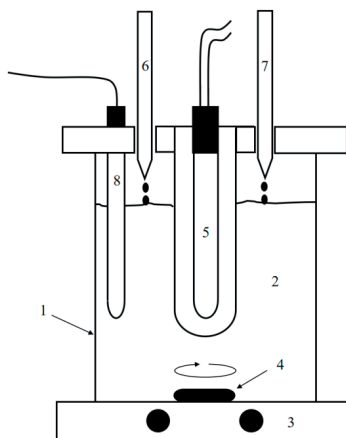


Figura 1. Diagrama esquemático del reactor fotoquímico. 1: recipiente; 2: agua residual textil sintética; 3: agitador magnético; 4: barra magnética; 5: lámpara UV; 6: dosificador de sulfato de hierro; 7: dosificador de peróxido de hidrógeno; 8: electrodo de pH.

Caracterización del agua residual textil sintética

A partir de formulaciones reales empleadas en la industria textil, se preparó un agua residual textil sintética para realizar las pruebas experimentales, según la tabla 1.

Tabla 1. Composición del agua residual textil sintética.

Componente	Cantidad
Sunzol Turquoise Blue G 266 %	1,75 g/L
Sunfix Rubi S3B	0,50 g/L
Sunfix Yellow SS	0,25 g/L
Soquitquest CMF	1 g/L
Dispersoquit	1 g/L
Cromagen	1 g/L
Suavizante	3 mL/L
Sal textil	4 g/L

En la figura 2 se muestra el aspecto físico de los componentes empleados para la preparación del agua residual textil sintética.



Figura 2. Aspecto físico de los componentes del agua residual textil sintética.

En la figura 3 se muestra el color del agua residual textil sintética preparada para ser utilizada en las pruebas experimentales.

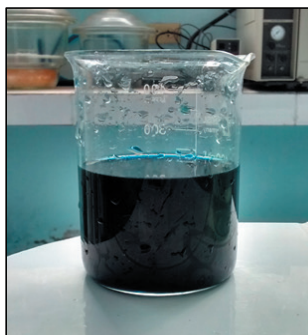


Figura 3. Color del agua residual textil sintética.

Se determinó los parámetros del agua residual textil sintética preparada: DQO (Demanda Química de Oxígeno, Method 410.4, Revision 2, EPA), DBO₅ (Demanda Bioquímica de Oxígeno, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 5210 B, 23rd Ed. 2017), pH, color (SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 2120 C, 23rd Ed. 2017), SST (Sólidos Suspendidos Totales, SMEWW-APHA-AWWA-WEF PART 2540 D, 23rd Ed. 2017) y conductividad (tabla 2).

Tabla 2. Parámetros del agua residual textil sintética preparada.

Parámetro	Unidad	Valor
DQO	mg/L	1458,5
DBO ₅	mg/L	77
pH	-	11,46
Color	UC	6500
SST	mg/L	92,1
Conductividad	mS/cm	11,3

Para este estudio se utilizó, como método de diseño de experimentos, el cribado definitivo de Jones y Nachtsheim¹³. En la tabla 3 se indican los factores y niveles para el proceso de tratamiento del agua residual textil sintética por el proceso foto-Fenton.

Tabla 3. Factores y niveles para el proceso foto-Fenton.

Factor	Nivel		
	Bajo -1	Medio 0	Alto +1
Relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} , mg/L/mg/L	11,25	18,75	26,25
Potencia de lámpara UV, W	4	11	18
pH	2	3	4
Tiempo de tratamiento, min	60	120	180

Nota: $[Fe^{2+}]_0 = 400$ mg/L. El pH inicial se ajustó empleando soluciones de ácido sulfúrico 1M y NaOH 1M.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cada prueba experimental se realizó con tres réplicas para la respuesta, correspondiente al parámetro DQO del agua residual textil sintética tratada con el proceso foto-Fenton, tal como se puede ver en la tabla 4.

Tabla 4. Respuestas DQO del agua residual textil sintética tratada.

Prueba (i)	Niveles de Factor				Respuesta		
	$X_{i,1}$ Relación reactivos Fenton $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ (mg/L/mg/L)	$X_{i,2}$ Potencia de lámpara UV (W)	$X_{i,3}$ pH	$X_{i,4}$ Tiempo de tratamiento (min)	DQO (mg O_2 /L) Replica 1	DQO (mg O_2 /L) Replica 2	DQO (mg O_2 /L) Replica 3
1	0(18,75)	+1(18)	-1(2)	-1(60)	661,6	683,6	687,6
2	0(18,75)	-1(4)	+1(4)	+1(180)	193,6	198,6	210,6
3	-1(11,25)	0(11)	-1(2)	+1(180)	327,6	332,6	335,6
4	+1(26,25)	0(11)	+1(4)	-1(60)	345,6	340,6	352,6
5	-1(11,25)	-1(4)	0(3)	-1(60)	845,6	860,6	852,6
6	+1(26,25)	+1(18)	0(3)	+1(180)	169,6	156,6	161,6
7	-1(11,25)	+1(18)	+1(4)	0(120)	915,6	895,6	902,6
8	+1(26,25)	-1(4)	-1(2)	0(120)	297,6	320,6	304,6
9	0(18,75)	0(11)	0(3)	0(120)	635,6	631,6	642,6

Nota: Diseño experimental para 4 factores continuos ($m = 4$) a tres niveles con factores en sus valores codificados y en su forma normal. $[Fe^{2+}]_0 = 400$ mg/L.

Se realizó el análisis estadístico a los datos de la tabla 4, empleando el software estadístico JMP v11. El modelo de segundo orden propuesto es adecuado para describir la relación entre los factores y la respuesta, dado que se obtuvo un coeficiente de determinación $R^2 = 0,99962$

y el coeficiente de determinación ajustado $R_{adj}^2 = 0,99930$, con un nivel de confianza del 95 %, por lo tanto, el modelo puede explicar el 99,9 % de las respuestas.

El análisis de varianza al modelo cuadrático que se muestra en la tabla 5, indica que es adecuado para evaluar la capacidad explicativa del grupo de variables independientes (factores) sobre la variable dependiente (respuesta), dado que el valor F de datos experimentales (3112,3) es mayor al valor F de tabla (2,534) y el modelo es significativo porque el valor $p < 0,0001$, para un nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 5. Análisis de varianza.

Fuente	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de los cuadrados	Razón F	Valor p
Modelo	12	1 890 535,6	157 544,63	3112,3	<0,0001
Error	14	708,7	50,62		
C. Total	26	1 891 244,3			

Fuente. JMP v11

Tabla 6. Coeficientes del modelo de ajuste del proceso foto-Fenton.

Variable regresora	Valor del coeficiente	Valor p
Constante del modelo	635,8037	<0,0001
Relación de reactivos Fenton, x_1	-212,1667	<0,0001
Potencia de lámpara UV, x_2	65	<0,0001
pH, x_3	23,833333	<0,0001
Tiempo de tratamiento, x_4	-196,0833	<0,0001
Bloque	-2,388889	0,1223
(Potencia de lámpara UV)*(pH), x_2x_3	-30,5	<0,0001
(Relación de reactivos Fenton)*(Tiempo de tratamiento), x_1x_4	89,22222	<0,0001
(pH)*(Tiempo de tratamiento), x_3x_4	-9,777778	0,0321
(Tiempo de tratamiento)*(Tiempo de tratamiento), x_4^2	-218,0556	<0,0001
(Potencia de lámpara UV)*(Bloque)	3,3333333	0,0820
(pH)*(Bloque)	4,1666667	0,0345
(Tiempo de tratamiento)*(Bloque)	2,4166667	0,1957

Fuente. JMP v11.

De acuerdo con la tabla 6, los valores de $p < 0,0001$ indican que el valor de la constante y los valores de los coeficientes de las variables regresoras son significativos para ser utilizados en el modelo de ajuste, por lo que el modelo de predicción para DQO es:

$$DQO = 635,80 - 212,17x_1 + 65,00x_2 + 23,83x_3 - 196,08x_4 - 30,50x_2x_3 + 89,22x_1x_4 - 218,06x_4^2$$

Para la determinación del porcentaje de contribución en la explicación de la respuesta de cada variable regresora¹⁴, se emplearon los datos de suma de cuadrados, según la tabla 7. Los resultados indican que el 87,79 % de la variabilidad encontrada es producida por la relación de reactivos Fenton y el tiempo de tratamiento, por lo tanto, estas son las variables regresoras importantes.

Tabla 7. Porcentaje de importancia de la variable regresora para el proceso foto-Fenton.

Variable regresora	Suma de cuadrados	Porcentaje de importancia = (Suma de cuadrados*100)/(Total)
Relación de reactivos Fenton	810 264,50	49,9
Potencia de lámpara UV	67 600,00	4,16
pH	9 088,44	0,56
Tiempo de tratamiento	615 178,78	37,89
(Potencia de lámpara UV)*(pH)	1 860,50	0,11
(Relación de reactivos Fenton)*(Tiempo de tratamiento)	47 763,63	2,94
(pH)*(Tiempo de tratamiento)	286,81	0,02
(Tiempo de tratamiento)*(Tiempo de tratamiento)	71 322,34	4,39
(pH)*(Bloque)	277,78	0,02
Total	1 623 642,69	

Nota: Suma de cuadrados del software JMP v11.

Según la figura 4, los valores de las DQO residuales presentan una distribución aleatoria normal sin presencia de valores atípicos, por lo tanto, no afecta la capacidad predictora del modelo.

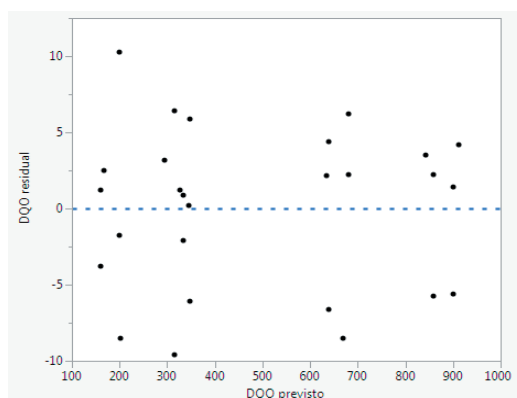


Figura 4. Gráfica de valores de las DQO residuales frente a los valores de las DQO previstos del proceso foto-Fenton. Fuente. JMP v11.

En el Perú, el Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA¹⁵ establece como valor máximo admisible para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado, una demanda química de oxígeno (DQO) de 1000 mg/L. Este valor es muy alto comparado con los límites de descarga de otros países: 200 mg/L, China; 250 mg/L, India; 200-300 mg/L, Filipinas; 250 mg/L, Indonesia; 200 mg/L, Bangladesh¹⁶. Por ello se consideró como

tratamiento óptimo, aquel que produjo una reducción de la DQO a concentraciones inferiores de ≤ 200 mg O_2/L .

La figura 5 indica el valor óptimo de cada variable para obtener una DQO por debajo de 200 (DQO = 185,4 mg O_2/L). La deseabilidad de 0,89 obtenida, indica que la combinación de las cuatro variables es efectiva para obtener el valor de la DQO establecido.

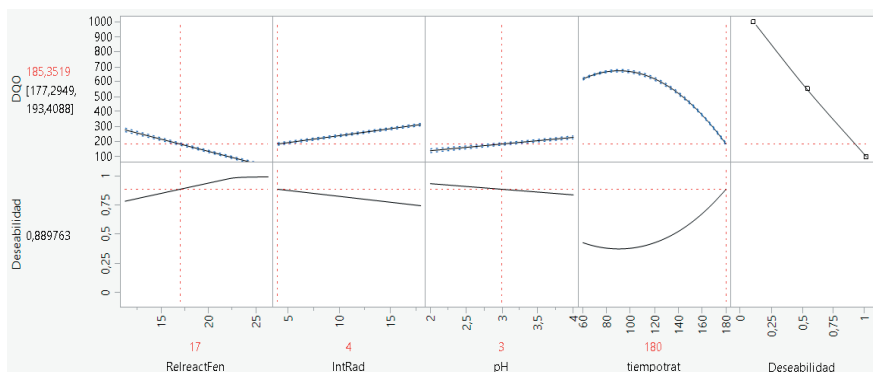


Figura 5. Gráficas de la DQO respecto a cada una de las variables. Fuente. JMP v11.

De la figura 5 se tomaron los valores óptimos de las variables del proceso de tratamiento, y estos se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Valores óptimos de las variables del proceso de tratamiento.

Variable	Valor óptimo
Relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} , mg/L/mg/L	17
Potencia de lámpara UV, W	4
pH	3
Tiempo de tratamiento, min	180

Se realizó dos pruebas experimentales de validación de tratamiento en la condición óptima. Finalizadas las pruebas, se llevó el agua residual textil sintética tratado a un pH igual a 7, para que el floc de color verdoso formado, principalmente de $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$, pueda decantar durante 180 min. En la tabla 9 se indica la DQO del agua residual textil sintética antes y después del tratamiento. Los resultados obtenidos de la DQO después del tratamiento fueron próximos a 200 mg O_2/L , lo que confirma la validez del modelo predictivo y la condición óptima de tratamiento.

Tabla 9. Valores óptimos de las variables del proceso de tratamiento.

Prueba experimental	Contenido DQO (mg O_2/L)	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
1	1458,5	207,3
2	1445,6	196,3

CONCLUSIONES

El efecto de las condiciones de operación (relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} , potencia de lámpara UV, pH y tiempo de tratamiento) en el proceso tratamiento fue estudiado mediante el diseño experimental de cribado definitivo y la metodología de superficie de respuesta. Como resultado, una relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} igual a 17 mg/mg, una potencia de lámpara UV igual a 4 W, un pH igual a 3 y un tiempo de tratamiento de 180 min, se recomienda como una condición de operación óptima.

Del análisis estadístico, se concluyó que los factores más importantes para explicar la respuesta son la relación de reactivos Fenton H_2O_2/Fe^{2+} y el tiempo de tratamiento. El pH resultó el menos importante de los cuatro factores, debido a que los valores de los niveles correspondieron al rango de pH óptimo.

Se encontró que el proceso foto-Fenton es muy efectivo para tratar el agua residual textil sintético, encontrándose una remoción de un 86 %, respecto al DQO.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Callao, por el apoyo brindado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Landrigan PJ, Fuller R, Acosta NJR, Adeji O, Arnold R, Basu NN, et al. The Lancet Commission on pollution and health [published correction appears in Lancet. 2018 Feb 3;391(10119):430]. Lancet. 2018;391(10119):462-512. doi:10.1016/S0140-6736(17)32345-0
2. Hauser P. Textile dyeing. Rijeka: InTech; 2011. Chapter 1, Effect of radiation on textile dyeing, p. 1-18. doi:10.5772/19879
3. Dehghani M, Ahmadi B, Zonnoon Y, Nourozi E, Shamsedini N. Decolorization of direct red 81 in aqueous solutions by Fenton oxidation process: effect of system parameters. Iran J Health Saf Environ. 2018; 6(3): 1297-1302.
4. Radha KV, Sridevi V, Kalaivani K. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. Bioresour technol. 2009; 100(2): 987-990.
5. Audino F, Campaña G, Pérez-Moya M, Espuña A, Graells M. Systematic optimization approach for the efficient management of the photo-Fenton treatment process. Sci Total Environ. 2019; 646: 902-913. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.057
6. Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P, Grätzel M. Beneficial effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in waste water treatment. Appl Catal B: Environ. 1993; 3(1): 85-99.
7. Bandara J, Morrison C, Kiwi J, Pulgarin C, Peringer P. Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents. J Photoch Photobio A. 1996; 99(1): 57-66.
8. Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. J Environ Chem Eng. 2014; 2(1): 557-572.
9. Zhang M, Dong H, Zhao L, Wang D, Meng D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. Sci Total Environ. 2019; 670: 110-121.
10. Ghanbarzadeh Lak M, Sabour M R, Ghafari E, Amiri A. Energy consumption and relative efficiency improvement of Photo-Fenton- Optimization by RSM for landfill leachate treatment, a case study. Waste Manag. 2018; 79: 58-70.
11. Mason R, Gunst R, Hess J. Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science. Second edition. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience; 2003.
12. Myers R, Montgomery D, Anderson-Cook C. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. First edition. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience; 2003.
13. Jones B, Nachtsheim J. A class of three-level designs for Definitive Screening in the presence of second-order effects. J Qual Technol. 2011; 43(1): 1-15.
14. Shokrollahi A, Sharifnia S. Optimization of aqueous NH₄⁺/NH₃ photodegradation by ZnO/Zeolite γ composites using Response Surface Modeling. Int J Chem React Eng. 2018; 17(1): 1-15.

15. Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento. Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA. Decreto Supremo que aprueba el Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario. Lima: Diario El Peruano, 11 de marzo de 2019.
16. Ghaly AE, Ananthashankar R, Alhattab M, Ramakrishnan VV. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol.* 2014; 5:1. doi: 10.4172/2157-7048.1000182

REMOCIÓN DE MERCURIO EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO PREPARADO A PARTIR DE AGUAJE (*Mauritia flexuosa*)

Daniel Obregón-Valencia*, Ilse Acostaa, Isabel Díaz^a, Rosario Sun-Kou^b

RESUMEN

El objetivo de la presente investigación es aplicar el carbón activado obtenido a partir de semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa*) y aplicarlo para la remoción de mercurio. El carbón activado fue modificado con óxido de manganeso para realizar una comparación entre el carbón modificado y sin modificar. El empleo de ultrasonido y en una solución pH 9 favoreció la fijación del manganeso en la superficie del carbón, lo cual fue determinado empleando las técnicas de DRX y la técnica de ICP OES. Los ensayos cinéticos realizados a un pH 3,5 (encima del potencial de carga cero) con una solución de concentración de 5 ppm de mercurio muestran una mayor capacidad de adsorción para el carbón modificado a pH 9 ajustándose al modelo de pseudo segundo orden. Las isotermas de adsorción indican un comportamiento predominantemente del tipo Freundlich.

Palabras clave: carbón activado, aguaje, mercurio, adsorción.

REMOVAL OF MERCURY USING ACTIVATED CARBON PREPARED FROM AGUAJE (*Mauritia flexuosa*)

ABSTRACT

The objective of the present investigation is apply activated carbon obtained prepared from aguaje seeds (*Mauritia flexuosa*) for the removal of mercury. Activated carbon obtained was modified with manganese oxide to compare the adsorption capacity between the modified and unmodified carbon. The use of ultrasound in a solution with a pH 9 favored the fixation of manganese on the surface of the activated carbon, which was determined using the techniques of DRX and ICP-OES. The kinetic tests carried out at pH 3,5 (over zero charge potential) with a concentration of 5 ppm of mercury show a higher adsorption capacity at modified carbon at pH 9 in accordance with the pseudo second order model. Adsorption isotherms indicate a predominantly Freundlich behavior.

Key words: activated carbon, aguaje, mercury, adsorption.

^a Instituto de Corrosión y Protección, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú. Email: daniel.obregon@pucp.edu.pe*

^b Sección Química, Departamento Académico de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú. Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú. Email: msun@pucp.edu.pe

INTRODUCCIÓN

El mercurio es considerado uno de los elementos con mayor presencia y toxicidad en el ambiente, junto con el plomo y el arsénico. El mercurio no es biodegradable y puede ser transportado a través de la cadena alimenticia.

Las principales fuentes de contaminación por mercurio en el medio acuático son las industrias de cloro-álcali, pinturas, papel, refinación de petróleo, procesamiento de caucho y fertilizantes, principalmente.

Estudios recientes en los que se ha utilizado óxidos metálicos de manganeso, hierro, titanio, aluminio y cerio han mostrado una adsorción o retención significativa y selectiva hacia muchos iones metálicos tóxicos, constituyéndose así en adsorbentes prometedores para la remoción de metales de sistemas acuosos¹. Sin embargo, debido a esto, los óxidos metálicos se aglomeran y su alta capacidad de selectividad se reduce o se pierde. A pesar de que los óxidos de manganeso son considerados unos importantes removedores de trazas metálicas de diversos metales en medios acuosos² hay muy poca información acerca de la remoción de mercurio. Para mejorar el uso de los óxidos metálicos en tratamientos de aguas residuales se investigan métodos en los cuales estos compuestos se impregnan en soportes con alta porosidad, estabilidad térmica y frente a medios ácidos y básicos³. Por tal motivo, en la literatura se encuentra la preparación de diversos compósitos de grafeno y óxidos metálicos empleados en la remoción de metales⁴, sin embargo, dichos métodos de síntesis son poco reproducibles a gran escala.

Estudios previos han demostrado que el carbón activado preparado a partir de semillas de aguaje (*Mauritia flexuosa*) tiene una alta capacidad de remoción de metales pesados^{5,6}. La modificación del carbón activado con nitrato de manganeso mediante una impregnación húmeda para adsorber cobre y plomo revela que la adsorción se incrementó hasta en un 30 %, en el caso del plomo la capacidad de adsorción se incrementó de 2,94 a 3,31 mg/g y para el cobre de 0,68 a 0,91 mg/g⁷.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Materia prima

Las semillas de aguaje fueron obtenidas de la ciudad de Pucallpa, provincia de Ucayali, Perú. Fue eliminado cualquier residuo orgánico de las semillas, las cuales fueron secadas a 80 °C y luego partidas hasta obtener un tamaño de particular menor que 10 mm.

Preparación y modificación del carbón activado

El carbón activado seleccionado fue preparado de acuerdo al método presentado en un trabajo previo⁵. Se seleccionó el carbón activado AG0.75_600, que significa que fue preparado

con un grado de impregnación de $0.75 \text{g}_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \text{g}_{\text{PRECURSOR}}$ y fue activado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$. El carbón activado empleado para la modificación fue el que presentó una mayor remoción de Cd, Cr y Pb^{5,6}. La muestra AG0.75_600 en adelante será denominada muestra sin modificar SMOD. Posteriormente, SMOD fue modificada con nitrato de manganeso.

La modificación con nitrato de manganeso se realizó mediante una impregnación húmeda. Se prepararon dos soluciones de manganeso a partir de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, grado P.A.) a un pH de 3 y 9 aproximadamente. Se colocó 20 mL de la solución preparada previamente a una concentración establecida y se mezcló con 80 mg de CA (carbón activado). La mezcla se realizó bajo un baño de ultrasonido. Luego, las mezclas fueron colocadas bajo agitación constante a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Las mezclas se dejaron enfriar y luego dejadas en agitación durante toda una noche. Después de un proceso de filtración el CA se secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa durante toda una noche. Las muestras secas se colocaron dentro de un reactor tubular en una atmósfera inerte y la temperatura fue llevada a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ a una velocidad de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. El CA modificado a pH 3 y pH 9 serán denominados MOD_pH3 y MOD_pH9, respectivamente.

Caracterización fisicoquímica

Ensayos de adsorción-desorción de N_2

Las propiedades texturales del carbón activado fueron caracterizadas por la técnica de adsorción-desorción de N_2 empleando un equipo Micromeritics GEMINI VII, modelo 2390. Se cuantificó la cantidad de N_2 gaseoso retenida en la superficie del carbón activado a una temperatura de 77 K hasta alcanzar una presión relativa de 1. El área superficial total fue calculada de acuerdo al método BET. El área microporosa fue calculada por el método t-plot. El área mesoporosa fue obtenida por la diferencia entre el área superficial total y el área microporosa.

Titulación Boehm

La determinación de los grupos funcionales ácidos de la superficie del CA fue realizada por el método de titulación BOEHM. Se realizó la preparación de tres soluciones 0,05 M de NaOH (Scharlau, ACS), NaHCO_3 (J.T. Backer, ACS) y Na_2CO_3 (Fisher Chemical, ACS), respectivamente. Se pesó 125 mg de cada CA y se mezclaron por 24 horas bajo agitación constante con 20 mL de cada una de las soluciones preparadas anteriormente. Se filtró y las soluciones remanentes fueron tituladas con 0,05 M de HCl (Merck, P.A.) estandarizado previamente de acuerdo al método ASTM E200-08.

Determinación del punto de carga cero

Se determinó el punto de carga cero de la superficie preparando soluciones de diversos pH en un rango de 2 a 8. Se mezcló 50 mg de CA con 20 mL de las soluciones preparadas previamente y se mantuvo bajo agitación constante por 24 horas. Luego, la mezcla se filtró y se determinó su pH empleando un potenciómetro marca WTW, modelo 537 y un electrodo de pH de Ag/AgCl con electrolito líquido de KCl 0,1 M marca SenTix, modelo 81. Se generó una gráfica de los datos del pH inicial y pH final de las soluciones, la curva obtenida corta el eje X, siendo el punto de corte sobre el eje X el punto de carga cero.

Difracción de rayos X

La determinación de los óxidos formados en la superficie del CA se realizó mediante el análisis de rayos X de los CA modificados en un difractómetro marca Bruker, modelo D8-Focus, con una fuente de radiación CuK α y una longitud de onda de radiación de rayos X de 1,5406 Å.

Ensayos de análisis elemental

Se realizó la determinación del contenido de manganeso presente en los CA modificados mediante un tratamiento de digestión ácida de los mismos y su posterior análisis en un equipo ICP-OES marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000DV.

Microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis SEM con un equipo FEI modelo QUANTA 650 y el análisis EDS por medio de una plataforma INCA 250 EDS con un detector XMax de 20 mm acoplado al equipo.

Experimentos de adsorción

Todas las soluciones de mercurio fueron preparadas a partir de un estándar de mercurio de 1000 mg/L (Merck, CertiPur). Para la determinación de mercurio se empleó la técnica de espectroscopia de absorción atómica mediante la generación de vapor frío (AAS-CV) basado en el método EPA 245.1.

Ensayos cinéticos

Se empleó una solución estándar de mercurio de 1000 mg/L (Merck, grado Certipur). Para los ensayos de cinética de adsorción se empleó 20 mL de una solución de 5 ppm de mercurio y 12 mg de CA a temperatura ambiente y un pH de 2 y 3,5. Se mantuvieron en agitación constante por un tiempo determinado (entre 5 y 1400 min).

A fin de entender los mecanismos de adsorción, los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y difusión intraparticular que se presentan en la tabla 1.

Ensayos de isotermas

Los ensayos para las isotermas se realizaron empleando un tiempo de contacto de 4 horas en un rango de concentraciones de 10 a 40 ppm para un pH de 2 y de 10 a 70 ppm para un pH de 3,5.

Los resultados experimentales se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Temkin que se presentan en la tabla 2.

Tabla 1. Modelos cinéticos de adsorción.

Representación matemática	Parámetros
Pseudo primer orden	
$\log(q_e - q_t) =$ $\log(q_e) - \left(\frac{k_1}{2,303}\right)t$	k_1 (1/min) = velocidad inicial de adsorción q_e (mg/g) = capacidad de adsorción en el equilibrio q_t (mg/g) = capacidad de adsorción al tiempo "t"
Pseudo segundo orden	
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	k_2 (g/mg-min) = velocidad inicial de adsorción q_e (mg/g) = capacidad de adsorción en el equilibrio q_t (mg/g) = capacidad de adsorción en el tiempo "t"
Difusión intraparticular	
$q_t = k_{diff} t^{0.5} + C$	k_{diff} (mg/g-min ^{1/2}) = constante de difusión intraparticular C (mg/g) = relacionado con el espesor de la capa limitante

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

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

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

Tabla 2. Modelos de isotermas de adsorción.

Representación matemática	Parámetros
Freundlich	
$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log c_e$	<p>q_e (mg/g) = capacidad de adsorción en el equilibrio</p> <p>C_e (mg/L) = Concentración del soluto en la solución en el equilibrio</p> <p>K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g) = constante relacionada con la capacidad de adsorción</p> <p>1/n (adimensional) = representan la intensidad de adsorción</p>
Langmuir	
$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x}} + \frac{c_e}{q_{m\acute{a}x}}$	<p>q_e (mg/g) = capacidad de adsorción en el equilibrio</p> <p>C_e (mg/L) = concentración del soluto en la solución en el equilibrio</p> <p>K_L (L/mg) = constante relacionada con el calor de adsorción</p> <p>$q_{m\acute{a}x}$ (mg/g) = valor de capacidad máxima de adsorción</p>
Temkin	
$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T) + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln c_e$	<p>RT/b = relacionado al calor de adsorción</p> <p>b (J/mol) = variación de la energía de adsorción</p> <p>A_T (L/mg) = constante de equilibrio de enlace</p>
Redlich-Peterson	
$\ln \left(A_{RP} \frac{c_e}{q_e} - 1 \right) = G \ln(c_e) + \ln(B_{RP})$	<p>A_{RP}, B_{RP} (grado de heterogeneidad) = parámetro de Redlich-Peterson</p> <p>$G \approx 0$ tiende a Freundlich</p> <p>$G \approx 1$ tiende a Langmuir</p>
Dubinin-Radushkevich	
$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} \epsilon^2$	<p>$\epsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{c_e} \right]$</p> <p>$q_s$ (mg/g) = capacidad de saturación de la isoterma (mg/g)</p> <p>K_{ad} = relacionado a la energía libre media de sorción</p>

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica

Ensayos de adsorción-desorción de N₂

En el análisis textural mediante la técnica BET se observa que las muestras presentan una isoterma de adsorción de N₂ del Tipo I correspondiente a materiales microporosos (figura 1).

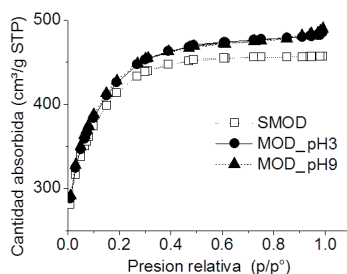


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los CA.

Se puede observar que el área superficial total y tamaño de poro se incrementa en el caso de los CA modificados pero no de manera significativa, siendo mayor para el caso de MOD_pH9 (tabla 3).

Tabla 3. Análisis texturales del CA sin modificar y modificado.

Muestra	Área (m ² /g)			Tamaño de poro (nm)
	Total	Microporosa	Mesoporosa	
SMOD	1484,42	1353,04	131,38	1,08
MOD_pH 3	1529,66	1388,03	141,63	1,12
MOD_pH9	1537,36	1384,19	153,17	1,14

Titulación Boehm

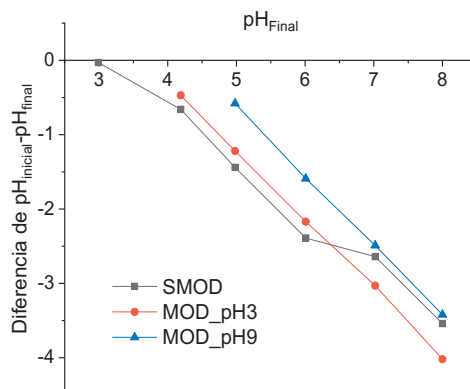
La acidez superficial total de los CA fue muy similar entre ellos (tabla 4). En los CA modificados se observa una disminución de los grupos carboxílicos y un incremento de los grupos fenólicos respecto a SMOD. La disminución de los grupos carboxílicos y lactónicos y el aumento de los grupos fenólicos confieren un carácter básico a la superficie del carbón activado. Los valores de titulación Boehm son referenciales y sirven para la comparación entre los CA preparados.

Tabla 4. Resultados de acidez superficial de acuerdo a la titulación Boehm.

Muestra	Acidez superficial		Grupos	
	total (H ⁺ mmol/g)	Fenólicos	Lactónicos	Carboxílicos
SMOD	0,9714	0,2043	0,384	0,3832
MOD_pH3	1,0166	0,3389	0,337	0,3403
MOD_pH9	0,9328	0,5087	0,084	0,3405

Determinación del punto de carga cero

Como se indicó anteriormente, el punto de carga cero se determinó a partir de las curvas generadas con los pH iniciales y finales de cada solución que estuvo en contacto con el CA. Las curvas obtenidas se presentan a continuación:

**Figura 2.** DRX de los CA modificados con manganeso.

Las ecuaciones de las curvas obtenidas a partir de dichos puntos se presentan a continuación:

$$\text{SMOD: } y = -0,7049x + 2,1158$$

$$\text{MOD_pH3: } y = -0,9221x + 3,3875$$

$$\text{MOD_pH9: } y = -0,9355x + 4,0632$$

El valor de potencial de carga cero se obtiene al igualar a cero el valor de “y”. El punto de carga cero se incrementó en los CA modificados, alcanzando el máximo en MOD_pH9 (tabla 5). Esto indica que los CA modificados presentan una superficie cargada negativamente a pH mayores; de esta manera se ve favorecida la adsorción de metales al aumentar el pH de la solución. Esto se puede atribuir al incremento del carácter básico de la superficie del carbón activado debido al incremento de los grupos fenólicos con respecto a los otros grupos funcionales presentes en su superficie⁸.

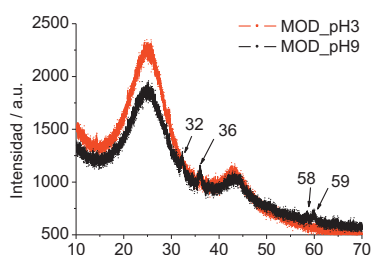
Tabla 5. Punto de carga cero de la superficie de los CA.

Muestra	SMOD	MOD_pH3	MOD_pH9
pHpzc	3,00	3,67	4,35

Lalhmunsiana *et al.*⁷ reportaron la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} sobre carbón activado modificado con óxidos de manganeso cuya carga cero de superficie fue 6,2. Se determinó que la adsorción de Cu^{2+} y Pb^{2+} es menor a pH más ácidos. Se ha reportado en zeolitas modificadas⁹ con manganeso un pHpzc de 3,8 y en arena modificada¹⁰ con manganeso un valor de 6,28. Se ha reportado que la presencia de óxidos de manganeso mejora las propiedades redox e incrementa la cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie de materiales¹¹ como el $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. Los óxidos de manganeso sin soporte no presentan estas características debido a su mayor tamaño de partícula¹². Faulconer y Mazyck¹³ indican que tanto los grupos funcionales oxigenados como el punto de carga cero son factores determinantes en la adsorción de Hg(II).

Difracción de rayos X

Se observa en la figura 3, el análisis de DRX de las muestras de CA, la predominancia de dos picos anchos en 2θ entre 20° y 30° y esto se debe a la estructura amorfa del carbón activado¹⁴. Se puede observar débiles picos de difracción a 2θ a 32° , 36° , 58° y 59° en la muestra modificada en medio básico que corresponden a los cristales de Mn_3O_4 . La falta de picos en el carbón modificado en medio ácido puede deberse al menor contenido de manganeso impregnado sobre la superficie del carbón, lo cual fue confirmado con los datos obtenidos por ICP OES sobre el contenido de Mn en los carbones modificados. Los resultados son similares a los obtenidos por Tang, Q. *et al.*¹⁵.

**Figura 3.** DRX de los CA modificados con manganeso.

Se ha reportado en arenas modificadas¹⁶ con manganeso la presencia principalmente de vernadita ($\delta\text{-MnO}_2$) y mediante el empleo de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se ha determinado una valencia mixta de Mn^{+3} y Mn^{+4} .

Ensayos de análisis elemental

Los análisis elementales por ICP-OES han determinado un incremento en el contenido de manganeso en los carbones modificados a pH 9 (tabla 6).

Tabla 6. Determinación del contenido en % de manganeso presente en los CA.

Muestra	MOD_pH3	MOD_pH9
% de manganeso	0,96	1,32

Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se presentan en la figura 4.

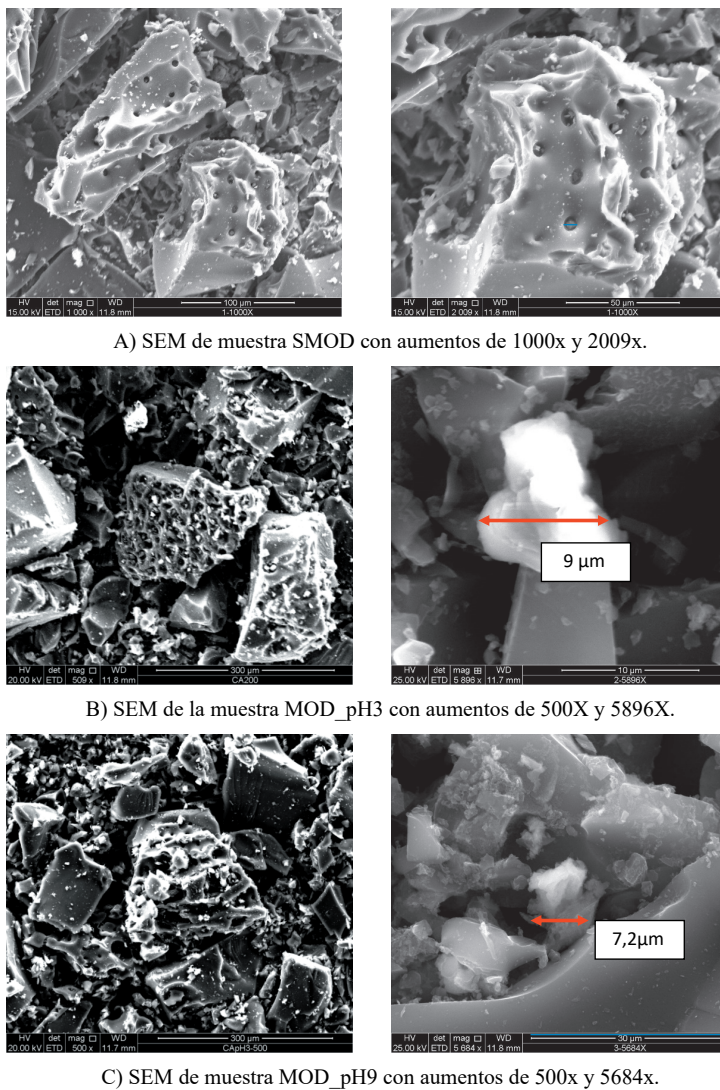


Figura 4. SEM del CA sin modificar (A) y modificado a pH3 (B) y pH 9 (C).

En la figura 4 - A se presenta la microfotografía obtenida de la muestra SMOD. La figura_4 - A y B presenta la microfotografía obtenida de la muestra MOD_pH3 y MOD_pH9. Se puede observar que la muestra SMOD presenta porosidad muy desarrollada con un tamaño promedio de poro de 8 μm . Del otro lado, las muestras MOD_pH3 y MOD_pH9 (figura 4 - B y C) muestran una superficie con presencia de óxidos de manganeso. Como se puede observar en la tabla 3 el área superficial total aumenta ligeramente al igual que su área mesoporosa y que el tamaño de poro. Los ligeros cambios en la morfología del material se pueden atribuir al tratamiento poco severo realizado para la modificación con óxido de manganeso del CA.

Ensayos cinéticos e isotermas

La composición del Hg(II) en soluciones acuosas es complejo y varía de acuerdo al pH presentándose como especie dominante a un pH < 3,0. El compuesto $\text{Hg}(\text{OH})_2$ se vuelve dominante a un pH > 5,0. En el rango de pH de 3 a 5 podemos encontrar las especies⁹ Hg(II), HgOH^+ y $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

Ensayos cinéticos

Los parámetros obtenidos para los modelos cinéticos se presentan en la tabla 7. Los resultados se ajustaron al modelo de pseudo segundo orden, lo cual indicaría que la etapa limitante es el proceso de sorción en vez del de difusión. La capacidad de adsorción se incrementó con el aumento del pH de la solución de 2 a 3,5. La menor capacidad de adsorción en una solución de pH_2 se atribuye a la competencia entre los iones H^+ contra los Hg(II) por el mismo sitio activo del adsorbente.

Tabla 7. Parámetros cinéticos.

Muestra	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
Solución pH 2						
SMOD	3,178	0,008	0,631	7,71	0,006	1,00
MOD_pH3	-	-	-	7,61	0,021	1,00
MOD_pH9	3,004	0,007	0,809	7,57	0,014	1,00
Solución pH 3,5						
SMOD	8,98	0,042	0,76	8,07	0,010	1,00
MOD_pH3	5,82	0,030	0,96	7,72	0,012	1,00
MOD_pH9	8,93	0,041	0,79	8,21	0,010	1,00

Leyenda: Unidades $q_e = \text{mg g}^{-1}$ y $K_1 = \text{min}^{-1}$, $K_2 = \text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$.

La adsorción de mercurio está relacionada principalmente a la captura de sus especies catiónicas, y en menor medida de sus especies aniónicas que se encuentran en pH básicos. Las especies HgOH^+ y Hg(II) son capturadas en mayor medida que las HgCl^+ .¹⁵ A condiciones ácidas (pH 3-5), el efecto del pH en la remoción de Hg(II) se da mediante repulsión

electrostática debido a que se espera que el adsorbente y adsorbato se encuentran cargados positivamente. Sin embargo, al disminuir la concentración de H^+ , manteniendo constante la concentración de Hg^{2+} , produce un incremento en su remoción debido a la disminución de la competencia con los iones H^+ por los sitios de sorción y al cambio de la carga de la superficie del CA al pasar su punto de carga cero^{15,16,17,18}.

La muestra SMOD presenta una mayor capacidad de adsorción a pH 2 siendo superada por la muestra MOD_pH9 al incrementarse el pH de la solución a 3,5. Se puede observar un incremento de los grupos fenólicos en MOD_pH9, además, que presenta un mayor número de sitios activos debido a la presencia de los óxidos de manganeso. Se ha reportado que existe una fuerte interacción del mercurio con los grupos MnO_2 o $MnOOH$.

La formación de $MnO_2=Hg(II)$ o $MnOOH=Hg(II)$ puede ocurrir durante el proceso de sorción^{19,20} por medio de un intercambio de ligandos o la formación de complejos en la superficie del carbón activado modificado con óxido de manganeso²⁰. El incremento del pH disminuye el efecto competitivo de los iones H^+ . Además, la superficie del carbón activado se carga negativamente al estar sobre su punto de carga cero. Se puede observar que la muestra SMOD tiene un pHPZC de 3 y la muestra MOD_pH9 de 4,75 (tabla_5), lo cual estaría favoreciendo la adsorción en la muestra SMOD. La capacidad de adsorción en los ensayos de cinética fue de 8,00 y 8,14 mg/g para el SMOD y MOD_pH9, lo cual está acorde con los resultados cinéticos del modelo de pseudo segundo orden (tabla_7). Además, si bien la diferencia es muy pequeña, el método de determinación de Hg alcanza límites de detección de 0,1 $\mu g/L$ de mercurio con un valor de incertidumbre estimada de 0,3 $\mu g/L$. El Hg(II) presenta una toxicidad alta a muy pequeñas concentraciones, por tal motivo, es de suma importancia la remoción total del mercurio, asimismo, las pequeñas diferencias en las concentraciones presentes en el agua tienen una importancia indiscutible.

De acuerdo al modelo de pseudo segundo orden, la velocidad de adsorción es determinada por las reacciones químicas. Al inicio, el proceso de adsorción es rápido debido a la mayor cantidad de sitios activos presentes en la superficie del CA que pueden combinarse con el Hg(II).

La velocidad de adsorción disminuye con el incremento del tiempo de adsorción debido a la reducción de sitios activos sobre la superficie del CA y la disminución del gradiente de concentración entre la interfaz sólido-líquido (figura 5).

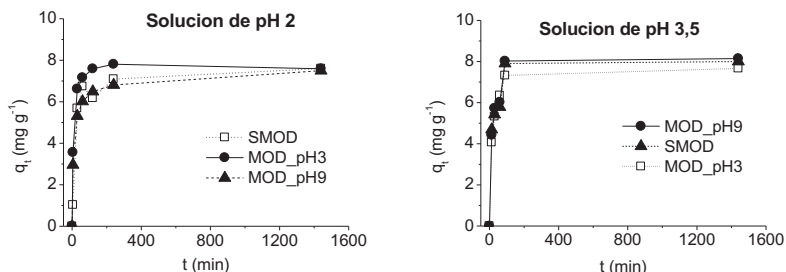


Figura 5. Curvas cinéticas de adsorción de mercurio en las muestras seleccionadas en una solución de pH 2 y 3,5.

Arshadi¹ y Lu *et al.*²¹ encontraron que el mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden. Lu *et al.*²¹ mostraron que el modelo cinético de adsorción de pseudo segundo orden presentó un mejor ajuste, sugiriendo que el proceso de adsorción ocurre en dos etapas; una primera etapa consistiría en una rápida propagación del Hg(II) sobre la superficie del carbón activado, seguido de una etapa lenta en la cual el Hg(II) pasa al interior de los microporos y se combina con los sitios activos internos. Además, reportaron que el área superficial específica no tuvo mayor influencia en la adsorción del mercurio.

Modelo de difusión intraparticular

No se observó una relación lineal entre las variables qt y $t^{1/2}$; sin embargo, se pudo diferenciar tres etapas diferentes.

En la primera etapa se observa una velocidad de adsorción alta, en esta etapa solo existe la resistencia externa de transferencia de masas del CA. En la segunda etapa disminuye la velocidad de adsorción, sin embargo, no se observa intercepción con el origen indicando que la difusión intraparticular no es el factor limitante (figura 6). En la última etapa se alcanza el equilibrio y la difusión intraparticular disminuye drásticamente debido a la extremadamente baja concentración del analito remanente en la solución (tabla 8).

Tabla 8. Parámetros de difusión intraparticular a distintos pH.

Muestra	k_{dif1}	k_{dif2}	k_{dif3}	C_1	C_2	C_3	R_1^2	R_2^2	R_3^2
Solución pH 2									
SMOD	0,46	0,58	0,04	0,00	1,05	6,03	1,00	0,67	0,75
MOD_pH3	1,59	0,45	0,00	0,00	3,27	7,73	1,00	0,82	0,13
MOD_pH9	1,32	0,40	0,04	0,00	2,55	6,18	1,00	0,88	0,98
Solución pH 3.5									
SMOD	1,30	0,26	0,04	0,00	3,84	6,45	1,00	0,94	0,33
MOD_pH3	1,13	0,55	0,03	0,00	2,17	6,57	1,00	0,99	0,54
MOD_pH9	1,23	0,38	0,04	0,00	3,27	6,64	1,00	0,84	0,34

Leyenda: Unidades de K_{dif1} , K_{dif2} , K_{dif3} = $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$.

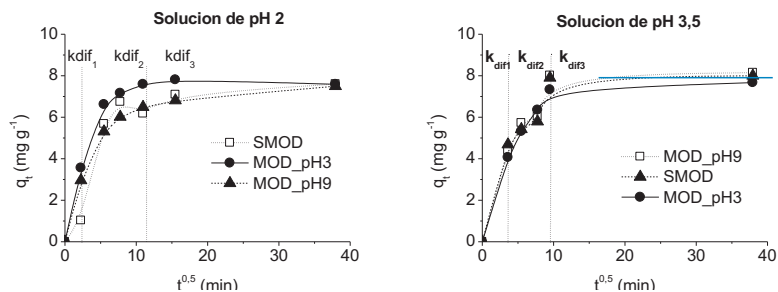


Figura 6. Cinéticas de adsorción de las muestras seleccionadas de acuerdo con el modelo de difusión intraparticular en una solución de pH 2 y 3,5.

Isotermas de adsorción

Los ensayos de isotermas en una solución a pH 2 dieron una máxima capacidad de adsorción para SMOD, siendo similares los resultados para los carbones modificados (tabla 9). El modelo de Freundlich presentó un coeficiente de correlación alto y una menor desviación estándar normalizada. Por tal motivo, puede establecerse que el proceso de adsorción de mercurio se llevó a cabo en sitios activos heterogéneos y con la formación de multicapas.

Los ensayos de isotermas en una solución a pH 3,5 (figura 7) dieron como resultado una capacidad de adsorción similar para las muestras SMOD y MOD_pH9. Se evidencia un proceso de adsorción con tendencia al tipo Freundlich. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Rao *et al.*²².

Tabla 9. Resultados experimentales de las isotermas de adsorción.

Medio	Solución pH 2			Solución pH 3.5		
	Muestra	SMOD	MOD_pH3	MOD_pH9	SMOD	MOD_pH3
Freundlich						
K_F	15,65	12,83	12,59	23,15	19,87	23,98
1/n	0,23	0,24	0,23	0,36	0,41	0,33
r²	1,00	1,00	1,00	0,96	0,93	0,96
% ΔE	3,17	1,68	1,91	27,09	22,47	20,52
Langmuir						
qm	33,62	29,39	27,79	79,66	76,52	78,29
K _L	0,56	0,43	0,46	0,33	0,27	0,27
r ²	0,992	0,987	0,994	0,998	0,976	0,973
% ΔE	18,71	17,52	14,91	13,02	26,13	33,83
Temkin						
B	0,48	0,54	0,57	0,17	0,16	0,20
A_T	20,73	15,11	16,56	4,84	3,93	8,35
r ²	0,97	0,98	0,98	0,92	0,75	0,77
% ΔE	5,71	4,71	4,42	19,08	26,74	30,64
Redlich Peterson						
G	0,79	0,78	0,78	0,78	0,82	1,00
A _{RP}	265	200	270	42	42	79
B _{RP}	15,89	14,68	20,58	1,03	1,05	1,37
r ²	1,00	1,00	1,00	0,93	0,94	0,94
% ΔE	4,24	2,04	2,08	26,60	29,24	217,23
Dubinin-Radushkevich						
qs	27,86	24,22	23,25	56,60	50,11	44,95
E	1749,15	1420,39	1355,00	1153,36	1628,29	2721,04
r ²	0,86	0,87	0,87	0,85	0,62	0,58
% ΔE	57,66	57,58	57,23	80,57	47,02	78,86

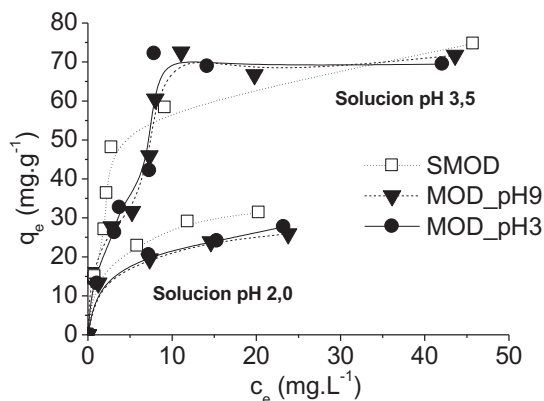


Figura 7. Isotermas de adsorción de los CA modificados y sin modificar en soluciones de distinto pH.

Lu *et al.*²¹ reportaron que el mercurio presentó un mejor ajuste con el modelo de Langmuir. Arshadi *et al.* indicaron que el modelo de Langmuir-Freundlich mostró un mejor ajuste para la remoción de mercurio empleando partículas de cloruro de manganeso. Asasian *et al.*²³ reportaron un mejor ajuste con el modelo de Freundlich para la remoción de mercurio.

CONCLUSIONES

1. El presente estudio muestra que el empleo de ultrasonido y una solución de nitrato de manganeso a pH 9 favorecen la formación de óxidos metálicos en la superficie del carbón activado.
2. Las cinéticas de adsorción fueron del tipo de pseudo segundo orden. Además, el mecanismo de adsorción predominantemente es del tipo Freundlich de acuerdo a las isotermas de adsorción.
3. Los carbones modificados con óxido de manganeso presentaron un aumento de su carga cero, siendo la adsorción de mercurio más efectiva pasando el punto de carga cero de dichos carbones. Los CA modificados presentaron un incremento en su punto de carga cero debido al incremento de los grupos fenólicos en su superficie.
4. La adsorción de mercurio fue mayor en el carbón activado modificado en comparación con el carbón activado sin modificar a un pH mayor al punto de su carga cero. El CA MOD_pH9 alcanzó una mayor capacidad de adsorción que MOD_pH3.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Dirección de Gestión de la Investigación de la PUCP, a través de la subvención DGI 2014-0051.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Arshadi M. Manganese chloride nanoparticles: A practical adsorbent for the sequestration of Hg(II) ions from aqueous solution. *Chem Eng J.* 2015; 259: 170-182.
2. Mallyekkal S, Phillip L, Pradeep T. As(III) removal from drinking water using manganese oxide coated alumina: performance evaluation and mechanistic details of surface binding. *Chem Eng J.* 2009; 153(1-3): 101-107.
3. Lisha K, Mallyekkal S, Pradeep T. Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water. *Chem Eng J.* 2010; 160(2): 432-439.
4. Henriques B, Goncalves G, Emami N, Pereira E, Vila M, Marques P. Optimization graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water. *J Hazard Mater.* 2016; 301: 453-461.
5. Obregón-Valencia D, Sun-Kou M. Comparative cadmium adsorption study on activated carbon prepared from aguaje (*Mauritia flexuosa*) and olive fruit stones (*Olea europea* L.). *J Environ Chem Eng.* 2014; 2(4): 2280-2288.
6. Sun-Kou M, Obregón-Valencia D, Pinedo-Flores A, Paredes-Doig A, Aylas-Orejón J. Adsorption of heavy metals using activated carbons prepared from aguaje stones. *Rev Soc Quím Perú.* 2014; 80(4): 226-236.
7. Lalhmunsiana, Mok Lee S, Tiwari D. Manganese oxide immobilized activated carbons in the remediation of aqueous wastes contaminated with copper (II) and lead (II). *Chem Eng J.* 2013; 225: 128-137.
8. Pérez N, Sánchez M, Rincón G, Delgado L. Study of the behavior of metal adsorption in acid solutions on lignin using a comparison of different adsorption isotherms. *Lat Am Appl Res.* 2007; 37(2): 157-162.
9. Taffarel R, Rubio J. Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Miner Eng.* 2010; 23: 1131-1138.
10. Tiwari D, Laldanwngliana C, Choib C, Mok S. Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions. *Chem Eng J.* 2011; 171(3): 958-966.
11. Deshetti J, Ippolito S, Sabri Y, Tardio J, Selvakannan PR, Nafady A, Reddy B, Bhargava S. Ceria-zirconia modified MnOx catalysts for gaseous elemental mercury oxidation and adsorption. *Catal Sci Technol.* 2016; 6: 1792-1803.
12. Xu H, Qu Z, Zong C, Huang W, Quan F, Yan N. MnOx/Graphene for the Catalytic Oxidation and Adsorption of Elemental Mercury. *Environ Sci Technol.* 2015; 49(11): 6823-6830.
13. Faulconer E, Mazyck D. Influence of activated carbon surface oxygen functionality on elemental mercury adsorption from aqueous solution. *Environ Chem Eng.* 2017; 5(3): 2879-2885.
14. Tang Q, Huang X, Chen Y, Liu T, Yang Y. Characterization and catalytic application of highly dispersed manganese oxides supported on activated carbon. *J Mol Cat A-Chem.* 2009; 301(1-2): 24-30.
15. Di Natale F, Erto A, Lancia A, Musmarra D. Mercury adsorption on granular activated carbon in aqueous solutions containing nitrates and Chlorides. *J Hazard Mater.* 2011; 192 (3): 1842-1850.

16. Huang S, Ma C, Liao Y, Min C, Du P, Jian Y. Removal of mercury(II) from aqueous solutions by adsorption on poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) nanofibrils: Equilibrium, kinetics, and mechanism studies. *J Nanomater.* 17 de marzo de 2016;2016:7245829. doi: 10.1155/2016/7245829
17. Awad F, El-Shall S. Effective removal of mercury(II) from aqueous solutions by chemically modified graphene oxide nanosheets. *Arab J Chem.* 2020, 13(1): 2659-2670.
18. Kadirvelu K, Kanmani P, Senthilkumar P, Subburam V. Separation of mercury(II) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon prepared from *Eichhornia crassipes*. *Sci Technol.* 2004, 22(3): 207-222.
19. Tang J, Huang Y, Gong Y, Lyu H, Wang Q, Ma J. Preparation of a novel graphene oxide/Fe-Mn composite and its applications for aqueous Hg(II) removal. *J Hazard Mater.* 2016; 316: 151-158.
20. Li Y, Xia M, An F, Ma N, Jiang X, Zhu S, *et al.* Superior removal of Hg(II) ions from wastewater using hierarchically porous, functionalized carbon. *J Harzard Mater.* 2019; 371(5): 33-41.
21. Lu X, Jiang J, Sun K, Wang J, Zhang Y. Influence of the pore structure and Surface chemical properties of activated carbon on the adsorption of mercury from aqueous solutions. *Mar Pollut Bull.* 2014; 78(1-2): 69-76.
22. Rao M, Reddy D, Venkateswarlu P, Seshaiiah K. Removal of mercury from aqueous solution using activated carbon prepared from agricultural by product/waste. *J Environ Manage.* 2009; 90(1): 634-643.
23. Asasian N, Kaghazchi T, Soleimani M. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *J Ind Eng Chem.* 2012; 18(1): 283-289.

INFORMES

XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA *“Dra. Olga Lock Sing de Ugaz”*



I CONGRESO IBERO/LATINOAMERICANO DE NANOTECNOLOGÍA, NANOCIENCIA Y APLICACIONES *“Dra. Catalina Ruiz Pérez”*

La Sociedad Química del Perú no es ajena al momento difícil por la que atraviesa el mundo entero debido a la pandemia ocasionada por el temido coronavirus, y en salvaguarda de la salud y seguridad de los asistentes nacionales e internacionales, tomó la decisión de postergar el evento para el próximo año **(18 al 20/10/2021)** en el que celebraremos juntos :

- El Bicentenario de la Independencia del Perú como país soberano.
- El 88 aniversario de nuestra Institución.
- La derrota del covid-19.

Nuestro compromiso de mantenernos unidos en el conocimiento, a pesar de las distancias y diversidad cultural, nos permite apostar por el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología.



XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA
“Dra. Olga Lock Sing de Ugaz”
I CONGRESO IBERO LATINOAMERICANO DE NANOTECNOLOGÍA,
NANOCIENCIAS Y APLICACIONES
“Dra. Catalina Ruiz Pérez”
Del 18 al 20 de octubre 2021