

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

# REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 87 N° 4  
OCTUBRE - DICIEMBRE - 2021



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ



**REVISTA**  
**de la**  
**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

**(Rev Soc Quím Perú)**

**ISSN impreso: 1810-634X**

**ISSN on line: 2309-8740**

**Revista Trimestral**

**Comité Editor**

**Editor en Jefe** : Ana Cecilia Valderrama Negrón

**Miembros** : Julio Santiago Contreras

Lisveth Flores Del Pino

Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

**Comité Consultivo**

Alarcón Cavero, Hugo Arturo  
**Universidad Nacional de Ingeniería**

Gamboa Fuentes, Nadia  
**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Areche Medina, Carlos Alberto  
**Universidad de Talca – Chile**

Ruiz Quiroz, Julio  
**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

Castro Mandujano, Olivio Nino  
**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Santiago Contreras, Julio  
**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

Cedrón, Juan Carlos  
**Universidad De la Laguna – España**

Valderrama Negrón, Ana Cecilia  
**Universidad Nacional de Ingeniería**

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

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: [sqperu@gmail.com](mailto:sqperu@gmail.com)

Portal web: [www.sqperu.org.pe](http://www.sqperu.org.pe)

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

**Certificado N° 95-1567**

---

**Vol 87**

**OCTUBRE - DICIEMBRE 2021**

**N° 4**

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00



**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**  
**CONSEJO DIRECTIVO**  
**(marzo 2020 – marzo 2022)**

<b>Presidente</b>	: Mg. Helmer Heli Lezama Vigo
<b>Vice-Presidente</b>	: Mg. Neptalí Ale Borja
<b>Tesorero</b>	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
<b>Secretaria</b>	: Lic. Nora Emperatriz Alvino De la Sota
<b>Director Administrativo</b>	: Ing. Patricio Eudes Muñoz Huillcas
<b>Vocales</b>	: Quím. Rodolfo Pumachagua Huertas Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas Dr. Fernando Carlos Carrasco Solís Mg. Nora Gabriela Herrera Hernández Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga Mg. Max Jorge Carlos Salazar

**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**



**CONTENIDO**  
**(Vol. 87 – N° 4 – 2021)**

<b>Editorial</b> .....	307
------------------------	-----

**Trabajos Originales**

- Biopelículas a base de quitosano y aceite esencial de <i>Minthostachys Mollis</i> (MUÑA) con propiedades antioxidante y antimicrobiana, por Kaysser A. Villar Calero, Gustavo A. Ruiz Pacco, Cesar M. Fuertes Ruiton.	309
- Colorantes naturales antocianicos extraídos de frutos de <i>Berberis humbertiana</i> y <i>Berberis boliviana</i> para su uso en yogures, por Carla del Carpio Jiménez.	321
- Composición química, valor biológico y glucosinolatos de harina de maca negra ( <i>Lepidium meyenii</i> W.) extruida y obtención de mezcla con avena ( <i>Avena sativa</i> ), por Mery Baquerizo Canchumanya, Lucy Córdova Ponce, Cesar Samaniego Rafaele, Fredy Yábar Villanueva, Luis Artica Mallqui, Vilma Reyes De la Cruz.	332
- Evaluación de la actividad antioxidante del extracto acuoso del fruto micro pulverizado de <i>Solanum melongena</i> L. “berenjena” ( <i>Solanaceae</i> ), por Milagritos Roxana Pérez Alvarez, Jorge Arroyo Acevedo, Eva Ramos Llica, Mónica Guadalupe Retuerto Figueroa.	345
- Evaluación del recubrimiento de la ignimbrita con polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata, por Paslinda Rodríguez Cruz, Julia Zea Alvarez, Corina Vera Gonzales, María Elena Talavera Núñez.	353
- Optimización del proceso de remoción de $Pb^{2+}$ y $Zn^{2+}$ por el material adsorbente- floculante NeoniteMR, por Eder C. Vicuña Galindo, Alissa Soto Huamán.	370
- Antocianinas en corontas y extractos de maíz morado ( <i>Zea mays</i> L.) “INIA 615” conservados en anaquel, por Samuel Cerro-Ruiz, Leonardo Espillico-Cormilluni.	386
- Fe de erratas	397

---

**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](mailto: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](mailto:sqperu@gmail.com)

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

### **Contaminación ambiental , respeto a la sociedad y al medio ambiente**

El ser humano en general, de manera espontánea respeta a sus semejantes, por esta razón lo que haga tiende a evitar daño a los demás. Sin embargo, la cultura de respeto a la naturaleza institucionalmente es muy reciente. Recuerdo los inicios de mi etapa laboral en la industria petrolera, sin el menor respeto desfogaban pozos a la atmósfera para aliviar la presión de estos cuando eran intervenidos para un servicio. Alguna vez observé este detalle a mi jefe y su respuesta fue despectiva por mi noviciado en esa actividad. Con el transcurrir del tiempo y debido a serias penalidades sobre compañías petroleras en el extranjero, estas tomaron mayor atención e iniciaron programas de evaluación de proyectos para estudiar los impactos que sus operaciones causan al ambiente y poblaciones aledañas. Ahora los desfuegos de pozos están prohibidos y también toda operación que emita gases nocivos a la salud humana, vida acuática, aves, etc.. Las emisiones, por ejemplo de H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, metano y otros, son controladas con programas de monitoreo y mitigación que permanentemente son revisadas por consultores internos y externos. Sin embargo, hay que reconocer que es difícil conseguir niveles cero de contaminación debido a imperfecciones en los materiales, corrosión y diversos fenómenos químicos, prácticas indebidas, cambios operacionales, personal improvisado y anomalías operativas de alto riesgo entre otros aspectos.

Profesionales de la ciencia química , dedicados al análisis de detalle, somos requeridos para participar en la formulación de políticas de control de impactos ambientales , participamos en la visualización y conceptualización del proyecto, fundamentalmente. Posteriormente puesto el proyecto en operación, participamos en programas de monitoreo y remediación. He tenido la oportunidad de participar en la elaboración de políticas de control y remediación de la corrosión atmosférica, corrosión por suelo y corrosión interna en ductos, en sistemas de almacenamiento, etc. El foco de nuestra atención ha sido , siempre, la prevención de la ocurrencia de falla y su rápida remediación. Con métodos actuales de alertas automáticas de problemas operativos el control es usualmente oportuno, sin embargo, se complica en áreas remotas y de alto impacto social. La cercanía a áreas pobladas expone a las instalaciones a acciones vandálicas. En algunos países, los pobladores agujerean los ductos para abastecerse de hidrocarburo líquido o gaseoso, en el pasado esto ocurría en el norte nuestro.

El mar es un cuerpo receptor de contaminantes inmenso, y por tanto recibe toda clase de contaminación, igual el aire y suelos. Imagínense el impacto ambiental que causa el intenso tránsito marítimo por el comercio, el agua de desecho de plantas de ósmosis inversa, ahora la generación de energía eólica en operaciones mar adentro, agua de pozos petroleros sobre saturadas de sales que se desechan al mar bajo la concepción de que es un cuerpo inmenso capaz de diluir estas sin el menor “daño”. Amén de la contaminación costera.

En el caso de contaminación por hidrocarburos esto puede ocurrir en operaciones de carga y descarga a tierra de hidrocarburos líquidos. En esta oportunidad se contamina el agua de mar y en casos menos comunes el suelo marino, pero si es común los suelos de playa. Las

causas pueden ser por roturas, fallas en conexiones, debido a esfuerzos mecánicos anormales externos e internos, corrosión interna o externa. El impacto y su remediación dependerá de si el hidrocarburo es parafínico o asfaltenico, por ello es importante conocer sus propiedades básicas, gravedad API, contenido de agua, sales expresadas en cloruros.

El gobierno y sus órganos de supervisión en general deben de equiparse de personal con un perfil alto de responsabilidad social y conocimiento científico y tecnológico para garantizar una efectiva ejecución de la supervisión de las políticas ambientales de las empresas, sea cual fuera el ámbito en el que operen.

*Claver Hugo Guerra Carvallo*  
*MSc Químico*

## BIOPELÍCULAS A BASE DE QUITOSANO Y ACEITE ESENCIAL DE *Minthostachys Mollis* (MUÑA) CON PROPIEDADES ANTIOXIDANTE Y ANTIMICROBIANA

Kaysser A. Villar Calero<sup>a</sup>, Gustavo A. Ruiz Pacco<sup>a</sup>, César M. Fuertes Ruitón<sup>a\*</sup>

### RESUMEN

Las películas comestibles con fines de empaquetamiento y reemplazo del material plástico son producidas a base de materias primas biodegradables como polisacáridos y agentes con propiedades biológicas, haciendo que el producto final se constituya en una alternativa para la protección y extensión de la vida útil de alimentos. La presente investigación tuvo como objetivo central evaluar la actividad antioxidante y antimicrobiana de biopelículas de quitosano funcionalizadas con aceite esencial de muña. Para tal fin se formularon 12 biopelículas con 3 concentraciones de quitosano (1, 2 y 3%) y 3 de aceite esencial (0.5, 2 y 5%) incluyendo blancos de solo quitosano. La actividad antioxidante evaluada en biopelículas con mayor contenido de aceite esencial de muña presenta más del 60% de captación de radical libre DPPH, mientras en la actividad antimicrobiana evaluada por placas petri cultivadas con cepas *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli* y *Aspergillus niger* que las biopelículas presentaron inhibición por en zona de contacto directo. Finalmente, las biopelículas con solo quitosano presentaron propiedades tensiles.

**Palabras clave:** Biopelícula, quitosano, funcionalizar, aceite esencial, antioxidante.

## EDIBLE FILMS BASED ON CHITOSAN AND ESSENTIAL OIL OF *Minthostachys Mollis* (MUÑA) WITH ANTIOXIDANT AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES

### ABSTRACT

Edible films for packaging and plastic material replacement purposes are produced based on biodegradable raw materials such as polysaccharides and agents with biological properties, making the final product an alternative for the protection and extension of the shelf life of foods. The main objective of the present research was to evaluate the antioxidant and antimicrobial activity of chitosan biofilms functionalized with muña essential oil. For this purpose, 12 edible films were formulated with 3 concentrations of chitosan (1, 2 and 3%) and 3 of essential oil (0.5, 2 and 5%) including chitosan-only blanks. The antioxidant activity

---

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales Juan de Dios Guevara, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Jr Puno 1002 – La Victoria, Lima- Perú. Email: cfuertesr@unmsm.edu.pe

evaluated in biofilms with a higher content of muña essential oil presents more than 60% of DPPH free radical uptake, while in the antimicrobial activity evaluated by petri dishes grown with *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Escherichia coli* and *Aspergillus niger* strains that the biofilms showed inhibition by the area of direct contact. Finally, the edible films with only chitosan showed tensile properties.

**Key words:** edible film, chitosan, functionalize, essential oil, antioxidant.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad ante la problemática de la acumulación y contaminación por plásticos y microplásticos que tardan muchos años en degradarse<sup>1,2</sup>, se están planteando alternativas ecológicas para paliar el impacto de estos productos al medio ambiente, dentro de estas propuestas destaca el empleo de biopolímeros que puedan sustituirlos<sup>3</sup>. Se está viendo por la generación de productos biodegradables y que además tengan un rol biológico, tales como las biopelículas o películas alimenticias funcionalizadas con diversos tipos de compuestos bioactivos, destacando los aceites esenciales<sup>4</sup>.

Las biopelículas constituyen una estrategia para asegurar la calidad alimentaria<sup>5</sup>, están formadas por polímeros del tipo polisacárido, influyen en los parámetros físicos y químicos, entre los que se incluyen la resistencia mecánica, elasticidad, permeabilidad de gases, humedad y transmisión de la luz. Estos parámetros se dividen en mecánicas de barrera, ópticas y estructurales<sup>6</sup>. Dentro de los polímeros más empleados en estas películas biodegradables, destaca el quitosano, polisacárido obtenido por desacetilación de la quitina de crustáceos, *per se* tiene capacidad antibacteriana, reduce la pérdida de agua al crear una barrera semipermeable que controla el intercambio de gases, entre otras propiedades fisicoquímicas<sup>7</sup>.

Las especies vegetales, especialmente las aromáticas, contiene una mezcla compleja de moléculas de naturaleza terapéutica, entre estas se encuentran compuestos con actividad antimicrobiana<sup>8,9</sup>. En nuestro país destaca la “muña” (*Minthostachys mollis*) una planta utilizada tradicionalmente como condimento, carminativo y digestivo en infusiones y tisanas, es conocida como “la menta de los andes”<sup>10</sup>. Uno de sus componentes más estudiados es su aceite esencial, rico en terpenos que le brindan propiedades antioxidantes<sup>11</sup> y antimicrobianas<sup>12,13</sup>.

Existe evidencia del empleo de diversos tipos de aceites esenciales funcionalizados a matrices de quitosano para la obtención de películas alimenticias o biopelículas con rol biológico<sup>14</sup>, sin embargo, hasta el momento no hay estudios sobre la asociación quitosano – aceite esencial de muña, lo que motivó la presente investigación.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Recolección de material biológico e identificación taxonómica

Las hojas de la especie *Minthostachys mollis* (muña) fue colectada en el poblado de Pomacochas, Bongará del departamento de Amazonas e identificados en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, siguiendo el sistema Cronquist (1988).

### Obtención y caracterización química del aceite esencial

El aceite esencial de muña fue obtenido por el método de arrastre de vapor<sup>15</sup> y caracterizado químicamente por CG-MS en la Unidad de Investigación en Productos Naturales de la UPCH. El aceite esencial fue caracterizado empleando el equipo CG-MS marca Agilent Technologies 7890 con detector de masas y columna de 60 m x 250  $\mu$ m x 0.25  $\mu$ m. Tiempo de corrida: 54 min; volumen de inyección: 1  $\mu$ L; Split: 100 -1; gas portador: helio (1 ml/min)

### Formulación y preparación de biopelículas

El quitosano de peso molecular medio se obtuvo de Sigma Aldrich, con grado de desacetilación entre 75% - 85% con respecto a la quitina proveniente de los caparazones de cangrejo.

La preparación de las soluciones se utilizaron tres concentraciones distintas de quitosano: 1%, 2% y 3% y tres concentraciones de aceite esencial de *Minthostachys mollis* "Muña": 0,5%, 2% y 5%. Como medio para disolución se usó solución de ácido acético al 1% v/v. Adicionalmente se emplearon propilenglicol y glicerina como agentes plastificantes. El total de fórmulas experimentales preparadas se pueden observar en la tabla 1.

**Tabla 1.** Diseño de experimental de fórmulas para biopelículas de quitosano con aceite esencial de muña.

	QUIT %	AE %	PPG %	GLI %	AA 1% (csp)
<b>F1</b>	3	5	2	5	100
<b>F2</b>	2	0.5	2	5	100
<b>F3</b>	1	2	2	5	100
<b>F4</b>	1	0.5	2	5	100
<b>F5</b>	3	0.5	2	5	100
<b>F6</b>	3	2	2	5	100
<b>F7</b>	1	5	2	5	100
<b>F8</b>	2	5	2	5	100
<b>F9</b>	2	2	2	5	100
<b>B1</b>	1	-	2	5	100
<b>B2</b>	2	-	2	5	100
<b>B3</b>	3	-	2	5	100

QUIT: quitosano; AE: aceite esencial; PPG: propilenglicol; GLI: glicerina; AA: ácido acético

Una vez preparada la solución se vierten 20 mL en una placa Petri de plástico de 90 mm de diámetro y se deja secar en una estufa de aire circulante por 24 horas a 40 °C hasta la formación de una película plástica que posteriormente será sometida a evaluación de sus propiedades mecánicas, antioxidante y antimicrobiana.

### **Actividad antioxidante**

La actividad antioxidante de las biopelículas se determinó según el método DPPH<sup>16</sup>; éste es un reactivo captador de radicales libres y reacciona con agentes con propiedades antioxidantes. Fueron evaluadas tanto para las biopelículas funcionalizadas con aceite esencial como para las biopelículas sin aceite esencial (blanco). La muestra de biopelículas fue disuelta en metanol hasta la concentración de 10 mg/mL. Interaccionan 0.8 ml de la muestra problema con 1.2 ml de DPPH (0.05 mM) por 30 minutos en oscuridad. La medida de la absorbancia del progreso de la reacción se hizo a 517 nm en un espectrofotómetro UV-visible. Todos los experimentos se llevaron a cabo por triplicado y los resultados se expresaron en porcentaje de captación de radical libre (% CRL).

$$\% \text{ CRL} = [1 - (\text{abs DPPH} - \text{abs muestra}) / \text{abs DPPH}] \times 100\%$$

### **Actividad antimicrobiana**

La actividad antimicrobiana de las biopelículas formuladas se evaluó por el método de Kirby Bauer de difusión en agar frente a las cepas ATCC cultivadas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* y *Aspergillus niger*.

El inóculo de cada bacteria fue preparado transfiriendo la cepa pura a tubos concentrado 10 ml de caldo Mueller Hinton. La cepa de *Aspergillus niger* se trabajó en caldo Sabouraud dextrosa. El caldo inoculado se incubó a 37°C durante 24 horas.

Para la evaluación de zonas de inhibición se cortaron tiras de biopelículas de 1.5 cm de lado que fueron colocadas asépticamente en placas petri con agar Mueller Hinton y Sabouraud dextrosa donde previamente se habían sembrado los microorganismos. Finalmente, luego de incubación a 37 °C por 48 horas, se evaluó la zona de inhibición de crecimiento presente en las placas petri<sup>17</sup>.

### **Evaluación de la fuerza de tracción<sup>18</sup>**

Para este ensayo se empleó un equipo de tracción en láminas, texturómetro digital AEL 200 y se aplicó el método ASTM D882. Las biopelículas fueron recortadas en tiras de 1.5 cm x 8 cm y presentar La fuerza de tensión fue medida en condiciones ambientales de 25°C, con una tasa de humedad relativa de 60%.



## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

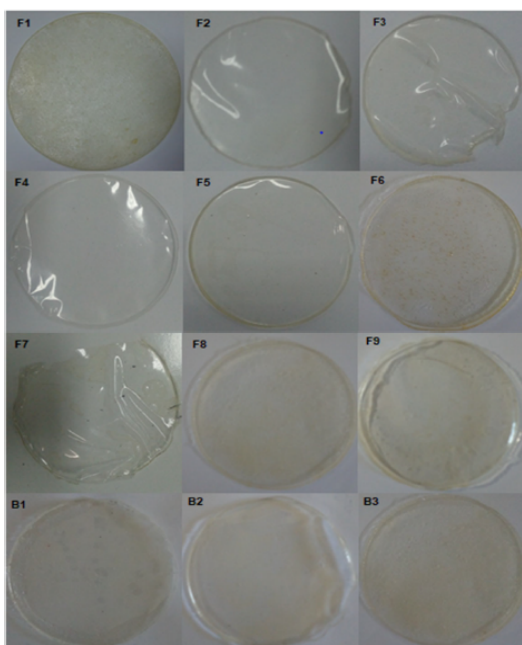
El cromatograma de gases - masas del aceite esencial de *Minthostachys mollis* mostró 29 componentes terpénicos, de los cuales el mentona y pulegona se encontraron en mejor porcentaje (32 y 40% respectivamente, ver tabla 2), estos compuestos se encuentran en similares proporciones en otros ejemplares de muña y los asocian a notables actividades biológicas<sup>19</sup>.

Las biopelículas preparadas se pueden observar en la figura 1, la serie F corresponde a las que llevan incorporado quitosano y aceite esencial de muña en las diferentes concentraciones de trabajo, mientras la serie B trata de los blancos de biopelículas que únicamente tenían quitosano en su composición. Cada una de estas fue sometida a los ensayos de actividad antioxidante, antimicrobiana y evaluación de propiedades mecánicas.

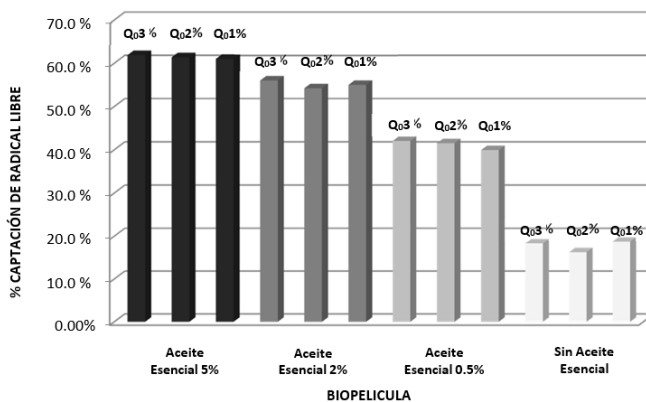
**Tabla 2.** Composición química del aceite esencial de *Minthostachys mollis* (“muña”).

Nº	Compuesto	t <sub>R</sub> (min)	Abundancia relativa (%)
1	$\alpha$ -Pino	13.38	0.56
2	Sabineno	14.63	0.25
3	$\beta$ -Pino	14.87	0.73
4	$\beta$ -Mirce	15.01	0.42
5	3-Octanol	15.22	0.35
6	p-Cimeno	16.30	0.54
7	D-Limoneno	16.46	1.92
8	cis-Ocimeno	16.85	0.33
9	$\gamma$ -Terpino	17.36	1.04
10	$\beta$ -Linalool	18.55	1.66
11	Mentona	20.56	32.72
12	Isopulegona	21.11	1.09
13	trans-Dihidrocarvona	21.79	1.85
14	Pulegona	23.05	40.94
15	D-Carvona	23.15	3.67
16	Piperitona	23.47	1.42
17	Isotimol	24.51	0.53
18	Metileugenol	25.14	0.39
19	Acetato de Timol	25.81	0.32
20	Eucarvona	25.88	0.74
21	Carvacrol	26.35	0.99
22	Acetato de Geraniol	26.58	0.97
23	$\beta$ -Cariofileno	28.22	2.77
24	Metiliso Eugenol	28.87	0.55
25	$\alpha$ -Cariofileno	29.17	0.40
26	Germacreno D	29.82	0.71
27	Biclogermacreno	30.22	1.07
28	Elemicino	30.57	0.34
29	Isoelemicino	33.74	0.73

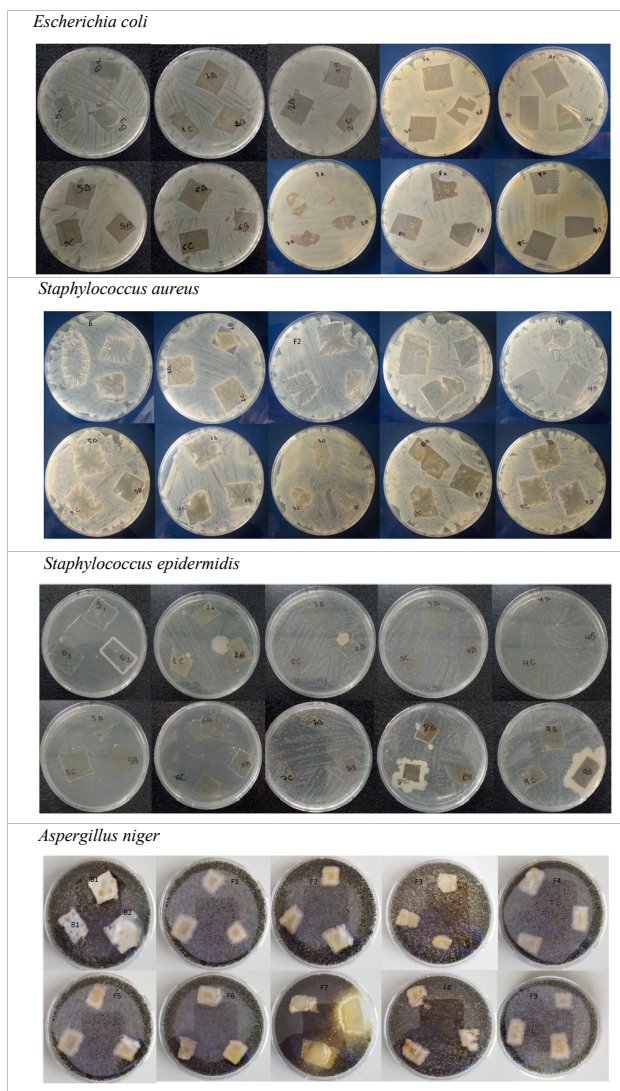
La actividad antioxidante de las biopelículas se evaluó por el porcentaje de captación de radical libre DPPH de acuerdo al diseño experimental visto en la tabla 1 (tanto quitosano como aceite esencial a tres concentraciones y el blanco corresponde a biopelículas sin aceite esencial), los resultados se observan en la Figura 2, la tendencia indica que la incorporación del aceite esencial de muña a las biopelículas tiene una relación directa con la actividad antioxidante, destacando la fórmula que lleva 5% de aceite esencial que presenta porcentaje de captación de radical libre DPPH mayor al 60% a diferencia de las biopelículas blanco que poseen una actividad antioxidante reducida (menor al 20 %). La actividad antioxidante de las biopelículas con solo quitosano se debe a la interacción de grupos amino en C2 e hidroxilos a lo largo de la molécula<sup>20,21</sup>. Las biopelículas funcionalizadas con aceite esencial de *M. mollis* (muña) aumenta la capacidad antioxidante por los compuestos terapéuticos del aceite esencial, esta observación está de acuerdo con Granados y col<sup>22</sup>.



**Figura 1.** Biopelículas formuladas. La serie F (F1 a F9) son las biopelículas de quitosano con aceite esencial de muña, mientras que la serie B (B1 a B3) son las biopelículas de quitosano sin aceite esencial añadido.



**Figura 2.** Actividad antioxidante de biopelículas por captación del radical libre DPPH. En cuanto a la actividad antimicrobiana, según el método Kirby Bauer que evalúa diámetro de halo de inhibición en zonas de crecimiento de microorganismos frente a las muestras de biopelículas, se observan los resultados en la figura 3.



**Figura 3.** Actividad antimicrobiana de biopelículas frente a cepas de bacterias y fúngica. De acuerdo a los resultados en ninguno de los casos se observó halos de inhibición para medición, por lo que se adoptó el criterio de inhibición en zona de aplicación, porque la muestra de biopelícula sólida difícilmente puede difundir sus componentes<sup>17,23</sup> por medio de agar al encontrarse sólida y no en forma líquida. En las placas con cepas bacterianas de *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* se observa inhibición en zona de contacto tanto para biopelículas con aceite esencial como los blancos, mientras en las placas con cepa fúngica de *Aspergillus niger* se observa que debajo de la zona de aplicación solo las biopelículas con aceite esencial inhibían crecimiento, mas esto no sucedió en los blancos de biopelículas de quitosano.

Un criterio cualitativo adicional a considerar fue el índice de severidad<sup>24</sup> que evalúa el compromiso y/o afectación de las biopelículas al estar en contacto con microorganismos; en los enfrentamientos microbianos vistos se observó que las cepas bacterianas presentaron un índice de severidad tal como 1 (1 – 24 % de afectación de biopelícula).

Recomienda Nevena Hromis y col<sup>17</sup> se emplee el método ASTM E2149 que mediante contacto dinámico de biopelículas permite evaluar la actividad antimicrobiana cuantitativamente, esto debido a la baja tasa de difusión del activo en la matriz de quitosano.

**Tabla 3.** Evaluación de fuerza de tracción a biopelículas.

<b>Muestras</b>	<b>Fuerza de tracción (MPa)</b>
<b>B1 (1% Q)</b>	17.73
<b>B2 (2% Q)</b>	12.93
<b>B3 (3% Q)</b>	12.53

\*F1-F9 (No evidenciaron resultados en texturómetro)

La fuerza de tracción (MPa) se determinó dividiendo la carga máxima (N) por el área de sección transversal inicial de la biopelícula (el área de la biopelícula fue  $7.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ ). Todas las biopelículas analizadas presentaron semejante espesor (+/- 5%) al ser sometidas a este ensayo. La incorporación de aceite esencial a la biopelícula ocasiona la disminución a la tensión, en comparación cuando la biopelícula que solo tiene quitosano (ver tabla N° 3), donde si se observaron resultados del texturómetro digital AEL 200 (figura 4) con valores de 17.73, 12.93 y 12.53 MPa para las concentraciones de quitosano de 1, 2 y 3 % respectivamente. La fuerza de tensión obtenida para los blancos es menor a lo reportado en la literatura (30–100 MPa)<sup>25</sup>, probablemente por la influencia del propilenglicol empleado en la formulación con agente emulsificante para facilitar la incorporación del aceite esencial de muña. En estudios previos se ha encontrado que la interrupción de las agregaciones de la cadena de quitosano facilita el desplazamiento de la cadena durante el estiramiento, lo que le da a la biopelícula una mayor capacidad de deformarse sin romperse<sup>26</sup>.



**Figura 4.** Texturómetro digital AEL 200 para evaluación de fuerza de tracción.

## CONCLUSIONES

Los principales componentes del aceite esencial de muña fueron la mentona y pulegona cuyo porcentaje de abundancia determinado por CG-MS fue de 32.72 y 40.94 respectivamente, los cuáles en parte son responsables de la actividad antioxidante. Las biopelículas formuladas con aceite esencial mostraron notable captación de radicales libres, mientras que su rol antimicrobiano fue principalmente en zona de contacto. Finalmente, solo las biopelículas blanco con quitosano presentaron propiedades tensiles.

## AGRADECIMIENTOS

Al Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la UNMSM porque a través del financiamiento al proyecto de código A18040761 ratificado con RR03202-R-18 se pudo llevar a cabo la presente investigación. Además, a los docentes y alumnos del GI NATURE (ex ASEDIREN) de la Facultad de Farmacia y Bioquímica por la colaboración constante.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thompson RC. Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. En: Bergmann M, Gutow L, Klages M, editores. Marine Anthropogenic Litter [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2015 [citado 3 de enero de 2022]. p. 185-200. Disponible en: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_7)

2. Okunola AA, Kehinde IO, Oluwaseun A, Olufiropo EA. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. *J Toxicol Risk Assess.* 2019; 5:021. doi: 10.23937/2572-4061.1510021.
3. Stoica M, Marian Antohi V, Laura Zlati M, Stoica D. The financial impact of replacing plastic packaging by biodegradable biopolymers - A smart solution for the food industry. *J Clean Prod.* 2020; 277:124013. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2020.124013.
4. Benbettaïeb N, Debeaufort F, Karbowiak T. Bioactive edible films for food applications: mechanisms of antimicrobial and antioxidant activities. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2019;59(21):3431-3455.
5. Ali A, Maqbool M, Ramachandran S, Alderson PG. Gum arabic as a novel edible coating for enhancing shelf-life and improving postharvest quality of tomato (*Solanum lycopersicum* L.) fruit. *Postharvest Biol Technol.* 2010; 58(1): 42–47.
6. Peng Y, Yin L, Li Y. Combined effects of lemon essential oil and surfactants on physical and structural properties of chitosan films. *Int J Food Sci Technol.* 2013;48(1): 44–50.
7. Alvarez MV, Ponce AG, Moreira M del R. Antimicrobial efficiency of chitosan coating enriched with bioactive compounds to improve the safety of fresh cut broccoli. *LWT - Food Sci Technol.* 2013; 50(1):78–87.
8. Randazzo W, Jim Enez-Belenguer A, Settanni L, Perdones A, Moschetti M, Palazzolo E, et al. Antilisterial effect of citrus essential oils and their performance in edible film formulations. *Food Control.* 2016;59:750-758.
9. Verlee A, Mincke S, Stevens Ch. Recent developments in antibacterial and antifungal chitosan and its derivatives. *Carbohydr Polym.* 2017; 164: 268–283.
10. Yapuchura Mamani R. Estudio de los componentes antioxidantes de las hojas de muña (*Minthostachys mollis* (Kunth) Griseb.) E inca muña (*Clinopodium bolivianum* (benth.) Kuntze) [tesis]. Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina; 2010.
11. Benites J, Guerrero-Castilla A, Salas F, Martínez JL, Jara-Aguilar R, Venegas-Casanova EA, et al. Chemical composition, in vitro cytotoxic and antioxidant activities of the essential oil of Peruvian *Minthostachys mollis* Griseb. *Bol Latinoam Caribe Plant Med Aromat.* 2018; 17(6): 566 –574
12. Huari Guerrero GM. Efecto antibacteriano *in vitro* del aceite esencial de *Minthostachys mollis* (muña) en *Streptococcus mutans*. [tesis]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2014.
13. Cano C, Bonilla P, Roque M, Ruiz J. Actividad antimicótica in vitro y elucidación estructural del aceite esencial de las hojas de *Minthostachys mollis* “Muña.” *Ciencia e Investigación.* 2006; 9(1):27–31.
14. Yuan G, Chen X, Li D. Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems. *Food Res Int.* 2016; 89:117–128.
15. Torrenegra-Alarcón M, Granados-Conde C, Durán-Lengua M, León-Méndez G, Yáñez-Rueda X, Martínez C, et al. Composición Química y Actividad Antibacteriana del Aceite Esencial de *Minthostachys mollis*. *Orinoquia.* 2016; 20(1): 69-74.
16. Moradi M, Tajik H, Razavi Rohani SM, Oromiehie AR, Malekinejad H, Aliakbarlu J, et al. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. *LWT - Food Sci Technol.* 2012;46(2):477–84.

17. Hromiš NM, Lazić VL, Markov SL, Vaštag ŽG, Popović SZ, Šuput DZ, et al. Optimization of chitosan biofilm properties by addition of caraway essential oil and beeswax. *J Food Eng.* 2015; 158: 86–93.
18. ASTM International. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In *Standard D882 Annual book of American Standard Testing Methods*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 2001. p. 162–70.
19. Olivero-Verbel J, González-Cervera T, Güette-Fernandez J, Jaramillo-Colorado B, Stashenko E. Chemical composition and antioxidant activity of essential oils isolated from Colombian plants. *Rev Bras Farmacogn.* 2010; 20(4):568–574.
20. Altiok D, Altiok E, Tihminlioglu F. Physical, antibacterial and antioxidant properties of chitosan films incorporated with thyme oil for potential wound healing applications. *J Mater Sci Mater Med.* 2010;21(7):2227–2236.
21. Ruiz-Navajas Y, Viuda-Martos M, Sendra E, Perez-Alvarez JA, Fernández-López J. In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils. *Food Control.* 2013; 30(2):386–392.
22. Granados Conde C, Yañez Rueda X, Santafé Patiño GG. Evaluación de la actividad antioxidante del aceite esencial foliar de *Calycolpus moritzianus* y *Minthostachys mollis* de Norte de Santander. *Bistua* [Internet]. 2012 [cited 2021 Sep 19];10(1). Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/903/90326398005.pdf>
23. Sánchez-González L, González-Martínez C, Chiralt A, Cháfer M. Physical and antimicrobial properties of chitosan–tea tree essential oil composite films. *J Food Eng.* 2010;98(4):443–452.
24. Acosta Sánchez Á. Diseño, caracterización y evaluación de películas comestibles con actividad antifúngica elaborados con mucílago de nopal y quitosano. [Tesis de Grado]. México: Instituto Politécnico Nacional; 2013.
25. Souza VC, Monte ML, Pinto LAA. Preparation of biopolymer film from chitosan modified with lipid fraction. *Int J Food Sci Technol.* 2011; 46(9): 1856-62.
26. Bonilla J, Atarés L, Vargas M, Chiralt A. Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films. *Food Hydrocoll.* 2012; 26(1):9–16.



## COLORANTES NATURALES ANTOCIANICOS EXTRAIDOS DE FRUTOS DE *Berberis humbertiana* y *Berberis boliviana* PARA SU USO EN YOGURES

Carla del Carpio-Jiménez\*

### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue determinar el mejor solvente de extracción de antocianinas de los frutos de *B. humbertiana* y *B. boliviana* y evaluar el pH, color y actividad antioxidante de los yogures a los cuales se incorporó el extracto liofilizado de ambas especies. La extracción de las antocianinas se realizó con solventes de grado alimentario como etanol y agua acidificados con ácido cítrico. Los extractos etanólicos 96 acidificados con ácido cítrico (pH 3,5) y liofilizados de ambas especies de berberis fueron incorporados a muestras de yogurt comercial a las concentraciones de 80 y 100 mg/50 g de yogurt, determinándose que mantienen el pH ácido, logran una coloración muy similar a los yogures comerciales con una diferencia global de color ( $\Delta E$ ) menor a 10 y tienen mayor actividad antioxidante.

**Palabras clave:** Extracto liofilizado, coloración, yogurt, actividad antioxidante, Berberis.

## NATURAL ANTHOCYANIN COLORANTS EXTRACTED FROM *Berberis humbertiana* y *Berberis boliviana* FRUITS FOR USE IN YOGURTS

### ABSTRACT

The objective of this work was to determine the best solvent for the extraction of anthocyanins from the fruits of *B. humbertiana* and *B. boliviana* and to evaluate the pH, color, and antioxidant activity of the yogurts to which the lyophilized extract of both species was incorporated. For the extraction solvents allowed for food were used; ethanol and water acidified with citric acid. The 96% ethanolic extracts acidified with citric acid (pH 3.5) and freeze-dried of both berberis species were incorporated into commercial yogurt samples at the concentrations of 80 mg/50 g and 100 mg/50g of yogurt, determining that they maintain acid pH, achieve a coloration very similar to commercial yogurts with an overall color difference ( $\Delta E$ ) of less than 10 and have higher antioxidant activity.

**Key words:** Lyophilized extract, coloration, yogurt, antioxidant activity, Berberis.

---

\* Laboratorio de Tecnología Farmacéutica, Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. De la Cultura 733, Cusco 80101, Perú  
delcarpiojc\_daqf@unsaac.edu.pe

## INTRODUCCIÓN

Las antocianinas son pigmentos solubles en agua, por lo que son fácilmente incorporadas en sistemas alimentarios acuosos. Las investigaciones reportan que las antocianinas son estables en un rango de pH 2 – 4. Estas cualidades hacen que estos colorantes naturales sean atractivos, no sólo por su color, sino principalmente porque se ha demostrado sus beneficios para la salud como excelentes antioxidantes, además, poseen actividad anti – inflamatoria, antineoplásica, vasoprotectora, vasotónica y hepatoprotectora<sup>1</sup>.

Estos colorantes naturales se suelen usar para mejorar la aceptabilidad de ciertos productos alimentarios, haciéndolos más atractivos y evitando el uso de colorantes sintéticos cuya seguridad ha sido cuestionada. Los colorantes alimentarios sintéticos se han utilizado durante muchos años debido a su menor costo y mayor estabilidad<sup>2</sup>, pero recientemente han suscitado la preocupación del público en cuanto a su seguridad para la salud humana. Muchos estudios han aportado pruebas científicas sobre los posibles efectos adversos de los colorantes sintéticos en la salud de los niños. Uno de ellos fue el desarrollado por Hallagan y Lauro, todavía en 1991<sup>3</sup>, quienes reportaron que países como Japón, Austria, Suecia y Noruega han prohibido los colorantes rojo No. 2 y No. 40 porque fueron relacionados con la hiperactividad de niños en edad escolar, considerándose éste un mal neuronal agudo<sup>4,5</sup>.

Mota et al, (2021)<sup>6</sup> realizaron una revisión basada en la normativa internacional y los riesgos para la salud asociados al consumo de colorantes artificiales en países como Estados Unidos, la Unión Europea, Australia, Nueva Zelanda, Japón, Brasil, China e India, habiendo concluido que, los colorantes sintéticos pueden causar serios efectos adversos.

El mercado de los antioxidantes naturales está creciendo exponencialmente cada año debido a que muchos de estos compuestos son eficaces contra problemas cardiovasculares, cancerígenos, neurodegenerativos y oxidativos asociados al envejecimiento<sup>7,8</sup>.

La actividad antioxidante de las antocianinas es bien conocida<sup>9</sup>, por lo que son componentes bioactivos utilizados como ingredientes nutracéuticos y farmacéuticos, pero además se suelen usar como colorantes alimentarios naturales.

El género Berberidaceae presenta unas 500 especies alrededor del mundo, de las cuales casi 99 se distribuyen en Sudamérica, y cerca de 32 se encuentran en Perú y 14 son endémicas<sup>10</sup>. Se caracterizan por ser arbustos espinosos caducifolios de hoja perenne, flores amarillas (3 - 6 mm de largo), y pequeñas bayas rojas o azules cuando están maduras (5 - 15 mm)<sup>11</sup>.

*Berberis boliviana* y *Berberis humbertiana* son bayas silvestres que crecen en el Perú, especialmente en la región altoandina, entre los 3500 y 4200 m de altura. Los frutos púrpuras completamente maduros están disponibles desde febrero hasta finales de abril de cada año y contienen antocianinas y componentes fenólicos como principales constituyentes fitoquímicos. Muchas bayas silvestres comestibles se han consumido como una importante fuente de suplementos nutritivos desde la antigüedad<sup>12</sup>.

Por todas estas razones es importante dar a conocer los resultados obtenidos sobre los colorantes antocianicos extraídos de estas dos especies de Berberis, que podrían tener un alto potencial de industrialización.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material vegetal

Los frutos maduros de *B. boliviana* y *B. humbertiana* maduros, frescos (500 g) e intactos, sin grietas, cortes o manchas, fueron cosechados manualmente en el valle de Pumahuanca en Urubamba, Cusco. Los frutos se secaron a 8 - 10°C bajo sombra durante 2 meses. Las plantas fueron identificadas por Tupayachi Herrera, y se depositó un voucher en el herbario Vargas CUZ de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC).

### Extracción de las antocianinas usando solventes de grado alimentario

La extracción de antocianinas suele realizarse usando solventes ácidos como metanol con HCl, etanol con HCl, así como acetona y cloroformo. Sin embargo, en nuestro estudio decidimos usar mezclas de etanol 96 acidificado a pH 3,5; etanol 96: agua (50:50) a pH 3,5; agua acidificada a pH 3,5. En todos los casos se usó ácido cítrico para conseguir la acidez.

### Actividad antioxidante de los extractos antocianicos

#### Inhibición frente al radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH).

Se pesó 1,0 mg de DPPH y se disolvió con 50,0 mL de metanol, obteniendo una concentración de 0,05 mM. Se comprobó la absorbancia a 517 nm, la que debe estar entre 0,7 y 0,8. Se colocó 0,50 mL de cada concentración de los extractos antocianicos en tubos de ensayo, se adicionó 2,0 mL de la solución de DPPH, se homogenizó y se dejó por 35 minutos en la oscuridad. Luego se midió la absorbancia de las soluciones a 517 nm. La curva patrón se trazó usando como antioxidante patrón TROLOX. Para calcular la actividad antioxidante se usó la fórmula:

$$\text{Actividad antioxidante(\%)} = \frac{Ac - Am}{Ac} \times 100 \quad (\text{Fórmula 1})$$

Donde:

Ac: Absorbancia del control

Am: Absorbancia de la muestra

#### Decoloración del radical ABTS<sup>•+</sup> (ácido 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico)).

Se pesó 77,6 mg de ABTS y se disolvió con 20,0 mL de agua destilada, obteniéndose una concentración de 7 mM. Luego se pesó 13,2 mg de persulfato de potasio y se disolvió con agua destilada hasta alcanzar una concentración de 2,45 mM, haciendo reaccionar ésta con la solución de ABTS en un frasco ámbar en la oscuridad durante 12 a 16 horas a T° ambiente. Esta solución fue diluida usando metanol hasta obtener una absorbancia de 0,7± 0,02 nm a 734 nm. Se colocó 100 µL de cada concentración de los extractos antocianicos en tubos

de ensayo, se adicionó 2 900  $\mu\text{L}$  de solución de ABTS a cada tubo, se homogenizó y dejó reaccionar durante 35 minutos en la oscuridad, pasado este tiempo se midió la absorbancia a 734 nm. Como antioxidante de referencia se usó Trolox en un rango de concentración de 0-15  $\mu\text{M}$ . Los cálculos de la actividad antioxidante total se hicieron usando la siguiente fórmula:

$$\text{Actividad Antioxidante Total (\%AAT)} = \frac{A_c - A_m}{A_c} \times 100 \quad (\text{Fórmula 2})$$

Donde:

$A_c$ : absorbancia del control

$A_m$ : absorbancias de las muestras (extracto)

### Obtención del extracto liofilizado

El extracto liofilizado se preparó pesando 6,0 g de frutos secos de cada una de las especies de berberis y se llevó a maceración con 100 mL de la solución de etanol 96 acidificado con ácido cítrico a pH 3,5. Luego el etanol fue evaporado en un rotavapor y se le añadió 3,0 mL de agua acidulada con ácido cítrico (pH 3,5), posteriormente esta solución fue sometida a liofilización por 24 horas.

### Determinación de pH, color y actividad antioxidante de los yogures

Las muestras de yogurt a las cuales se incorporó los extractos liofilizados de *B. humbertiana* y *B. boliviana* a las concentraciones de 80 y 100 mg / 50 g de yogurt y los yogures comerciales se analizaron en cuanto a pH, color y actividad antioxidante. El pH fue medido con un equipo Jenway 3510 pH meter (Metrix Laboratorios, Mexico City, Mexico). El color se midió con un equipo Chroma Meter CR-300 (Konica Minolta, Japón), a través del sistema de color CIE  $L$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , chroma. Para mostrar la diferencia de color entre los yogures coloreados con los extractos antocianicos ( $m$  = muestra) y los yogures comerciales ( $ref$  = referencia) se estableció la diferencia global de color usando la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (\text{Fórmula 3})$$

Donde:

$$\Delta a^* = a_m^* - a_{ref}^*$$

$$\Delta b^* = b_m^* - b_{ref}^*$$

$$\Delta L^* = L_m^* - L_{ref}^*$$

Para el análisis de la actividad antioxidante, se pesó 10,0 g de cada yogurt, se centrifugó a 6000 rpm por 20 minutos, obteniendo los sobrenadantes que fueron usados para determinar la actividad antioxidante por el método de DPPH.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Extracción de las antocianinas usando solventes para uso alimentario

El solvente con más porcentaje de extracción fue el etanol 96 con ácido cítrico a pH 3,5 como se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Porcentaje de extracción de antocianinas de *B. humbertiana* y *B. boliviana*.

Solvente	Especie	% de extracción
Etanol 96 con ácido cítrico a pH 3,5	<i>B. humbertiana</i>	65,82
	<i>B. boliviana</i>	63,33
Etanol 96/agua con ácido cítrico a pH 3,5	<i>B. humbertiana</i>	51,3
	<i>B. boliviana</i>	52,42
Agua con ácido cítrico a pH 3,5	<i>B. humbertiana</i>	19,3
	<i>B. boliviana</i>	24,6

La extracción de antocianinas puede realizarse con varios solventes debido a su carácter polar, lo que permite su solubilidad en agua, etanol o metanol. Pero más eficaz es el uso de metanol acidificado con HCl. Sin embargo, debido a la naturaleza tóxica del metanol normalmente para sistemas alimentarios se utiliza agua o etanol acidificado con HCl. Se sabe además que, las condiciones de extracción como la temperatura, la relación sólido-líquido, el tiempo, la concentración de solvente y el tipo de solvente influyen en la concentración de antocianinas extraídas, así como en su estabilidad. Asimismo, es importante considerar que, se debe elegir el método de extracción más adecuado en función de la aplicación que se le dará, y más si se quiere usar las antocianinas con fines alimentarios. En su estudio, Gorriti-Gutiérrez *et al.* (2009)<sup>13</sup> establecieron que, las mejores condiciones para extraer antocianinas de las corontas de maíz morado son el uso de soluciones etanólicas, un tiempo de extracción entre 2 y 4 horas, una temperatura de 75 °C, y un pH entre 2 y 4. Un resultado muy parecido al nuestro fue obtenido por Miranda-Medina *et al.*, (2018)<sup>14</sup>, cuyo modelo de optimización mostró que con etanol 96 % y una temperatura de 65 °C, se obtuvo la mayor concentración de antocianinas de *Hibiscus sabdariffa* L.

La idea de utilizar etanol de 96° en lugar de agua como solvente de extracción presente ventajas en pasos posteriores del proceso, como la concentración del extracto, es decir, una evaporación del solvente rápida y menos exigente en energía, una condición que preserva mejor la química de las antocianinas, además el etanol a diferencia del agua impide el crecimiento de microorganismos que podrían contaminar el extracto. Otro estudio desarrollado por Peluru y Abram (2021)<sup>15</sup> evidenció que el solvente ácido más eficaz utilizado en la extracción de antocianinas de la piel del fruto de *Cayratia trifolia* L. fue el etanol al 96% con HCl al 1%, en comparación con la adición de ácido cítrico al 3% y ácido acético al 3%.

## Actividad antioxidante de los extractos antociánicos usando los métodos de DPPH y ABTS

**Tabla 2.** Porcentaje de actividad antioxidante de los extractos antociánicos.

Concentración (mg / mL)	DPPH		ABTS	
	Actividad antioxidante (%)		Actividad Antioxidante Total (% AAT)	
	<i>B. boliviana</i>	<i>B. humbertiana</i>	<i>B. boliviana</i>	<i>B. humbertiana</i>
<b>0,0313</b>	16,36	35,07	11,95	24,70
<b>0,0625</b>	22,43	41,39	12,62	21,38
<b>0,125</b>	23,79	50,93	17,80	24,44
<b>0,25</b>	45,23	57,00	26,16	32,02
<b>0,5</b>	49,19	62,70	43,56	50,46
<b>1,0</b>	57,13	69,14	78,75	82,60

Como se aprecia en la Tabla 2, la actividad antioxidante del extracto antociánico de *B. humbertiana* es mayor que la de *B. boliviana*, tanto en el ensayo DPPH como ABTS, destacando que a mayor concentración existe mayor actividad antioxidante.

Nistor *et al.*, (2021)<sup>16</sup> estudiaron las antocianinas de zanahoria negra y chokeberry, logrando una extracción más eficiente con etanol y metanol que con acetona y agua, ambos extractos mostraron tener la mayor actividad antioxidante mediante el ensayo de ABTS.

Las antocianinas son el grupo más importante de flavonoides en las plantas, son pigmentos con una estructura de catión flavilio (AH<sup>+</sup>) que actúan como ácido. Esta estructura está directamente relacionada con su actividad antioxidante. La mayoría de las propiedades funcionales y la calidad sensorial de las antocianinas se explican por su reactividad química. Las estructuras y propiedades de las antocianinas dependen de diferentes factores, como el pH, la temperatura y los disolventes, que deben controlarse para llevar a cabo estudios de su actividad antioxidante<sup>17</sup>.

### Obtención del extracto liofilizado de *B. humbertiana* y *B. boliviana*

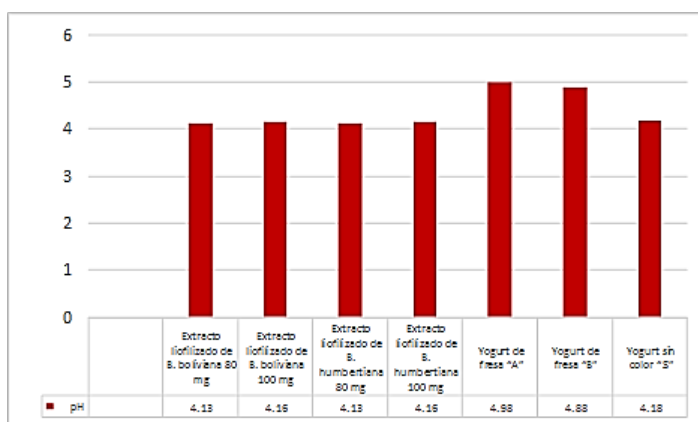
Los extractos liofilizados de *B. humbertiana* y *B. boliviana* presentaron las siguientes características: Color magenta, sabor ácido, ambos muy solubles en agua y un porcentaje de extracción de 26,45% y 31,26% respectivamente.

### Determinación de pH, color y actividad antioxidante de los yogures

Las antocianinas son estables a un pH bajo. El pH es muy importante para el color de las antocianinas, algunas son rojas en soluciones ácidas, violetas o púrpuras en soluciones neutras y azules en pH alcalino. La razón de esto es la presencia del catión flavilio en su estructura química, a bajo pH la molécula está protonada y forma un catión, a medida que aumenta el pH las moléculas se desprotonan, y a un pH alto la molécula forma un anión. Esta

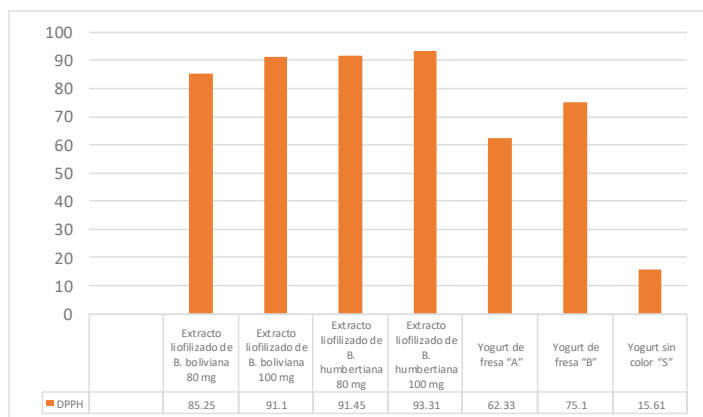
es la razón por la que la mayoría de los colorantes que contienen antocianinas sólo pueden utilizarse a valores de pH inferior a cuatro<sup>18</sup>. Como se muestra en la Figura 1, los yogures que contienen el extracto liofilizado de *B. humbertiana* y *B. boliviana* a la concentración de 80 mg presentan un pH de 4.13, en tanto que aquellos que contienen 100 mg presentan un pH de 4,16. El yogurt sin color presenta un pH de 4,18 que es característico de los yogures naturales a los que no se han incorporado ningún colorante artificial. Los yogures comerciales A y B de color y sabor a fresa tienen un pH mayor, 4,98 y 4,88 respectivamente.

Estos resultados muestran que, los extractos liofilizados de ambas especies de Berberis ejercen un efecto modulador del pH haciéndolo más ácido que la matriz sin color a la cual fueron incorporados, lo que garantiza la estabilidad de las antocianinas y del yogurt mismo.



**Figura 1.** Valores de pH de los yogures coloreados con los extractos antocianicos y de los yogures comerciales.

Como se observa en la Figura 2, los yogures que contienen los extractos liofilizados de *B. humbertiana* y *B. boliviana*, muestran una elevada actividad antioxidante. Es importante destacar que, la muestra de yogurt usada para incorporar los extractos liofilizados de *B. boliviana* y *B. humbertiana*, mostró una baja actividad antioxidante alcanzando únicamente el 15,61% en el ensayo de DPPH, en tanto que el mismo yogurt al cual se le añadió 80 y 100 mg del extracto liofilizado de *B. humbertiana* alcanzó 91,45 % y 93,31% de actividad antioxidante respectivamente, en tanto que, con el extracto liofilizado de *B. boliviana* a las mismas concentraciones alcanzó 85,25% y 91,10% respectivamente, esto demostró que, los extractos liofilizados de ambas especies, incrementan notablemente la actividad antioxidante de la matriz de yogurt sin color. En el caso de los yogures con sabor y color a fresa comerciales, en caso del yogurt A alcanzó una actividad antioxidante de 62,33% y el yogurt B alcanzó una actividad antioxidante de 75,1%, ambos porcentajes están por debajo de los yogures con los extractos liofilizados de las especies de berberis.



**Figura 2.** Porcentaje de actividad antioxidante de los yogures coloreados con los extractos liofilizados de *B. humbertiana* y *B. boliviana* y de los yogures comerciales.

En la Tabla 3, se presentan los resultados de los índices de color medidos usando el espacio de color CIEL\*a\*b\*, en la actualidad uno de los más usados para evaluar el color de los alimentos<sup>19</sup>. El valor de L\*, representa la medida de luminosidad, que va de cero para negro hasta 100 para blanco. El valor de a\* será positivo cuando se tenga contenido de rojo y será negativo cuando se tenga contenido de verde. El valor de b\* será positivo cuando se tenga contenido de amarillo y será negativo cuando el contenido de color sea azul.

En base a la información anterior, podemos establecer que en todos los casos (Tabla 3) se tienen colores de luminosidad más cercanos al blanco, pues todos los valores se encuentran en el rango de 70,65 a 75,32. El valor de a\* en todos los casos es positivo, por lo que se deduce que todos los yogures evaluados presentan contenido de color rojo. El valor de b\* en todos los casos es positivo también, lo que significa un contenido de color amarillo.

**Tabla 3.** Índices de color CIEL\*, a\* y b\* de los yogures coloreados con los extractos liofilizados y de los yogures comerciales.

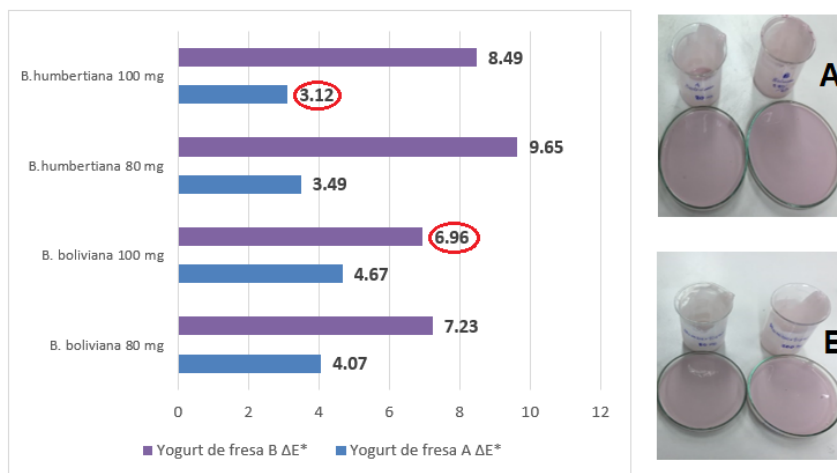
Nº	Muestra de yogurt	L	a*	b*
1	<i>B. boliviana</i> 80 mg	71,29	+9,16	+2,39
2	<i>B. boliviana</i> 100 mg	70,65	+9,66	+2,09
3	<i>B. humbertiana</i> 80 mg	74,46	+6,65	+3,61
4	<i>B. humbertiana</i> 100 mg	73,10	+7,67	+2,98
5	Yogurt de fresa "A"	75,32	+9,67	+2,08
6	Yogurt de fresa "B"	73,21	+16,13	+2,29
7	Yogurt sin color "S"	N. D	N. D	N. D



Una de las propiedades más importantes que determinan la calidad de los productos alimentarios es el color. El color tiene un papel importante en la aceptación de los productos alimentarios por parte de los consumidores. Si un producto alimentario no tiene un color adecuado, su valor de mercado puede verse debilitado.

Para establecer cuál de los extractos liofilizados de las especies de Berberis y en qué concentración se asemeja más al color de los yogures comerciales de color y sabor a fresa, A y B, se estableció la diferencia global de color ( $\Delta E$ ). La Figura 3 muestra la variación de la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) de las muestras. Si  $\Delta E$  es más de 10, muestra una severa destrucción del color que no puede verse a simple vista<sup>20</sup>.

En esta investigación, se establece que la muestra de yogurt que tuvo la menor diferencia de color total ( $\Delta E$ ) y que es menor a 10, en comparación con los yogures comerciales A y B es aquella que cumple con la tolerancia de color, que se define como la diferencia máxima de color que puede ser admitida para un producto de fabricación en comparación con un estándar que el consumidor considera ideal. En ese sentido, de acuerdo con los valores de  $\Delta E$  mostrados en la Figura 3, el yogurt que contiene 100 mg de *B. humbertiana* en color es más parecido al yogurt comercial A ( $\Delta E = 3,12$ ), y el yogurt que contiene 100 mg de *B. boliviana* en color es más parecido al yogurt comercial B ( $\Delta E = 6,96$ ).



**Figura 3.** Diferencia de color total ( $\Delta E$ ) de los yogures que contienen extractos liofilizados de *B. humbertiana* y *B. boliviana* y de los yogures comerciales. (A) muestra el color de los yogures a los que se añadió el extracto de *B. boliviana*. (B) muestra el color de los yogures a los que se añadió el extracto de *B. humbertiana*.

## CONCLUSIONES

Los extractos etanólicos 96 acidificados a pH 3,5 con ácido cítrico y liofilizados de *Berberis humbertiana* y *Berberis boliviana* a las concentraciones de 80 mg y 100 mg / 50 g de yogurt, demostraron mantener el pH ácido logrando estabilizar las antocianinas y la matriz de yogurt, además logran una coloración muy similar a los yogures comerciales porque la diferencia global de color ( $\Delta E$ ) es baja y presentaron mayor actividad antioxidante que los yogures comerciales.

## AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue apoyado financieramente con recursos de canon, sobre canon y regalías mineras de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (R-CU-209-2011-UNSAAC).

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kong JM, Chia LS, Goh NK, Thia TF, Brouillard R. Analysis and biological activities of anthocyanins. *Phytochem.* 2003; 64(5): 923-933.
2. Sigurdson GT, Tang P, Giusti MM. Natural colorants: Food colorants from natural sources. *Annu Rev Food Sci Technol.* 2017; 8:261–280.
3. Hallagan JB. The use of certified food color additives in the United States. *Cereal Foods World (USA).* 1991; 36:945-948.
4. Breakey J, Reilly C, Connell H, Branen AL, Davidson M, Salminen S, et al. The role of food additives and chemicals in behavioral, learning, activity, and sleep problems in children. In: Branen AL, Davidson PM, Salminen S, Thorngate III JH, editors. *Food additives.* New York: Marcel Dekker Inc.; 2002. p. 87-88.
5. McCann D, Barrett A, Cooper A, Crumpler D, Dalen L, Grimshaw K, et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. *Lancet.* 2007; 370(9598):1560-1567.
6. Mota IGC, Neves RAMD, Nascimento SSDC, Maciel BLL, Morais AHDA, Passos TS. Artificial Dyes: Health Risks and the Need for Revision of International Regulations. *Food Rev Int.* 2021; 1-16. doi:10.1080/87559129.2021.1934694.
7. Subash S, Essa MM, Al-Asmi A, Al-Adawi S, Vaishnav R, Guillemin GJ. Effect of dietary supplementation of dates in Alzheimer's disease APPsw/2576 transgenic mice on oxidative stress and antioxidant status. *Nutr Neurosci.* 2015;18(6):281-288.
8. Shahidi F, Ambigaipalan P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects – A review. *J Funct Foods.* 2015; 18:820-97.
9. Tena N, Martín J, Asuero AG. State of the Art of Anthocyanins: Antioxidant Activity, Sources, Bioavailability, and Therapeutic Effect in Human Health. *Antioxidants (Basel).* 2020;9(5):451. doi: 10.3390/antiox9050451.

10. Ulloa C, Sagástegui A, Sánchez I. Berberidaceae endémicas del Perú. *Rev Per Biol.* 2006;13(2), 171-173.
11. Mehmood S, Sajid M, Zhao J, Khan T, Zhan G, Huang L, et al. Identification of Berberis species collected from the Himalayan region of Pakistan susceptible to *Puccinia striiformis* f. sp. tritici. *Plant Disease.* 2019;103(3): 461-467.
12. F.A. Khan, S.A. Bhat, S. Narayan. Wild edible plants as a food resource: Traditional knowledge. [Internet]. Division of post-harvest technology shere Kashmir university of Agricultural sciences and technology of Kashmir. India; 2017. [Citado 10 noviembre del 2021]. Disponible en: [https://www.researchgate.net/publication/315099989\\_Wild\\_edible\\_plants\\_as\\_a\\_food\\_Resource\\_Traditional\\_Knowledge#:~:text=The%20wild%20edible%20plant%20provides,especially%20visible%20among%20indigenous%20cultures.](https://www.researchgate.net/publication/315099989_Wild_edible_plants_as_a_food_Resource_Traditional_Knowledge#:~:text=The%20wild%20edible%20plant%20provides,especially%20visible%20among%20indigenous%20cultures.)
13. Gorriti A, Quispe F, Arroyo JL, Córdova A, Jurado B, Santiago I. Extracción de antocianinas de las corontas de *Zea mays* L. maíz morado. *Ciencia e Investigación.* 2009; 12(2): 64-74.
14. Miranda-Medina A, Hayward-Jones PM, Carvajal-Zarrabal O, de Guevara LDAL, Ramírez-Villagómez YD, Barradas-Dermitz DM, et al. Optimization of Hibiscus sabdariffa L. (Roselle) anthocyanin aqueous-ethanol extraction parameters using response surface methodology. *Sci Study Res.: Chem Chem Eng Biotechnol Food Ind.* 2018; 19(1): 53-62.
15. Peluru AE, Abram PH. The Utilization of Acid as a Color Stabilizer in the Extraction of Anthocyanins from the Lakum (*Cayratia trifolia* L.) Peel. *J Akad Kim.* 2021; 10(4): 254-259.
16. Nistor M, Diaconeasa Z, Frond AD, Stirbu I, Socaciu C, Pintea A, et al. Comparative efficiency of different solvents for the anthocyanins extraction from chokeberries and black carrots, to preserve their antioxidant activity. *Chem Pap.* 2021; 75(2):813-822.
17. Dangles O, Fenger JA. The Chemical Reactivity of Anthocyanins and Its Consequences in Food Science and Nutrition. *Molecules.* 2018;23(8):1970. doi: 10.3390/molecules23081970.
18. Wahyuningsih S, Wulandari L, Wartono MW, Munawaroh H, Ramelan AH. The effect of pH and color stability of anthocyanin on food colorant. *IOP Conf Ser.: Mater Sci Eng.* 2017; 193(1):12047.
19. Talens P. Evaluación del color y tolerancia de color en alimentos a través del espacio CIELAB. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia; 2017.
20. Chutintrasri B, Noomhorm A. Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *LWT-Food Sci Technol.* 2007; 40(2): 300-306.

**COMPOSICIÓN QUÍMICA, VALOR BIOLÓGICO Y  
GLUCOSINOLATOS DE HARINA DE MACA NEGRA  
(*Lepidium meyenii* W.) EXTRUIDA Y OBTENCION DE MEZCLA  
CON AVENA (*Avena sativa*)**

Mery Baquerizo Canchumanya<sup>a</sup>, Lucy Córdova Ponce<sup>b</sup>, Cesar Samaniego Rafaele<sup>a</sup>,  
Fredy Yábar Villanueva<sup>b</sup>, Luis Artica Mallqui<sup>b</sup>, Vilma Reyes De la Cruz<sup>b</sup>

**RESUMEN**

El objetivo de este estudio fue determinar la composición química, contenido de glucosinolatos y valor biológico de la harina de maca negra extruida y su mezcla con avena. Se recolectó la maca negra, se sometió a deshidratado, extruido y molienda, obteniéndose harina extruida y luego analizada, después se mezcló con avena precocida en tres proporciones diferentes (p/p), avena: harina de maca extruida (80:20; 85:15 y 90:10). Los resultados de la composición química de la harina de maca negra extruida fueron proteína 11,62% y ceniza 4,28% destacando su contenido de hierro 30,71mg/100g y aminoácidos esenciales como lisina, valina, treonina, leucina, isoleucina y arginina. El contenido de glucosinolatos totales de harina de maca extruida fue  $7,93 \pm 0,17 \mu\text{mol/g}$  (b.s). La evaluación sensorial de la mezcla presentó diferencia significativa entre mezclas resultando la más aceptable la proporción 20:80. Esta mezcla presentó un Valor Biológico aparente (VB) de 63,49% y una digestibilidad aparente (DA) de 71,66%. La harina de maca negra extruida es una buena alternativa para ser utilizada en mezclas alimenticias por su alto contenido en hierro y aminoácidos esenciales y también por su buena digestibilidad por estar extruida.

**Palabras clave:** aminoácidos, hierro, digestibilidad, harina extruida

**CHEMICAL COMPOSITION, BIOLOGICAL VALUE AND  
GLUCOSINOLATES FROM BLACK MACA  
(*Lepidium meyenii* W.) EXTRUDED FLOUR AND THE  
OBTENTION OF A MIXTURE WITH OAT (*Avena sativa*)**

**ABSTRACT**

The objective of this study was to determine the chemical composition, glucosinolate content and biological value of extruded black maca flour and its mixture with oats. The black maca was collected, subjected to dehydration, extruded and grinding, obtaining extruded flour and

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional del Centro del Perú Av. Mariscal Castilla 3909, El tambo-Huancayo-Perú. mbaquerizo@uncp.edu.pe

<sup>b</sup> Facultad de Industrias alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú

then analyzed, then it was mixed with precooked oats in three different ratios (w / w), oats: extruded black maca flour (80:20; 85:15 and 90:10). The results of the chemical composition of the extruded black maca flour were protein 11.62% and ash 4.28%, highlighting its iron content 30.71mg / 100g and essential amino acids such as lysine, valine, threonine, leucine, isoleucine and arginine. The total glucosinolate content of extruded maca flour was  $7.93 \pm 0.17 \mu\text{mol} / \text{g}$  (b.s). The sensory evaluation of the mixture showed a significant difference between mixtures, the ratio 20:80 being the most sensory acceptable. This mixture presented an apparent Biological Value (BV) of 63.49% and an apparent digestibility (DA) of 71.66%. Extruded black maca flour is a good alternative to be used in food mixes due to its high content of iron and essential amino acids and also due to its good digestibility because it is extruded.

**Keywords:** amino acids, iron, digestibility, extruded flour

## INTRODUCCIÓN

La maca (*Lepidium meyenii* Walp.), perteneciente a la familia Brassicaceae, es una planta cultivada en la sierra central de los Andes en Perú entre los 4000–4500 msnm<sup>1</sup>, es cultivada sobre suelo muy pobre y rocoso y crecen en extremas condiciones climáticas tales como fríos, fuertes vientos y luz solar intenso<sup>2</sup>, la maca se adapta bien a condiciones climáticas extremas de frío, fuertes radiaciones UV, bajo nivel de oxígeno y climas caprichosos<sup>3</sup>, se adaptó en otras partes del mundo como en Yunnan Provincia de China<sup>4</sup>. Se ha encontrado que la maca presenta diferentes colores, identificándose hasta 13 variaciones desde el color crema, amarillo, hasta el color púrpura y negro, la diferencia en la coloración es debido a la variación de contenido de antocianinas y carotenoides<sup>5</sup>. Siendo los más conocidos el amarillo, seguido del rojo y negro. Se han reportado diferencias genéticas y fitoquímicas entre los diferentes colores de hipocótilos<sup>6</sup>.

La maca es apreciada debido a que se han descubierto propiedades nutricionales y funcionales que se atribuyen a sus componentes almidón, fibra dietaria, proteína, minerales, polifenoles (flavolignanos), macaenos, macamidas, glucosinolatos<sup>7</sup>. Su consumo se ha relacionado con la mejora en la salud reproductiva<sup>7</sup>, también en la maca encontraron Flavonolignanos que están relacionados con líneas celulares antiinflamatorias y de cáncer humano<sup>8</sup>, en ensayos in vitro demostraron que el extracto de maca tiene actividad antiviral, lo que brindaría notables beneficios terapéuticos en infecciones por influenza<sup>9</sup>, en otro estudio se administró harina de maca amarilla a ratas albinas Holtzmann con diabetes inducida, encontraron que reguló el azúcar de la sangre, debido al mejoramiento del metabolismo glucosídico y aumentando el nivel de insulina, además se incrementó la defensa antioxidante protegiendo el daño oxidativo por la diabetes<sup>10</sup>.

Por otro lado, se aisló de la maca un polisacárido denominado arabinogalactona, que exhibió una moderada capacidad antioxidante para DPPH, ABTS, superóxidos y radicales hidroxilos, inhibición de peroxidación de lípidos y poder reductor, además el arabinogalactona, puede ser explotado como un antioxidante natural<sup>11</sup>. También por la presencia de glucosinolatos y

sus derivados en la maca, se han relacionado con presentar propiedades anticancerígenas, ya que estos actúan como bloqueadores de la formación de tumores al inicio, a través de la modulación de actividades de fase I y II, las enzimas se biotransforman y suprimen los tumores mediante apoptosis<sup>12</sup>.

Sin embargo, estos componentes pueden variar, dependiendo de varios factores. Así como las condiciones de crecimiento de la maca influyen en el contenido de metabolitos<sup>13</sup> las áreas de cultivo y el color de la maca influyen en la variación de la composición química y en los metabolitos bioactivos de la maca<sup>4</sup>. También, se encontró que el contenido de glucosinolatos presenta disminución durante el deshidratado poscosecha<sup>14</sup>, además se encontró que hay variación de glucosinolatos en los tres hipocotilos rojo, amarillo y negro<sup>6</sup>.



**Figura 1.** a) Maca negra fresca y b) maca negra seca.

En la región de Pasco en Perú hay una gran producción de maca de diferentes ecotipos, entre estos destaca la maca negra, sobre la cual no hay suficiente información específica sobre sus componentes nutricionales y contenido de glucosinolatos, en tal sentido el objetivo fue obtener harina de maca negra extruida y determinar su valor nutricional y aplicar en una mezcla con avena.

## PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de muestra. La maca negra caracterizada taxonómicamente como (*Lepidium Meyenii* Walper) fue obtenida de la asociación de productores Sierra Morena Departamento de Pasco y la avena (*Avena sativa*) fue adquirida en el mercado de la Ciudad de Pasco. La maca negra fue deshidratada a temperatura ambiente (-10 a 15°C) y humedad relativa de 70% a 75%, durante 90 días, luego se sometió a molienda gruesa para la obtención del griz de 2mm a 3 mm de espesor y se ajustó la humedad a 14% y se llevó a extrusión a 140°C por 30 segundos a una velocidad de tornillo de 500 revoluciones por minuto (rpm) y posterior molienda en molino de martillo para la obtención de harina (tamaño de partícula de 0,125 mm). La avena fue sometida a un proceso de tostado a 100°C por 15 minutos y posteriormente fue laminada para la obtención de hojuelas.

**Composición química proximal.** Se determinó la humedad mediante el método de la estufa a 105°C, la proteína por el método Kjeldahl, la grasa por el método soxhlet, la fibra bruta mediante la digestión ácida y alcalina y cenizas por el método de incineración en una mufla (AOAC, 2000)<sup>15</sup>.

**Contenido de minerales.** Se realizó evaluaciones de los minerales calcio mediante el método AOAC (2005) 927.02<sup>16</sup>; Fósforo, se analizó según el método AOAC (2005) 965.17<sup>16</sup> y Hierro, según el método AOAC (2005) 944. 02<sup>16</sup>.

**Contenido de glucosinolatos.** Se empleó el método propuesto por Verkerk *et al.*<sup>17</sup> con algunas modificaciones, descrito en detalle por Yábar *et al.*<sup>14</sup>. La harina de maca negra, seca o harina de maca extruida (~1 g MS) se mezcló con 10 ml de metanol (70%), se incubó en baño maría (75 °C) x 25 min, luego se centrifugó (4500 g x 20 min), recolectándose el sobrenadante. La parte sedimentada se volvió a re-extraer en condiciones similares al anterior; se mezclaron los sobrenadantes (extracto de glucosinolatos). Se procedió a la purificación empleando una columna de intercambio aniónico DEAE Sephadex A-25 de 1.5 cm, previamente activada con 2 ml de agua ultrapura. Se añadió 2 ml del extracto de Glucosinolatos y se acondicionó con 2 ml de una solución de 20 mM de acetato de sodio. Seguidamente se agregó 100 µl (25 mg/ml) de sulfatasa a la columna. Se conservó durante toda la noche a temperatura ambiente para permitir actuar a la sulfatasa sobre los glucosinolatos intactos. Los desulfoglucosinolatos se eluyeron con 4 ml de agua ultrapura, se pasó a través de un filtro de 0.22 µm (13 mm, Millipore Corporation, Billerica, MA) para el análisis HPLC.

Los desulfoglucosinolatos de la harina de maca negra seca y extruida se analizaron mediante UHPLC (Shimadzu, CBM-20A PDA NEXERA X2, Japón) se utilizó la columna Teknokroma Mediterranea SEA 18 (3 µm 10 x 0,3 cm). El volumen de inyección fue de 20 µL, la separación de los desulfoglucosinolatos se realizó a 28 °C con una velocidad de flujo de 0.5 ml/min., su elución se realizó por un sistema de gradiente de agua (A) y acetonitrilo/ agua (20:80, v/v, B). El tiempo total de corrida fue de 35 min con la siguiente gradiente: 98% de A durante 1 min, luego 35 min a 75% de A, y en 1 min de nuevo a 98% de A y volver a equilibrar durante 10 min. Los datos espectrales fueron registrados entre 200 y 700 nm. Se utilizó como estándar interno sinigrin y los desulfoglucosinolatos se identificaron por comparación de sus tiempos de retención y los espectros de absorción de glucotropaeolin como estándar externo y extractos purificados de col blanca, col roja y coliflor. La detección se realizó a 229 nm. GLs totales se expresaron como µmol g<sup>-1</sup> MS y determinada por la suma de todos los GLs individuales.

**Contenido de aminoácidos.** Los aminoácidos esenciales se determinaron empleando cromatografía líquida de alta performance, que consistió en tomar muestra desgrasada que fueron hidrolizadas en solución de HCL (6N) durante 24 horas, luego se evaporó y se diluyó en tampón citrato (pH 2,2). Para la identificación de aminoácidos se realizó en columna de intercambio iónico y se detectó haciendo reaccionar con ninhidrina, según lo descrito por Spackman<sup>18</sup>.

**Valor Biológico.** Se determinó en el bioterio del laboratorio de Evaluación nutricional de la Universidad Nacional Agraria la Molina. Se empleó 44 ratas albinas (*Rattus norvegicus*) de 23 días de edad, se evaluaron la harina de maca negra extruida (ME) y la mezcla de Hojuelas de avena con harina de maca negra extruida (AME), las dietas se formularon de acuerdo a lo indicado en los métodos oficiales de la AOAC (1990)<sup>19</sup>, que indican que la ración debe contener 10% de proteína y adicionales de vitaminas y minerales para completar la dieta. Se evaluó el PER (Relación de eficiencia proteica), BV (Valor biológico aparente) y DA (digestibilidad aparente), para ello se controló los pesos al inicio del experimento, durante el experimento y al final, también se controló peso de alimento ingerido, nitrógeno ingerido, nitrógeno fecal, nitrógeno urinario, densidad de orina, en todas las ratas empleadas para el experimento. Durante todo el experimento los animales tuvieron libre acceso al alimento y al agua.

**Evaluación sensorial.** Se determinó mediante la aplicación de escala hedónica de 5 puntos, para determinar la preferencia entre tres muestras propuestas de la mezcla de Hojuelas de avena con harina de maca negra extruida (AME) en las proporciones 80:20; 85:15 y 90:10. Análisis Estadístico. Los análisis se realizaron por triplicado, fueron analizados estadísticamente empleando el análisis de varianza, se empleó el software SSPS, con la finalidad de evaluar si el deshidratado y extrusión afectaron el contenido de glucosinolatos, al encontrar diferencias ( $p < 0,05$ ), se realizó la comparación de medias de tukey. Los resultados de la evaluación sensorial se procesaron mediante la prueba de Friedman y se realizó comparaciones con un nivel de significancia de 5%, se empleó el programa Infoestat.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Composición química de la harina de maca negra deshidratada y extruida

En la tabla 1, se presenta la composición química de la harina de maca negra deshidratada y harina de maca negra extruida. El contenido de proteína, grasa, fibra cruda, ceniza y carbohidratos presentan ligera disminución por efecto del proceso de extruido, esto se puede atribuir al incremento de humedad en la maca negra deshidratada para someter a la extrusión. El componente que resalta tanto en maca negra sin extruir y extruida es la proteína de 13,2% y 11,6% respectivamente, estos valores son similares a lo reportado para maca negra por Shimabuku<sup>20</sup> 13,55% y menor a lo reportado por Chen *et al.*<sup>4</sup> 19,16%, mientras que, para maca amarilla cultivada en china, Li *et al.*<sup>21</sup> reporto 13,42% y Chen *et al.*<sup>4</sup> para maca amarilla cultivada en Perú fue de 9,56%. El contenido de grasa (0,63%) es mayor a lo reportado por Shimabuku<sup>20</sup> 0,41% y menor a lo reportado por Chen *et al.*<sup>4</sup> 0,93% ambos para maca negra y el contenido de ceniza (4,86%), presenta valor similar a lo reportado por Shimabuku<sup>20</sup> 4%. Las diferencias encontradas son debido al lugar de procedencia, al respecto Cheng *et al.*<sup>4</sup> refiere que el lugar de cultivo y color del hipocótilo influyen en la composición, sobre todo el contenido de proteína.

Con respecto a los contenidos de minerales (Tabla 1) muestra ligera variación en las muestras de maca negra sin extruir y extruida, el contenido de calcio encontrado (0,27%) es mayor



al que reporta Shimabuku<sup>20</sup> 0,22% y menor a lo reportado por Cheng *et al.*<sup>4</sup> 0,45%, ambos en maca negra y para maca amarilla Li *et al.*<sup>21</sup> reportan un valor mayor 1,37%. El contenido de fósforo (0,32%) es menor a lo encontrado por Shimabuku<sup>20</sup> 0,34% en maca negra. El contenido de hierro hallado (33,33 mg /100 g) es superior a lo reportado por Shimabuku<sup>20</sup> de 8,22 mg/100 g y por Chen *et al.*<sup>4</sup> 5,8 mg/100 g , ambos para maca negra, también es superior a lo encontrado por Li *et al.*<sup>21</sup> en maca amarilla 8,24 mg/100 g<sup>21</sup>.

Por otro lado los valores encontrados de minerales en harina de maca negra extruida al ser comparados con los requerimientos de minerales indicados por la FAO/WHO,<sup>22</sup> considerando 100 g de harina de maca negra extruida, para el caso del calcio que contiene 0,34% (340 mg /100 g), llegaría a cubrir el requerimiento de calcio de un niño de 9 años (500 mg / día<sup>24</sup>) en un 49%, para un adolescente (1300 mg / día<sup>22</sup>) en un 26% y en para adultos (100 mg / día<sup>22</sup>) en 34% . En el caso de hierro la harina de maca negra extruida contiene 30,71 mg /100 g, esto llegaría a cubrir los requerimientos de niños de 7 a 10 años (17,8 mg / día<sup>22</sup>) en 100%, en adolescentes hombres (37,6 mg /día<sup>22</sup>) en 82%, en adolescentes mujeres (62 mg / día<sup>22</sup>) en 50%, en hombres adultos (27,4 mg /día<sup>22</sup>) en 100% y en mujeres adultas (58,8 mg / día<sup>22</sup>) llegaría a cubrir el 52%. Y en el caso del contenido de fósforo en 100 g de harina de maca extruida hay 0,31% (310 m /100 g) el cual cubre el requerimiento de niños de 9 años (630 mg / día<sup>23</sup>) en 49% y de adultos (700 mg /día<sup>23</sup>) en 44%. Debemos resaltar el alto contenido de hierro, que lo convierte en una fuente de este mineral que puede ser empleado en formulaciones alimenticias para contrarrestar la anemia en niños.

**Tabla 1.** Composición química de la maca negra deshidratada y extruida (g/100 g).

	Harina de maca negra deshidratada	Harina de maca negra extruida
Humedad	6,85 ± 0,02	13,63 ± 0,04
Proteína total (N x 6.25)	13,21 ± 0,02	11,62 ± 0,03
Grasa	0,63 ± 0,02	0,55 ± 0,02
Fibra cruda	5,10 ± 0,12	4,89 ± 0,05
Ceniza	4,86 ± 0,05	4,28 ± 0,08
Carbohidratos	69,35 ± 0,09	65,03 ± 0,12
Calcio	0,27 ± 0,05	0,34 ± 0,04
Fosforo	0,32 ± 0,04	0,31 ± 0,03
Hierro (mg/100g)	33,33 ± 0,20	30,71 ± 0,14

### Contenido de glucosinolatos en maca negra deshidratada y extruida

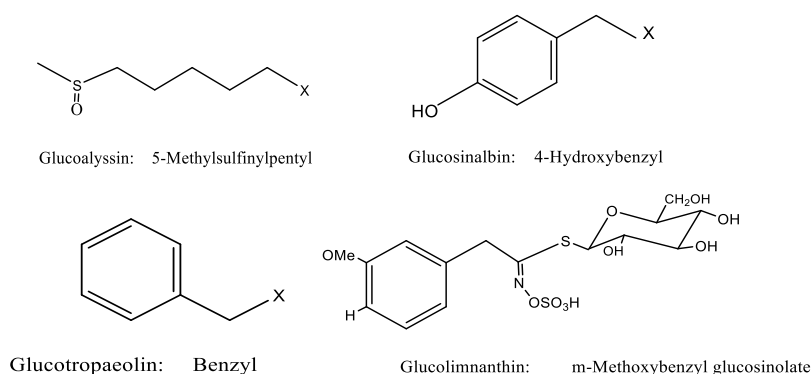
En tabla 2, se presenta el contenido de glucosinolatos en la harina de maca negra deshidratada y extruida, se encontró como glucosinolato predominante (figura 2) al glucotropaeolin (78.76% y 73.03% respectivamente), seguido del glucolimnathin (18.50% y 18.29 % respectivamente), considerados como marcadores moleculares<sup>14, 24</sup>. El secado natural y la extrusión disminuyen significativamente al glucotropaeolin (57.73% y 78.67%) y al contenido total de glucosinolatos (56,85%, y 77,14%), estos valores obtenidos son en tendencia coherentes con los encontrados por los autores mencionados. La presencia de glucoalissin se confirmó con el perfil de glucosinolatos de coliflor blanca<sup>25</sup>, ya que en vegetales Brassica,

debido a la diversidad de glucosinolatos y la no disponibilidad como estándares comerciales de varios de ellos, la identificación y cuantificación son realizadas utilizando estándares externos e internos, siendo las más utilizadas el sinigrin y el glucotropaeolin. Para su cálculo se recurrió a factores de respuesta relativos a los estándares externo o interno utilizados. Así también, Gratacós-Cubarsí et al.<sup>26</sup>, utilizando UPLC-DAD-MS/MS, reportaron glucoalisin de  $1.55 \pm 0.06$  a  $2.17 \pm 0.05$  mg equivalente de glucotropaeolin por Kg, así mismo, Park et al.<sup>27</sup>, utilizando HPLC and LC-MS, encontraron  $0.59 \pm 0.08$   $\mu$ mol equivalente de sinigrin por g de materia seca en coliflor blanca; en ambas técnicas, la detección fue tentativa, pero confirmada por su tiempo de retención y espectro de absorción UV de trabajos anteriores. Es razonable entonces recurrir a extractos purificados de coliflor blanca para según su tiempo de retención y espectro UV (229 nm) identificar la presencia de glucoalisin como se hizo en un trabajo anterior por Yábar et al.<sup>14</sup>.

**Tabla 2.** Composición química de la maca negra deshidratada y extruida (g/100 g).

Glucosinolato	Clase	Harina de maca negra deshidratada	Harina de maca negra extruida
Glucoalisin	Alifático	$0,08 \pm 0,01^a$	$0,17 \pm 0,03^b$
Glucosinalbin	Aromático	$0,32 \pm 0,02^a$	$0,34 \pm 0,00^a$
Glucotropaeolin	Aromático	$11,79 \pm 0,73^b$	$5,95 \pm 0,12^a$
Glucolimnantin	Aromático	$2,77 \pm 0,20^b$	$1,45 \pm 0,05^a$
<b>TOTAL</b>		$14,97 \pm 0,96^b$	$7,93 \pm 0,17^a$

Resultados promedio  $\pm$  SD (n=3). Las medias dentro una fila con diferentes letras en superíndice son significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ).



**Figura 2.** Estructura química de glucosinolatos<sup>27</sup>.

### Composición de aminoácidos de harina de maca negra extruida

En tabla 3, se presenta el contenido de aminoácidos esenciales y no esenciales de la harina de maca negra extruida, los valores hallados son valores similares a los reportados por Cheng et al.<sup>4</sup> en maca negra y Li et al.<sup>21</sup> en maca amarilla encontraron como aminoácido más abundante a la valina y el aminoácido con menor concentración a la metionina. Los resultados obtenidos se encuentran cantidades muy interesantes ya que al ser comparados los requerimientos según (WHO/FAO/UNU)<sup>29</sup>, los aminoácidos fenilalanina + tirosina, treonina, triptófano y valina superan el 100%, mientras que los aminoácidos histidina 90%, isoleucina 80%, lisina 68% leucina 61% y el aminoácido de menor concentración es la metionina que cubre el 33,33%, convirtiéndose en el aminoácido limitante. Sin embargo, se debe considerar el alto contenido de los otros aminoácidos esenciales, por lo que es recomendable combinar con otro alimento que contiene metionina, de esta manera obtener una buena fuente de proteína vegetal.

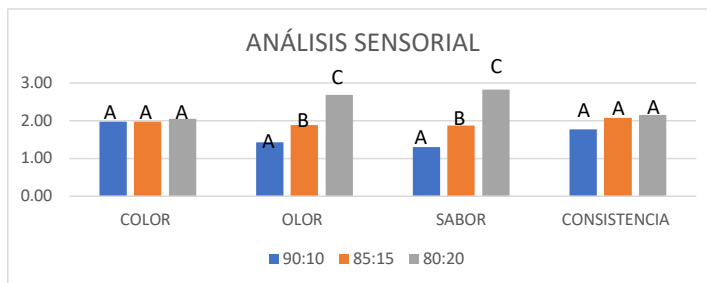
### Evaluación sensorial de la mezcla avena y harina de maca negra extruida

En la figura 3, se presentan los resultados de la evaluación sensorial de las mezclas propuestas avena: maca (80:20; 85:15 y 90:10). Presentando diferencias significativas en olor y sabor mientras que en color y consistencia son similares estadísticamente, considerándose como mejor mezcla a la proporción 80:20 y este resultado es corroborado por la evaluación sensorial de apreciación, que presentan características deseables y propias de la presencia de maca y exenta de sabores extraños.

**Tabla 3.** Aminoácidos de la proteína de harina de maca negra extruida y su evaluación de aminoácidos esenciales según requerimientos.

Aminoácidos	mg aminoácidos / g proteína (maca negra extruida)	Requerimientos* (mg aminoácidos / g proteína)	% de aminoácidos de la maca negra extruida / requerimientos*
<b>Esenciales</b>			
Histidina	14,34	16	90
Isoleucina	24,78	31	80
Leucina	37,16	61	61
Lisina	32,74	48	68
Metionina	7,96	24	33
Fenilalanina+tirosina	41,60	41	102
Treonina	29,20	25	117
Triptófano	7,61	6,6	115
Valina	40,71	40	102
Aminoácido Limitante			Metionina
<b>No Esenciales</b>			
Acido Aspártico	78,05		
Ácido Glutámico	135,40		
Alanina	42,65		
Arginina	138,05		
Glicina	35,40		
Hidroxiprolina	9,12		
Prolina	302,65		

\*Requerimientos de aminoácidos esenciales de niños de 3 a 10 años (WHO/FAO/UNU)<sup>29</sup>



\*Letras iguales no presenta diferencia significativa y letras desiguales presentan diferencia significativa

**Figura 3.** Resultados de evaluación estadística según Friedman.

### Evaluación Biológica

En tabla 4, se muestra el PER (Relación de Eficiencia proteica), VB (Valor Biológico) y DA (Digestibilidad Aparente) de la harina de maca extruida, presentan valores bajos a pesar de que contiene aminoácidos esenciales, esto se atribuye a que presentó como aminoácido limitante a la metionina con 7,96 mg/g, sin embargo esta harina al ser combinado con la avena cambia positivamente estos resultados el VB y el DA se incrementa en un 100% y 80% respectivamente, ello es debido a que la avena es un buen complemento de la harina de maca, ya que la avena contiene metionina que varía de 14,6 a 23,5 mg/g de proteína según indica Vilmane et al.<sup>30</sup> y los requerimientos de metionina es de 24 mg/g (WHO/FAO/UNU)<sup>29</sup>, similarmente ocurre con la leucina en la harina de maca negra extruida contiene 37,6 mg/g, al adicionar la avena este aminoácido mejora, debido a que la avena contiene de 68,3 a 67,5 g/g de proteína, según indica Vilmane et al.<sup>30</sup> y los requerimientos de leucina es de 61 mg/g (WHO/FAO/UNU)<sup>29</sup>, ello explicaría el incremento del VB Y DA.

El PER es un valor que indica el beneficio de la proteína, en el caso de la harina de maca presentó un valor negativo (-0,61), este valor se incrementó considerablemente al ser mezclado con la avena (2,1), por lo que podemos decir que como mezcla presenta un valor proteico alto y de buena calidad, ya que Friedman<sup>31</sup> indica que el valor PER por debajo de 1,5 es proteína de baja y mala calidad y por encima de 2,0 es proteína de buena y alta calidad, lo que nos indica, que la harina de maca como fuente proteica, no es recomendable consumir sola, a pesar de su alto contenido proteico 12%, esta debe ser combinada con otra fuente de aminoácido metionina y leucina, como es el caso de la avena.

Estos resultados obtenidos nos indica, que la combinación de la harina de maca negra extruida y hojuelas de avena es una mezcla ideal para una buena nutrición de todos los grupos etarios, especialmente de grupos más vulnerables como son los niños y ancianos, ya que es una buena fuente de proteína, hierro y fibra dietética, que puede emplearse en la alimentación diaria mediante formulaciones.

**Tabla 4.** Evaluación biológica de la proteína de harina de maca extruida y mezcla de avena con harina de maca extruida.

	Harina de maca negra extruida	Mezcla: Avena-Harina de maca extruida *
PER	-0,61	2,1
VB	31,96	63,49
DA	39,84	71,66

Resultados promedio  $\pm$  SD (n=3). \*Mezcla: Avena (80%) – Harina de maca negra extruida (20%)  
 PER: Relación de Eficiencia proteica; VB: Valor Biológico; DA: Digestibilidad aparente

### Composición química de mezcla Avena y Harina de maca extruida (80:20)

En la mezcla de avena y harina de maca extruida se observa variaciones con respecto a los valores encontrados en harina de maca negra extruida sola, se encontró un incremento considerable en el contenido de grasa y en el contenido de proteína presenta una pequeña disminución, esto debido a la incorporación de la avena con menor contenido proteico y mayor contenido de grasa, sin embargo, debemos resaltar que a pesar de la disminución del contenido proteico es un valor considerable como fuente proteica y de buena calidad por su composición de aminoácidos.

**Tabla 5.** Composición química de la mezcla de avena y harina extruida de maca negra.

componentes	Mezcla de Avena: Harina de maca negra*
Humedad	9,58 $\pm$ 0,05
Proteína total (N x 6,25)	11,62 $\pm$ 0,04
Grasa	8,5 $\pm$ 0,02
Fibra cruda	1,76 $\pm$ 0,04
Ceniza	2,03 $\pm$ 0,05
Carbohidratos	66,51 $\pm$ 0,06

\*Mezcla de avena (80%) y maca (20%) y Resultados promedio  $\pm$  SD (n=3).

### Calidad microbiológica de la mezcla avena y harina de maca negra extruida

En Tabla 6 se presenta la evaluación microbiológica indica que según Norma RM N° 591-2008/MINSA (norma que establece criterios microbiológicos) que indican que todos los resultados presentan valores inferiores a los mínimos permitidos, lo que indica que el producto presenta buena calidad sanitaria.

**Tabla 6.** Calidad microbiológica de la mezcla avena y harina de maca negra extruida (80:20).

Ensayo	n1	n2	n3	n4	n5
Aerobios Mesófilos (UFC/g)	40	60	50	20	30
Mohos (UFC/g)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<i>Bacillus cereus</i> (UFC/g)	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>	< 10 <sup>2</sup>
Coliformes totales (NMP/g)	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
<i>Salmonella sp.</i> (en 25g)	Ausencia	Ausencia	Ausencia	Ausencia	Ausencia

## CONCLUSIONES

La harina de maca negra extruida es una buena fuente de nutrientes, destacando su alto contenido de Hierro, proteína y aminoácidos esenciales como treonina, triptófano y valina además contiene el componente bioactivo denominado glucosinolatos. Sin embargo, es deficiente en metionina por lo que presenta valores bajos de PER (relación de eficiencia proteica); VB (valor biológico) y DA (digestibilidad aparente), pero al combinarse con la avena mejora significativamente estos valores, el VB se incrementa en 100% y DA en 80%. Por lo que se recomienda que para un mejor aprovechamiento de la proteína proveniente de la maca negra debe consumirse en forma combinada con avena.

## AGRADECIMIENTO

Los autores expresan su agradecimiento al PNIA por el financiamiento de esta investigación, igualmente se agradece a la asociación de productores de maca negra “Sierra morena” de Pasco -Perú, por facilitar la maca negra para la investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zhang L, Li G, Wang S, Yao W, Zhu F. Physicochemical properties of maca starch. *Food Chem.* 2017; 218: 56 - 63.
2. Flores HE, Walker TS, Guimaraes RL, Pal Bais H, Vivanco JM. Andean root and tuber crops: Underground rainbows. *Hortiscience.* 2003; 38: 161 - 167.
3. Zhang J, Tian Y, Yan L, Zhang G, Wang X, Zeng Y, et al. Genome of Plant Maca (*Lepidium meyenii*) Illuminates Genomic Basis for High-Altitude Adaptation in the Central Andes. *Mol Plant.* 2016; 9: 1066 - 1077.
4. Chen L, Li J, Fan L. The Nutritional Composition of Maca in Hypocotyls (*Lepidium meyenii* Walp.) Cultivated in Different Regions of China. *J Food Qual.* 2017; 1: 1 - 8.
5. Clément C, Diaz Grados DA, Avula B, Khan IA, Mayer AC, Ponce DD, et al. Kreuzer M. Influence of colour type and previous cultivation on secondary metabolites in hypocotyls and leaves of maca (*Lepidium meyenii* Walpers). *J Sci Food Agric.* 2010; 90(5):861-869.
6. Meissner HO, Mscisz A, Mrozikiewicz M, Baraniak M, Mielcarek S, Kedzia B, Piatkowska E, Jolkowska J, Pisulewski P. Peruvian Maca (*Lepidium peruvianum*): (I) phytochemical and genetic differences in three Maca phenotypes. *Int J Biomed Sci.* 2015; 11: 131-145.
7. Wang S, Fan Z. Chemical composition and health effects of maca (*Lepidium meyenii*). *Food Chem.* 2019; 288: 422 - 443.
8. Bai N, He H, Roller M, Lai Ch, Bai L, Pan M. Flavonolignans and Other Constituents from *Lepidium meyenii* with Activities in Anti-inflammatory and Human Cancer Cell Lines. *J Agric Food Chem.* 2015;63(9):2458-63.

9. Del Valle MJ, Pumarola T, Alzamora GL, Del Valle LJ. Antiviral activity of maca (*Lepidium meyenii*) against human influenza virus. *Asian Pac J Trop Med.* 2014; 7(Suppl): S415 - S420. doi:10.1016/s1995-7645(14)60268-6.
10. Rodrigo M, Valdivieso R, Suarez S, Oriondo R. Disminucion del daño oxidativo y efecto hipoglicemiante de la maca (*Lepidium meyenii* Walp) en ratas con diabetes inducida por streptozotocina. *An Fac med.* 2011; 72(1): 7 – 11.
11. Wang W, Zhang F, Li Q, Chen H, Zhang W, Yu P, Zhao T, Mao G, Feng W, Yang L, Wu X. Structure characterization of one polysaccharide from *Lepidium meyenii* Walp, and its antioxidant activity and protective effect against H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced injury RAW264.7 cells. *Int J Biol Macromol.* 2018; 118: 816-833.
12. Mithen R, Dekker M, Verkerk R, Rabot S, Johnson I. Review: The nutritional significance, biosynthesis and bioavailability of glucosinolates in human foods. *J Sci Food Agric.* 2000; 80: 967 - 84.
13. Zhao J, Avula B, Chan M, Clement C, Kreuzer M, Khan I. Metabolomic differentiation of maca (*Lepidium meyenii*) accessions cultivated under different conditions using NMR and chemometric analysis. *Planta Medica.* 2012; 78: 90-101.
14. Yábar E, Pedreschi R, Chirinos R, Campos D. Glucosinolate content and myrosinase activity evolution in three maca (*Lepidium meyenii* Walp.) ecotypes during preharvest, harvest and postharvest drying. *Food Chem.* 2011; 127(4): 1576 - 1583.
15. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist International. 17<sup>th</sup> Ed. Gaithersburg, MD, U.S.A.: Association of Official Analytical Chemists; 2000.
16. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist International; 18<sup>th</sup> Ed. Gaithersburg, MD,U.S.A.: Association of Official Analytical Chemists; 2005.
17. Verkerk R, Dekker M, Jongen W. Post-harvest increase of indolyl glucosinolates in response to chopping and storage of vegetables. *J Sci Food Agric.* 2001; 81: 953-58.
18. Spackman DH, Stein WD, Moore S. Automatic recording apparatus for use in the chromatography of amino acids. *Anal Chemi.* 1958; 30: 1190-1206.
19. AOAC. Official Methods of Analysis. Pepsin digestibility of animal protein feeds. USA. 15<sup>th</sup> Ed. Gaithersburg, MD,U.S.A.: Association of Official Analytical Chemists; 1990. 78-79.
20. Shimabuku VN. Composicion Química de *Lepidium meyenii* Walp. (maca): Comparando Procedencias y Colores del Órgano de Reserva. [Tesis para optar el título profesional de Licenciada en Química]. Lima: Universidad Peruana Cayetano Heredia; 2017.
21. Li J, Chen L, Li J, Duan Z, Zhu S, Fan L. The Composition Analysis of Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) from Xinjiang and Its Antifatigue Activity. *J Food Qual.* 2017; 1: 1-7.
22. FAO/WHO. Human Vitamin and Mineral Requirements. Food and Agriculture Organization of the United Nations, World Health Organization. FAO/WHO expert consultation. Report of a joint FAO/WHO expert consultation. Bangkok, Thailand; FAO/WHO; 2001.
23. Macias - Tomei C, Palacios C, Mariño EM, Carias D, Noguera D, Chavez PJ. Valores de referencia de calcio, vitamina D, fósforo, magnesio y flúor para la población venezolana. *Arch Latinoam Nutr.* 2013; 63(4): 362 - 378.

24. Campos D, Chirinos, R, Barreto O, Noratto G, Pedreschi R. Optimized methodology for the simultaneous extraction of glucosinolates, phenolic compounds and antioxidant capacity from maca (*Lepidium meyenii*). *Ind Crops Prod.* 2013; 49: 747-754.
25. Cieślík E, Leszczyn'ska T, Filipiak-Florkiewicz A, Sikora E, Pisulewski PM. Effects of some technological processes on glucosinolate contents in cruciferous vegetables. *Food Chem.* 2007; 105(3): 976 - 981.
26. Almushayti A, Brandt K, Carroll M, Scotter M. Current analytical methods for determination of glucosinolates in vegetables and human tissues. *J Chromatogr A.* 2021;1643:462060. doi: 10.1016/j.chroma.2021.462060.
27. Gratacós-Cubarsí AM, Ribas-Agustí, García-Regueiro JA, Castellari M. Simultaneous evaluation of intact glucosinolates and phenolic compounds by UPLC-DAD-MS/MS in *Brassica oleracea* L. var. *Botrytis*. *Food Chem.* 2010; 121; 257–263.
28. Park M-H, Arasu MV, Park N-Y, Choi Y-J, Lee S-W, Al-Dhabi NA, et al. Variation of glucoraphanin and glucobrassicin: Anticancer components in *Brassica* during processing. *Food Sci Technol.* 2013; 33(4): 624-631.
29. WHO/FAO/UNU Expert Consultation. Protein and amino acid requirements in human nutrition. Report of Joint WHO/FAO/UNU Expert Consultation. WHO Technical Report Series, No 935; 2007.
30. Vilmane L, Zute S, Straumite E, Galoburda R. Protein, amino acid and gluten content in oat (*avena sativa* l.) grown in Latvia. *Proc Latv Acad Sci B: Nat Exact Appl Sci.* 2015;69(4):170-177.
31. Friedman M. Nutritional Value of Proteins from Different Food Sources. *J Agric Food Chem.* 1996; 44(1): 6 - 29.



## EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL EXTRACTO ACUOSO DEL FRUTO MICRO PULVERIZADO DE *Solanum melongena* L. “berenjena” (Solanaceae)

Milagritos-Roxana Pérez-Alvarez<sup>a</sup>, Jorge Arroyo-Acevedo<sup>b</sup>, Eva Ramos-Llica<sup>a</sup>,  
Mónica-Guadalupe Retuerto-Figueroa<sup>a</sup>

### RESUMEN

*Solanum melongena* L. “berenjena” se encuentra entre las diez mejores hortalizas con capacidad de absorción de radicales de oxígeno debido a sus constituyentes fenólicos. El objetivo de este estudio fue evaluar la actividad antioxidante del extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena”, proveniente del distrito de Cieneguilla – Lima, mediante el método de inhibición frente al radical libre 1,1-difenil-2-picrilhidracilo (DPPH).

El análisis cualitativo para la determinación de los constituyentes químicos dio como resultado la presencia de: grupos aminos libres, compuestos fenólicos, alcaloides, flavonoides y saponinas, destacando en importancia la presencia de compuestos fenólicos y flavonoides de reconocida actividad antioxidante. La “berenjena” en concentración de 50 µg/mL por el método de DPPH, brindó una actividad antioxidante de (79,0% ± 2,5) y una concentración inhibitoria media IC<sub>50</sub> (30,4 µg/mL ± 2,0), que comparado con el ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico (Trolox), hizo (99.3% ± 0,4) y un IC<sub>50</sub> (2,20 µg/mL ± 0,3), permitiendo concluir que el extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena”, tiene una aceptable actividad antioxidante, que confirma su uso como alimento funcional en beneficio de la salud.

**Palabras clave:** actividad antioxidante, tamizaje fitoquímico, compuestos fenólicos, DPPH, *Solanum melongena* L.

---

<sup>a</sup> Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor San Marcos, Jr. Puno 1002, Lima 1-Perú.  
miliperez0566@gmail.com

<sup>b</sup> Facultad de Medicina, Universidad Nacional Mayor San Marcos, Av Grau 755, Lima 1-Perú.

## EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE AQUEOUS EXTRACT OF THE MICRO-POWDERED FRUIT OF *Solanum melongena* L. “berenjena” (Solanaceae)

### ABSTRACT

*Solanum melongena* L “berenjena” is among the top ten vegetables with the ability to absorb oxygen radicals due to its phenolic constituents, The objective of this study was to evaluate the antioxidant activity of the aqueous extract of the micropulverized fruit of *Solanum melongena* L “berenjena”, from the district of Cieneguilla – Lima, by means of the inhibition method against the free radical 1,1-diphenyl 1-2-picrilhydracil (DPPH).

The qualitative analysis for the determination of the chemical constituents resulted in the presence of free amino groups, phenolic compounds, alkaloids, flavonoids and saponins, highlighting in importance the presence of phenolic and flavonoid compounds of recognized antioxidant activity. The “berenjena” in a concentration of 50 ug/mL by the DPPH method, provided an antioxidant activity of (79,0% ± 2,5), and a mean inhibitory concentration IC<sub>50</sub> (30,4 µg/mL ± 2,0), which compared to 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox), made (99.3% ± 0,4) and an IC<sub>50</sub> (2,20 µg/mL ± 0,3), allowing to conclude that the aqueous extract of the micro-pulverized fruit of *Solanum melongena* L “berenjena” has an acceptable antioxidant activity, which confirms its use as a functional food for the benefit of health.

**Keywords:** antioxidant activity, phytochemical screening, phenolic compounds, DPPH, *Solanum melongena* L.

### INTRODUCCIÓN

*Solanum melongena* L. “berenjena”, es una planta de la familia Solanaceae, originaria de la india y cuyos frutos son ampliamente utilizados en la alimentación humana, encontrándose entre las diez mejores hortalizas con capacidad de absorción de radicales de oxígeno, debido a sus constituyentes fenólicos<sup>1,2</sup>, hecho corroborado en el estudio desarrollado por Lutz et al. “impacto de la deshidratación en el contenido de polifenoles (TPC) y la capacidad antioxidante (AC) por el método de DPPH y ORAC”, que ubicó a la berenjena sin pedúnculo, *Solanum melongena* cv. blacknite, en un cuarto lugar de importancia después de la mora, el arándano y la zanahoria<sup>3</sup>.

Llanes, afirma que esta especie presenta un alto contenido de ácido clorogénico, considerado como uno de los compuestos fenólicos más abundantes en los vegetales; asimismo precisa que el color (morado) externo del fruto, se debe a la presencia de flavonoides del tipo antocianinas, constituyentes fitoquímicos que han mostrado importante efecto antioxidante y cuya acción es mayor en el ácido clorogénico<sup>4</sup>.

Estudios de metabolómica, así como ensayos enzimáticos y de expresión génica, han revelado que el fruto de berenjena (*Solanum melongena* L.), es protegido después de ser retirada de la planta por su contenido de enzimas antioxidantes<sup>5</sup>.

Heras postula que contiene ácido ascórbico<sup>6</sup>. Y, todos los autores coinciden que *Solanum melongena* L. “berenjena” tiene importantes beneficios para la salud como alimento funcional en la prevención y tratamiento de enfermedades crónicas no transmisibles (ENT) tales como: obesidad, dislipidemia y diabetes<sup>7</sup>; por lo que el presente trabajo ha permitido demostrar el efecto antioxidante del extracto acuoso del fruto micro pulverizado de la especie vegetal *Solanum melongena* L. “berenjena”, procedente del distrito de Cieneguilla, Lima-Perú.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Material vegetal:** La muestra fue recolectada en el mes de julio del año 2016, en el distrito de Cieneguilla – Lima, ubicado a 300 m s. n. m., el cual fue clasificado taxonómicamente en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

**Preparación del extracto acuoso:** Se utilizaron 3 kg del fruto de *Solanum melongena* L. “berenjena”, siendo lavados por inmersión en agua con unas gotas de lejía y enjuagados con agua potable y secados; luego el fruto con cáscara fue recortado en finas láminas y colocados en el horno a una temperatura de 60 °C hasta su deshidratación, para luego ser pulverizado en molino eléctrico y almacenado en bolsas de polietileno. El extracto acuoso se obtuvo por infusión, para lo cual se ha utilizado 0,75 kg del micro pulverizado en 1,5 L de agua hervida (100°C), dejando en reposo por espacio de 25 minutos, para luego proceder a filtrar y ser colocado en la estufa para evaporar el solvente acuoso a temperatura de 40°C hasta peso constante. Una vez obtenido el extracto seco, fue almacenado en un frasco ámbar en refrigeración a 4°C para su posterior utilización.

**Tamizaje fitoquímico:** El análisis cualitativo para la determinación de los constituyentes químicos del extracto acuoso del fruto micropulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” fue realizado mediante pruebas colorimétricas y de precipitación según Lock de Ugaz, haciendo uso de los reactivos específicos y cuyos resultados se expresaron como presencia o ausencia del constituyente químico<sup>8</sup>.

**Determinación de la actividad antioxidante frente al radical DPPH:** Se ha evaluado la actividad antioxidante del extracto acuoso del fruto micropulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” mediante el método de DPPH, descrita por Brand and Williams et al., (método de inhibición frente al radical libre 1,1-difenil-2-picrilhidracilo)<sup>9</sup>, cuyo resultado fue expresado como IC<sub>50</sub> (concentración del extracto que reduce en un 50%), que corresponde a la absorbancia de una solución metanólica de DPPH a 517 nm con una absorbancia inicial de 0,600 y cuyo resultado se ha expresado en µg del extracto/mL. Como patrón de referencia, se ha utilizado el reactivo Trolox (ácido 6-hidroxi-2, 5, 7, 8-tetrametilcromo-2 ácido carboxílico), un antioxidante estándar, expresándose los resultados como valores de porcentaje de actividad antioxidante y de concentración inhibitoria media (IC<sub>50</sub>).

La fórmula utilizada para determinar la actividad antioxidante expresada como porcentaje fue:

$$AA\% = 1 - \frac{AbsMP - Abm}{Acontrol} \times 100\%$$

Donde: AA% = Porcentaje de la actividad antioxidante.

AbsMP = Absorbancia de la muestra problema.

Abm = Absorbancia del blanco de la muestra.

Acontrol = Absorbancia del reactivo DPPH.

### **Preparación de las soluciones:**

#### **Preparación del radical DPPH:**

Se preparó una solución metanólica de DPPH 0,01 mM, luego se llevó a comprobar que la absorbancia a 517 nm se encuentre entre 0,600 y 0,700. El matraz aforado fue cubierto con papel aluminio para protección frente a la luz.

#### **Preparación del Trolox:**

Se preparó una solución stock 1 mM ó 250 µg/mL de ácido 6-hidroxi-2,5, 7,8-tetrametilcromo 2- carboxílico 97% (Trolox).

#### **Reacción del Trolox para establecer la curva de calibración:**

De la solución preparada de Trolox se prepararon 5 diluciones en tubos de ensayo por triplicado respectivamente por cada una de las concentraciones, para ello se hizo reaccionar 100 µL de Trolox y 1900 µL de DPPH. Se mantuvo en la oscuridad por 30 minutos a temperatura ambiente, para después realizar la lectura en el espectrofotómetro T80+ UV/VIS Spectrometer a 517 nm.

#### **Reacción de la muestra:**

#### **Determinación de la IC50:**

- Se hicieron diluciones del extracto de *Solanum melongena* L. “berenjena” a las diferentes concentraciones: 50, 25, 12,5, 6,2 y 3,1 µg/mL.
- Se tomaron 100 µL de muestra de cada una de las diferentes diluciones y se hizo reaccionar con 1900 µL de DPPH.
- Todas las muestras fueron preservadas en la oscuridad por 30 minutos a temperatura ambiente, para luego proceder a realizar la lectura en el espectrofotómetro T80+ UV/VIS Spectrometer a 517 nm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Tabla 1.** Tamizaje fitoquímico del extracto acuoso del fruto micropulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena”.

Constituyente químico	Reacción	Resultados
Grupos aminos libres	Ninhidrina	(+)
Taninos	Gelatina	(-)
Compuestos fenólicos	Cloruro férrico (FeCl <sub>3</sub> )	(+)
Alcaloides	Dragendorff	(+)
Alcaloides	Wagner	(+)
Alcaloides	Mayer	(+)
Flavonoides	Shinoda	(+)
Quinonas	Borntrager	(-)
Triterpenos y esteroides	Lieberman Burchard	(-)
Saponinas	Prueba de la espuma	(+)

Leyenda: Presencia (+), Ausencia (-)

En la tabla 1, de acuerdo al tamizaje fitoquímico realizado en el extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” (prueba cualitativa que indica la presencia de constituyentes químicos mediante la formación de precipitados o cambios de coloración), ha dado como resultado la presencia de: grupos aminos libres, compuestos fenólicos, alcaloides, flavonoides y saponinas, resultados comparables a los realizados por Llanes y Carvalho et al. que confirman la presencia de saponinas, compuestos fenólicos, flavonoides y glicocalcoides, recalcando en relación a las antocianinas, que son las que le dan a la cáscara un color púrpura y se consideran los compuestos responsables de las propiedades antioxidantes atribuibles al fruto<sup>4,7</sup>. Scorssatto et al., trabajaron con harina de berenjena, confirmando igualmente la presencia de compuestos fenólicos solubles totales y saponinas<sup>10</sup>.

**Tabla 2.** Porcentaje de captación de radicales libres por el método de DPPH del extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” comparado con el Trolox.

Concentración ( $\mu\text{g/mL}$ )	Berenjena ( <i>Solanum melongena</i> L.) (%AA $\pm$ DE)	Trolox (%AA $\pm$ DE)
50	79,0 $\pm$ 2,5	99,3 $\pm$ 0,4
25	43,9 $\pm$ 3,0	98,8 $\pm$ 0,5
12,5	23,6 $\pm$ 1,5	97,1 $\pm$ 2,5
6,2	13,1 $\pm$ 1,0	92,8 $\pm$ 2,5
3,1	7,4 $\pm$ 0,5	68,6 $\pm$ 2,0
0	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0

%AA = Porcentaje de actividad antioxidante.

DE = Desviación estándar.

En la tabla 2, se puede apreciar que al haberse comparado el porcentaje de actividad antioxidante del extracto acuoso de *Solanum melongena* L. “berenjena” (79,0%  $\pm$  2,5) con el estándar Trolox (99,3%  $\pm$  0,4) entre los rangos de dilución de 3,1 a 50  $\mu\text{g/mL}$ , permite afirmar que el extracto de berenjena tiene una aceptable actividad antioxidante.

Respecto de la actividad antioxidante obtenido en el presente trabajo, puede ser atribuible a diversos factores, como lo precisado por Jurado-Teixeira et al.,<sup>11</sup> aludiendo a la variedad de la planta, las condiciones en las que se ha desarrollado el experimento y el gran número de variables que influyen en la extracción de estos compuestos, ya que se ha procesado el fruto con cáscara a 60°C, y el extracto acuoso fue obtenido por infusión a 100°C. La presente investigación no obstante haber utilizado temperatura en la preparación del extracto ha logrado evidenciar efecto antioxidante aceptable, en contraposición por los expuesto por Heras et al.<sup>6</sup>, Scorsatto et al.<sup>10</sup>. Otro factor de interés a considerar es lo sustentado por Lo-Scalzo et al., quienes evaluaron los cambios bioquímicos en extractos de la piel o cáscara del fruto de cuatro genotipos de berenjena (*Solanum melongena* L.) a lo largo de sus diversas etapas de desarrollo, demostrando en uno de sus ensayos que la capacidad antioxidante monitoreada por peroxilo (atribuible a los polifenoles), fue similar en todas sus etapas de desarrollo, a diferencia del análisis de Fremy, donde evidenciaron una ligera disminución de los polifenoles en la maduración fisiológica completa del fruto<sup>12</sup>.

**Tabla 3.** Concentración inhibitoria media IC<sub>50</sub> ( $\mu\text{g/mL}$ ) de las sustancias evaluadas.

Sustancias evaluadas	IC <sub>50</sub> ( $\mu\text{g/mL}$ ) $\pm$ DE
Extracto acuoso del fruto micro pulverizado de <i>Solanum melongena</i> L. “berenjena”	30,4 $\pm$ 2,0
Trolox	2,20 $\pm$ 0,3

IC<sub>50</sub> = Concentración inhibitoria media.

DE = Desviación estándar.

En la tabla 3, se puede apreciar que para el ensayo de DPPH se ha obtenido un valor mayor de IC<sub>50</sub> para el Trolox (2,20 µg/mL ± 0,3), que al ser comparado con el IC<sub>50</sub> del extracto acuoso *Solanum melongena* L. “berenjena” (30,4 µg/mL ± 2,0), nos permite ratificar como aceptable su actividad antioxidante; dado que el IC<sub>50</sub> es definido como la concentración necesaria de la muestra para disminuir en un 50% la concentración inicial de los radicales libres (DPPH), teniendo en cuenta que a menor valor de IC<sub>50</sub>, es mayor la actividad antioxidante<sup>3</sup>.

Al ser comparado con otras especies de la familia *Solanaceae* como el trabajo realizado por Jurado-Teixeira et al.<sup>11</sup>, quienes evaluaron la cantidad de polifenoles totales y la capacidad antioxidante del extracto alcohólico del fruto de *Physalis peruviana* L. “aguaymanto” y cuyo valor de IC<sub>50</sub> fue 1,86 mg/mL para el fruto proveniente de la ciudad de Huánuco. Dicho valor resultó menor al obtenido en la presente investigación, esto posiblemente atribuible al tipo de extracción efectuado. Zhañay<sup>13</sup>, llevo a cabo los ensayos de extracción de compuestos fenólicos totales en los frutos secos y triturados de *Solanum crinitipos* “pungal” utilizando diferentes solventes y condición térmica: metanol 70% a 30°C, etanol 20% a 30°C, acetona 75% a 30°C y agua 90°C, mostrando que el agua tuvo mejor resultado, lográndose obtener 18.95% de compuestos fenólicos totales, modelo de extracción comparable al realizado en el presente trabajo con una variante de temperatura (100°C).

## CONCLUSIONES

El tamizaje fitoquímico en el extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena”, revela la presencia de grupos aminos libres, compuestos fenólicos, alcaloides, flavonoides y saponinas, siendo de reconocida actividad antioxidante los compuestos fenólicos y los flavonoides.

La actividad antioxidante evidenciada con el método de DPPH comparado con el Trolox lleva a concluir que el extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” tiene aceptable actividad antioxidante que confirma su uso como alimento funcional en beneficio para la salud.

## AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Oscar Herrera Calderón por su apoyo inicial en el presente trabajo de investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zambrano-Moreno EL, Chavez-Jauregui RN, Plaza ML, Wessel-Beaver L. Phenolic content and antioxidant capacity in organically and conventionally grown eggplant (*Solanum melongena*) fruits following thermal processing. *Food Sci Technol*. 2015; 35(3): 414-420.
2. Gonçalves MdCR, Melo-Diniz, MFF, Dantas AHG, Borba JDC. Modesto efeito hipolipemiante do extrato seco de Berinjela (*Solanum melongena* L.) em mulheres com dislipidemias, sob controle nutricional. *Rev Bra Farmacogn*. 2006;16:656-63.
3. Lutz M, Hernández J, Henriquez C. Phenolic content and antioxidant capacity in fresh and dry fruits and vegetables grown in Chile. *CyTA – J Food*. 2015;13(4):541-547.
4. Llanes Echevarría JR. Alimentos hipolipemiantes que mejoran la salud cardiovascular. *Rev Cuba Cardiol Cir Cardiovasc*. [internet]. 2017 [citado 31 Ago 2021]; 23(4). Disponible en: <http://www.revcardiologia.sld.cu/index.php/revcardiologia/article/view/708>
5. Liu X, Zhang A, Shang J, Zhu Z, Li Y, Wu X, Zha D. Study on browning mechanism of fresh-cut eggplant (*Solanum melongena* L.) based on metabolomics, enzymatic assays and gene expression. *Sci Rep*. 2021;11(1):6937.
6. Heras I, Alvis A, Arrazola, G. Optimización del Proceso de Extracción de Antocianinas y Evaluación de la Capacidad Antioxidante de Berenjena (*Solana melonera* L.). *Inf Tecnol*. 2013; 24(5): 93-102.
7. Carvalho MS, Lino LLA. Avaliação dos fatores que caracterizam a berinjela (*Solanum melongena* L.) como um alimento funcional. *Nutrire: Rev Soc Bras Alim Nutr*. 2014; 39(1): 130-143.
8. Lock O. Investigación fitoquímica. Métodos en el estudio de productos naturales. 2da. Ed. Lima: Fondo Editorial Pontificia Universidad Católica del Perú: 1994. P. 1-7.
9. Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Sci Technol*. 1995; 28 (1): 25 -30.
10. Scorsatto M, Castro-Pimentel A, Ribeiro da Silva AJ, Sabally K, Glorimar R, Moraes de Oliveira GM. Assesment of bioactive compounds, physicochemical composition, and in vitro antioxidant activity of Eggplant flour. *Int J Cardiovasc Sci*. 2017; 30 (3): 235-242.
11. Jurado-Teixeira B, Aparcana-Ataurima IM, Villarreal-Inca LS, Ramos-Llica E, Calixto-Cotos MR, Hurtado-Manrique PE, Acosta-Alfaro MC. Evaluación del contenido de polifenoles totales y la capacidad antioxidante de los extractos etanólicos de los frutos de aguaymanto (*Physalis peruviana* L.) de diferentes lugares del Perú. *Rev Soc Quím Perú*. 2016; 82(3):272-279.
12. Lo-Scalzo R, Florio F, Fibiano M, Speranza G, Rabuffetti M, Gattolin S, Toppino L, Rotino G. Scrapped but not neglected: Insights into the composition, molecular modulation and antioxidant capacity of phenols in peel of eggplant (*Solanum melongena* L.) fruits at different developmental stages. *Plant Physiol Biochem*. 2021; 167:678-690.
13. Zhañay-Andrade MA. Relación entre la actividad antioxidante, y concentración de compuestos fenólicos contenidos en el fruto del pungal (*Solanum crinitipes*). Ecuador 2012. [Tesis para optar el título de Bioquímico Farmacéutico]. Riobamba: Escuela Politécnica de Chimborazo; 2013.



## EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE LA IGNIMBRITA CON POLISILOXANO FUNCIONALIZADO CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Paslinda Rodríguez Cruz<sup>1</sup>, Julia Zea Álvarez<sup>1,2</sup>, Corina Vera Gonzales<sup>1,2</sup>,  
María Elena Talavera Núñez<sup>1,2\*</sup>

### RESUMEN

El deterioro de las construcciones hechas con ignimbrita en el centro histórico de Arequipa, es un problema causado por el intemperismo, emisión de contaminantes industriales y biológicos, afectando su preservación. Se evaluó aplicar a la ignimbrita, polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS-AgNPs), como recubrimiento para disminuir su porosidad, evitar su degradación y darle un efecto protector a su superficie.

Las nanopartículas de plata (AgNPs) se sintetizaron, por reducción de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), el polisiloxano se sintetizó por hidrólisis del clorosilano en agua y éter dietílico; que fue funcionalizado con AgNPs, mezclando soluciones acuosas de PXS y de AgNPs, obteniéndose un gel de color amarillo lechoso. Se aplicó PXS-AgNPs a la superficie de la ignimbrita y se realizaron pruebas de adsorción con solución de azul de metileno 1ppm, que se contrastó con ignimbrita sin PXS-AgNPs. Encontrando en la ignimbrita con PXS-AgNPs un porcentaje de recubrimiento del 85,98 % y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs un porcentaje de recubrimiento del 61,04%, existiendo una diferencia de 36,65% de adsorción, demostrándose que con el PXS-AgNPs se mejora la protección de la ignimbrita.

Se caracterizó la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, por SEM EDX observando una estructura con cristalizaciones y una tenue capa cubriéndolas del PXS-AgNPs; por EDX se observa una señal por la presencia de plata; por FT/IR bandas a  $981\text{ cm}^{-1}$  y  $1243\text{ cm}^{-1}$  del siloxano; en el análisis por TGA una inflexión a  $362.65^\circ\text{C}$  del punto de fusión del PXS, a  $630,22^\circ\text{C}$  por la descomposición del PXS, lo que indica que tiene resistencia térmica; en el análisis por ICP-masa se encontró  $0.48\text{ mg/K}$  de Ag por su presencia en el PXS-AgNPs.

En cuanto a la actividad antimicrobiana del PXS-AgNPs, se encontró la disminución de mesófilos totales de 3950 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 125 UFC/g en la ignimbrita con PXS-AgNPs; los hongos disminuyeron de 4 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 1 UFC/g en la ignimbrita con PXS-AgNPs, lo que demuestra la efectividad del PXS-AgNPs ante la actividad microbiana.

Todas las pruebas realizadas demuestran la efectividad del PXS-AgNPs como recubrimiento, tanto en el aspecto fisicoquímico como en la actividad microbiana, mejorando la protección de la ignimbrita.

**Palabras clave:** Ignimbrita, composito, polisiloxano, nanopartículas de plata.

<sup>1</sup> 1 Departamento Académico de Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Santa Catalina 117, Arequipa. Código Postal: 04001. Autor correspondiente: mtalaveran@unsa.edu.pe

<sup>2</sup> 2 Laboratorio de preparación, caracterización e identificación de nanomateriales (LAPCI-NANO) de la UNSA.

## **“EVALUATION OF THE COAT OF THE IGNIMBRITE USING POLISILOXAN GEL FUNCTIONED WITH SILVER NANOPARTICLES”**

### **ABSTRACT**

The deterioration of buildings made with ignimbrite in the historic center of Arequipa is a problem caused by weathering, emission of industrial and biological pollutants, affecting its preservation. It was evaluated to apply to the ignimbrite, polysiloxane functionalized with silver nanoparticles (PXS-AgNPs), as a coating to reduce its porosity, prevent its degradation and give a protective effect to its surface.

Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized by reducing silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) with sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), polysiloxane was synthesized by hydrolysis of chlorosilane in water and diethyl ether; which was functionalized with AgNPs, mixing aqueous solutions of PXS and AgNPs, obtaining a milky yellow gel. PXS-AgNPs were applied to the surface of the ignimbrite and adsorption tests were performed with 1ppm methylene blue solution, which was contrasted with ignimbrite without PXS-AgNPs. Finding in the ignimbrite with PXS-AgNPs a coverage percentage of 85.98% and in the ignimbrite without PXS-AgNPs a coverage percentage of 61.04%, with a difference of 36.65% adsorption, showing that with the PXS-AgNPs are enhanced protection of the ignimbrite.

Ignimbrite coated with PXS-AgNPs was characterized by SEM EDX observing a structure with crystallizations and a thin layer covering them of PXS-AgNPs; by EDX a signal is observed by the presence of silver; by FT/IR bands at  $981\text{ cm}^{-1}$  and  $1243\text{ cm}^{-1}$  of the siloxane; in the TGA analysis, an inflection at  $362.65^\circ\text{C}$  of the melting point of the PXS, at  $630.22^\circ\text{C}$  due to the decomposition of the PXS, which indicates that it has thermal resistance; in the ICP-mass analysis,  $0.48\text{ mg/K}$  of Ag was found due to its presence in the PXS-AgNPs.

Regarding the antimicrobial activity of PXS-AgNPs, a decrease in total mesophiles was found from 3950 CFU/g in the ignimbrite without PXS-AgNPs to 125 CFU/g in the ignimbrite with PXS-AgNPs; fungi decreased from 4 CFU/g in the ignimbrite without PXS-AgNPs to 1 CFU/g in the ignimbrite with PXS-AgNPs, which demonstrates the effectiveness of PXS-AgNPs against microbial activity.

All the tests carried out demonstrate the effectiveness of PXS-AgNPs as a coating, both in the physicochemical aspect and in the microbial activity, improving the protection of the ignimbrite.

**Keywords:** Ignimbrite, composite, polysiloxane, silver nanoparticles.

### **INTRODUCCIÓN**

En los últimos años el deterioro de las construcciones con ignimbrita del centro histórico de Arequipa es un problema debido al intemperismo, emisión de contaminantes industriales y biológicos, afectando su preservación. Actualmente para su mantenimiento se usan métodos

como: geomembranas, abrasión, arenado, vaporización y otros que dañan el material. Por lo que se funcionalizó polisiloxano con nanopartículas de plata para aplicarlo a la ignimbrita como recubrimiento.

La ignimbrita es parte de los depósitos piroclásticos que se forman por fragmentación del magma generado en una actividad volcánica tipo explosiva. Este material es empleado en la ciudad de Arequipa en construcciones históricas, monumentos, fachadas. La UNESCO declaró a esta ciudad como patrimonio cultural de la humanidad en el año 2000<sup>1</sup>.

Según Perrini Paquereau, se han realizado estudios en los que se diferencian cuatro afloramientos de ignimbrita en la ciudad de Arequipa: toba cuaternaria en Yura; ignimbrita blanca y rosada en el aeropuerto de Arequipa; ignimbrita de La Joya y la ignimbrita del Río Chili; diferenciadas por características de la toba vítrea que les dio origen, volumen de afloramiento, composición química y mineralógica<sup>2</sup>.

La ignimbrita ha sido muy utilizada en la construcción de varios edificios, como el del ex convento de San Francisco en Morelia (México). Como resultado de la degradación de este material se identificaron neoformaciones minerales predominando sulfatos (yeso), cloruros (halita), fosfatos de calcio y en menor proporción carbonatos (calcita, ankerita), que causan resistencia mecánica a los procesos de intemperismo<sup>3</sup>.

Se caracterizaron los sillares blanco y rosado de Arequipa, por SEM, DRX y espectroscopía Mossbauer, encontrando pátinas de neoformaciones tipo calcín y sulfín ocasionadas por el intemperismo natural, contaminación ambiental, uso de combustibles fósiles, contaminantes de la industria, estiércol de palomas y conducta humana. Los resultados confirman los efectos de las emisiones atmosféricas por el parque automotor<sup>4</sup>.

Se aplicó nanopartículas coloidales de SiO<sub>2</sub> en un edificio histórico (siglo XVI) con signos de degradación, para estudiar su eficacia como producto consolidante, se determinó la influencia de la humedad relativa (HR) en los cambios físicos de las propiedades hídricas y mecánicas en la piedra de carbonato silíceo. Se caracterizó por: TEM-EDS, ESEM-EDS, DRX, DTA-TG, espectrofotometría, SEM, resistencia a la micro perforación y ensayos petrofísicos no destructivos<sup>5</sup>.

Para la conservación del patrimonio pétreo, se aplicó tratamientos basados en nanopartículas de hidróxido de calcio sobre rocas carbonáticas (dolomitas), se evaluó la efectividad de los tratamientos por pruebas de rugosidad, resonancia magnética nuclear, tomografía de rayos X computarizada, microscopía raman-confocal y resistencia a la perforación (micro drilling)<sup>6</sup>.

Se funcionalizó polisiloxano con nanopartículas de plata (AgNPs), mezclando solución de polisiloxano con solución de AgNPs; obteniéndose un gel de color amarillo lechoso de PXS-AgNPs que se caracterizó por DLS, FTIR, TGA<sup>7</sup>.

El polidimetilsiloxano es una de las macromoléculas más flexibles y elásticas con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $115^{\circ}\text{C}$  y un intervalo de elasticidad entre  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ , lo que origina la facilidad de torsión de los enlaces de la cadena principal, por la longitud de enlace Si-O de  $1,64 \text{ \AA}$  y sus ángulos de enlace alternados Si-O entre  $110^{\circ}$  y  $143^{\circ}$ <sup>8</sup>.

En la síntesis de AgNPs por el método organometálico se forman nanopartículas entre (2-3 nm), usando precursores como perhalofenilderivados con ligandos alquílicos de cadena larga y agentes estabilizantes como la polivinilpirrolidona (PVP) en tetrahidrofurano (THF)<sup>9</sup>.

En un mortero de recubrimiento con textura lisa se encontró que por la adición de nanopartículas de dióxido de titanio y polisiloxano (1,0% $\text{TiO}_2$  - 0,5%Si), este presenta propiedades de auto limpieza, foto catalíticas e hidrofóbicas. La caracterización fue por: DRX; irradiación UV para degradar el colorante rodamina B, monitoreando la variación de color con un espectrofotómetro en escala CIEL\*a\*b\*, análisis termogravimétrico, permeabilidad al agua y decoloración por irradiación con luz ultravioleta<sup>10</sup>.

En sistemas de recubrimiento comerciales de altos sólidos (75-90 % V/V), aplicados a láminas de acero al carbono hot rolled, se evaluó el comportamiento anticorrosivo, por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los sistemas de recubrimiento estudiados fueron: masilla epóxica de aluminio y sistema epóxico rico en zinc con acabado de polisiloxano. Sometiéndolos a ensayos de corrosión acelerada en cámaras (inmersión total en NaCl y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , niebla salina, prohesión que es una prueba de exposición a la corrosión) por 5000 horas<sup>11</sup>.

Los recubrimientos formulados a partir de polisiloxano, tienen estructura química menos susceptible a la degradación por radiación ultravioleta, presentan buenas características de desempeño y valor, superiores a las de poliuretanos acrílicos como: menores impactos ambientales, libres de isocianatos, resistencia a la degradación por la intemperie, propiedad de repelencia, mayor flexibilidad, mayor resistencia a la abrasión, mejor retención de brillo y color<sup>12</sup>.

Se funcionalizó fibras de polipropileno por adición de nanopartículas de plata para darles propiedades antibacterianas, antifúngicas y aplicarlas en el campo textil de uso médico; se usó un sistema de extrusión de doble husillo co-rotante, se estudió la influencia de la relación de estirado, concentración de nanopartículas de plata, propiedades térmicas, mecánicas y bioactivas de los hilos funcionalizados. Siendo evaluados por: DRX, SEM, TEM y TGA<sup>13</sup>.

En el presente estudio, se aplicó PXS-AgNPs a la ignimbrita, para mejorar sus características superficiales y que actúe como un recubrimiento protector del intemperismo natural y efectos medioambientales. Se identificó los cambios fisicoquímicos en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS- AgNPs por: ICP-MS, SEM - EDX, FTIR, DRX, TGA; asimismo se realizó el análisis bacteriológico para comprobar los factores antibacterianos del PXS-AgNPs.

## PARTE EXPERIMENTAL

La ignimbrita se muestreó en las canteras de Añashuayco, situadas al norte de Arequipa en el distrito de Cerro Colorado, su ubicación es a 16°21'33,8'' S y 71°36'32,4'' O, a una altitud de 2386 msnm.

### 1. Obtención del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS- AgNPs)

Las nanopartículas de plata (AgNPs) se sintetizaron, por reducción de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) 1 mM, con borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) 2mM, en base a la siguiente reacción:



El polisiloxano se sintetizó por hidrólisis del clorosilano en agua y éter dietílico en medio ácido; la reacción que tiene lugar es la siguiente:



Se funcionalizó el polisiloxano con AgNPs, mezclando soluciones acuosas de PXS y de AgNPs, obteniéndose un gel de color amarillo lechoso de PXS-AgNPs<sup>7</sup>.

### 2. Aplicación del polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata (PXS- AgNPs) a la ignimbrita

Se fraccionó la ignimbrita en láminas de 1 cm x 1 cm x 0,3 cm, se aplicó PXS-AgNPs, con un pincel en tres capas, dejando secar por 12 horas antes de aplicar la siguiente capa. En la Figura 1 se observan las láminas de ignimbrita preparadas para la prueba de adsorción.



Figura 1. Láminas de ignimbrita.

### 3. Adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y por la ignimbrita sin PXS-AgNPs

Se colocó una lámina de ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, en un vaso de precipitados, se agregó 40 ml de solución de azul de metileno de 1 ppm, se agitó por 30 minutos con agitador magnético a temperatura ambiente, se retiró la lámina de ignimbrita y se centrifugó la solución a 250 RPM por 30 minutos, para asegurar que no hayan partículas que interfieran en la lectura, se separó la solución sobrenadante y se realizó la lectura de absorbancia en un espectrofotómetro UV-visible Espectronic Instrument a la longitud de onda de 660 nm.

La cantidad de azul de metileno adsorbido por unidad de masa de ignimbrita,  $q_e$  (mg/g) fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M}$$

Donde:

V = volumen de la solución de azul de metileno en mL

$C_o$  y  $C_e$  = concentración inicial y final (mg/L) de azul de metileno en la solución.

M = masa de adsorbente usada (g)

El porcentaje de adsorción se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100$$

La evaluación del porcentaje de adsorción se realizó con ignimbrita sin recubrimiento y la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, para comparar los resultados.

#### **4. Caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs**

La caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), marca Nicolet iS50 FT-IR de Thermo Scientific, en el rango espectral de  $400 \text{ cm}^{-1}$  a  $600 \text{ cm}^{-1}$  de longitud de onda y con  $4 \text{ cm}^{-1}$  de resolución, la muestra fue colocada en el cristal ATR directamente.

El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en un equipo marca Discovery SDT 650 en celdas de porcelana en atmosfera de aire y una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde la temperatura ambiente hasta  $630^\circ\text{C}$ .

Para la caracterización por SEM-EDX se utilizó un equipo marca Carl Zeiss, EVO 10 MA, con un voltaje de aceleración en el rango de 1 a 20 KV, corriente de aire de 1 a 500Pa y detector de electrones secundarios, acoplado a un analizador por EDX.

La caracterización por espectrometría de masas se efectuó en un espectrofotómetro con plasma de acoplamiento inductivamente ICP-MS, en un equipo marca iCAP TQ ICP-MS.

Se caracterizó la ignimbrita por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractor de rayos X marca BRUKER D8 ADVANCE. La fuente de rayos X es un tubo de cerámica con ánodo de cobre de 2.2 kW, cuyas condiciones de operación son de hasta 40 kV y 40 mA.

#### **5. Evaluación de la actividad antimicrobial de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS-AgNPs**

Para evaluar la actividad antimicrobial de la ignimbrita se realizó dos determinaciones:

### 5.1. Determinación de mesófilos viables totales

Se pesó 10,0 g de ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en una placa Petri estéril, se pasó a un matraz Erlenmeyer que contenía 90,0 mL de solución de agua peptonada al 0,1%; se homogenizó la muestra durante 10 minutos, esta es la dilución primaria. De esta dilución, se tomó 1,0 mL, se transfirió a un tubo de ensayo con 9,0 mL de solución de agua peptonada al 0,1%, se agitó y se repitió esta operación tantas veces como diluciones fueron necesarias. Con esta dilución se hizo el cultivo en una placa Petri. Los resultados de los recuentos se expresaron en unidades formadoras de colonias por gramo de muestra (UFC/g).

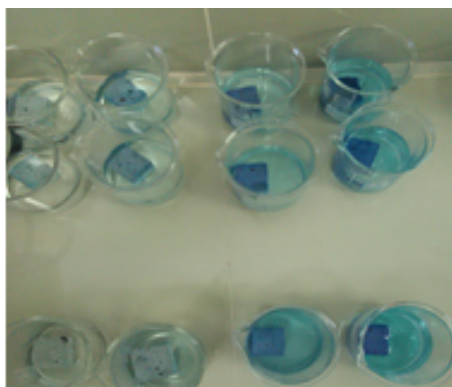
### 5.2. Determinación de hongos y levaduras

Se tomó 10 g de ignimbrita, se diluyó en 90 mL de agua de peptonada 0,1%, se hizo diluciones hasta  $10^{-5}$ , se codificó siendo la muestra A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs, muestra B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs. Se sembró por duplicado cada una de las diluciones y se incubó, mohos y levaduras a 25 °C de 5 a 7 días.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

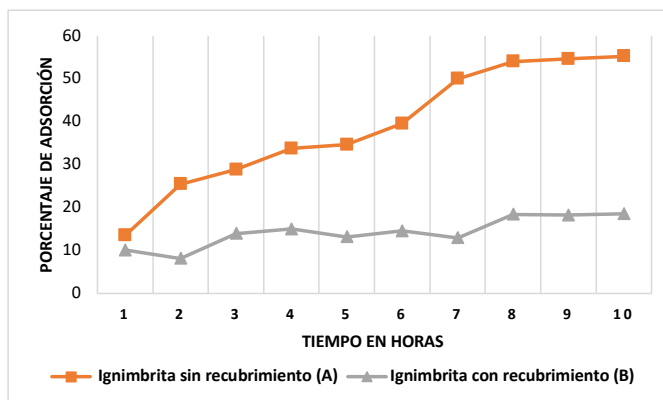
### 1. Evaluación de la propiedad adsorbente de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

En la Figura 2 se observa una imagen del proceso de adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y por la ignimbrita sin PXS-AgNPs.



**Figura 2.** Adsorción del azul de metileno por la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.

A continuación, en la figura 3 se observa la gráfica de los resultados obtenidos en la evaluación del porcentaje de adsorción del azul de metileno por la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs comparado con la ignimbrita sin PXS-AgNPs.



**Figura 3.** Evaluación de la adsorción de azul de metileno por la ignimbrita sin PXS-AgNPs (A) y la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (B).

En la Figura 3, se observa la gráfica del porcentaje de adsorción VS el tiempo en horas, para la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se obtiene un porcentaje de adsorción de 10,12% a la primera hora y 18,56% a las 10 horas; se observan mediciones irregulares por el acondicionamiento del material de recubrimiento, el espesor de la película y las características reológicas que relacionan el esfuerzo y deformación en los materiales que influyen en la disminución de la adsorción<sup>12</sup>. En la ignimbrita sin PXS-AgNPs el porcentaje de adsorción es 13,5% a la primera hora y 55,21% a las 10 horas. Los resultados demuestran la protección ejercida superficialmente por el PXS-AgNPs, hay una diferencia de 36,65% de adsorción entre ambas ignimbritas. Lo que demuestra el efecto de recubrimiento del PXS-AgNPs.

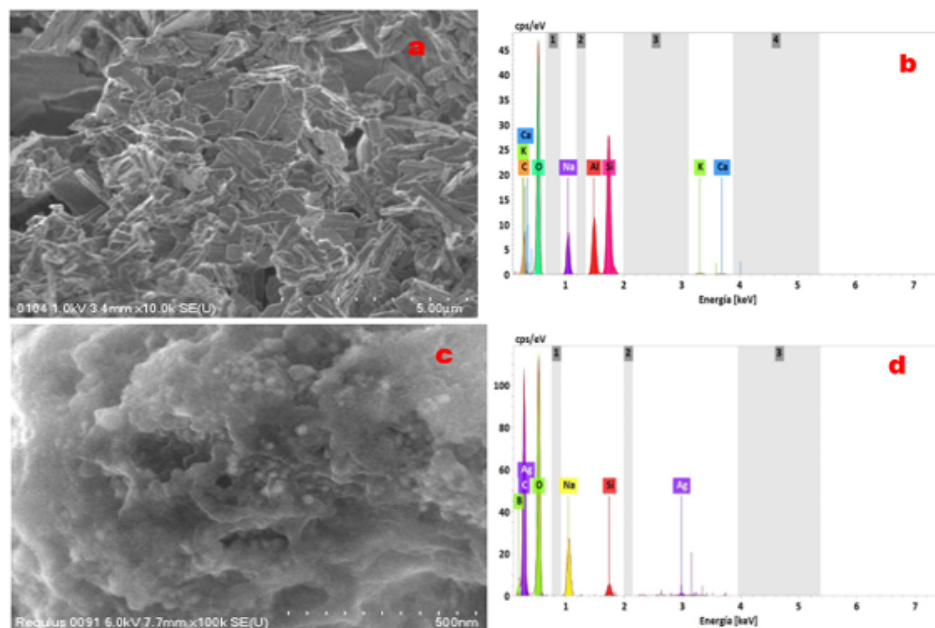
## 2. Caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs g y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

La caracterización de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se realizó por SEM-EDX, TGA, espectrofotometría FTIR, ICP-MS, DRX; que se analiza a continuación.

### 2.1. Caracterización por SEM-EDX

En la Figura 4, se observan las micrografías por SEM-EDX de la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.



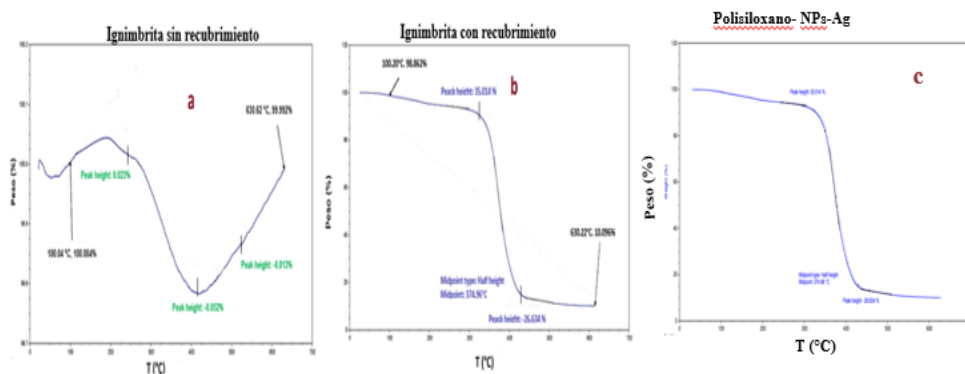


**Figura 4.** Micrografías por SEM-EDX de la ignimbrita sin recubrimiento (a, b) y de la ignimbrita con recubrimiento del PXS-AgNPs (c, d).

La Figura 4(a) Micrografía por SEM de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, observada a 10 X, presenta una magnificación de las superficies, se observa la estructura de la ignimbrita con cristalizaciones en su interior. La Figura 4(b) Análisis EDX de la ignimbrita sin recubrimiento, muestra mayor proporción de oxígeno, silicio, aluminio, carbono, sodio. La figura 4(c) Micrografía por SEM de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs observada a 100 X, presenta una magnificación de las superficies, se observan cristalizaciones y una tenue capa que cubre la ignimbrita que corresponde al PXS-AgNPs. La figura 4(d) Análisis EDX de la ignimbrita con PXS-AgNPs, muestra mayor proporción de oxígeno, carbono, silicio, sodio, plata y boro, estos dos últimos elementos por la presencia de Ag en el PXS-AgNPs y por los residuos del borohidruro de sodio.

## 2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 5(a) corresponde al termograma de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, la figura 5(b) termograma de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, la figura 5(c) termograma del PXS-AgNPs



**Figura 5.** Termogramas (a) Ignimbrita sin PXS-AgNPs (b) Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (c) PXS-AgNPs.

En la Figura 5(a) Termograma de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se observa que a 100°C no presenta ninguna eliminación de compuestos volátiles, a la temperatura 225,39°C es el primer punto de eliminación de productos volátiles, a 416,29°C con 0.05% de pérdida de masa. A partir de este punto se presenta un incremento del peso; por los materiales volátiles que discurren por la estructura de la ignimbrita.

En la Figura 5(b) Termograma de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, se observan seis eventos termogravimétricos, asociados a etapas de pérdida de masa, por efecto de la temperatura controlada. El primer evento térmico entre 50,2°C–100,91°C pérdida de masa de 0,27% por deshidratación superficial. El segundo evento térmico entre 100,91°C – 225,00°C pérdida de masa de 2,57%, por la deshidratación superficial. El tercer evento térmico entre 225,00°C – 353,72°C pérdida de masa de 13,42%, por eliminación de agua intrarreticular. El cuarto evento térmico entre 353,72°C -375,89°C pérdida de masa de 22,04% por fusión del PXS-AgNPs y pérdida de agua cristalina. El quinto evento térmico entre 375,89°C – 408,0°C pérdida de masa de 29,90% por la disgregación del grupo (OH)- en el interior de la estructura. El sexto evento térmico entre 408,0°C - 634,22°C pérdida de masa de 31,69%, cerca de 570°C cambio de fase cristalina de pequeñas cantidades de cuarzo- $\alpha$  a cuarzo- $\beta$ . A 630,22°C el PXS-AgNPs se descompone. Las lecturas indican que la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs tiene resistencia térmica.

La Figura 5(c) Termograma del PXS-AgNPs, se observa que a 374,96°C llega al punto de fusión y a 630.22 °C la descomposición del PXS-AgNPs es total con desprendimiento de gases. Como se observa hay similitudes entre los termogramas 5(a) con 5(b) y entre 5(b) con 5(c) coincidiendo en las temperaturas de fusión y de descomposición del PXS-AgNPs.

### 2.3. Espectrofotometría Infrarroja con transformadas de Fourier (FTIR)

La Figura 6(a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, Figura 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs.

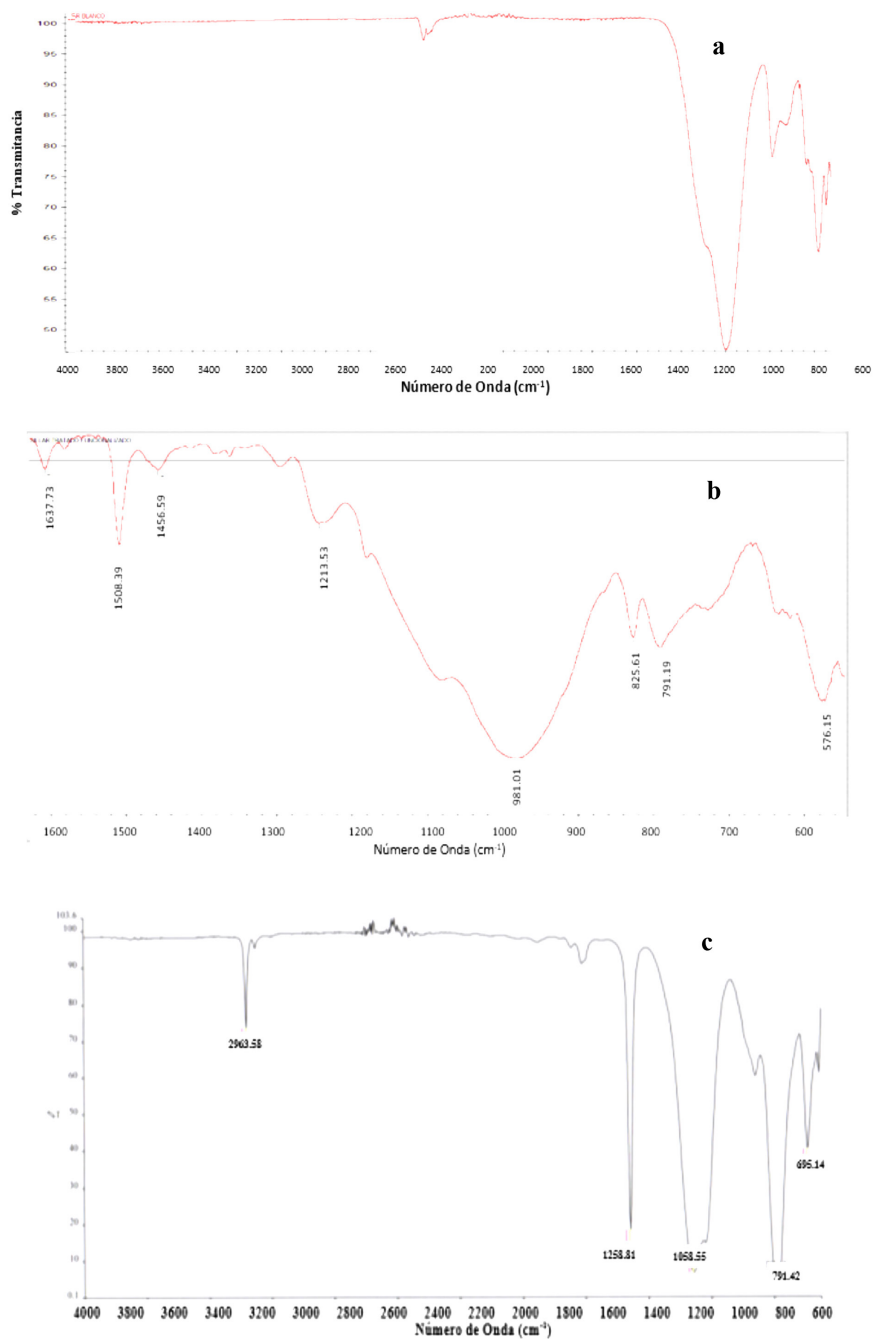


Figura 6. (a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs.

La Figura 6(a) Espectro FTIR de la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se observan bandas del grupo O-H de pequeña amplitud entre 2900 - 2950  $\text{cm}^{-1}$ , bandas del grupo Si-O-Si a 1000  $\text{cm}^{-1}$  y entre 700 a 810 bandas correspondientes tensión metal-oxígeno.

La Figura 6(b) Espectro FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, se observan bandas entre 791,1 a 825,6  $\text{cm}^{-1}$  de las uniones C-Si, bandas del grupo  $\text{CH}_3$  a 1508  $\text{cm}^{-1}$ , una banda a 981,61  $\text{cm}^{-1}$  del grupo Si-O-Si, una banda a 1213,5  $\text{cm}^{-1}$  por las uniones Si- $\text{CH}_3$  de los siloxanos; bandas a 981  $\text{cm}^{-1}$  y 1243  $\text{cm}^{-1}$  del siloxano.

La Figura 6(c) Espectro FTIR del PXS-AgNPs, se observan bandas a 981  $\text{cm}^{-1}$  y 1243  $\text{cm}^{-1}$  por el enlace Si- $\text{CH}_3$  del siloxano, una banda a 1000  $\text{cm}^{-1}$  por el grupo Si-O-Si del siloxano<sup>16</sup> y una banda a 792,10  $\text{cm}^{-1}$  del enlace Si-C.

Comparando las Figuras 6(a), 6(b) y 6(c) referidas a los resultados de los espectros FTIR, se observa que en los espectros 6 (a), 6 (b) hay bandas similares de las vibraciones del grupo Si-O-Si a 1000  $\text{cm}^{-1}$  y entre 700 a 810 vibraciones correspondientes a la tensión C-Si. En los espectros 6 (b), 6 (c), se observan bandas similares entre 792  $\text{cm}^{-1}$  y 825  $\text{cm}^{-1}$  por el enlace Si-C, entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$  por el enlace Si-O-Si de la ignimbrita, entre 1101  $\text{cm}^{-1}$  y 1258  $\text{cm}^{-1}$  por el enlace Si-O. Lo que demuestra que el PXS-AgNPs está presente en la muestra y se adhirió a la ignimbrita.

### 3.4. Análisis por espectrometría de emisión con fuente de ionización (ICP-MS)

En la Tabla 1 se listan los resultados del análisis por ICP-MS para ambas muestras

**Tabla 1.** Resultados del análisis por ICP-MS para la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

<b>Metales Determinados</b>	<b><i>Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs (mg/kg)</i></b>	<b><i>Ignimbrita sin PXS-AgNPs (mg/kg)</i></b>	<b><i>Incremento (mg/kg)</i></b>
<b>Boro Total (B)</b>	1,89	1,24	0,65
<b>Plata Total (Ag)</b>	0,4	<0,02	0,38

La Tabla 1 corresponde a los resultados por ICP-MS, hay presencia de boro como residuo de la obtención de las nanopartículas de plata, donde se usó borohidruro de sodio como reductor, las lecturas son de 1,24 mg/kg y 1,89 mg/kg, con un incremento de 0,65 mg/kg. En el caso de la plata las lecturas son de <0,02 mg/kg y 0,4 mg/kg, con un incremento de 0,38 mg/kg por la presencia de las nanopartículas de plata en el PXS-AgNPs.

#### 4. Caracterización de la ignimbrita sin PXS-AgNPs por Difracción de Rayos X (DRX)

Se encontró que la ignimbrita, se trata básicamente de dos minerales: sanidina que es un aluminosilicato de potasio, sodio y cristobalita que es un óxido de silicio, polimorfo del cuarzo, tridimita, coesita, stishovita. Además de los elementos de su fórmula, suele tener como impurezas: Fe, Ca, Al, K, Na, Ti, Mn, Mg, P. La Figura 7 corresponde espectro DRX de la ignimbrita sin PXS-AgNPs:

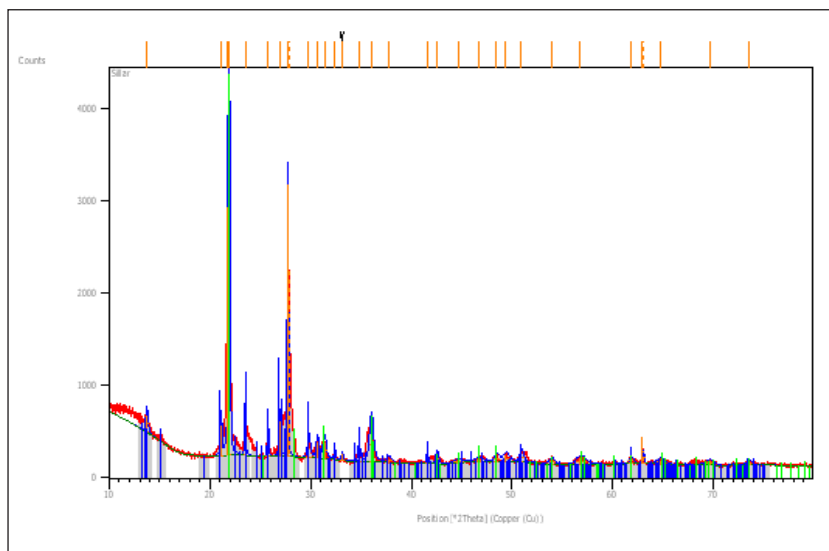


Figura 7. Espectro DRX de la ignimbrita sin PXS-AgNPss.

#### 5. Evaluación de la actividad antimicrobial de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y de la ignimbrita sin PXS-AgNPs

Se realizaron dos determinaciones:

##### 5.1. Determinación de mesófilos viables totales, de hongos y levaduras

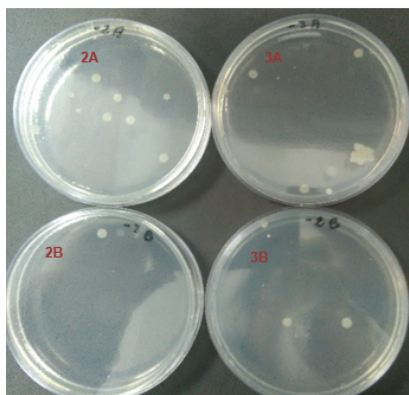
El análisis se realizó de acuerdo a la técnica de recuento en placa por dilución según la comisión internacional de especificaciones microbiológicas en alimentos (ICMSF).

En la Tabla 2 se presentan los resultados de los microorganismos presentes en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs, tanto de mesófilos viables totales como de hongos y levaduras.

**Tabla 2.** Microorganismos en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs y en la ignimbrita sin PXS-AgNPs.

Código	Muestra	Resultados	
		Mesófilos Viables Totales	Hongos y Levaduras
A	Ignimbrita sin PXS-AgNPs	3950 UFC/g	4 UFC/g
B	Ignimbrita recubierta con PXS- AgNPs	125 UFC/g	1 UFC/g

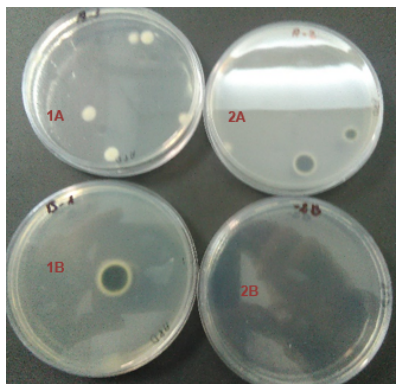
En la Figura 8 se observan las placas Petri después de la incubación para la determinación de mesófilos viables totales en la ignimbrita con y sin PXS-AgNPs.

**Figura 8.** Placas Petri de la determinación de mesófilos viables totales A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs y B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs.

En la Figura 8 se observa en las placas 2A y 3A la presencia de mesófilos viables totales, en la ignimbrita sin PXS-AgNPs se encontró 3950 UFC, comparando con la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en las placas 2B y 3B se encontró 125 UFC, se observa una disminución por los efectos bactericidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs, ya que el valor baja de 3950 UFC/g a 125 UFC/g.

Se considera que un compuesto con nanopartículas de plata libera iones  $Ag^+$ , los cuales interactúan con las proteínas que contienen azufre en la pared celular bacteriana, este fenómeno es el principal mecanismo de la actividad antimicrobiana de las AgNPs.

En la Figura 9 se observan las placas después de la incubación de la determinación de hongos y levaduras en la Muestra A y en la Muestra B.



**Figura 9.** Determinación de hongos y levaduras en la Muestra A: Ignimbrita sin PXS-AgNPs y B: Ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs.

En la Figura 9 se observa en las placas 1A y 2A de la presencia de hongos y levaduras, en la ignimbrita sin PXS-AgNPs, se encontró 4 UFC/g, comparando con la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs en las placas 1B y 2B se encontró 1 UFC/g, se observa una disminución por los efectos fungicidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs.

Dentro de las nanopartículas metálicas, una de las que han suscitado mayor interés, son las AgNPs, su fuerte actividad antimicrobiana es la principal característica para el desarrollo de productos con su incorporación en diversos materiales, por su capacidad como bactericida contra microbios como bacterias y hongos<sup>13</sup>.

## CONCLUSIONES

Al aplicar PXS-AgNPs a la ignimbrita y realizar pruebas de adsorción de solución de azul de metileno, se encontró un porcentaje de recubrimiento del 85,98 %, mientras que en la ignimbrita sin PXS-AgNPs se halló un porcentaje de recubrimiento de 61,04%; existiendo una diferencia de 36,65% de adsorción, confirmándose que aplicando el PXS-AgNPs a la ignimbrita, mejora su protección.

Al caracterizar la superficie de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, por SEM-EDX a un aumento de 500 nm, se observa la estructura con cristalizaciones en su interior y una tenue capa que la recubre del PXS-AgNPs; por EDX se observa una señal que pertenece a la presencia de plata. En el análisis por FTIR de la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs se confirmó la existencia de polisiloxano, por la banda entre 1637.7  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al polisiloxano y una banda a 1213,5  $\text{cm}^{-1}$  por las uniones Si-C de los siloxanos; por ICP-MS se encontró 0.4 mg/Kg de Ag por su presencia en el PXS-AgNPs; en el análisis por TGA se presenta una inflexión a 362,65°C característico del polisiloxano, indicando que a

esa temperatura se descompone totalmente, demostrándose la estabilidad térmica del PXS-AgNPs.

En cuanto a la actividad antimicrobial de la ignimbrita sin PXS-AgNPs se encontró un valor de mesófilos totales de 3950 UFC/g, disminuyendo a 125 UFC/g en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs; los hongos disminuyeron de 4 UFC/g en la ignimbrita sin PXS-AgNPs a 1 UFC/g en la ignimbrita recubierta con PXS-AgNPs, lo que demuestra los efectos bactericidas y fungicidas de las nanopartículas de plata presentes en el PXS-AgNPs.

### AGRADECIMIENTO

Al Proyecto de Investigación Básica y Aplicada IBA-045-2016-UNSA, titulado: “Funcionalización de un gel de polisiloxano con nanopartículas de plata y su potencial aplicación como recubrimiento para evitar la degradación del sillar (IGNIMBRITA)”.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Municipalidad Provincial de Arequipa. Diagnóstico del Centro Histórico de Arequipa. Arequipa, Perú: Municipalidad Provincial de Arequipa; 2000.
2. Lebti PP, Thouret J-C, Wörner G, Fornari M. Neogenic and quaternary ignimbrites in the Arequipa area, southern Peru: stratigraphic and petrological correlations. *J Volcanol Geotherm Res.* 2006;154(3):251-75.
3. Ostroumov M. Mineralogía y geoquímica de los procesos de degradación en monumentos históricos: primer acercamiento a un caso mexicano (Morelia, Michoacan). *Rev Mex de Cienc Geol.* 2003; 20(3): 223-232.
4. Guzmán R, de la Vera P, Ríos G, Bustamante A, Capel F, Bolmaro R. Caracterización y agentes de alteración del sillar como base de estudio para la preservación de los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa. Comité Interamericano de Sociedades de Microscopía Electrónica (CIASEM). *Acta Microscópica.* 2007; 16(1-2):(Supp.2).
5. Zornoza-Indart A, López-Arce P. Silica nanoparticles (SiO<sub>2</sub>): Influence of relative humidity in stone consolidation. *J Cult Herit.* 2016; 18: 258-270.
6. Gómez L, López-Arce P, Fort González R, Álvarez M, Zornoza-Indart A. Aplicación de nanopartículas a la consolidación del patrimonio pétreo. [Internet]. La ciencia y el arte, III: ciencias experimentales y conservación del patrimonio. 2011. [Citado 12 noviembre 2021]. p. 39-57. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10261/115389>
7. Balvin R, Zea J, Vera C, de Los Santos L, Talavera M. Funcionalización del gel de polisiloxano con nanopartículas de plata y su caracterización. *Rev Soc Quím Perú.* 2020; 86(2): 175-191.
8. Conesa J. Curso básico de análisis térmico. San Vicente, España: Club Universitario; 2000. ISBN: 84-8454-018-9.
9. Santibáñez S. Síntesis de Nanopartículas de plata-sílice a través de un método organometálico. Logroño, España: Universidad de La Rioja; 2012.



10. Paiz J. Diseño y caracterización de un mortero de recubrimiento con textura lisa adicionado con nanopartículas de dióxido de titanio y polisiloxano con propiedades fotocatalíticas e hidrofóbicas a la escala de laboratorio. [Tesis]. Ciudad de Guatemala: Universidad de San Carlos de Guatemala; 2018.
11. Ocampo L. Evaluación de la Resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Medellín: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
12. Cabrales J. Polisiloxanos, la opción sustentable en recubrimientos industriales. *Petroquímex*. 2000; p. 66-68.
13. Fages E. Investigación de fibras de polipropileno aditivadas con Nanopartículas de plata para la mejora de propiedades bioactivas en el sector textil. [Tesis doctoral]. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia; 2013.
14. Costafreda J, Calvo B. Análisis del comportamiento térmico de la paragénesis Mordenita-Esmectita de cabo de Gata. Madrid: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas; 2009.
15. Hoyos L, Espinel E, Quintero Y. Caracterización fisicoquímica de cuarzo en el municipio de La Playa de Belén, departamento de Norte de Santander. *Tecnura*. 2015; 19(45): 41-51.
16. Gutiérrez-Bouzán M, Rodríguez-Urrioz R. Detección de siliconas en tejidos defectuosos mediante espectrofotometría FTIR. Barcelona, España: Universidad Politécnica de Cataluña; 2010.

## OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE REMOCIÓN DE $Pb^{2+}$ Y $Zn^{2+}$ POR EL MATERIAL ADSORBENTE- FLOCULANTE NEONITE<sup>MR</sup>

Eder C. Vicuña Galindo<sup>a</sup>, Alissa Soto Huamán<sup>a</sup>

### RESUMEN

Se determinaron las condiciones óptimas para maximizar el porcentaje de remoción de los metales pesados como iones  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de soluciones binarias acuosas mediante el uso de una zeolita químicamente modificada llamado Neonite<sup>MR</sup>. De la caracterización por DRX, FRX, FTIR y adsorción-desorción de  $N_2$ , se establece que el Neonite<sup>MR</sup> está compuesto principalmente por la zeolita natural clinoptilolita, teniendo  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$  y  $Al_2O_3$  como los componentes principales; la relación Si/Al fue de 3,8 y los principales cationes intercambiables son  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $K^+$ , el área de superficie BET fue de 24,31  $m^2/g$ . El diseño Box Behnken para cuatro factores,  $[Pb^{2+}]$ ,  $[Zn^{2+}]$ , dosis de Neonite y pH a tres niveles, fue usado para construir modelos cuadráticos de segundo orden, los que presentaron un coeficiente de determinación  $R^2$  ajustado de 0.8680 y 0.9614 para el porcentaje remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  respectivamente; finalmente estos modelos fueron validados mediante los análisis de residuales, distancia de Cook y el valor de apalancamiento. En base a los modelos, no hay una clara influencia de los factores en la remoción del  $Pb^{2+}$ , mientras que el pH es muy influyente en la remoción del  $Zn^{2+}$ . Usando la función de deseabilidad global se determinó que la máxima remoción de los iones plomo y zinc fue 98,80% y 93,48% respectivamente, a las condiciones óptimas de concentración de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8.

**Palabras clave:** Diseño Box Behnken,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , zeolita, distancia de Cook, apalancamiento, función de deseabilidad

### Optimization of the $Pb^{2+}$ and $Zn^{2+}$ removal process by the adsorbent- flocculant material Neonite<sup>TM</sup>

### ABSTRACT

Optimal conditions were determined to maximize the removal percentage of heavy metals such as  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions from transparent binary solutions by using a zeolite chemically called Neonite<sup>TM</sup>. From the characterization by XRD, XRF, FTIR and adsorption-desorption of  $N_2$ , it is established that Neonite<sup>TM</sup> is mainly composed of the natural zeolite clinoptilolite,

<sup>a</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Cercado de Lima - Perú 15081. [evicunag@unmsm.edu.pe](mailto:evicunag@unmsm.edu.pe)

having  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$  and  $Al_2O_3$  as the main components; the Si/Al ratio was 3,8 and the main exchangeable cations are  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  and  $K^+$ , the BET surface area was  $24,31\text{ m}^2/\text{g}$ . The Box Behnken design for four factors,  $[Pb^{2+}]$ ,  $[Zn^{2+}]$ , Neonite dose and pH at three levels, was used to build second order quadratic models, which presented an adjusted coefficient of determination  $R^2$  of 0,8680 and 0,9614 for the removal percentage of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  respectively; finally, these models were validated through residual analysis, Cook's distance and leverage value. Based on the models, there is no clear influence of the factors on the removal of  $Pb^{2+}$ , while the pH is very influential on the removal of  $Zn^{2+}$ . Using the global desirability function, it will be shown that the maximum removal of lead and zinc ions was 98,80% and 93,48%, respectively, at the optimal conditions of concentration of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  of 20 ppm, dose of Neonite of 442,42 mg/L and pH 8.

**Keywords:** Box Behnken Design,  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ , zeolite, Cook's distance, leverage, desirability function.

## INTRODUCCIÓN

La creciente contaminación por metales pesados en el agua trae consigo serios problemas para la salud humana, los seres vivos y los sistemas ecológicos. Las fuentes más comunes de estos metales pesados provienen de las corrientes de desechos acuosos de varias industrias, como las operaciones mineras, instalaciones de revestimiento de metales, proceso de fabricación de baterías, industrias de cerámicos y vidrio, etc., estas aguas residuales comúnmente incluyen metales como Pb, Cr, Cd, Zn, Ni, Co<sup>1</sup>. Existen varios procesos para el tratamiento de metales pesados en soluciones acuosas, tales como precipitación, intercambio iónico, ósmosis inversa, ultrafiltración, electrodiálisis entre otros<sup>2,3</sup>; siendo la técnica de adsorción la más empleada debido a su facilidad de operación y su alta eficiencia para remover metales pesados<sup>4</sup>. El uso de materiales alternativos de bajo costo ha sido estudiado como potenciales adsorbentes para la remoción de metales como la sílica, alúmina activada, arcillas y las zeolitas naturales<sup>5</sup>. Las zeolitas naturales y su forma modificada han sido ampliamente estudiadas y aplicadas debido a sus propiedades fisicoquímicas y su disponibilidad en grandes cantidades en el mundo, siendo la clinoptilolita la zeolita natural más abundante<sup>6</sup>. Las zeolitas son minerales del tipo aluminosilicatos, cuya estructura porosa tridimensional única le da diferentes aplicaciones, debido al exceso de carga negativa en la superficie de la zeolita, que resulta de la sustitución isomorfa del silicio por aluminio, lo que permite que la zeolita natural pertenezca al grupo de intercambiadores catiónicos<sup>7</sup>.

Los mecanismos involucrados para la captación de los metales pesados en la zeolita son atribuidos al intercambio iónico y adsorción, y también puede estar acompañada por la precipitación de los complejos de hidróxidos de los iones metálicos en los sitios activos de la superficie de la partícula<sup>2</sup>. En relación a los adsorbentes, existen otros parámetros que afectan el proceso de remoción de metales pesados, para investigar el efecto de varias variables simultáneamente, se requiere de un método apropiado de diseño de experimentos (DOE), siendo la metodología de superficie de respuesta (MSR) un método útil para analizar la influencia de las variables independientes y también de sus interacciones sobre la respuesta<sup>8</sup>.

Dentro de la metodología RSM, el diseño Box Behnken (DBB), es un diseño muy eficiente y tiene una amplia aplicación en la optimización experimental de un proceso.

En la validación de un modelo es necesario identificar el conjunto pequeño de datos que ejerzan una influencia negativa sobre los modelos de regresión ajustados. Un valor atípico es aquella observación cuya respuesta no sigue la tendencia general de los demás datos, estos puntos se analizan a través de las gráficas residuales. Aproximadamente el 5% de los residuos estandarizados estarán fuera del rango de  $\pm 1,96$  pero los valores atípicos extremos estarán fuera de  $\pm 3$ . El valor de *apalancamiento* evalúa qué tan distante está una observación con respecto de la media de todas las  $n$  observaciones; cuanto más alejado esté la observación, mayor *apalancamiento* tendrá y mayor será su impacto en los valores ajustados<sup>9</sup>. Una guía aproximada para identificar altos valores de *apalancamiento* es que sean mayores que  $2p/n$ , donde  $p$  es el número de términos del modelo (incluyendo la constante) y  $n$  es el número de observaciones<sup>8</sup>. Una observación será influyente si es un valor atípico con *apalancamiento* y si afecta significativamente en el análisis del modelo de regresión. Asimismo, la distancia de Cook ( $D$ ) es utilizada para evaluar la influencia en el modelo de regresión cuando se elimina un punto<sup>8</sup>; valores grandes indican si una observación es influyente, por lo que estos deben revisarse para determinar si son debidos a errores sistemáticos o a que no se consideró algún factor que afecta al proceso. Existen varios criterios para determinar si una observación presenta un alto valor de  $D$ ; algunos autores indican que un valor  $D$  mayor a 1 indicaría que la observación es influyente<sup>9</sup>, mientras que otros indican que este sea mayor a  $4/n$ , donde  $n$  es el número de observaciones<sup>10</sup>.

El objetivo de este trabajo fue optimizar simultáneamente la capacidad de remoción de los metales pesados plomo y zinc usando el Neonite, aprovechando sus propiedades de adsorbente y floculante, empleando el diseño DBB para la remoción en un equipo de prueba de jarras y usando técnicas matemáticas-estadísticas, tales como *apalancamiento* y la distancia de Cook, para validar los modelos matemáticos obtenidos y predecir las condiciones del óptimo usando la función de *deseabilidad*.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

El producto comercial Neonite<sup>MR</sup> es usado directamente sin pretratamiento alguno; para la preparación de las soluciones sintéticas binarias se utilizaron las sales de grado analítico, nitrato de plomo  $Pb(NO_3)_2$  de la marca Scharlab S.L., Barcelona, España y nitrato de zinc  $Zn(NO_3)_2$  de la marca Loba Chemie Ltd., Mumbai, India. El hidróxido de sodio y el ácido clorhídrico fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemania; el pH fue ajustado mediante las soluciones de HCl y NaOH 0,1M.

### Caracterización del Neonite

El análisis de DRX fue usado para identificar las fases estructurales del Neonite<sup>MR</sup>, la cual fue realizado con el difractómetro D8 ADVANCE- Bruker, la fuente consiste de: radiación de

$K\alpha_1$  de cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ), 30kV de potencia, 35 mA de corriente, los patrones de difracción se registraron en el rango de ángulo  $2\theta$  de  $5-70^\circ$  con una velocidad de  $0,2^\circ \times s^{-1}$ . La composición elemental fue obtenida mediante fluorescencia de rayos X efectuado en el espectrómetro S8 TIGER- Bruker. El espectro infrarrojo fue obtenido con el espectrofotómetro Platinum ATR- Bruker, el rango espectral usado fue de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ . La isoterma de adsorción- desorción se obtuvo mediante la adsorción de  $N_2$  a  $77 \text{ K}$  utilizando un equipo de Quadrasorb Evo, antes de la medición la muestra se desgasificó a  $120^\circ\text{C}$  al vacío durante  $12 \text{ h}$ .

### Estudios de Remoción

Los estudios de remoción del adsorbente fueron realizados utilizando el equipo de Prueba de Jarras (Phipps & Bird PB 700TM). Cada vaso contiene soluciones sintéticas binarias de los iones Pb y Zn. El proceso de adsorción-floculación inicia a una velocidad de agitación rápida de  $150 \text{ rpm}$  por un lapso de  $2$  minutos, donde la zeolita comercial fue añadida a las soluciones mientras está en agitación rápida, seguido de una velocidad de agitación lenta de  $38 \text{ rpm}$  por un tiempo de  $40 \text{ min}$ , finalmente se deja reposar por  $15$  minutos. La solución sobrenadante fue filtrada por gravedad a través de un papel filtro Whatman N°42 y almacenada para su posterior análisis. Las concentraciones de los iones metálicos en la solución inicial y final se midieron utilizando un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (AA7000, SHIMADZU). La eficiencia de remoción de los iones metálicos fue determinada como:

$$\text{Remoción } M(II)(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

donde  $C_0$  y  $C_f$  son las concentraciones iniciales y finales de los iones metálicos  $M(II)$  (ppm) =  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ .

### Diseño Experimental

El diseño Box Behnken (DBB) fue utilizado para determinar la matriz experimental en concordancia con los factores considerados, los cuales fueron la concentración inicial de los iones ( $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), dosis del Neonite y pH de la solución, la respuesta ( $y$ ) correspondió al porcentaje de remoción de los iones metálicos. La matriz consiste de  $27$  corridas e incluye tres puntos centrales. El software empleado para la generación del diseño y el análisis estadístico es Minitab versión  $18.1.0$ . Los factores codificados y sus niveles para los experimentos de remoción se muestran en la Tabla 1. Los niveles del pH son muy cercanos a  $7$  debido a la necesidad de evaluar el desempeño del Neonite<sup>MR</sup> en situaciones de neutralidad a fin de cumplir con los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, cuyos valores son  $0.05 \text{ mg/L}$  para el plomo y  $5 \text{ mg/L}$  para el zinc, según el D.S N°  $004-2017\text{-MINAM}$  de la Legislación Peruana; además de reducir el costo y riesgo de efectos colaterales a la salud del personal humano y detrimento de los equipos.

**Tabla 1.** Factores codificados y sus niveles.

FACTOR	Código	NIVELES		
		Bajo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
cc. inicial del Pb <sup>2+</sup> (ppm)	X <sub>1</sub>	20	60	100
cc. inicial del Zn <sup>2+</sup> (ppm)	X <sub>2</sub>	20	60	100
Dosis del Neonite (mg/L)	X <sub>3</sub>	300	450	600
pH	X <sub>4</sub>	6	7	8

\*cc: Concentración

El porcentaje de remoción está correlacionado a los factores, variables independientes, mediante un modelo polinómico de segundo orden que incluye términos lineales, de interacción y cuadráticos, tal como se muestra en la ecuación (2).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2)$$

donde y es la respuesta predicha; x<sub>i</sub> y x<sub>j</sub> son las variables independientes. Los parámetros β<sub>0</sub>, β<sub>i</sub>, β<sub>ij</sub>, β<sub>ii</sub> son los coeficientes calculados por el ajuste de los datos experimentales al modelo cuadrático por regresión no lineal.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización del Neonite<sup>MR</sup>

El análisis de DRX indica que el Neonite<sup>MR</sup> está compuesto principalmente por la zeolita clinoptilolita siendo el pico distintivo en el ángulo 2θ de 9,88; y los picos de 6,51, 11,07, 21,9, 23,05, 29,4, 32,34 son los picos característicos de la mordenita, heulandita, esterellita, boggsita, calcita y termonatrita respectivamente. De acuerdo a los análisis de FRX mostrado en la Tabla 2, se establece que el SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los componentes principales, los cuales contribuirán a una alta remoción de los metales pesados debido a la presencia de los sitios de silanol (≡Si-OH) y los grupos de aluminol (≡Al-OH) en la superficie del Neonite<sup>MR</sup> 11. La relación Si/Al es 3,8 y los principales cationes intercambiables son el Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>.

**Tabla 2.** Composición química (%p) de la zeolita modificada Neonite<sup>MR</sup> usando FRX.

Componentes	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>
Concentración (%)	44,50	18,30	15,30	11,70	6,98	1,19	1,00	0,533	0,194

En la Figura 1. se muestra el resultado del FTIR para el Neonite<sup>MR</sup>, en las regiones de 3500 y 1630 cm<sup>-1</sup> se muestra las bandas discretas de absorción de agua lo que demuestra que las zeolitas están significativamente hidratadas. Las bandas de 3440 (grupo OH) y 1630 cm<sup>-1</sup> se

refieren a las moléculas de agua asociadas con Na y Ca en los canales y jaulas en la estructura de la zeolita<sup>12</sup>. En la región de 1200-950  $cm^{-1}$  se observó la banda de vibración más fuerte, se encuentra en todas las zeolitas debido a las vibraciones internas del tetraedro (TO4; T = Si y Al) y se le asigna un modo de estiramiento T- O<sup>12,13</sup>. La banda 790  $cm^{-1}$  corresponde a los modos de vibración de estiramiento de los grupos de enlaces Si – O – Si o Si – O – Al y en la región 400- 600  $cm^{-1}$  hay bandas que se asignan a los modos de vibración de flexión Si – O y Al – O<sup>13,14</sup>. La isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  del Neonite<sup>MR</sup>, según la clasificación IUPAC, es del tipo II, correspondiente a un material macroporoso; asimismo presenta un bucle de histéresis que no cierra a bajas presiones relativas ( $P/P_0 < 0.05$ ) lo que indica la presencia de algunos microporos. El área de superficie BET fue de 24,31  $m^2/g$ .

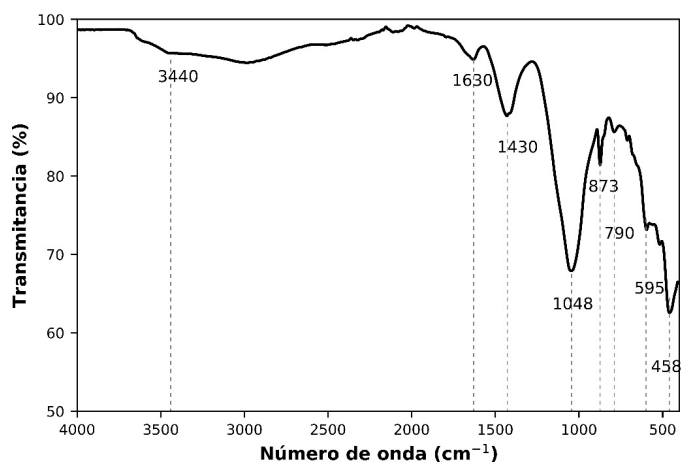


Figura 1. Espectros FTIR de la zeolita modificada Neonite<sup>MR</sup>.

### Estudios de Remoción

Los resultados experimentales, de acuerdo a la matriz experimental, del estudio de remoción se muestran en la Tabla 3, se aprecia que existe una fuerte influencia de los factores, dada la amplia variabilidad de los resultados.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales y resultados de DBB para la remoción de los iones metálicos.

N° Corridas	Factores Independientes								Remoción (%)	
	Variables Reales				Variables codificadas				$Pb^{2+}$	$Zn^{2+}$
	$[Pb^{2+}]$	$[Zn^{2+}]$	[Neonite]	pH	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$		
1	20	20	450	7	-1	-1	0	0	98,66	50,74
2	100	20	450	7	1	-1	0	0	75,30	24,86
3	20	100	450	7	-1	1	0	0	85,32	27,29
4	100	100	450	7	1	1	0	0	71,43	16,62
5	60	60	300	6	0	0	-1	-1	57,40	14,63
6	60	60	600	6	0	0	1	-1	88,53	20,48
7	60	60	300	8	0	0	-1	1	99,54	80,86
8	60	60	600	8	0	0	1	1	99,86	81,97
9	20	60	450	6	-1	0	0	-1	88,37	30,47
10	100	60	450	6	1	0	0	-1	63,99	15,75
11	20	60	450	8	-1	0	0	1	99,60	83,35
12	100	60	450	8	1	0	0	1	99,69	60,08
13	60	20	300	7	0	-1	-1	0	86,46	30,60
14	60	100	300	7	0	1	-1	0	71,99	13,80
15	60	20	600	7	0	-1	1	0	94,81	37,46
16	60	100	600	7	0	1	1	0	82,95	16,50
17	20	60	300	7	-1	0	-1	0	77,98	32,09
18	100	60	300	7	1	0	-1	0	74,26	14,48
19	20	60	600	7	-1	0	1	0	97,67	39,37
20	100	60	600	7	1	0	1	0	91,50	18,88
21	60	20	450	6	0	-1	0	-1	76,38	20,65
22	60	100	450	6	0	1	0	-1	79,44	15,24
23	60	20	450	8	0	-1	0	1	99,48	80,93
24	60	100	450	8	0	1	0	1	99,87	79,04
25	60	60	450	7	0	0	0	0	93,17	26,67
26	60	60	450	7	0	0	0	0	95,98	27,32
27	60	60	450	7	0	0	0	0	95,69	24,80

### Análisis del diseño Box- Behnken

El análisis de varianza (ANOVA) para la superficie de respuesta usando un modelo cuadrático para el porcentaje de remoción para el plomo y zinc se muestra en las tablas 4 y 5 respectivamente.



**Tabla 4.** Resultados del ANOVA para la remoción del plomo por el Neonite<sup>MR</sup>.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p Prob>F
<b>Regresión</b>	14	3641,28	260,09	10,58	<b>0,000</b>
$X_1$	1	425,14	425,14	17,3	<b>0,001</b>
$X_2$	1	133,87	133,87	5,45	<b>0,038</b>
$X_3$	1	640,84	640,84	26,08	<b>0,000</b>
$X_4$	1	1726,47	1726,47	70,26	<b>0,000</b>
$X_1^2$	1	152,91	152,91	6,22	<b>0,028</b>
$X_2^2$	1	165,13	165,13	6,72	<b>0,024</b>
$X_3^2$	1	158,86	158,86	6,46	<b>0,026</b>
$X_4^2$	1	17,46	17,46	0,71	0,416
$X_1X_2$	1	22,42	22,42	0,91	0,358
$X_1X_3$	1	1,5	1,5	0,06	0,809
$X_1X_4$	1	149,63	149,63	6,09	<b>0,030</b>
$X_2X_3$	1	1,71	1,71	0,07	0,796
$X_2X_4$	1	1,8	1,8	0,07	0,792
$X_3X_4$	1	237,33	237,33	9,66	<b>0,009</b>
<b>Error Residual</b>	12	294,88	24,57		
<b>Falta de ajuste</b>	10	290,11	29,01	12,16	0,078
<b>Error puro</b>	2	4,77	2,39		
<b>Total</b>	3936,16				

$R^2 = 92,51\%$ ,  $R^2$  (ajustado) =  $83,77\%$ ,  $R^2$  (pred.) =  $57,27\%$

**Tabla 5.** Resultados del ANOVA para la remoción del zinc por el Neonite<sup>MR</sup>.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
<b>Regresión</b>	14	15054	1075,3	39,12	0,000
<b>X<sub>1</sub></b>	1	1057,1	1057,1	38,45	<b>0,000</b>
<b>X<sub>2</sub></b>	1	490,8	490,8	17,85	<b>0,001</b>
<b>X<sub>3</sub></b>	1	66,2	66,2	2,41	0,147
<b>X<sub>4</sub></b>	1	10150	10150	369,23	<b>0,000</b>
<b>X<sub>1</sub><sup>2</sup></b>	1	3,9	3,9	0,14	0,711
<b>X<sub>2</sub><sup>2</sup></b>	1	3,7	3,7	0,13	0,722
<b>X<sub>3</sub><sup>2</sup></b>	1	3,0	3,0	0,11	0,748
<b>X<sub>4</sub><sup>2</sup></b>	1	2591,5	2591,5	94,27	<b>0,000</b>
<b>X<sub>1</sub>·X<sub>2</sub></b>	1	57,8	57,8	2,1	0,173
<b>X<sub>1</sub>·X<sub>3</sub></b>	1	2,1	2,1	0,08	0,789
<b>X<sub>1</sub>·X<sub>4</sub></b>	1	18,3	18,3	0,67	0,431
<b>X<sub>2</sub>·X<sub>3</sub></b>	1	4,3	4,3	0,16	0,699
<b>X<sub>2</sub>·X<sub>4</sub></b>	1	3,1	3,1	0,11	0,743
<b>X<sub>3</sub>·X<sub>4</sub></b>	1	5,6	5,6	0,2	0,659
<b>Error Residual</b>	12	329,9	27,5		
<b>Falta de ajuste</b>	10	326,4	32,6	19,07	0,051
<b>Error puro</b>	2	3,400	1,7		
<b>Total</b>	26	15383,9			

$$R^2 = 97.86\%. R^2 \text{ (ajustado)} = 95.35\%. R^2 \text{ (pred.)} = 87.73\%$$

La significancia estadística y la exactitud de los modelos se verifican por el alto valor de  $F$ , un bajo valor de  $p$  ( $< 0,05$ ), un  $R^2$  cercano a 1 y el  $p$  de la prueba de falta de ajuste mayor a 0,05. De la significancia estadística dada por los valores de  $F$  y de  $p$ , se establece que  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_1^2$ ,  $X_2^2$ ,  $X_3^2$ ,  $X_1X_4$  y  $X_3X_4$  son los términos significativos del modelo para la remoción del plomo, siendo el término más significativo el pH ( $X_1$ ) seguido de la dosis del Neonite ( $X_3$ ) y de la concentración inicial del  $Pb^{2+}$  ( $X_1$ ); mientras que para el modelo de remoción de zinc los términos de mayor significancia son, en este orden,  $X_4$ ,  $X_4^2$ ,  $X_1$  y  $X_2$ , este último corresponde a la concentración inicial del  $Zn^{2+}$ .

El modelo cuadrático que se debe construir debe considerar solo los factores y sus interacciones que son estadísticamente significativos en su influencia en la respuesta, cuyos coeficientes son determinados por la herramienta Regresión General del software Minitab 18. Los resultados de los análisis de varianza (ANOVA) para los modelos cuadráticos de la remoción de los iones plomo y zinc se presentan en las tablas 6 y 7.

**Tabla 6.** ANOVA para el modelo cuadrático simplificado para la remoción del plomo.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
<b>Regresión</b>	9	3596,38	399,6	19,99	0,000
$X_1$	1	425,14	425,14	21,27	0,000
$X_2$	1	133,87	133,87	6,7	0,019
$X_3$	1	640,84	640,84	32,06	0,000
$X_4$	1	1726,47	1726,47	86,38	0,000
$X_1^2$	1	135,45	135,45	6,78	0,019
$X_2^2$	1	147,68	147,68	7,39	0,015
$X_3^2$	1	141,4	141,4	7,07	0,016
$X_1 \cdot X_4$	1	149,63	149,63	7,49	0,014
$X_3 \cdot X_4$	1	237,33	237,33	11,87	0,003
<b>Error Residual</b>	17	339,77	19,99		
<b>Falta de ajuste</b>	15	335	22,33	9,36	0,101
<b>Error puro</b>	2	4,77	2,39		
<b>Total</b>	3936,16				

$$R^2 = 91,37\%, R^2 (\text{ajustado}) = 86,80\%, R^2 (\text{pred.}) = 79,66\%$$

**Tabla 7.** ANOVA para el modelo cuadrático simplificado para la remoción del zinc.

Fuente	Grados de Libertad (GL)	Suma de cuadrados	Cuadrados promedio	Valor F	Valor p
<b>Regresión</b>	4	14883,3	3720,8	163,1	0,000
$X_1$	1	1057,3	1057,3	46,35	0,000
$X_2$	1	490,9	490,9	21,52	0,000
$X_4$	1	10150,7	10150,7	444,96	0,000
$X_4^2$	1	3184,4	3184,4	139,59	0,000
<b>Error Residual</b>	22	501,9	22,8		
<b>Falta de Ajuste</b>	14	417,4	29,8	2,82	0,072
<b>Error puro</b>	8	84,5	10,6		
<b>Total</b>	26	15385,2			

$$R^2 = 96,74\%, R^2 (\text{ajustado}) = 96,14\%, R^2 (\text{pred.}) = 94,70\%$$

Se obtuvieron valores de  $R^2$  de 0,9137 y 0,9674 para los modelos de remoción del ion plomo y zinc respectivamente, sin embargo, obtener valores grandes no implica necesariamente que el modelo de regresión sea adecuado, ya que el  $R^2$  siempre se incrementa cuando se considera más términos en el modelo, independientemente si estos sean estadísticamente significativos o no. Por eso se prefiere utilizar el estadístico  $R^2$  ajustado, que es una medida de la cantidad de variación alrededor de la media explicada por el modelo, acorde al número de términos existentes en el modelo; este es más sensible al sumarse o quitarse términos al modelo, disminuyendo a menudo si es que se agregan términos innecesarios<sup>9</sup>. El  $R^2$

predicho es utilizado para determinar que tan bien el modelo predice la respuesta para nuevas observaciones. Los valores de  $R^2$  predicho obtenidos están razonablemente de acuerdo con los valores de  $R^2$  ajustado para los dos modelos, estando la diferencia entre estos dentro de  $0,20^{15}$ . El  $R^2$  ajustado para el porcentaje de remoción de  $Zn^{2+}$  es de 0,9614 y para el  $Pb^{2+}$  es 0,8680, lo cual implica que el modelo para la remoción del ión zinc se ajusta mejor a los datos experimentales.

La prueba de falta de ajuste se utiliza para dar soporte a la adecuación del modelo ajustado; del análisis de varianza, los valores p de la falta de ajuste no son significativas, 0,101 y 0,072 para los modelos de remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  respectivamente, lo que sugiere que los modelos de regresión presentan una adecuada correlación de los factores e interacciones significativos con el porcentaje de remoción. Las ecuaciones (3) y (4) presentan los respectivos modelos en términos de los factores.

$$\begin{aligned} \% R_{Pb^{2+}} = & -161,69 - 0,86 \times [Pb^{2+}] + 0,29 \times [Zn^{2+}] + 0,60 \times [Neonite] + 25,93 \times pH \\ & + 0,15 \times [Pb^{2+}] \times pH - 0,05 \times [Neonite] \times pH - 0,003 \times [Pb^{2+}]^2 \\ & - 0,003 \times [Zn^{2+}]^2 - 2,16 \times 10^{-4} \times [Neonite]^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\% R_{Zn^{2+}} = 917,74 - 0,24 \times [Pb^{2+}] - 0,16 \times [Zn^{2+}] - 276,88 \times pH + 21,86 \times pH^2 \quad (4)$$

Se puede establecer de la ecuación (3), remoción de  $Pb^{2+}$ , que el efecto de los factores tiene diferentes contribuciones significativas, con algunos de ellos favoreciendo la remoción mientras otros teniendo un efecto contrario, la prevalencia de un efecto positivo o negativo dependerá de la magnitud de sus valores. En el caso de la ecuación (4), remoción de  $Zn^{2+}$ , los términos  $[Pb^{2+}]$  y  $[Zn^{2+}]$  hacen contribuciones negativas significativas, así la presencia del  $Pb^{2+}$  interfiere negativamente en la remoción de  $Zn^{2+}$ , siendo contrario el efecto del pH, infiriéndose que a valores altos de pH se obtienen altos porcentajes de remoción de  $Zn^{2+}$ ; asimismo se aprecia que no existe contribución del [Neonite], debido a que no tendría influencia en las dosis trabajados.

En la Figura 3, a) y b), se muestran los valores predichos versus los valores experimentales para el porcentaje de remoción de los iones plomo y zinc respectivamente. Los  $R^2 = 0,91$  y  $0,97$ , son aceptable y excelente para los casos de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  respectivamente; los valores de las pendientes 0,914 y 0,967 son estadísticamente significativos (valores p extremadamente bajos) para  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  respectivamente. Los valores del intercepto, que deberían ser cercanamente a cero, no son estadísticamente significativos tanto para el  $Pb^{2+}$  como para  $Zn^{2+}$ , de lo que se infiere que para valores bajos de remoción los valores predichos no son confiables, esto es resaltante para el  $Pb^{2+}$  cuyos valores de remoción predichos están por encima del 60%, mientras que para el  $Zn^{2+}$ , es mayoritario los valores en el rango de 10 a 40%; debido a que los tratamientos son más eficientes en remover el  $Pb^{2+}$  que el  $Zn^{2+}$ . Existen puntos que están fuera del intervalo de confianza al 95%; probablemente por la influencia de muchos factores aleatorios en el proceso experimental del tratamiento, la medición con el espectrofotómetro de absorción atómica y en el grado de precisión del modelo matemático predictivo desarrollado.

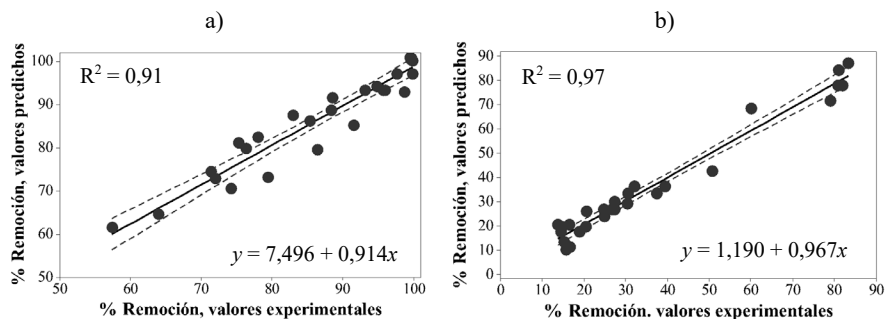


Figura 3. Porcentaje de remoción predichos vs. los experimentales, a)  $Pb^{2+}$  y b)  $Zn^{2+}$ .

### Validación de los modelos matemáticos

Para evaluar la validez de los modelos, se emplearon los diagnósticos estadísticos distancia de Cook y el valor de apalancamiento. Para el modelo de remoción de  $Pb^{2+}$ , ver la Figura 4a), se observa que hay dos observaciones, valores atípicos, que son mayores al límite de la distancia de Cook,  $4 \times 27 = 0,15$ , lo cual indica que deben ser analizados para establecer si son influyentes, como valores atípicos extremos, en el modelo de regresión; por ello se los analiza mediante una gráfica de dispersión de los residuos estandarizados y los valores de apalancamiento, mostrados en la Figura 4b). De esta figura se aprecia que las observaciones están dentro de  $\pm 1,96$ , además de que los valores de apalancamiento están dentro del límite  $2 \times 10 / 27 = 0,74$ , lo que indica que no hay puntos de acción de palanca en esos datos y que no son valores atípicos extremos, por ende, no son influyentes en la regresión del modelo. Por lo tanto, el modelo matemático, ecuación 3, para el porcentaje de remoción de  $Pb^{2+}$  es adecuado, validado estadística y matemáticamente.

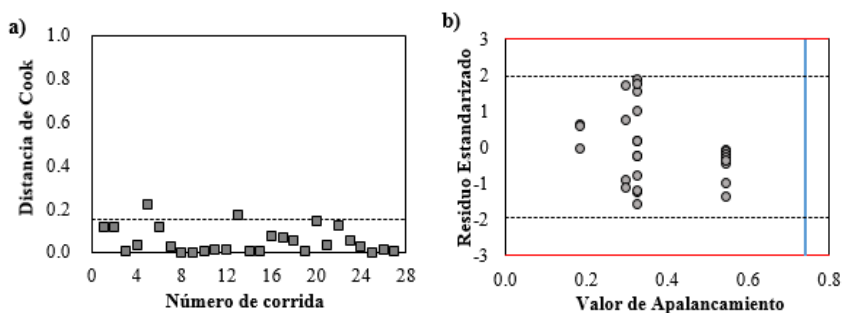
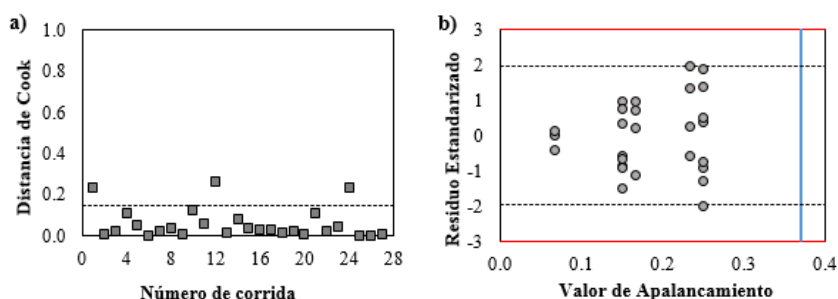


Figura 4. a) Distancia de Cook para la remoción de  $Pb^{2+}$ , la línea punteada corresponde al límite  $4/n = 0,15$  y b) Gráfica de Residuo Estandarizado vs. Valor de Apalancamiento para la remoción de  $Pb^{2+}$ , línea azul es el límite del valor del apalancamiento,  $2p/n = 0,74$ .

Para el modelo del porcentaje de remoción de  $Zn^{2+}$ , de la Figura 5a), se observan 3 valores que se encuentran por encima del límite de la distancia de Cook  $4/27 = 0,15$ , para establecer si son puntos influyentes se analiza la Figura 5b), de la cual se puede notar que la observación 12 presenta un residuo estandarizado, valor de 1,996, fuera de  $\pm 1,96$ , sin embargo, no hay valores atípicos extremos porque no hay un residuo estandarizado fuera de  $\pm 3$ ; por otra parte, los valores de apalancamiento están por debajo del límite  $2 \times 5/27 = 0,37$ , por tanto no hay observaciones que tengan altos valores de apalancamiento. Por consiguiente, la observación 12 siendo un valor atípico, pero no extremo, no ejerce apalancamiento en los datos; esto se comprueba calculando nuevamente los  $R^2$  de los resultados, pero sin considerar ese dato. De la nueva regresión se obtiene que el  $R^2$  y  $R^2$  ajustados fueron 97,22% y 96,69% respectivamente, observándose un insignificante aumento respecto a la regresión para los datos completos, el valor  $p$  también fue menor a 0,0001. Asimismo, los errores estándar de los coeficientes del modelo varían ligeramente, por ejemplo, para el coeficiente de  $X_j$ , disminuye de 1,379 a 1,347, los que no tienen mayor influencia en el cuadrado medio del error, que es el que cuantifica las diferencias entre las respuestas observadas y las predichas. En conclusión, el modelo matemático planteando para la remoción de  $Zn^{2+}$  es correcto, como consecuencia de que no se observó diferencia significativa en los estadísticos  $R^2$  ni en los coeficientes de la regresión, cuando se compararon los resultados para los datos completos respecto al caso cuando se elimina el dato en cuestión, observación 12.



**Figura 5.** a) Distancia de Cook para la remoción de  $Zn^{2+}$ , la línea punteada corresponde al límite  $4/n = 0,15$ , y b) Gráfica de Residuo Estandarizado vs. Valor de Apalancamiento para la remoción del  $Zn^{2+}$ , donde la línea azul es el límite del valor de apalancamiento,  $2p/n = 0,37$ .

### Optimización simultánea

Mediante el **optimizador de respuesta** del software Minitab 18, se obtienen las condiciones óptimas de la remoción simultánea del  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de soluciones binarias, aplicando el método de la función de deseabilidad. El valor igual a 0,9611 indica que la deseabilidad global del proceso de remoción alcanza una respuesta óptima global, esto es tanto para la remoción de  $Pb^{2+}$ , 98,80%, como para la de  $Zn^{2+}$ , 93,48%, a las condiciones óptimas de concentración de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8. Aunque las condiciones óptimas se establecen para dosis bajas de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , el Neonite<sup>MR</sup> es muy efectivo para remover el  $Pb^{2+}$  para cualquier concentración dada, examine la tabla

8 en la que se evalúa concentraciones de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  de 100 ppm y se obtienen valores de remoción en el rango de 74,71 a 99,13%. De los modelos se puede establecer que, luego de una remoción efectiva de  $Pb^{2+}$ , una etapa adicional, operando a pH mayores a 8, permitiría una remoción más completa del  $Zn^{2+}$  remanente.

Asimismo, al hacer variar las concentraciones de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ , manteniendo la dosis y pH de trabajo óptimos, se obtienen diferentes valores de deseabilidad, tal como se indica en la Tabla 8; las que son aceptables de acuerdo a la escala presentada por Bacio L., 2007<sup>16</sup>, asimismo se puede inferir que para  $[Pb^{2+}] = 20$  ppm y  $[Zn^{2+}] = 100$  ppm y viceversa, las deseabilidades globales son estadísticamente iguales, aunque la remoción de  $[Pb^{2+}]$  es mayor que la de  $[Zn^{2+}]$  para ambas situaciones.

**Tabla 8.** Cuadro comparativo de valores de deseabilidad.

N°	$[Pb^{2+}]$	$[Zn^{2+}]$	[Neonite]	pH	%Rem. Pb	%Rem. Zn	Deseabilidad Global
1	20	100	442,42	8	92,12	80,69	0,8622
2	100	20	442,42	8	99,13	74,71	0,8606
3	20	20	442,42	8	98,80	93,48	0,9611

La remoción de los iones metálicos por este material es un proceso complejo, el cual involucra varios mecanismos simultáneos. A  $pH < 7$ , los mecanismos involucrados son el intercambio iónico, acomplejación de la esfera externa, la adsorción y la acomplejación de la esfera interna<sup>17</sup>; mientras que a  $pH > 7$ , los iones plomo y zinc forman complejos metálicos con el ligando  $OH^-$ :  $ZnOH^+$ ,  $Zn(OH)_3^-$ ,  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_3^-$ ,  $Pb(OH)_4^{2-}$  y los hidróxidos precipitados  $Zn(OH)_2$  y  $Pb(OH)_2$ , como resultado de esto las especies de hidroxilo de zinc y plomo pueden participar en la adsorción y precipitar sobre la estructura del Neonite<sup>MR</sup>. Por otro lado, una mayor concentración de iones metálicos suspendidos origina que se forme una mayor cantidad de flóculos durante este proceso, si alguna de las partículas originales no es atrapada al inicio de la precipitación los grandes flóculos pueden contactarlos rápidamente, dando lugar al posible mecanismo de floculación por barrido<sup>18</sup>.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el Neonite<sup>MR</sup> presenta una alta afinidad para remover metales pesados, siendo más selectivo para el ión plomo; esto es atribuido a varios factores, tales como la energía de hidratación, la densidad de carga (radio de carga/radio iónico) y las dimensiones de los iones hidratados<sup>19</sup>. El radio de hidratación de los cationes  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  son 4,01 Å y 4,30 Å<sup>20</sup> respectivamente; los cationes pequeños, para el caso que corresponde a  $Pb^{2+}$ , deberían ser adsorbidos más rápidamente y en mayor cantidad en comparación con los cationes grandes, ya que los cationes pequeños pueden pasar a través de los microporos y los canales de la estructura zeolítica. La energía de hidratación para los iones  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  son -1481 kJ/mol y -2046 kJ/mol<sup>20</sup> respectivamente; esto se relaciona con que los cationes con mayores energías de hidratación prefieren la fase del adsorbato (solución), mientras que los cationes con menor energía de hidratación prefieren la fase del adsorbente (zeolita) 20. Estas deducciones concuerdan con varios estudios en las que se establece que el ion  $Pb^{2+}$  es usualmente el primero en orden de selectividad de remoción en soluciones de un solo metal o de multicomponentes<sup>21, 22</sup>.

## CONCLUSIONES

El Neonite<sup>MR</sup> está compuesto principalmente por la zeolita clinoptilolita y otros minerales asociados como la helaundita, termonatrita, mordenita, esterelita, se determina que el SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los componentes principales, los cuales contribuyen a la alta remoción de los metales pesados debido a la presencia de los sitios de silanol (≡Si-OH) y los grupos de aluminol (≡Al-OH) en la superficie del Neonite<sup>MR</sup>; la relación Si/Al fue de 3,8 y los principales cationes intercambiables son Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y K<sup>+</sup>. El área de superficie BET fue de 24,31 m<sup>2</sup>/g.

Los modelos cuadráticos obtenidos para ambas respuestas fueron significativos,  $p < 0,05$ , y presentaron un coeficiente de determinación R<sup>2</sup> ajustado de 0,9614 y 0,8680 para el porcentaje remoción de Pb<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> respectivamente, la falta de ajuste no significativa ( $p > 0,05$ ) sugiere que ambos modelos correlacionan adecuadamente los datos experimentales con la respuesta. Estos modelos fueron validados mediante los análisis de residuos, distancia de Cook y los valores de apalancamiento. Los resultados de la optimización simultánea de los iones plomo y zinc fueron de 98,80% y 93,48% respectivamente a las condiciones óptimas de concentración del plomo y zinc de 20 ppm, dosis del Neonite de 442,42 mg/L y pH igual a 8. Adicionalmente se evaluó la remoción de ambos iones, basado en los modelos, para las concentraciones extremas de 20 y 100 ppm, encontrándose que satisfacen el criterio de deseabilidad global (~0,86), pero con la diferencia que la remoción del ion Pb<sup>2+</sup> es muy alto (> 0,92) respecto al del ion Zn<sup>2+</sup>.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdel Salam OE, Reiad NA, ElShafei MM. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *J Adv Res.* 2011; 2: 297-303.
2. Perić J, Trgo M, Vukojević Medvidović N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite a comparison of adsorption isotherms. *Water Res.* 2004; 38:1893-1899. Doi: 10.1016/j.watres.2003.12.035
3. Sprynskyy M, Buszewski B, Terzyk AP, Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) adsorption on clinoptilolite. *J Colloid Interface Sci.* 2006; 304:21-28.
4. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage.* 2011; 92:407-418.
5. Iakovleva E, Sillanpää M. The use of low-cost adsorbents for wastewater purification in mining industries. *Environ Sci Pollut Res.* 2013; 20:7878-7899.
6. Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng Sci.* 2010; 156:11-24.
7. Margeta K, Logar NZ, Šiljeg M, Farkas A. Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use [Internet]. *Water Treatment.* IntechOpen; 2013 [citado 3 de noviembre de 2021]. Disponible en: <https://www.intechopen.com/chapters/41947>



8. Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. 8th edition. New York, USA: John Wiley & Sons; 2012.
9. Myers RH, Montgomery DC, Anderson- Cook CM. Response surface methodology, Process and product optimization using designed experiments. 4th edition. New York, USA: John Wiley & Sons; 2016.
10. Altman N, Krzywinski M. Analyzing outliers: influential or nuisance? *Nat Methods*. 2016; 13:281-282.
11. Chen G, Shi L. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from natural water using a low-cost synthetic mineral: behavior and mechanisms. *RSC Advances*. 2017; 7:43445-43454.
12. Mansouri N, Rikhtegar N, Ahmad H, Atabi F, Karimi B. Porosity, Characterization and structural properties of natural zeolite clinoptilolite as a sorbent. *Environ Prot Eng*. 2013; 39:139-152.
13. Tanaka H, Yamasaki N, Muratani M, Hino R. Structure and formation process of (K, Na)- clinoptilolite. *Mater Res Bull*. 2003; 38:713-722.
14. Kragovic M, Dakovic A, Markovic M, Krstic J, Gatta D, Rotiroti N. Characterization of lead sorption by the natural and Fe (III) -modified zeolite. *Appl Surf Sci*. 2013; 283:764-774.
15. Ridge E, Kudenko D. Sequential experiment designs for screening and tuning parameters of stochastic heuristics. [Internet]. Workshop on empirical methods for the analysis of algorithms, Reykjavik, Icel. 2006 [citado 21 de setiembre de 2021]. Disponible en: <https://imada.sdu.dk/~marco/EMAA/Papers/EMAA06-ridge.pdf>.
16. Bacio L. Optimización Multi-Objetivo en el Problema de Metodología de Superficie Multi-Respuesta. [Tesis de Maestría]. México: Centro de Investigación en matemáticas; 2007.
17. Suopajarvi T. Functionalized Nanocelluloses in Wastewater Treatment Applications. [Tesis de Doctorado]. Oulu, Finland: University of Oulu; 2015.
18. Benjamin M, Lawler D. Water Quality Engineering. Physical/ Chemical Treatment Processes. New York, USA: John Wiley & Sons; 2013.
19. Motsi T, Rowson NA, Simmons MJH. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *Int J Miner Process*. 2009; 92:42-48.
20. Oter O, Akcay H. Use of natural clinoptilolite to improve water quality: sorption and selectivity studies of lead (II), copper (II), zinc (II) and nickel (II). *Water Environ Res*. 2007; 79: 329-335.
21. Mihaly-Cozmuta L, Mihaly- Cozmuta A, Peter A, Nicula C, Tutu H, Silipas D, et al. Adsorption of heavy metal cations by Na-clinoptilolite: Equilibrium and selectivity studies. *J Env Manag*. 2014; 137:69-80.
22. Ciosek AL, Luk GK. Lead Removal from Mine Tailings with Multiple Metallic Ions. *Int J Water Wastewater Treat*. 2017; 3:1-9.

## ANTOCIANINAS EN CORONTAS Y EXTRACTOS DE MAÍZ MORADO (*Zea Mays* L) “INIA 615” CONSERVADOS EN ANAQUEL

Samuel Cerro-Ruiz<sup>a</sup>, Leonardo Espillico-Cormilluni<sup>b</sup>

### RESUMEN

Se identificaron y cuantificaron por cromatografía UPLC antocianinas en corontas de maíz morado (*Zea mays* L) “INIA 615” o “Negro Canaán” y sus extractos conservados en envases de vidrio en anaquel. Se aplicó el método del pH diferenciado para antocianinas totales y el Diseño Factorial de Variables Mixtas  $3 \times 2^2$  con 14 tratamientos, utilizando el software Statgraphics Centurión XVII para el análisis estadístico, siendo las variables independientes: a) tiempo de almacenaje/muestra: 15, 52 y 90 días; b) envases ámbar, verde e incoloro con iluminación permanente de 470 lux /m<sup>2</sup>; c) pH 3, 3,5 y 4, mientras que la variable dependiente fue la degradación de antocianinas totales. En corontas se encontró 12,98 mg/g de antocianinas totales siendo 4,94 mg/g de cianidina-3-glucósido y 3,38 mg/g de cianidina-3-(6”malonilglucósido). En los extractos se encontraron principalmente cianidina-3-glucósido (93,56 µg/mL) y cianidina-3-(6”malonilglucósido) (48,15 µg/mL). Las variables tuvieron un nivel de significancia  $p < 0,05$ . A 90 días ambas cianidinas se degradaron: cianidina-3-glucósido (69,63%, ámbar, pH 3; 79,05%, incoloro, pH 4) y cianidina-3-(6”malonilglucósido) (91,61%, ámbar, pH 3; 95,35% incoloro, pH 4).

**Palabras clave:** Antocianinas, cianidina-3-glucósido, corontas, “INIA 615”, maíz morado.

## ANTHOCYANINS IN THE COBS AND EXTRACTS OF PURPLE CORN (*Zea Mays* L) “INIA 615” PRESERVED UNDER SHELF

### ABSTRACT

Anthocyanins were identified and quantified by UPLC in purple corn cobs (*Zea mays* L), also called “INIA 615” or “Negro Canaán”, and their extracts were preserved in glass containers on a shelf. The differentiated pH method and  $3 \times 2^2$  Mixed Factorial Design with 14 fact treatments were applied to total anthocyanins using the Statgraphics Centurion XVII for statistical analysis and taking into account the degradation of total anthocyanins as the

<sup>a</sup>Departamento Académico de Ingeniería en Industrias Alimentarias-Facultad de Ciencias Agropecuarias. - Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann, Av. Miraflores s/n, Tacna, Tacna, Tacna, Perú. scerror@unjb.edu.pe. ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7359-3503>.

<sup>b</sup>Laboratorio de Operaciones Unitarias Escuela de Ingeniería en Industrias Alimentarias – Facultad de Ciencias Agropecuarias – Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann. Av. Miraflores s/n, Tacna, Tacna, Tacna, Perú. ID ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1717-8318>.

dependent variable as well as the following independent variables: a) storage/sampling time: 15, 52, and 90 days; b) amber, green, and colorless containers with permanent lighting of 470 lux/m<sup>2</sup>; and c) pH 3, 3.5, and 4. In crowns, 12.98 mg/g of total anthocyanins were found, including 4.94 mg/g of cyanidin-3-glucoside, and 3.38 mg/g of cyanidin-3-(6"-malonylglucoside). Extracts mostly contained 93.56 µg/mL of cyanidin-3-glucoside, and 48.15 µg/mL of cyanidin-3-(6"-malonylglucoside). Variables had a significance level of  $p < 0.05$ . At 90 days, both cyanidins were degraded: cyanidin-3-glucoside (69.63%, amber, pH 3; 79.05%, colorless, pH 4), and of cyanidin-3-(6"-malonylglucoside) (91.61%, amber, pH 3; 95.35%, colorless, pH 4).

**Keywords:** anthocyanins, cyanidin-3-glucoside, corn cobs, "INIA 615", purple corn.

## INTRODUCCIÓN

En el Perú es común la producción y consumo de chichas, refrescos y postres elaborados a partir de maíz morado (*Zea mays* L), teniendo esta tradición desde tiempos pre incas, por lo que se conocen distintas variedades de maíz morado que difieren entre sus características como el color de la planta, la dimensión de la coronta, el número de hileras de granos, hasta el color del grano y de la mazorca, siendo esta disparidad consecuente a la presencia de genes mayores y menores en los cromosomas que posee cada variedad<sup>1</sup>, observándose en las corontas de la variedad "INIA 615" conocido como Negro Canaán que tienen forma cilíndrica, delgada, color morado oscuro.

Actualmente, existe el incremento del interés científico por la obtención de antocianinas y sus procedimientos de extracción a partir de recursos vegetales, debido a que su inclusión en la dieta diaria tendría un alto potencial de reducción de la oxidación celular<sup>2</sup>, ya que la antocianina mayoritaria presente en el maíz morado es la cianidin-3-glucósido siendo esta la que previene el daño hepático producido por la ingesta de bebidas alcohólicas o por una inapropiada alimentación. Esto tiene relación con los beneficios a la salud que trae el consumo de cereales o alimentos funcionales adicionados con pigmentos coloreados, provenientes de antocianinas, manifestándose así en efectos anticancerígenos, regulatorios de la glucosa, de neuroprotección y retardo del envejecimiento en el organismo humano<sup>3</sup>.

Cabe resaltar la existencia de estudios que han encontrado una significativa influencia del pH, la luz, temperatura y estructura en condiciones ácidas sobre la perdurabilidad del color en las antocianinas<sup>4</sup>. Además, el efecto de la luz<sup>5</sup> incidiría en la estabilidad de las antocianinas y otros componentes del vino tinto, siendo el tipo de color del envase de vidrio (transparente, verde y marrón) el factor determinante. No obstante, existe una escasa investigación sobre la conservación y estabilidad de bebidas en forma de extractos de maíz morado conservados en envases de vidrio en condiciones de anaquel.

De tal manera que en la presente investigación se buscó, empleando el método del pH diferenciado, identificar y cuantificar por la técnica de Cromatografía Líquida de Ultra Rendimiento (UPLC), las principales antocianinas y sus derivados presentes en extractos de

maíz morado “INIA 615”, procesados a valores de pH 3, 3,5 y 4 conservados ambientalmente en envases de vidrio colores ámbar, verde e incoloro hasta por 90 días con luz de fluorescentes que emitían 470 luxes/m<sup>2</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. Material

Las corontas secas de maíz morado (*Zea mays* L.) INIA 615, fueron obtenidas del Instituto de Innovación Agraria (INIA) siendo producidas en su Estación Experimental de Uraca – Corire (429 msnm) parte baja del valle del río Majes, Provincia de Castilla, Región Arequipa, sur del Perú.

### 2. Molienda, tamizado de coronta y preparación de solventes

Se utilizaron 5,0 kg de corontas de maíz morado “INIA 615” que fueron masados en balanza Ohaus Corporation, USA; luego fueron molidas en un molino de martillos marca PeruMinox modelo MM4. Se masaron 2,5 Kg que fueron pasados por los tamices N° 18 (1,00 mm), 20 (0,85 mm) y 140 (0,106 mm) marca W S Tyler, USA Standard Testing Sieve, descartándose las partículas del último tamiz. Las corontas de maíz presentaron una humedad de 8%. La muestra fue pulverizada y homogenizada con solución microbicida combinada de benzoato de sodio y sorbato de potasio grado alimentario cada uno al 0,05% diluidas en 0,5 L de etanol 70 % vol. rebajado a 20 % vol, de Laboratorio Alkofarma EIRL, Perú y envasada en bolsas de polietileno Z-ploc de 100 g, puestas en congelación a -18 °C por ocho días para mantenerla preservada de microorganismos e insectos hasta el inicio de la fase experimental.

**2.1. Acidificación del agua para extracción:** Las soluciones acuosas ácidas de pH 3, 3,5 y 4 fueron logradas con diluciones en agua destilada de 0,3256, 0,0610 y 0,0120 g/L de ácido cítrico grado alimentario y controlado con pH-metro marca Ohaus tipo ST 20.

**2.2. Dilución de coronta – agua y homogenizado:** La relación coronta molida – agua fue de 1:25 partes<sup>6</sup>.

### 3. Extracción de pigmentos de antocianina en baño maría

El volumen del extracto a pH 3 fue repartido en seis beakers de 600 mL de capacidad. Igual distribución se realizó con el extracto a pH 4. En el caso del pH 3.5, se usaron dos beakers de 600 mL. Los 14 vasos de extracción se colocaron en dos equipos de baño maría marca GFL, tipo 1032 para un proceso en caliente con valores de temperatura controlada<sup>7</sup> de 75 °C y durante 150 minutos<sup>1</sup>. Se realizó agitación manual constante.

### 4. Filtrado y conservación

Los extractos fueron filtrados usando papel Watman N° 1 y embudo Büchner, con ayuda de una bomba de vacío. Para la estabilidad microbiológica de los extractos se adicionó benzoato de sodio y sorbato de potasio cada uno en solución al 0,05 %.

## **5. Envasado y sellado**

El envasado manual en caliente se realizó en envases de vidrio incoloro de capacidad de 300 mL con tapas twist off, envases de color verde de capacidad de 250 mL con tapas pilfer y envases de color ámbar de capacidad de 330 mL con tapas corona. Al término se procedió al sellado.

## **6. Almacenaje en anaquel**

El almacenaje de los extractos en anaquel se realizó en ambiente cerrado, amplio, ventilado, anexo al Laboratorio de Operaciones Unitarias, Escuela Profesional de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann en Tacna, durante los meses de abril a junio, en condiciones ambientales de temperatura ( $9,1\text{ }^{\circ}\text{C} - 27,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y humedad ( $68,2\% - 97,4\%$ )<sup>8</sup>. La iluminación fue con cuatro pantallas y ocho tubos fluorescentes de luz blanca (320 watts) suspendidas a 1,10 m sobre las muestras que generaban una iluminación de 470 luxes/m<sup>2</sup> durante 24 horas hasta por 90 días. Las muestras fueron retiradas en tres lotes a los 15, 52 y 90 días de almacenaje.

## **7. Preparación y envío de muestras al laboratorio**

Cumplidos los tiempos de almacenaje en anaquel, según el diseño factorial experimental, se retiraron 15 mL de las muestras seleccionadas y se envasaron asépticamente en tubos plásticos con tapa siendo puestos en congelación a  $-18^{\circ}\text{C}$  por 48 horas para su conservación. Luego se empacaron con bolsitas congelantes en una caja isotérmica (cooler) y enviadas vía aérea al Instituto de Biotecnología (IBT) de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM) en Lima, Perú.

## **8. Identificación y cuantificación de antocianinas empleando UPLC**

Para los análisis cromatográficos de identificación y cuantificación el Instituto de Biotecnología (IBT) de la UNALM empleó un sistema de clase H de Cromatografía Líquida de Ultra Rendimiento (UPLC) aplicando un método de análisis adaptado<sup>9</sup>.

Las antocianinas fueron separadas utilizando una columna analítica Acquity UPLC BEH C18 (100 x 2,1 mm i.d., tamaño de partícula de 1,7  $\mu\text{m}$ , Waters) y protegido con una pre columna Absty UPLC BEH C18 Van Guard (5 x 2,1 mm i.d., tamaño de partícula de 1,7  $\mu\text{m}$ , Waters). El volumen de inyección en las corridas fue de 2  $\mu\text{L}$ . Los solventes fueron: Milli Q (5% ácido fórmico) [A] y Acetonitrilo 100% [B]. La Marca del equipo es Acquity de Waters, Milford, Mass., U.S.A., equipado con un detector de matriz de diodos (PDA), una bomba cuaternaria, un muestreador automático y controlado por el software Empower III (Waters). El flujo y tiempo de corrida: 0,15 mL/min. Temperatura de columna:  $30^{\circ}\text{C}$  y de la muestra:  $5^{\circ}\text{C}$ . La columna fue Acquity UPLC BEH C18 1.7  $\mu\text{m}$  (2,1 x 100 mm) con matriz de fotodiodos (PDA).

En cuanto a la cuantificación de antocianinas el Laboratorio (IBT) de la UNALM disponía de los patrones necesarios con los cuales preparó soluciones a diferentes concentraciones para construir curvas de calibración que sirvieron de referencia para contrastar con los resultados de las corridas cromatográficas de las muestras analizadas.

## 9. Diseño experimental y análisis estadístico

Fue empleado el Diseño Factorial Fraccionado de Variables Mixtas  $3 \times 2^2$  con dos puntos centrales haciendo un total de 14 tratamientos. Las variables independientes fueron: tiempo de almacenaje y muestreo (15, 52 y 90 días); envases de vidrio colores ámbar, verde e incoloro; pH 3, 3,5 y 4. Variable dependiente las antocianinas identificadas, cuantificadas y degradadas en almacenaje. Las variables relacionadas con dos antocianinas fueron evaluadas por Análisis de Varianza con un grado de significancia  $p < 0,05$ . El análisis estadístico fue desarrollado utilizando el software Statgraphics Centurión XVII y para las figuras se utilizaron las herramientas gráficas del software Microsoft Excel.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. Antocianinas en coronta de maíz morado

Los análisis de cromatografía UPLC en coronta de maíz morado “INIA615” revelaron la presencia de ocho antocianinas como se observa en la Tabla 1. La cianidina-3-glucósido fue el componente principal y peonidina-3-(6”etilmalonilglucósido) fue el minoritario. Según la literatura consultada,<sup>1,10</sup> la presencia de antocianinas en diferentes vegetales puede variar en función de la materia prima, su variedad, la relación soluto-solvente, los solventes utilizados, procesos y parámetros de extracción, tiempo y condiciones de almacenaje.

**Tabla 1.** Identificación y contenido de antocianinas en coronta de “INIA 615” determinado por UPLC.

N°	Antocianinas	Contenido (mg/g)
1	Cianidina-3-glucósido	4,94
2	Pelargonidina-3-glucósido	1,07
3	Peonidina-3-glucósido	1,38
4	Cianidina-3-(6”malonilglucósido)	3,38
5	Pelargonidina-3-(6”malonilglucósido)	1,22
6	Peonidina-3-(6”malonilglucósido)	0,87
7	Pelargonidina-3-(6”etilmalonilglucósido)	0,07
8	Peonidina-3-(6”etilmalonilglucósido)	0,05
Antocianinas totales		12,98

Otros investigadores<sup>14</sup>, indican que las antocianinas son abundantes en vegetales, pero los valores más altos se presentan en maíces y camotes morados llegando hasta los 1 400 mg/100 g, siendo este valor similar al obtenido en esta investigación para la coronta de maíz morado. Por otra parte, se reportaron 6 galtas concentraciones de antocianinas monoméricas (290-

1325 mg/100 g MS) en mazorcas de 10 muestras de maíces morados peruanos siendo las principales detectadas la cianidina-3-glucósido, pelargonidina-3-glucósido, peonidina-3-glucósido, cianidina-3-(6"malonilglucósido) y otros derivados más. Estos resultados también concuerdan con los resultados obtenidos.

## 2. Antocianinas en extractos

En la Tabla 2 observamos las antocianinas y sus derivados detectados por cromatografía UPLC en los extractos de coronta de maíz morado "INIA 615" durante el almacenaje y según el diseño experimental empleado.

**Tabla 2.** Identificación y contenido de antocianinas y derivados por UPLC en extractos de coronta de maíz morado (*Zea mays L*) "INIA 615".

Ensayo	Tiempo	Envase	pH	Cianidina-3 glucósido	Pelargonidi na-3 glucósido	Peonidina -3- glucósido	Cianidina3 (6"malonil glucósido)	Pelargonidi na-3 (6"malonil glucósido)
N°	Días	Color*	Unidad	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL	µg/mL
1	52	2	3,5	69,39	13,25	17,2	18,66	1,09
2	52	2	3,5	58,96	9,74	13,1	15,83	0,98
3	90	3	4	41,41	10,26	3,5	6,28	1,56
4	15	1	3	93,56	22,63	18,1	48,15	13,30
5	15	3	4	75,89	16,49	12,1	36,31	8,41
6	90	1	4	59,02	15,85	6,5	10,42	2,44
7	15	3	3	84,53	17,09	15,8	43,60	11,67
8	52	1	3	79,47	15,34	21,5	23,30	2,27
9	15	1	4	85,21	20,58	15,2	39,78	9,59
10	52	1	4	68,38	11,18	17,1	18,72	1,53
11	90	1	3	60,00	16,25	7,5	11,34	2,56
12	52	3	3	57,04	8,83	13,2	17,27	1,03
13	52	3	4	52,36	7,77	11,4	14,80	9,10
14	90	3	3	45,72	11,32	4,8	8,38	2,46

\* Colores de envases: 1 ámbar; 2 verde; 3 incoloro.

Respecto de las bajas concentraciones de antocianinas obtenidas en los extractos acuosos acidulados de la experimentación, coinciden con otros investigadores<sup>11</sup>. Ellos hicieron extracciones de antocianinas y compuestos fenólicos en mazorcas de maíz morado ceroso de Tailandia asistida por ultrasonido utilizando como solventes agua pura, etanol-agua (50-50%) y etanol (100%). En el extracto con agua pura obtuvieron tan solo 37,095 µg/g muestra seca.

Además, en la Tabla 2 se observa que la C-3-G y su derivado C-3-(6''mg) fueron los dos principales constituyentes en los extractos de coronta de maíz morado "INIA 615" conservados en envases de vidrio ámbar e incoloro ambos a pH 3 y 4. Los extractos en envases verdes, según modelo experimental, sólo fueron dos muestras a 45 días.

Habiéndose encontrado que la cianidina-3-glucósido y la cianidina-3-(6''malonilglucosido) fueron las de mayor presencia, tanto en la materia prima como en los extractos, se decidió enfocar el estudio en estas dos determinando así su degradación nominal y porcentual durante el almacenaje en anaquel ambiental. Los resultados se observan en las Figuras 1 y 2.

### 3. Análisis de varianza de antocianinas en extractos

En las Tablas 3 y 4 se muestran los análisis de varianza para las dos principales antocianinas detectadas en los extractos siendo el tiempo de almacenaje, color del envase de vidrio y valor de pH las variables más influyentes ( $p < 0,05$ ).

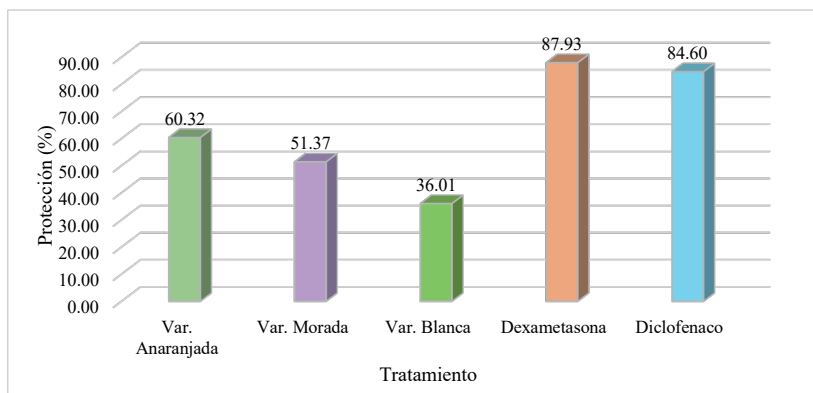
**Tabla 3.** Análisis de varianza de cianidina-3-glucósido.

Factor	Suma de Cuadrados	Df	Cuadrado medio	F- Relación	P-Valor
A: Tiempo	0,00221246	1	0,00221246	132,72	0,0000
B: Color de envase	0,00065549	1	0,00065549	39,32	0,0008
C: pH	0,00012065	1	0,00012065	7,24	0,0360
AA	5,2171E-05	1	5,21709E-05	3,13	0,1273
AB	2,2916E-05	1	2,29164E-05	1,37	0,2854
AC	1,7111E-05	1	1,71113E-05	1,03	0,3501
BC	6,49E-07	1	6,49E-07	0,04	0,8501
Total error	0,00010002	6	1,66703E05		
Total (corr.)	0,00318147	13			

**Tabla 4.** Análisis de varianza de cianidina-3-(6''malonilglucosido).

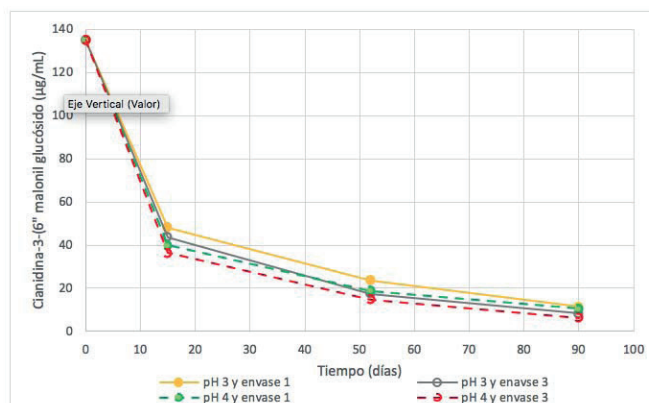
Factor	Suma de Cuadrados	Df	Cuadrado medio	F-Relación	P-Valor
A: Tiempo	0,0021589	1	0,0021589	1376,05	0,0000
B: Color de envase	0,0000523754	1	0,0000523754	33,38	0,0012
C: pH	0,0000551694	1	0,0000551694	35,16	0,0010
AA	0,000189554	1	0,000189554	120,82	0,0000
AB	1,058E-7	1	1,058E-7	0,07	0,8038
AC	0,0000199712	1	0,0000199712	12,73	0,0118
BC	3,36675E-7	1	3,36675E-7	0,21	0,6595
Total error	0,00000941348	6	0,00000156891		
Total (corr.)	0,00248583	13			





**Figura 1.** Degradación de cianidina-3-glucósido ( $\mu\text{g/mL}$ ) en extractos a pH 3 y 4 y envases ámbar (1) e incoloro (3) en condiciones de anaquel.

En el caso de la cianidina 3 glucósido (Figura 1), partiendo de una concentración inicial de  $197,6 \mu\text{g/mL}$  a 90 días de almacenaje en condiciones de anaquel ambiental con luz blanca permanente de fluorescentes ( $470 \text{ lux/m}^2$ ), se observa que su contenido fue disminuyendo en un rango de  $60,0 \mu\text{g/mL}$  a  $41,41 \mu\text{g/mL}$  generando una pérdida por degradación del  $69,63 \%$  para envase ámbar y pH 3, hasta  $79,05\%$  para envase incoloro y pH 4.



**Figura 2.** Degradación de cianidina-3-(6''malonilglucósido) ( $\mu\text{g/mL}$ ) en extractos a pH 3 y 4 y envases ámbar (1) e incoloro (3) en condiciones de anaquel.

En la Figura 2, para el caso de la cianidina-3-(6''malonilglucósido) presente en los extractos procesados y conservados en los mismos envases, pH y condiciones, se observa disminución, desde un valor inicial de 135,2  $\mu\text{g/mL}$  hasta 11,34-6,28  $\mu\text{g/mL}$  representando degradaciones entre el 91,61% para el envase ámbar y pH 3, hasta 95,35% en envase incoloro y pH 4. En relación con el análisis de varianza para ambos componentes (Tablas 3 y 4), bajo condiciones de conservación en anaquel descritos, las variables tiempo, protección del color de envase ante la luz y pH, tuvieron un notable nivel de significancia ( $p < 0,05$ ) siendo, en ese orden, las que influyeron en la inestabilidad de las antocianinas.

Existen investigaciones sobre la degradación<sup>12</sup> de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante *in vitro* de vinos tintos Syrah y Moscatel almacenados durante un periodo máximo de doce meses en botellas de vidrio colores verde, ámbar y transparente. Los principales resultados fueron la modificación de la tonalidad, disminución de catequinas y más acentuada la antocianina malvidina-3-glucósido, provocados por el tiempo de almacenaje y no por el color de las botellas. En esa misma línea de producto, otros investigadores<sup>5</sup> evaluaron la estabilidad de vino tinto almacenado seis meses en botellas transparentes, marrones y verdes con y sin luz artificial reportando diferencias significativas de carácter químico en pigmentos rojos, antocianinas, fenoles totales y mayor envejecimiento para los vinos en botellas transparentes y efectos no significativos para los vinos en botellas marrones y verdes.

Siguiendo con el tema de la disminución o pérdida de antocianinas y compuestos fenólicos ya sea debido a factores de procesamiento y/o de almacenaje, pero esta vez en néctares de agraz (*Vaccinium meridionale Swartz*), una baya morada con altos contenidos polifenólicos. Se reportó<sup>13</sup> que a pH 3 se produce una reducción importante ( $p < 0,005$ ) en el contenido de antocianinas originado primeramente por la pasteurización, coincidiendo en esto con otros investigadores<sup>14</sup>, de que dicho proceso generó una pérdida de 28,5% en la concentración de antocianinas en jugos de arándanos. Además, se detectó desde el primer día de almacenaje y hasta el día 42, una pérdida constante de antocianinas de 64,28 %-70,80 %. Estos valores encontrados fueron similares a los de la presente investigación y concuerdan también con lo reportado acerca de que el factor tiempo<sup>15</sup> y condiciones de almacenaje, afectan la estabilidad de antocianinas. Adicionalmente y con respecto a los efectos del factor luz<sup>5, 16</sup> (ultravioleta) sobre las antocianinas, se han reportado casos en que aun empleando co-pigmentos protectores en la cianidina-3-glucosido, esta llegaba a degradarse en el tiempo.

## CONCLUSIONES

Se confirmó la presencia y se cuantificó la cianidina-3-glucósido y su forma glucosilada y acilada, la cianidin-3-(6''malonilglucósido) tanto en corontas secas como en sus extractos acuosos así como presencia de peonidina-3-glucósido, pelargonidina-3-glucósido y sus derivados. Las variables tiempo de almacenaje, color de envase y pH tuvieron un nivel de significancia  $p < 0,05$ .

Bajo condiciones ambientales de conservación en anaquel hasta un periodo de 90 días, la cianidina-3-glucósido mostró una degradación entre 69,63% (envase ámbar, pH 3) y 79,05% (envase incoloro, pH 4), mientras que su derivado malónico cianidina-3-(6''malonilglucósido), bajo las mismas condiciones, reportó una degradación del 91,61% (ámbar, pH 3) y 95,35% (incoloro, pH 4). Los envases color ámbar ofrecieron una relativa protección de las antocianinas frente al tiempo y condiciones de almacenaje con iluminación.

### AGRADECIMIENTO

Los investigadores agradecen al Dr. Efrén Chaparro-Montoya por la revisión del artículo y al Vice Rectorado de Investigación de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna, por haber seleccionado y financiado esta investigación. Así mismo, a los asistentes administrativo y de laboratorio Bch. Pamela Toledo-Merma y Bch. Néstor Tintaya-Landeo.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alarcón C. Optimización de parámetros de extracción de antocianinas del maíz morado (*zea mayz L.*) por el método de superficie de respuesta y verificación experimental [Tesis de Maestría]. Ayacucho: Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga; 2015.
2. Zhou Y, Wang S, Wan T, Huang Y, Pang N, Jiang X, et al. Cyanidin-3-O- $\beta$ -glucoside inactivates NLRP3 inflammasome and alleviates alcoholic steatohepatitis via SirT1/NF- $\kappa$ B signaling pathway. *Free Radic Biol Med.* 2020; 160: 334-341.
3. Zhu F. Anthocyanins in cereals: Composition and health effects. *Food Res Int.* 2018; 109: 232-49.
4. Khoo HE, Azlan A, Tang ST, Lim SM. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. *Food Nutr Res.* 2017; 61: 1361779. doi: 10.1080/16546628.2017.1361779
5. Guerrini L, Pantani O, Politi S, Angeloni G, Masella P, Calamai L, et al. Does bottle color protect red wine from photo-oxidation? *Packag Technol Sci.* 2019; 32(5): 259-265.
6. Jing P, Noriega V, Schwartz S, Giusti M. Effects of Growing Conditions on Purple Corn cob (*Zea mays L.*) Anthocyanins. *J Agric Food Chem.* 2007; 55(21): 8625-8629.
7. Gorriti-Gutierrez A, Arroyo-Acevedo J, Negrón-Ballarte L, Jurado-Teixeira B, Purizaca-LLajaruna H, Santiago-Aquise I, et al. Antocianinas, fenoles totales y actividad antioxidante de las corontas de maíz morado (*Zea mays L.*): Método de extracción. *BLACPMA.* 2009; 8(6): 509-518.
8. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología (SENAMHI). Promedio de temperatura normal para Tacna [Internet]. 2019 [Consultado el 23 Sep 2021]. Disponible en: <https://www.senamhi.gob.pe/main.php?dp=tacna&p=pronostico-detalle>
9. De Pascual-Teresa S, Santos-Buelga C, Rivas-Gonzalo J. LC-MS analysis of anthocyanins from purple corn cob. *J Sci Food Agric.* 2002; 82(9): 1003-1006.

10. Santos-Buelga C, González-Paramás A. Anthocyanins. En: Encyclopedia of Food Chemistry [Internet]. 2019 [Consultado el 28 Sep 2021]. p. 10–21. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.21609-0>
11. Muangrat R, Pongsirikul I, Blanco P. Ultrasound assisted extraction of anthocyanins and total phenolic compounds from dried cob of purple waxy corn using response surface methodology. *J Food Process Preserv.* 2018; 42(2): e13447. doi: 10.1111/jfpp.13447
12. De Souza J, de Souza Nascimento A, Linhares M, Dutra M, dos Santos Lima M, Pereira G. Evolution of phenolic compound profiles and antioxidant activity of syrah red and sparkling moscatel wines stored in bottles of different colors. *Beverages.* 2018; 4(4): 89. doi: 10.3390/beverages4040089
13. Franco YN, Rojano B, Alzate AF, Restrepo CE, Rivero DM, Maldonado ME. Efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades fisicoquímicas y antioxidantes de pulpa congelada y liofilizada del fruto de agraz (*Vaccinium meridionale* Swartz). *Vitae.* 2016; 23(3): 184–193.
14. Zapata L, Castagnini J, Quinteros C, Carlier E, Jimenez-Veuthey M, Cabrera C. Estabilidad de antocianinas durante el almacenamiento de jugos de arándanos. *Vitae.* 2016; 23(3): 173–183.
15. Morais H, Ramos C, Forgács E, Cserháti T, Oliviera J. Influence of storage conditions on the stability of monomeric anthocyanins studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr B.* 2002; 770(1–2): 297–301.
16. Bąkowska A, Kucharska AZ, Oszmiański J. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin–polyphenol copigment complex. *Food Chem.* 2003; 81(3): 349–355.

## FE DE ERRATAS

En el trabajo:

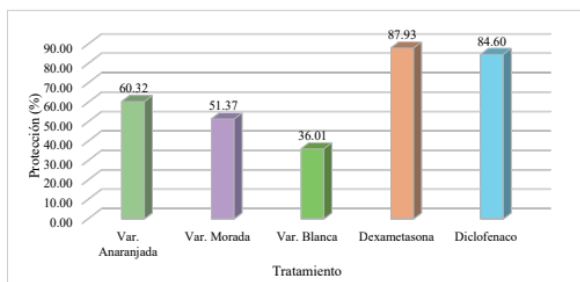
Antocianinas en corontas y extractos de maíz morado (*Zea mays* L) “INIA 615” conservados en anaquel publicado en el Vol. 87 Rev. N 3-2021, p. 224 existe una fe de erratas

### Página 224

Aparece la siguiente Fig. 1 que es incorrecta

224

*Samuel Cerro-Ruiz, Leonardo Espillico-Cormilluni*

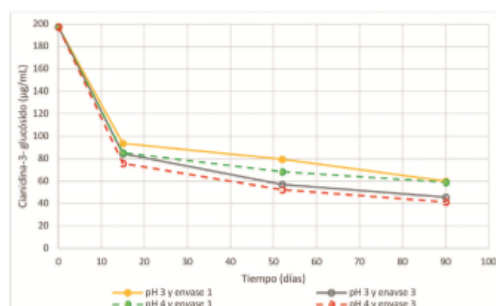


**Figura 1.** Degradación de cianidina-3-glucósido ( $\mu\text{g/mL}$ ) en extractos a pH 3 y 4 y envases ámbar (1) e incoloro (3) en condiciones de anaquel.

La Fig. 1 correcta es la siguiente:

224

*Samuel Cerro-Ruiz, Leonardo Espillico-Cormilluni*



**Figura 1.** Degradación de cianidina-3-glucósido ( $\mu\text{g/mL}$ ) en extractos a pH 3 y 4 y envases ámbar (1) e incoloro (3) en condiciones de anaquel.

**ÍNDICE DE MATERIAS**  
**Rev. Soc. Quím. Perú**  
**Vol. 87 – Año 2021**

- Ácidos grasos, tocoferoles y fitoesteroles en aceites de semillas de granadilla y zapallo extraído con CO<sub>2</sub> supercrítico, por Luis Artica Mallqui, Mery Baquerizo Canchumanya, Hermes Rosales Papa, Gilbert Rodríguez Paucar. 3
- Actividad antibacterial y composición química del aceite esencial de la *Aloysia aloysioides* Loes, por Carmen Huanca Miranda, Nino Castro Mandujano, Jesús López Rodilla, Nelson Bautista Cruz. 195
- Actividad antiinflamatoria y antioxidante de tres variedades de *Opuntia ficus indica* “Tuna”, por Edwin Carlos Enciso Roca, Enrique Javier Aguilar Felices, Pablo Williams Común Ventura, Johnny Aldo Tinco Jayo. 207
- Aislamiento y elucidación estructural de un nuevo dépsido del liquen *Everniopsis Trulla*, por Olivio Nino Castro Mandujano, Jesús López Rodilla, Sofia Pombal, Francisca Sanz Gonzalez, Julio Santiago Contreras 97
- Antocianinas en corontas y extractos de maíz morado (*Zea mays* L) “INIA 615” conservados en anaquel, por Samuel Cerro-Ruiz, Leonardo Espillico-Cormilluni. 217
- Biopelículas a base de quitosano y aceite esencial de *Minthostachys Mollis* (MUÑA) con propiedades antioxidante y antimicrobiana, por Kaysser A. Villar Calero, Gustavo A. Ruiz Pacco, Cesar M. Fuertes Ruiton. 309
- Colorantes naturales antocianicos extraídos de frutos de *Berberis humbertiana* y *Berberis boliviana* para su uso en yogures, por Carla del Carpio Jiménez. 321
- Composición físico química y análisis proximal del fruto de sofaique “*Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.)” procedente de la región Ica-Perú, por Carlos J. Pillco Cochan, Deysi Guzmán Loayza, José E. Cuellar Bautista. 14
- Composición química, valor biológico y glucosinolatos de harina de maca negra (*Lepidium meyenii* W.) extruida y obtención de mezcla con avena (*Avena sativa*), por Mery Baquerizo Canchumanya, Lucy Córdova Ponce, Cesar Samaniego Rafaele, Fredy Yábar Villanueva, Luis Artica Mallqui, Vilma Reyes De la Cruz. 332
- Composición química y actividad antibacteriana de los aceites esenciales de *Citrus paradisi*, *Juglans neotropica* DIELS, *Schinus molle* y *Tagetes elliptica* Smith, por Julio Reynaldo Ruiz Quiroz, María Elena Salazar Salvatierra. 228

- Contaminación por metales pesados de la microcuenca agropecuaria del río Huancaray - Perú, por Odilon Correa Cuba, Frida Esmeralda Fuentes Bernedo, Rosa Gabriela Coral Surco. 26
- Determinación del contenido de cadmio en suelos, frutos, granos fermentados y secos, licor de cacao y chocolate en zonas productoras de la Región San Martín, por Wilson Santander–Ruíz, Richer Garay–Montesa, Carlos Verde–Girbaub, Oscar Mendieta–Taboada. 39
- Determinación de la actividad antioxidante de extractos de hojas de *Buddleja inkana*, *Oreocallis grandiflora* y *Chuquiraga spinosa*, por Karen Tufinio Miranda, Harold Ames Canchaya, Abel Vergara Sotomayor, Alejandro Fukusaki Yoshizawa, Karin Paucar Cuba 107
- Estudio comparativo del efecto antioxidante de *Ipomoea batata* L. “Camote morado” en polvo liofilizado y atomizado, por Juan Tovar, Diana Vargas, Ricardo Alaya, Jhonnell Samaniego, Jenny Huerta, Miguel Inocente. 50
- Estudio de la variación de la composición química del aceite esencial de las partes aéreas de *Nasa ranunculifolia* (Kunth), por Arnold Jesús Pantoja Sánchez, Otilia Acha de la Cruz†, Ingrit Elida Collantes Díaz 120
- Estudio experimental de la degradación del plaguicida metomilo en aguas superficiales aplicando procesos avanzados de oxidación, por Grecia Quispe Suni, Cynthia Medina Flores, Andrea Villasante Aparicio, Julian Rengifo Herrera, Miriam Bernal de Arenas. 242
- Evaluación de la actividad antioxidante del extracto acuoso del fruto micro pulverizado de *Solanum melongena* L. “berenjena” (*Solanaceae*), por Milagritos Roxana Pérez Alvarez, Jorge Arroyo Acevedo, Eva Ramos Llica, Mónica Guadalupe Retuerto Figueroa. 345
- Evaluación de la actividad sinérgica entre quitosano de pluma de pota (*Dosidicus gigas*) y ácido cítrico en el pardeamiento de la pulpa de chirimoya (*Annona cherimola* Mill.), por Freddy Quispe, Yanina Villa, Noemí Bravo, Olivio Castro, Julio Santiago, Marco Guerrero. 261
- Evaluación del recubrimiento de la ignimbrita con polisiloxano funcionalizado con nanopartículas de plata, por Paslinda Rodríguez Cruz, Julia Zea Alvarez, Corina Vera Gonzales, María Elena Talavera Núñez. 353
- Identification of layers present in a contemporary ceramic using laser-induced plasma spectroscopy, por Celina Luízar Obregón, Daniel L’hermite. 57

- Mechanical characterization of polymeric films based on copolymers of styrene and butyl acrylate obtained by heterogeneous polymerization in semicontinuous, por Mercedes Puca-Pacheco, M. Guadalupe Neira-Velázquez, Gonzalo Canché-Escamilla. 68
- Metales de valor añadido en los ríos Salado ubicados en las cuencas Sama y Locumba (región de Tacna - Perú) y su correlación con arsénico y boro, por Edgardo Avendaño Cáceres, Margarita Briceño Toledo, Lorena Cornejo Ponce, Dante Morales Cabrera, Neil I. Ward. 278
- Niveles de As, Cd, Cu, Mn, Se y Zn en Tejido Muscular y Hepático del *Cheilodactylus variegatus Valenciennes*, 1833 “Pintadilla” en la Zona Costera de Lima, Perú, por Sigfredo Alexander Quintana Paetán 137
- Optimización del proceso de remoción de  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  por el material adsorbente-floculante Neonite<sup>MR</sup>, por Eder C. Vicuña Galindo, Alissa Soto Huamán. 370
- Películas delgadas de ZnSe modificadas con  $Fe^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  para la fotoelectrocatalisis de anaranjado de metilo con especies activas de cloro, por Manuel Alejandro Ramirez Ubillus, Hugo Arturo Alarcon Caveró. 80
- Producción de celulosa por bacterias aisladas de caña de azúcar, por Jonathan Tuya Salas, Susana Gutiérrez Moreno, Fernando Merino Rafael 128
- Química verde - Una alternativa eco-amigable en la obtención de nanopartículas de  $Ag^0$  por, Hugo Alarcón, Macarena Tolmos, Nelson Villacrés, Emily Huarote 298
- Síntesis y caracterización de grafeno multicapa magnetizado, por Mercedes Puca Pacheco, María Guadalupe Neira Velázquez 149
- Síntesis y caracterización de nuevos copolímeros de injerto termosensibles a partir de n-isopropilacrilamida y macromonómeros de 2-metil-2-oxazolina, por Ana María Paola Palacios, Juan Carlos Rueda 163
- Validación de un método por cromatografía líquida de alta resolución para la cuantificación de senósidos en tabletas de chocolate por, Jhonnell Samaniego, Jenny Huerta, Miguel Inocente, Juan Obregón, Maricela López 180



**ÍNDICE DE AUTORES**  
**Rev. Soc. Quím. Perú**  
**Vol. 87 – Año 2021**

Acha D., Otilia	120	Huerta, Jenny	50, 180
Aguilar F., Enrique	207	Inocente, Miguel	50, 180
Alarcón C., Hugo	80, 298	L'hermite, Miguel	57
Alaya, Ricardo	50	López R., Jesús	195, 97
Ames C., Harold	107	López. Maricela	180
Arroyo A., Jorge	345	Luizar O., Celina	57
Artica M., Luis	3	Medina F., Cynthia	242
Avendaño C., Edgardo	278	Mendieta T., Oscar	39
Baquerizo C., Mery	3	Merino R., Fernando	128
Bautista C. Nelson	195	Morales C., Dante	278
Bernal A., Miriam	242	Neira V., M. Guadalupe	68, 149
Bravo, Noemí	261	Obregón, Juan	180
Briceño T., Margarita	278	Palacios, Ana M.	163
Canché E., Gonzalo	68	Pantoja S., Arnold	120
Castro M., Olivio N.	195, 97, 261	Paucar C., Karin	107
Cerro R., Samuel	217	Pérez A., Milagritos	345
Collantes D., Ingrit	120	Pillco C., Carlos	14
Común V., Pablo	207	Pombal, Sofia	97
Coral S., Rosa	26	Puca P., Mercedes	68, 149
Córdova P., Lucy	332	Quintana P., Sigfredo	137
Cornejo P., Lorena	278	Quispe S., Grecia	242
Correa C., Odilon	26	Quispe, Freddy	261
Cuellar B., José	14	Ramírez U., Manuel	80
Del Carpio J., Carla	321	Ramos Ll., Eva	345
Enciso R., Edwin	207	Rengifo H., Julián	242
Espillico C., Leonardo	217	Retuerto F., Mónica	345
Fuentes B., Frida	26	Reyes D., Vilma	332
Fuertes R., César	309	Rodríguez C., Paslinda	353
Fukusaki Y., Alejandro	107	Rodríguez P., Gilbert	3
Garay M., Richer	39	Rosales P., Hermes	3
Guerrero, Marco	261	Rueda, Juan C.	163
Gutiérrez M., Susana	128	Ruiz P., Gustavo	309
Guzmán L., Deysi	14	Ruiz Q., Julio R.	228
Huanca M., Carmen	195	Salazar S., María E.	228
Huarote, Emily	298	Samaniego R., César	332

Samaniego, Jhonnell	50, 180
Santander R., Wilson	39
Santiago C., Julio	97, 261
Sanz G., Francisca	97
Soto H., Alissa	370
Talavera N., María E.	353
Tinco J., Johnny	207
Tolmos, Macarena	298
Tovar, Juan	50
Tufinio M., Karen	107
Tuya S., Jonathan	128
Vargas, Diana	50
Vera G., Corina	353
Verde G., Carlos	39
Vergara S., Abel	107
Vicuña G., Eder	370
Villa, Yanina	261
Villacrés, Nelson	298
Villar C. Kaysser	309
Villasante A., Andrea	242
Ward, Neil I.	278
Yabar V., Fredy	332
Zea A., Julia	353



**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**