

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 81 N° 3
JULIO - SETIEMBRE - 2015



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2015 - marzo 2017)

Presidente	: Dr. José Juárez Eyzaguirre
Vice-Presidente	: Dr. Fernando Quevedo Ganoza
Secretario	: Dr. José del Carmen Aliaga Arauco
Past Presidente	: Dr. Mario Ceroni Galloso
Tesorera	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
Secretaria del Consejo	
Directivo	: Q.F. Nora Herrera Hernández
Directora de Biblioteca	: Q.F. Gabriela Soriano Chávez
Director Administrativo	: Mg. Quím. Neptalí Ale Borja
Vocales	
	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
	: Q.F. Juan José León Cam
	: Dr. Juan Manuel Parreño Tipián
	: Dra. Ana Valderrama Negrón
	: Q.F. Mario Antonio Bolarte Arteaga
	: Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
	: Ing. Quím. Ana María Medina Escudero
	: Ing. Quím. Patricio Muñoz Huillcas

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Ing. Quím. Patricio Muñoz Hillcas

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

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

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
(Rev Soc Quím Perú)
ISSN 1810 - 634X
Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui
Editor en Jefe : Luis Valles Fernández
Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar Universidad de Leipzig - Alemania	Picasso, Gino Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
Calvo Buendía, Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	Rueda Sánchez, Juan Carlos Pontificia Universidad Católica del Perú
Guija Poma, Emilio Universidad Científica del Sur - Perú	Rabinovich Jaitín, Daniel University of N. Carolina, USA
Muñoz Jáuregui, Ana Universidad San Martín de Porres	María del Rosario Sun Kou Dpto. Ciencias, Sec. Química, PUCP
Lock Sing, Olga Pontificia Universidad Católica del Perú	Gutiérrez Correa, Marcel Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú
Santiago Contreras, Julio Facultad de Quím. e Ing. Quím.	Guzmán Duxtan, Aldo Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú
UNMSM - Perú	Alarcón Cavero, Hugo Arturo Facultad de Ciencias. UNI - Perú
Valderrama Negrón, Ana Univ. Nac. de Ingeniería, Perú	Cjuno Huanca, Jesús UNMSM - Perú
Angulo Cornejo, Jorge Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

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

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 81

JULIO - SEPTIEMBRE 2015

N°3

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 81 – N° 3 – 2015)

Editorial.....	197
----------------	-----

Trabajos Originales

- Obtención de partículas de Ti O ₂ por sol-gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas, por Vanessa C. Martínez Rojas, Lenka Matejova, Alcides López Milla, Gerardo J. F. Cruz, José L. Solís Veliz, Mónica M. Gómez León.	201
- Estudio de la cinética de biosorción de plomo (II) en alga <i>Ascophyllum nodosum</i> , por Neptalí Ale Borja, Víctor García Villegas, Andrea Yipmantin Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Holguer Maldonado García.	212
- Propiedades dieléctricas de hidróxidos dobles laminares de Mg:Al, por Óscar Hernán Giraldo Osorio, Nayda Patricia Arias Duque, Jhon Mauricio Aguirre Cortés.	224
- Computational study of second - order nonlinear optical properties of donor-acceptor substituted copper phthalocyanines, by Jean P. Incháustegui, Rodolfo Pumachagua.	232
- Equilibrio de biosorción de plomo (II) y caracterización mediante FT-IR y SEM-EDAX en alga <i>Ascophyllum nodosum</i> , por Neptalí Ale Borja, Víctor García Villegas, Andrea Yipmantin Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Holguer Maldonado García.	242
- Estudio morfológico y estructural de nanopartículas de Cu O, empleando técnicas de dispersión de luz y rayos X, por G. Ríos, C. Giannini, D. Siliqi, D. Altamura, T. Sibillano, J. L. Solís, M. M. Gómez	254
- Optimización del proceso de extracción de los fructooligosacáridos de yacón (<i>Smallantus sonchifolius</i>), por Inga Guevara, Marianela; Betalleluz Pallardel, Indira; Kina Noborikawa, Melissa; Campos Gutiérrez, David.	263
- Evaluación instrumental de la textura del queso elaborado con suero concentrado por ultrafiltración, por César Guerrero Ramos, Walter F. Salas Valerio y Edwin O. Baldeón Chamorro.	273
- Evaluación de la actividad antioxidante del extracto hidroalcohólico estandarizado de hojas de <i>Juglans neotropica</i> Diels (nogal peruano), por Paola Estefanía Hurtado Manrique, Bertha Jurado Teixeira, Eva Ramos Llica, María Rosario Calixto Cotos	283

INFORMACIONES	292
----------------------	-----

Revista Arbitrada

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

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

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

Editorial

La nueva Ley Universitaria N° 3220 pone énfasis en la investigación que deben realizar las universidades. Hay exigencias para acceder a los diferentes títulos y grados académicos (Bachiller, Maestro, Doctor). Para la promoción a las diferentes categorías docentes (Auxiliar, Asociado, Principal e Investigador) señala la necesidad de hacer investigación y publicar los resultados en Revistas indexadas.

*Esta Revista, conocida como Boletín hasta el N° 2 del 2003, publicó un trabajo del Dr. Antonio Monge, titulado “**La gestión en la investigación científica**” (N° 1 - 1994).*

El Dr. Monge es un eminente investigador de la Universidad de Navarra, España, muy ligado al Sistema Universitario Peruano y a la Sociedad Química del Perú, de la que es socio honorario.

Presentamos sus opiniones que, creemos, pueden ser de utilidad a los investigadores universitarios.

El editor

"La investigación moderna demanda la consideración de una serie de acciones que se deben tener en cuenta para la realización de un trabajo de calidad.

Dos razones aparecen en estos momentos para justificar la afirmación realizada en el párrafo anterior. De una parte, la responsabilidad social del investigador, de otra, la necesidad de considerar cada vez medios más importantes para poder cumplir un plan de trabajo.

Lejos está la imagen del investigador encerrado en su laboratorio, aislado de su entorno. Cuando esta circunstancia se da, se trata del extremo de la mediocridad, que se niega a poner en conocimiento de sus conciudadanos los hallazgos y el trabajo realizado. No es de extrañar que la sociedad moderna dé la espalda a este tipo de actuaciones.

Las circunstancias actuales hacen que las palabras planificación, informe, auditoría sean familiares a los investigadores modernos, conocedores de su interrelación con la sociedad en la que están trabajando y, por extensión, con la sociedad internacional.

Se pretende en este trabajo, considerar algunos aspectos relativos a la planificación y realización de un trabajo en el contexto de la experimentación química.

La iniciación en cualquier trabajo de investigación precisa de la consideración de los siguientes apartados:

Motivación del equipo de investigación

Una cuestión previa aparece en estos momentos: cuáles son las razones por las que una persona se dedica a la investigación científica.

El tema no es de importancia menor, y es que solamente equipos motivados son capaces de realizar una investigación de calidad. Pero la cuestión se plantea sobre las coordenadas entre las que debe moverse la acción en la investigación química, para de esta forma resolver el problema de la motivación.

Cuando se plantea el tema entre los investigadores, las contestaciones son muy variadas, pero en ningún caso aparecen contestaciones que puedan relacionarse con el dinero, el prestigio personal, el reconocimiento social, más bien suele encontrarse situaciones en las que el profesional apela a sentimientos, que se pueden reconocer como elevados, tales como encontrar la verdad, servicio a los demás, tener libertad para el trabajo, el contacto con problemas vivos.

Una contestación en principio impresentable pero que encierra un alto grado de verdad es: porque puedo hacer lo que quiero.

Naturalmente que los matices son muy necesarios en este punto, pero no hay duda de que encierran el fin último del trabajo del investigador. Siempre que en ese querer quede justificada la categoría intencional, que adjetive correctamente el fin.

El investigador como centro del proyecto

Aparece en consecuencia la primera condición que debe presidir el trabajo en un equipo de investigación: **la persona es el centro del trabajo.**

Es cierto que en cualquier actividad humana la persona es el eje sobre el que debe fundamentarse toda la actividad. Pero en la investigación científica, donde tanto el trabajo intelectual, como el esfuerzo físico tienen una exigencia de primerísima importancia, tener presente la necesidad de considerar a la persona es tema absolutamente imprescindible, si se quiere alcanzar algún éxito.

Rodearse de personas excelentes en la capacidad intelectual y en disposición para el trabajo es cuestión fundamental, a considerar en la formación de cualquier equipo de investigación, en el mundo de la investigación científica.

Cuando se considera a la persona como centro del proyecto, debe considerarse a la totalidad de los participantes. Con cierta frecuencia aparecen proyectos que no pueden completarse por no haber considerado a personal auxiliar.

Necesario es también, tener en cuenta que con alguna frecuencia se llega a la situación inversa de equipos hipertrofiados, en donde aparecen personas que claramente sobran para la realización del programa.

Equipos adecuadamente dimensionados, con personas de excelencia e interesadas, será cuestión fundamental a definir y encontrar antes de comenzar el proyecto.

Los objetivos en la investigación científica

La cuestión que deseamos concretar en este punto, está referida a: **la determinación de objetivos en el trabajo de investigación.**

Se está considerando en este apartado, el planteamiento de los objetivos en la investigación propuesta, con un sentido equivalente al de la determinación de cuando se ha logrado el éxito o la diana.

Trabajar por objetivos es asunto decisorio en el planteamiento de la investigación científica moderna. Por paradójico que parezca, no es frecuente encontrar contestación clara a la propuesta anterior. La simple observación de los trabajos realizados en nuestras Universidades, puede hacer comprender lo que se indica. Y es que, con frecuencia, se apela a una tradición, a la falta de medios, cuando en realidad de lo que se está tratando es simplemente de una ausencia de objetivos.

Una forma de conocer la calidad de los objetivos propuestos, y en cierta manera, también de establecerlos, puede ser contestar a: en qué condiciones puede considerarse que el trabajo realizado ha sido exitoso.

En un contexto industrial, la contestación es más o menos simple, sobre todo si el tema es de inmediata aplicación. Así, el éxito de puesta a punto de una técnica, se puede determinar por la exactitud y precisión de los resultados obtenidos.

En la investigación científica, el éxito tiene una mayor dificultad para su determinación. Pero es imprescindible dejar claro desde el principio, en qué circunstancias se puede considerar que se han cumplido los objetivos. O, en su caso, justificar los resultados con sentido crítico. Tomando conciencia de la importancia que tiene el trabajo de investigación.

La categoría de los objetivos propuestos en un trabajo de investigación científica es variada. Su importancia no siempre se puede determinar, sin una reflexión pausada. Por ejemplo: en ciertas condiciones plantear un trabajo de investigación universitario, con el fin exclusivo de realizar un trabajo experimental, conducente a la obtención del título de doctor, puede ser, en determinadas circunstancias, válido y en otras claramente insuficiente. Lo importante, una vez más, es definir el objetivo y criticarlo. En este punto, considerar la crítica sincera e informada de terceras personas, puede ser de gran interés.

La no obtención del objetivo inicialmente propuesto, tampoco indica necesariamente fracaso en la investigación científica, que al moverse por caminos nuevos, en ocasiones no encuentra las salidas esperadas. Pero esto solamente será válido en aquellas situaciones en las que se está sobre el planteamiento general del proyecto.

La definición del éxito en el trabajo experimental es igualmente muy importante. Considérese el buen número de descubrimientos, que son el resultado de no haber alcanzado el objetivo propuesto inicialmente, y que fueron un éxito indiscutible, de lo que tenemos numerosos ejemplos en la historia de la química. En este punto, la capacidad para ser un observador preparado, atento e inteligente es definitivamente importante.

La investigación, en definitiva, es la búsqueda de la verdad por caminos nuevos. Con la consecuencia, que se debe considerar, de que en algunos casos se tropiece con muros, sin posibilidad de paso, en tanto que en otros momentos aparecerán sendas ignoradas de gran interés.

En la definición de objetivos y medida del éxito relativo, aparece una cuestión, antigua, que es motivo de frecuentes controversias. Se trata de la distinción entre química pura y química aplicada.

Comentamos que es esta una cuestión antigua, porque cronológicamente es asunto indiscutible. Añadir que en estos momentos es además cuestión anticuada, con un cierto sentido peyorativo, que no ocultamos, puede merecer explicación.

Históricamente, hasta bien entrada la Edad Media, el pensamiento científico estaba impregnado de la tradición helenística que consideraba la especulación, propia de las clases elevadas en tanto que el trabajo manual se reservaba para los esclavos. No es de extrañar que andando el tiempo, cuando la investigación científica va tomando un puesto importante en la vida de las sociedades, se mantenga una cierta relación entre investigación pura como símbolo de dignidad, de clase, e investigación aplicada como signo, de investigación bastarda.

Si la anterior diferenciación nunca debió considerarse válida, en la actualidad es simplemente una insensatez. La investigación en nuestros días se clasifica en dos categorías: buena y mala. Y esto con independencia de su carácter básico o aplicado. Hay investigación pura que para nada sirve y aplicada que puede tener una consideración de excelente y al revés. Los ejemplos en este momento son superfluos.

Cuestión importante ahora, es considerar que las ciencias experimentales, como la química, precisan de medios muy importantes para su realización. Estos medios proceden de la sociedad, y es justo que a la sociedad vuelvan sus resultados. En nuestros días resulta inadmisibile el trabajo que solo tiene presente el currículum del investigador.

De otra parte, en el último tercio de este siglo, la ciencia ha demostrado cómo, con su paso a la técnica, aparece una alta capacidad para la transformación de la sociedad. Para ayudar a resolver los problemas de la humanidad, y también para mejorar su calidad de vida. Decir hoy que la ciencia aplicada tiene menor importancia que la ciencia pura, no se puede sostener."

(Continúa en la Revista Nro. 4)

OBTENCIÓN DE PARTÍCULAS DE TiO₂ POR SOL-GEL, ASISTIDO CON ULTRASONIDO PARA APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

Vanessa C. Martínez Rojas^a, Lenka Matejova^b, Alcides López Milla^c, Gerardo J. F. Cruz^d, José L. Solís Veliz^a, Mónica M. Gómez León^{*a}

RESUMEN

La síntesis de las partículas de TiO₂ se realizó mediante la técnica sol-gel asistida con radiación ultrasónica a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio. Luego se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 350 °C por 1 h. Difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión confirmaron que el tamaño de los dominios cristalinos se encuentran entre 10 y 37 nm. El estudio de espectroscopía infrarroja confirma la presencia de grupos -OH en la superficie del TiO₂. La modificación de la morfología y el área superficial, debido a la influencia del tiempo de exposición a la radiación ultrasónica, se evidencia con los estudios de microscopía electrónica de barrido y BET, respectivamente. Las propiedades del TiO₂ obtenido se estudiaron monitoreando la degradación de soluciones de anaranjado de metilo en presencia de radiación UV-A. Se observó que a mayor exposición de radiación ultrasónica durante la síntesis de las muestras de TiO₂, mayor fue la constante de velocidad para la reacción de fotocatalisis del anaranjado de metilo.

Palabras clave: dióxido de titanio, ultrasonido, fotocatalisis, anaranjado de metilo.

PRODUCTION OF TiO₂ PARTICLES BY SOL-GEL ULTRASOUND ASSISTED FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

ABSTRACT

Synthesis of TiO₂ particles was made by sol-gel technique assisted of ultrasonic radiation from an alcoholic solution of titanium isopropoxide. Then was subjected to a heat treatment in air at 350 °C for 1 h. X-ray diffraction and transmission electron microscopy confirmed that the size of the crystalline domains is between 10 and 37 nm. Infrared spectroscopy study confirms the presence of -OH groups on the surface of TiO₂. Modification of the morphology and surface area, due to the influence of exposure time to the ultrasonic radiation, is evidenced by studies of SEM and BET respectively. Properties of TiO₂ obtained were studied by monitoring the degradation of solutions of methyl orange in the presence of UV-A radiation. It was observed that larger the ultrasonic radiation exposure during the TiO₂ synthesis larger the constant velocity for the photocatalytic reaction for the methyl orange.

Keywords: titanium dioxide, ultrasound, photocatalysis, methyl orange.

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima25, Perú. mgomez@uni.edu.pe

^b Instituto de Procesos Químicos Fundamentales del ASCR, Rozvojová 135. CZ16502 Praga, Republica Checa.

^c Instituto Peruano de Energía Nuclear. Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.

^d Departamento Académico de Ingeniería Forestal y Gestión Ambiental, Universidad Nacional de Tumbes.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el TiO_2 es un material semiconductor de gran importancia en las aplicaciones fotocatalíticas;¹⁻³ esto incluye la destrucción fotocatalítica de contaminantes orgánicos en aguas usadas, siendo bastante usado en temas de remediación ambiental⁴⁻⁶ y fotogeneración de electricidad usando celdas solares sensibilizadas con pigmentos.⁷⁻¹⁰

El dióxido de titanio (TiO_2) se encuentra en la naturaleza en forma de tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y broquita. La anatasa y el rutilo son los más comunes; ambos son de estructuras tetragonales y con similares densidades. No tienen absorción en la región visible ni en el IR cercano y, en forma monocristalina, tienen energías de banda prohibida de 3,0 eV (rutilo) y 3,2 eV (anatasa).¹¹ Siendo la fase anatasa la que presenta mejor actividad fotocatalítica.¹¹⁻¹³

Entre las propiedades más importantes del TiO_2 están su buena dispersabilidad en soluciones orgánicas y su muy baja citotoxicidad,^{14,15} razones por las que es ampliamente usado en protectores solares¹⁶, pastas dentífricas,¹⁷ polvos cosméticos¹⁸ y pigmentos.¹⁹

PARTE EXPERIMENTAL

Los polvos de TiO_2 se sintetizaron por la ruta sol-gel modificada con ultrasonido, empleando un baño ultrasónico Cole-Parmer 8891 operado a 42 kHz y 130W. Se preparó una solución al 25% V/V de isopropóxido de titanio (Merck, 99,9%) en etanol (Merck, 99,9%).

En la figura 1 se muestra el esquema del proceso, en el matraz se encuentra la solución alcohólica de isopropóxido de titanio irradiándose en el baño ultrasónico, teniendo cuidado de ubicar el matraz a la altura adecuada, de modo que se observe la mayor cantidad de burbujas verificando que se encuentre muy bien tapado el matraz para evitar la evaporación de los reactivos.

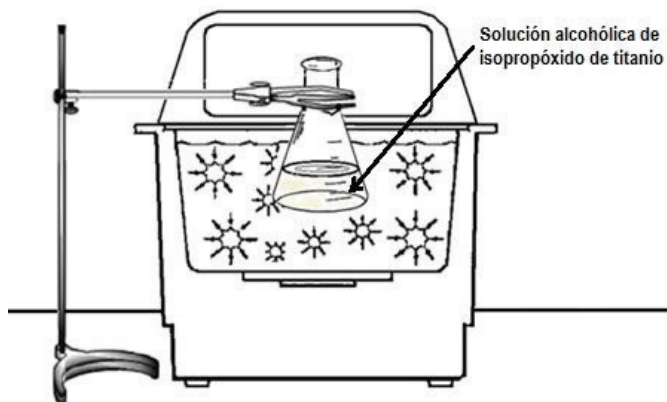
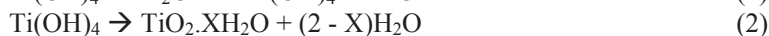


Figura 1. Montaje experimental empleado en la síntesis sol gel de TiO_2 asistida con ultrasonido.²⁰

El material sólido obtenido se lavó con agua destilada, se centrifugó y se secó a 80°C durante dos horas.

Las reacciones propuestas en la síntesis de TiO_2 por el proceso sol-gel asistido con radiación ultrasónica, según lo propuesto por otros autores podrían ser:



donde R es el grupo etil y X puede tomar el valor de 1 o 2.²¹

La obtención del TiO_2 se realizó modificando el tiempo de irradiación ultrasónica t_{ru} ; se trabajó para 1, 2 y 3 h.

La estructura y el tamaño de dominio cristalino del TiO_2 se determinó por difracción de rayos X empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ (0,15045 nm) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de $3^\circ/\text{min}$. La microestructura del TiO_2 también fue analizada por microscopía electrónica de transmisión (MET) usando un EFTEM LEO 912 OMEGA, y microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio Tescan Vega 3. Esta información fue complementada con un estudio del material por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier empleando un equipo Shimadzu, modelo FTIR-8300. El material sintetizado fue aplicado para evaluaciones fotocatalíticas, en las que el área superficial es un factor importante; por ello se realizó el estudio del área superficial total de acuerdo a la Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)²² empleando el equipo Micromeritics Gemini VII serie T.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas se estudiaron en un sistema como el mostrado en la figura 2, que consiste de una fuente de radiación UV, Ultra-Vitalux OSRAM (220 V, 300 W), un vaso que contiene la solución a degradar con el TiO_2 en suspensión y constante agitación. Para mantener la temperatura de la solución se empleó un baño de agua. Todo el sistema se operó dentro de una cámara de paredes negras.

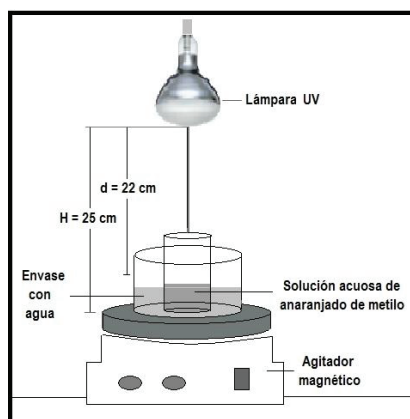


Figura 2. Esquema del fotorreactor empleado para la degradación del anaranjado de metilo.

Las evaluaciones de fotodegradación se estudiaron en soluciones de anaranjado de metilo de concentración inicial igual a $6,11 \times 10^{-5}$ mol/L.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las partículas de TiO_2 recién sintetizadas no presentaron estructura cristalina por lo que se aplicó tratamiento térmico a 350°C durante 1 h, obteniéndose para todos los casos la fase anatasa. La figura 3 muestra el difractograma de rayos X hecho a una muestra sonicada durante 3 h, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 350°C durante 1 h.

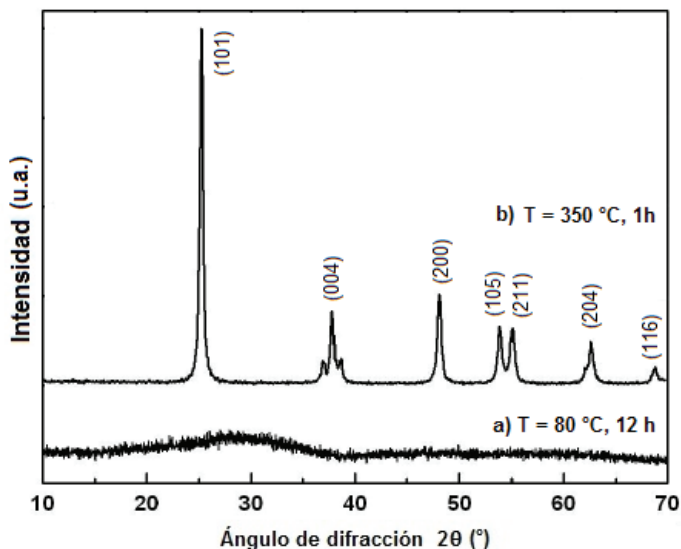


Figura 3. Difractogramas de rayos X de las partículas de TiO_2 (a) recién sintetizadas y b) luego del tratamiento térmico a 350°C durante 1 h.

El estudio estructural de las muestras obtenidas según su dependencia de t_{ru} , se realizó tratándolas térmicamente a 350°C por una hora.

La figura 4 muestra los difractogramas de estas partículas. Se puede observar que todas poseen la fase anatasa. Además, se observa el engrosamiento de los picos con el aumento de t_{ru} .

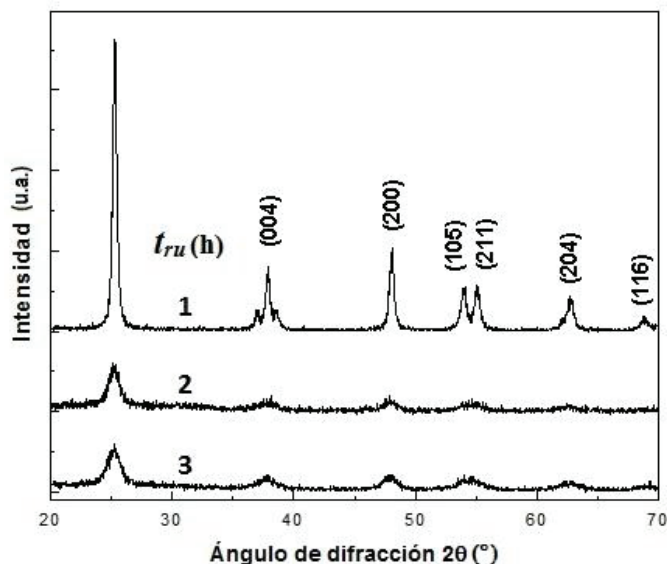


Figura 4. Difractogramas de las partículas de TiO_2 obtenidas con diferentes tiempos de radiación ultrasónica, denotado t_{ru} , durante la síntesis.

El tamaño del dominio cristalino medio, calculado empleando la fórmula de Debye Scherrer y con el programa TOPAS, fue de 37, 22 y 10 nm para las muestras 1, 2 y 3, respectivamente. Se observó una disminución sostenida del dominio cristalino a medida que la síntesis se realiza con un mayor tiempo de irradiación, t_{ru} .

La información estructural y morfológica del TiO_2 fue también estudiada empleando MET. La figura 5 muestra la micrografía electrónica de transmisión de las partículas de TiO_2 sintetizado a 3 h de ultrasonido, con la inserción del patrón de difracción de electrones que corresponde a la fase anatasa del TiO_2 . El tamaño aproximado del dominio cristalino es 10 nm, valor que presenta muy buena coincidencia con la información obtenida por difracción de rayos X.

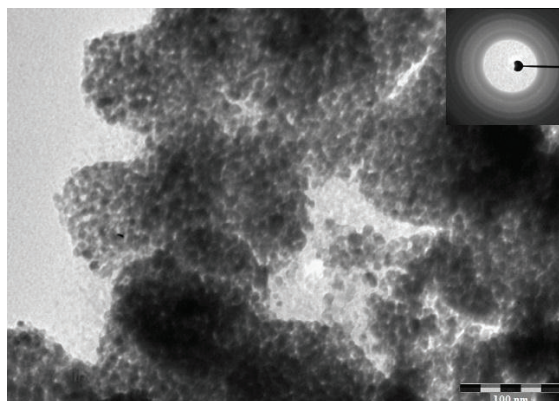


Figura 5. Micrografía y patrón de difracción de electrones de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas con t_{ru} igual a 3 h y sometidas a un tratamiento térmico de 350 °C durante 1 h.

El estudio de la morfología de las partículas de TiO_2 realizado por MEB muestra claramente la influencia de la radiación ultrasónica en la síntesis del material. La figura 6 muestra las microfotografías de las tres condiciones de síntesis empleadas.

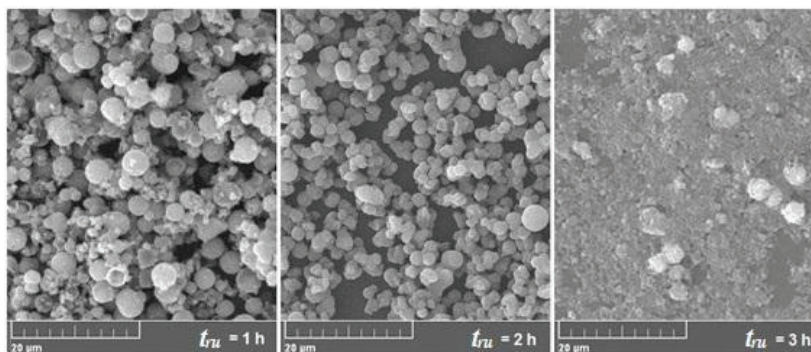


Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido de los polvos de TiO_2 obtenidos con diferentes tiempos de irradiación de ultrasonido t_u .

Las partículas de los grupos 1 y 2 presentan morfología esférica, teniendo un diámetro promedio entre 4 y 1 μm ; se observa que el tamaño de las aglomeraciones disminuye a medida que se aumenta el tiempo de irradiación de ultrasonido. Así, el tamaño de las partículas del grupo 3 es menor que 1 μm .

La información estructural del TiO_2 obtenido, también fue analizado por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. La figura 7 muestra el espectro FTIR, para una muestra de TiO_2 sonicada a 3 h. Se observa un pico entre 400 y 800 cm^{-1} debido al TiO_2 asignado al stretching del enlace O-Ti-O. En el rango de 3400 cm^{-1} a 3600 cm^{-1} el pico formado se puede atribuir a la absorción de OH, que podría provenir de moléculas de agua adsorbidas del medio circundante. Por otro lado, el pico en 1630 cm^{-1} es asignado al stretching de carboxilatos de titanio, formados a partir del isopropóxido de titanio y etanol como precursores.

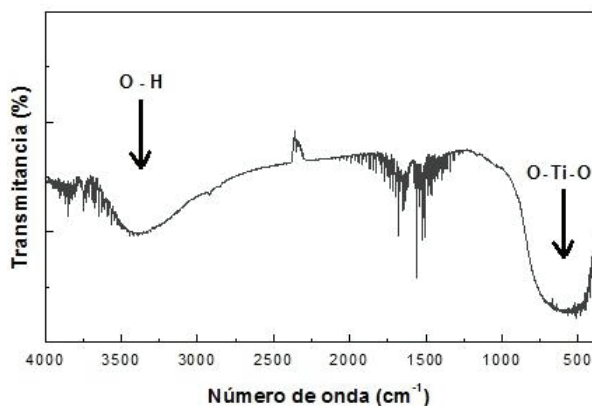


Figura 7. Espectro FTIR de las nanopartículas de TiO_2 expuestas a 3 horas de radiación ultrasónica.

Los análisis del área superficial total, así como el tamaño de poro de las muestras de TiO_2 obtenidas por tiempos de sonicación entre 1 y 3 h se observan en la tabla 1. De acuerdo al perfil de las isothermas, todas corresponden a un sólido mesoporoso, es decir, el diámetro de los poros está entre 2 y 50 nm²³ (ver figura 8).

Tabla 1. Valores de área superficial y tamaño de poro.

t_{ru} (h)	BET área superficial (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)
1	158,1	7,5
2	193,3	4,5
3	163,2	6,0

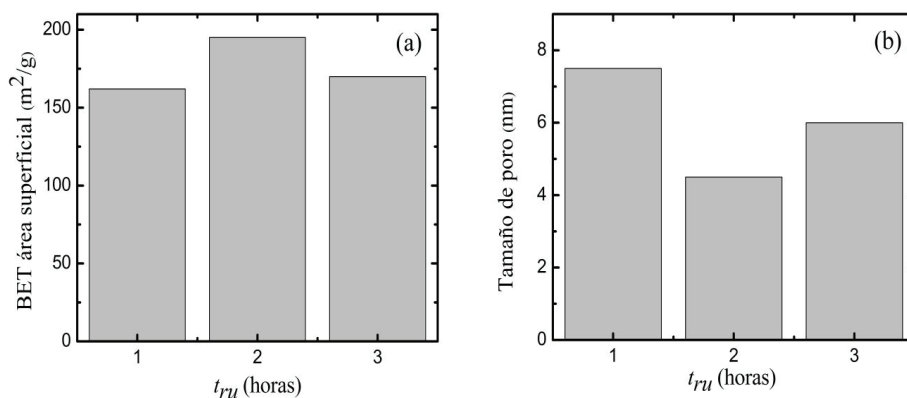


Figura 8. Histogramas de (a) área superficial promedio y (b) tamaño de poro para los diferentes t_{ru} .

El estudio de las propiedades fotocatalíticas de las partículas de TiO_2 con el colorante anaranjado de metilo se muestra en la figura 9, donde se describe la evolución de la concentración del colorante en función del tiempo para tres muestras de TiO_2 sintetizadas para diferentes t_{ru} . La concentración inicial del colorante para todas las evaluaciones fue de $6,11 \times 10^{-5}$ mol/litro y las medidas de su concentración se realizaron cada 30 min. La concentración del colorante se realizó colorimétricamente empleando un espectrofotómetro Lamda 25 usado en el rango de longitud de onda de 300 a 800 nm.

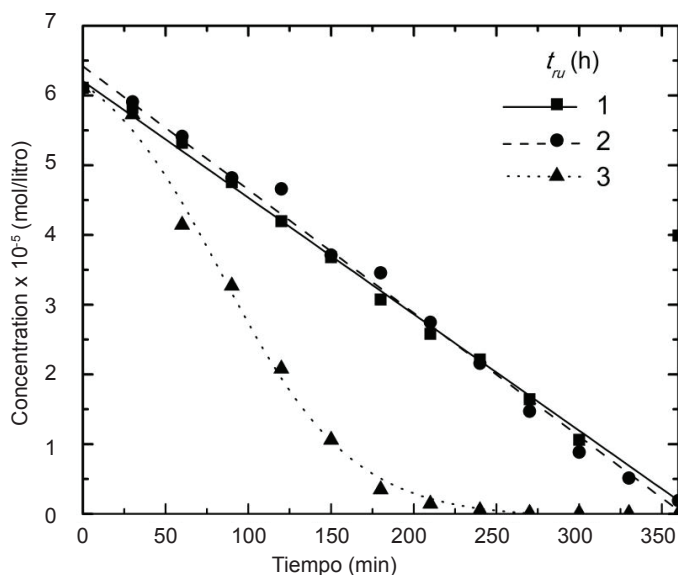


Figura 9. Evolución de la concentración de anaranjado de metilo degradado fotocatalíticamente con muestras de partículas de TiO_2 sintetizadas a los valores t_{ru} indicados.

Se determinó la eficiencia de degradación del colorante anaranjado de metilo, expresado en %, hasta un tiempo de 360 min de reacción. Empleando el Modelo de Langmuir-Hinshelwood en su forma integrada,²⁴ que considera una reacción de pseudo primer orden para la que se determinó la pendiente de la curva $\ln(C/C_0)$ vs t , donde C es la concentración de anaranjado de metilo en el tiempo t (mol/litro), C_0 es la concentración inicial de anaranjado de metilo (mol/litro) y t es el tiempo (min). Este valor de la pendiente determina la constante de velocidad aparente (k). Los valores de eficiencia de degradación del colorante y la constante de velocidad aparente se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de eficiencia de remoción y constantes de velocidad aparente.

Muestras de TiO_2 sintetizadas para diferentes t_{ru}	Eficiencia de degradación del colorante después de 360 min (%)	k (min^{-1})	R^2
1 h	93.47	0,007	0,906
2 h	96.87	0,0084	0,842
3 h	98.83	0,0177	0,816

Se observa que estos dos parámetros se encuentran en una relación directamente proporcional con el tiempo de sonicación durante la síntesis de las partículas de TiO_2 . Estos valores están en concordancia con el tamaño de partícula del TiO_2 obtenido a las mismas condiciones de síntesis.

CONCLUSIONES

Se sintetizó partículas de TiO_2 mediante el método sol-gel asistidas con radiación ultrasónica y finalmente fueron evaluadas para pruebas de fotocatalisis. Estas partículas se dividieron en tres grupos, donde el parámetro que varió para cada grupo fue el tiempo de irradiación ultrasónica que se aplicó. El tamaño de los dominios cristalinos determinado por DRX fue entre 10 y 37 nm. Los resultados de MEB indican que las partículas se encuentran aglomeradas en forma de esferas de tamaño micrométrico, pero a mayor tiempo de sonicación estas aglomeraciones se van disgregando. Los resultados de MET muestran que las partículas con tiempo de sonicación de 3 h aún mantienen su forma esférica y, además, verifican que el tamaño del dominio cristalino coincide con el obtenido por DRX. Los resultados de FTIR verifican la estructura del TiO_2 . Mientras que los resultados de BET indican una relación inversa entre el área específica superficial y el tamaño de poro de las muestras. Además a mayor tiempo de sonicación, durante la síntesis de las partículas de TiO_2 , se obtienen menores tamaños de éstas; lo que mejora la captación de luz UV y aumenta la eficiencia de degradación del colorante anaranjado de metilo.

AGRADECIMIENTOS

Uno de nosotros (V.M.) agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) por la beca otorgada.

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica del Perú (CONCYTEC), Proyecto N° 002/PE/2012) y la financiación del proyecto AdMatU recibida de la Academia de Finlandia.

BIBLIOGRAFÍA

1. Fujishima A, Honda K. TiO_2 photoelectrochemistry and photocatalysis. *Nature*. 1972;238(5358):37-8.
2. Pinho LX, Azevedo J, Brito Â, Santos A, Tamagnini P, Vilar VJP, et al. Effect of TiO_2 Photocatalysis on the Destruction of *Microcystis aeruginosa* Cells and Degradation of Cyanotoxins Microcystin-LR and Cylindrospermopsin. *Chemical Engineering Journal*. 2015; (268); 144-152.
3. García-Fernández I, Fernández-Calderero I, Polo-López MI, Fernández-Ibáñez P. Disinfection of urban effluents using solar TiO_2 photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catalysis Today*. 2015;240, Part A(0):30-8.
4. Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: a promising route

- for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*. 2007; (33):3425-37.
5. Antonello A, Soliveri G, Meroni D, Cappelletti G, Ardizzone S. Photocatalytic remediation of indoor pollution by transparent TiO₂ films. *Catalysis Today*. 2014;230:35-40.
 6. Choi SK, Yang HS, Kim JH, Park H. Organic dye-sensitized TiO₂ as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;121-122:206-13.
 7. Gómez M. "Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes", tesis para optar el grado de doctor en ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, 2001.
 8. Parthiban S, Anuratha KS, Arunprabakaran S, Abinesh S, Lakshminarasimhan N. Enhanced dye-sensitized solar cell performance using TiO₂:Nb blocking layer deposited by soft chemical method. *Ceramics International*. 2015;41(1):205-9.
 9. Wei X, Liu J, Liu X-W. Ultrafine dice-like anatase TiO₂ for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015;134:133-9.
 10. Liu J, Luo J, Yang W, Wang Y, Zhu L, Xu Y, et al. Synthesis of Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanorods With High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Science & Technology*. 2015;31(1):106-9.
 11. Tang H, Berger H, Schmid PE, Lévy F, Burri G. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. *Solid State Communications*. 1993;87(9):847-50.
 12. Wang J, Jiang Y, Zhang Z, Zhang X, Ma T, Zhang G, et al. Investigation on the sonocatalytic degradation of acid red B in the presence of nanometer TiO₂ catalysts and comparison of catalytic activities of anatase and rutile TiO₂ powders. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007;14(5):545-51.
 13. Jang HD, Kim S-K, Kim S-J. Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*. 2001;3(2-3):141-7.
 14. Kumari J, Kumar D, Mathur A, Naseer A, Kumar RR, Thanjavur Chandrasekaran P, et al. Cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles towards freshwater sediment microorganisms at low exposure concentrations. *Environmental Research*. 2014;135:333-45.
 15. Dalai S, Pakrashi S, Joyce Nirmala M, Chaudhri A, Chandrasekaran N, Mandal AB, et al. Cytotoxicity of TiO₂ nanoparticles and their detoxification in a freshwater system. *Aquatic Toxicology*. 2013;138-139:1-11.

16. Melquiades FL, Ferreira DD, Appoloni CR, Lopes F, Lonni AG, Oliveira FM, et al. Titanium dioxide determination in sunscreen by energy dispersive X-ray fluorescence methodology. *Analytica Chimica Acta*. 2008;613(2):135-43.
17. Fais LMG, Fernandes-Filho RB, Pereira-da-Silva MA, Vaz LG, Adabo GL. Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use. *Journal of Dentistry*. 2012;40(4):265-75.
18. Su C-Y, Tang H-Z, Chu K, Lin C-K. Cosmetic properties of TiO_2 /mica-BN composite powder prepared by spray drying. *Ceramics International*. 2014;40(5):6903-11.
19. Zhao X, Li J, Liu Y, Zhang Y, Qu J, Qi T. Preparation and mechanism of TiO_2 -coated illite composite pigments. *Dyes and Pigments*. 2014;108:84-92.
20. Roberto Colonia VM, José Solís, Mónica Gómez. Síntesis de nanopartículas de ZnO_2 empleando ultrasonido: caracterización estructural y morfológica para aplicaciones bactericidas. *Rev Soc Quím Perú*. 2013;79(2): 126 - 135
21. Legrini O, Oliveros E, Braun A. Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*. 1993;93(2):671-98.
22. Condon JB. Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory: Elsevier; 2006.
23. IUPAC. goldbook.iupac.org.
24. Yu JC, Yu, Ho, Jiang, Zhang. Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO_2 Powders. *Chemistry of Materials*. 2002;14(9):3808-16.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO (II) EN ALGA *Ascophyllum Nodosum*

Neptalí Ale Borja,^a Víctor García Villegas,^a Andrea Yipmantin Ojeda,^b Enrique Guzmán Lezama,^{a,b} Holger Maldonado García.^{a,b}

RESUMEN

Se ha estudiado la influencia del pH y la cinética de biosorción de plomo a 20°C en el alga *Ascophyllum nodosum*. Para aumentar la estabilidad estructural del alginato e impedir su lixiviación, la biomasa fue pre-tratada con CaCl₂. Los datos experimentales de cinética de biosorción presentaron mayores coeficientes de correlación para el modelo matemático de pseudo segundo orden. Los parámetros fisicoquímicos: influencia del tamaño de partícula (75 µm - 180 µm y 0 µm - 75 µm), dosis de adsorbente y concentración de metal fueron evaluados en la cinética de biosorción. La constante de pseudo segundo orden, $k_2 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, para el biosorbente con tamaño de partícula de 75-180 µm aumentó en 20% cuando la granulometría disminuyó a 0-75 µm, mientras que la capacidad de sorción en el equilibrio, q_{2e} se incrementó de 67,7 a 94,5 mg/g a las mismas condiciones. La concentración residual de plomo (II) en las soluciones se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica. Para el procesamiento de datos y tratamiento estadístico se empleó el programa informático Origin 6.0, ajustándolos mediante regresión no lineal a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden.

Palabras clave: Biosorción, *Ascophyllum nodosum*, plomo, cinética, pseudo-primer orden, pseudo-segundo orden

KINETIC STUDY OF LEAD (II) BIOSORPTION ON *Ascophyllum Nodosum* SEAWEED

ABSTRACT

Biosorption optimal pH and kinetics of lead (II) on *Ascophyllum nodosum* seaweed at 20°C were studied. In order to improve structural stability of alginate and avoid leaching, the biomass was pre-treated with CaCl₂. Biosorption kinetics experimental data showed greater coefficients of correlation (R^2) on pseudo second order mathematic model. Physical chemistry parameters: particle size influence (75 µm - 180 µm and 0 µm - 75 µm) and biosorbent and metal concentrations in solution were evaluated in the biosorption kinetics. Pseudo second order constant, $k_2 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, of biosorbent with particle size 75-180 µm increased in 20% as particle size decreased to 0-75 µm, meanwhile, q_{2e} increased from 67,7 to 94,5 mg/g at the same conditions. Lead (II) residual concentrations in solution were determined by atomic absorption spectroscopy. For data processing and statistic treatment of non-linear regression, Origin 6.0 informatics program was used.

Key words: Biosorption, *Ascophyllum nodosum*, lead, kinetic, pseudo-first order, pseudo-second order.

^a Facultad de Química e Ing. Química., Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1 nalebunmsm@gmail.com

^b Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri. Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima 31

INTRODUCCIÓN

El incremento en la actividad industrial ha intensificado la contaminación ambiental y el deterioro de algunos ecosistemas, con la acumulación de agentes contaminantes, tales como metales pesados, compuestos sintéticos, líquidos de desechos nucleares, entre otros. En la actualidad, se está mostrando creciente atención al potencial peligro a la salud que representa la presencia de metales pesados en el ambiente. Por ello, los efluentes de desecho provenientes de la industria minera y metalúrgica son considerados como las mayores fuentes de contaminación por metales pesados y la necesidad de métodos económicos y efectivos para la remoción de estos contaminantes, ha resultado en el desarrollo de nuevas tecnologías de separación.¹

Algunas actividades económicas generan la movilización de especies metálicas, las cuales son descargadas en el medio ambiente y tienden a persistir indefinidamente, acumulándose eventualmente a lo largo de la cadena alimenticia, creando así un serio problema al ecosistema. Es esencial comprender que el metal es solamente “removido” de una solución cuando es apropiadamente inmovilizado. El procedimiento de remoción de metales de soluciones acuosas a menudo orienta a una concentración efectiva del metal. A partir del proceso natural de mineralización del metal, que es bastante lento, la remoción final se alcanza solamente cuando el metal se convierte en concentrado al punto que puede retornar al proceso o ser aprovechado comercialmente. Este aspecto de la operación está dirigido a la recuperación potencial del metal, el cual, idealmente, debería ir mano a mano con los aspectos de remoción, haciendo que los procesos abarquen finalmente procedimientos efectivos para controlar la utilización de metales por humanos en sus procesos tecnológicos.^{2,3}

Además, a causa de fuentes dispersas de disolución y/o lixiviación de metales, grandes proporciones de especies de metales pesados son lanzadas o descargadas en el ambiente a partir de aguas de desecho industrial, como parte de la estructura ineficiente en las actividades tecnológicas usadas directamente en el procesamiento de metales.^{2,4}

Con el fin de proponer alternativas de eliminación para los contaminantes, se han llevado a cabo un sinnúmero de esfuerzos, entre ellos el desarrollo de técnicas de precipitación, intercambio iónico, procesos electroquímicos y/o procesos de membrana: ósmosis inversa, filtración; los cuales son comúnmente aplicados en el tratamiento de efluentes industriales. Sin embargo, la aplicación de tales técnicas es algunas veces restringido a causa del costo económico de la técnica. Por ello, dichos métodos no son efectivos ni aplicables a bajas concentraciones de contaminantes en disolución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales; como por ejemplo, la precipitación química y tratamiento electroquímico son ineficientes para la eliminación de metales pesados, especialmente cuando la concentración del metal en disolución acuosa es alrededor de 100 mg/L; además, producen una elevada cantidad de lodos, cuyo tratamiento es de por sí difícil y costoso. Las resinas de intercambio iónico, adsorción por carbón activo y tecnología de membranas, son procesos extremadamente caros, especialmente cuando se tratan grandes volúmenes de efluentes de desechos conteniendo mezclas de metales pesados y especies orgánicas en bajas concentraciones, lo que los hace poco recomendables para su aplicación a gran escala.⁵⁻⁸

La investigación de nuevas tecnologías que involucran la remoción de metales tóxicos de aguas de desecho ha centrado su atención en los procesos de biosorción. Este término describe la remoción de metales pesados por un enlazamiento pasivo a biomasa no viva, a partir de soluciones acuosas. Esto implica que el mecanismo de remoción no es metabólicamente controlado.

En contraste, el término bioacumulación describe un proceso activo por el cual la remoción de metales requiere la actividad metabólica de organismos vivos.

La biosorción de metales pesados en soluciones acuosas puede ser considerada como una alternativa tecnológica en el tratamiento de aguas de desecho industrial. Estos procesos de innovación en tecnología de separación usan biomateriales, los cuales son abundantes, tal como algas marinas, desechos provenientes de la producción industrial, procesos biológicos y actividades derivadas de la agricultura.

El alga *Ascophyllum nodosum* es una fuente significativa de alginatos, el cual es un polisacárido que tiene igual valor comercial que el agar. Esta especie es usada como indicador biológico de polución por metales pesados a causa de la precipitación de sus alginatos por metales divalentes.²⁻⁹ Esta alga procede de las costas del mar atlántico de Francia.

Capacidad de adsorción

La calidad del material adsorbente es considerada de acuerdo a cuánto sorbato puede atraer y retener en una forma “inmovilizada”. La cantidad de metal adsorbido por el adsorbente puede ser calculada como la capacidad de sorción, q . Las capacidades de sorción dependen de las constantes ácido-básicas, del punto isoeléctrico del adsorbente y del pH de la solución.⁷

$$q = \frac{V(C_0 - C_{eq})}{m}$$

Donde:

q : Capacidad de adsorción ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

V : Volumen de la solución (L)

C_0 : Concentración inicial de plomo (ppm)

C_{eq} : Concentración del residual de plomo en el equilibrio (ppm)

m : Masa del biosorbente (g)

Modelo cinético de pseudo primer orden (Lagergren, 1898)

Este modelo asume la biosorción como una reacción de primer orden en cada uno de sus reactantes a partir de:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración desde $t = 0$ hasta $t = t$ se tiene:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

Donde:

q_e : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente, ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

q_t : Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por unidad de masa de adsorbente al tiempo t , ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

k_1 : Constante de velocidad de pseudo primer orden, (min^{-1}).

La constante k_1 se puede determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica:

q_t vs t .

Modelo cinético de pseudo segundo orden

En este caso, la ecuación de velocidad de la cinética de adsorción se expresa como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Al resolver la ecuación diferencial tomando en cuenta los límites de integración desde $t = 0$ hasta $t = t$ se obtiene:

$$q_t = \frac{q_e^2 kt}{1 + q_e kt}$$

Donde:

k_2 : Constante de velocidad de pseudo segundo orden, ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Las constantes k_2 y q_{eq} se pueden determinar por análisis de regresión no lineal de la gráfica: q_t vs t .

El objetivo de este trabajo fue encontrar el pH óptimo y el modelo matemático que represente mejor la cinética de biosorción de plomo en alga *Ascophyllum nodosum*.

PARTE EXPERIMENTAL

En esta investigación se utilizó el sistema batch (discontinuo), el cual consiste en colocar un volumen determinado de la solución del metal en un frasco o Erlenmeyer, agregar un peso determinado del sólido adsorbente y colocarlo en un agitador durante un tiempo suficiente para que estén en contacto el adsorbente y los iones metálicos presentes en la solución. Luego se filtra y determina en la solución filtrada la cantidad de metal no adsorbida en el sólido adsorbente.

Obtención del alga:

El *Ascophyllum nodosum* fue proporcionado por el Dr. Eric Guibal del laboratorio de investigación de Ing. Industrial y Medio Ambiente de la Escuela de Minas de Alés-Francia.

Pretratamiento del alga

El alga fue lavada con agua desionizada y secada en una estufa de vacío a 45°C . Luego se molió y tamizó para obtener diferentes tamaños de partículas ($G < 5\mu\text{m}$ y $75\mu\text{m} < G < 180\mu\text{m}$); el tamizado se suspendió en una solución de HCl 0,1N y se puso en agitación magnética constante (LAB-LINE) por una hora con el objeto de protonar los sitios activos. Se filtró al vacío y lavó con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de ácido. Se dejó secar

durante 24h a temperatura ambiente. Finalmente, se refrigeró en frascos herméticos hasta su uso.

Estabilización de *Ascophyllum nodosum*

Este proceso se realizó mezclando 20 g de biomasa seca con 100mL de solución de CaCl_2 0,2 M a pH 5, ajustándolo con NaOH 1M y HCl 1M y en agitación durante 24 h. Al término del tratamiento la biomasa fue lavada con abundante agua purificada por medio de un sistema de ósmosis reversa para remover cualquier exceso de CaCl_2 . El filtrado fue descartado y el alga reticulada fue secada a 45°C en una estufa al vacío durante 24 h.

Obtención del pH óptimo para la biosorción de Pb^{2+}

Se preparó soluciones de 100 ppm de Pb^{2+} empleando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y se vertió en 10 frascos de vidrio hasta un volumen de 200 mL, ajustando cada muestra a diferentes pH (1,0; 1,9; 2,7; 3,1 y 3,8). Se añadió 40 mg de biosorbente (alga *A. nodosum*, 0-75 μm) a cada muestra y se colocó, seguidamente en el agitador orbital (Bigbill Digital Thermolyne) a 250 rpm, durante 72 h y a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo, el biosorbente fue separado de las muestras; se filtró y se midió el pH final de las soluciones. La concentración residual de plomo, c_e de la fase acuosa se determinó por espectrometría de absorción atómica.

Cinética de biosorción de Pb (II)

Para el estudio cinético, considerando el tamaño de partícula, se preparó 2 soluciones de 1 L de Pb(II) de 24,9 ppm ajustando al pH óptimo (pH 4), se agregó 150 mg de biosorbente (0 - 75 $\mu\text{m/L}$ y 75 - 180 $\mu\text{m/L}$ en cada caso) y se puso en agitación magnética durante 48h. La clasificación del biosorbente, de acuerdo al diámetro de partícula, se obtuvo mediante el método de molienda y tamizado. Seguidamente se procedió a registrar el tiempo de reacción, considerando $t = 0$ el instante en que el biosorbente se pone en contacto con la solución. A partir de $t = 0$ se tomó muestras de 10 mL periódicamente hasta las 48 h. Finalmente, se determinó la concentración de plomo (ct) para cada muestra mediante la técnica de Espectrometría de absorción atómica de llama (equipo modelo Perkin Elmer AAnalyst 100).

Para el estudio de la cinética con diferentes concentraciones de metal se preparó tres soluciones de 1L de sal de Pb (II) de 19,85; 49,96 y 199,45 ppm ajustando al pH óptimo (pH 4) y luego se agregó 150 mg de biosorbente (0 - 75 $\mu\text{m/L}$) a cada solución. La cinética de biosorción fue determinada para cada sistema de la misma forma que se describe en el análisis cinético considerando diferente tamaño de partícula.

En el estudio cinético con diferentes cantidades de biosorbente se preparó dos soluciones de 1L de sal de plomo (II) de 24,9 ppm ajustando al pH óptimo (pH 4) y se agregó 100 y 200 mg de biosorbente (0 - 75 $\mu\text{m/L}$) a cada vaso, respectivamente. La cinética de biosorción fue determinada de la misma forma que se describe en los dos casos anteriores.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estabilización de *Ascophyllum nodosum*

Es un proceso que consiste en hacer reaccionar químicamente el material de desecho biológico

o biopolímero para mantener su estructura y estabilidad y hacerlos resistentes a pH ácidos y así se evita la lixiviación de la materia orgánica, que consiste en que un disolvente líquido que pasa a través de un sólido pulverizado produce la elución de uno o más componentes del sólido. Este fenómeno de disolución implica la formación de un ion complejo, en el caso del *Ascophyllum nodosum* el alginato se solubiliza en el medio debido a que el agua es un agente de lixiviación que afecta la estructura y estabilidad del biopolímero y además, afecta las propiedades de adsorción de metales.^{10,11}

Durante el proceso de reticulación se producen dos fenómenos químicos importantes: Primero se produce la protonación de la biomasa con HCl; de esta forma el protón desplaza a los iones de los metales: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} adsorbidos por los grupos funcionales (ácido carboxílico, ácido sulfónico y otros) del alga. En segundo lugar, se hace reaccionar la biomasa con una solución acuosa de un ion dado en alta concentración (Ca^{2+}) para que este ocupe la mayoría de grupos funcionales cercanos.

La capacidad de los grupos alginatos de la superficie de las algas de intercambiar iones Ca^{2+} por medio de la liberación de iones Na^+ , K^+ e H_3O^+ permite mejorar sus propiedades físicas y mecánicas mediante el entrecruzamiento de polialginato y formar la estructura denominada *Caja de Huevos* (figura 1) y de este modo se otorga una mayor estabilidad al alginato y favorecer el intercambio con otros iones de metales divalentes¹².

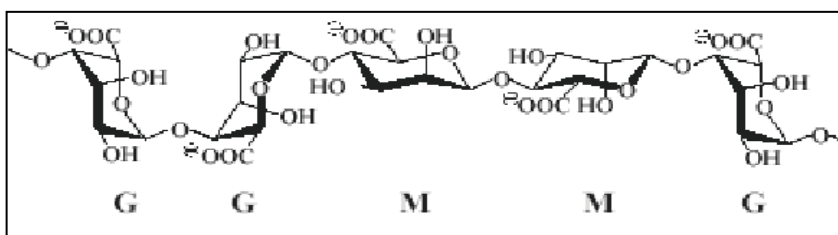


Figura 1. Polímero de alginato. Formación de gel vía bloques G, el “modelo caja de huevos”

Influencia del pH

El pH en el cual se produce la mayor sorción se debe a que la cantidad de grupos carboxilos presentes en forma aniónica es la mayor posible. En la figura 2 se observa que este valor ($q=234,5\text{mg/g}$) se encuentra en el rango de pH 4-5,5. Estos valores son similares a los obtenidos por Romera et al. (2006), citado por Wang *et al.*¹⁰ y también son semejantes a los que presentan otras algas pardas como *Sargassum sp* y *Padina sp.*¹¹ La quelación con el metal debido a la desprotonación de los grupos carboxílicos de las unidades de alginato genera una disminución del pH con respecto al pH inicial. Sin embargo, esta disminución es menos notoria a valores más bajos de pH inicial debido a que un exceso de iones H^+ en la solución desplaza el equilibrio hacia la forma protonada del grupo carboxilo.

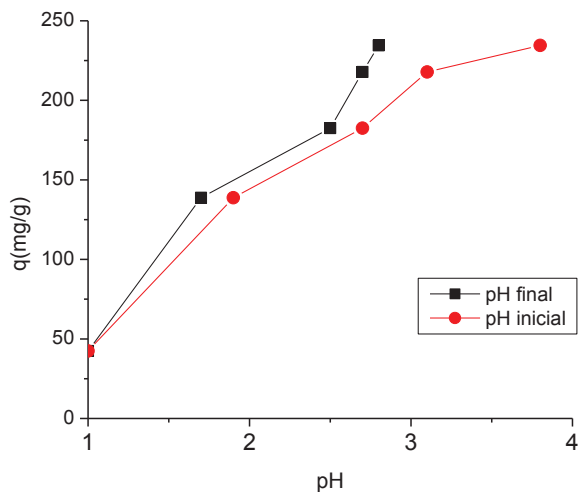


Figura 2. : Capacidad máxima de sorción, q , en mg/g a diferentes valores de pH al inicio de la reacción y al final. Co: 100ppm, S: 40mg y V: 200mL

Cinética de adsorción

Los datos experimentales de la cinética de biosorción fueron ajustados a los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden. Estas curvas cinéticas fueron establecidas a partir de una solución de plomo (II) de concentración inicial conocida variando parámetros como dosis de biosorbente, tamaño de partícula de biosorbente y concentración inicial del adsorbato. Los parámetros cinéticos obtenidos por la aplicación de los modelos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden, tales como las constantes cinéticas k_1 y k_2 , el coeficiente de correlación R^2 y las capacidades de adsorción de plomo (II) en el equilibrio q_{e1} y q_{e2} , se encuentran en las tablas 1 y 2. De acuerdo a nuestros resultados, se obtuvo una remoción de cerca del 90% del total de iones plomo (II) de la solución en los primeros 500 min para soluciones con una concentración del metal menor a 25 ppm. Sin embargo, en los sistemas con soluciones que presentaron concentraciones iniciales iguales o mayores a 50 ppm se obtuvo el 90% de la remoción de iones plomo (II) en los primeros 120 min. Los tiempos de remoción al 90% fueron mayores a los obtenidos por Sheng *et al.*¹¹ en el estudio de adsorción de plomo y otros metales pesados con las algas pardas: *Sargassum* sp. y *Padina* sp., el alga verde: *Ulva* sp. y el alga roja *Gracillaria* en donde se empleó mayores concentraciones de metal y biosorbente. Esto se debe, probablemente, a que el porcentaje de sitios activos y la desprotonación de grupos carboxilos aumentan con la disminución de la cantidad de biosorbente en la solución.

Influencia del tamaño de partícula

Muchos autores como Aksu¹³ señalan que la capacidad de adsorción disminuye en la mayoría de los casos al aumentar el tamaño de partícula debido a que las partículas más pequeñas presentan una mayor área superficial. En la figura 3 y la tabla 1 se puede observar dicha disminución para los sistemas S1 y S2.

De acuerdo a estos resultados, si se aumenta el tamaño de partícula se producirá una disminución en la capacidad de adsorción, lo que indicaría que los grupos activos internos (que no forman parte de la superficie de la partícula) no son totalmente accesibles, por lo tanto la disminución del tamaño de las partículas permitía que algunos de estos grupos activos puedan estar presente para la unión con el metal.

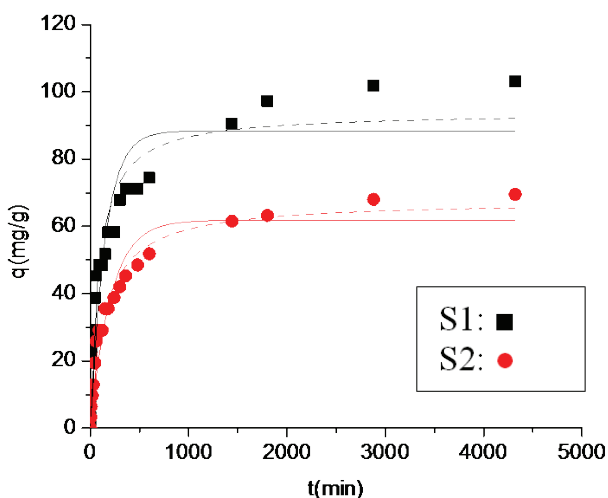


Figura 3. Curvas de tendencia de la cantidad de plomo adsorbida por unidad de masa de biosorbente con respecto al tiempo (q_t en mg/g) para diferentes granulometrías de biosorbente ($0 < S1 < 75\mu\text{m} < S2 < 180\mu\text{m}$) e igual concentración de metal y biosorbente (24,9 ppm de Pb y 150 mg de alga). Los ajustes para el modelo de pseudo-primer orden están representados por la línea continua (—) y para el modelo de pseudo segundo orden por la línea punteada (- - - -).

El tamaño de partícula también influye en la pendiente inicial de las curvas. Si se disminuye el diámetro de las partículas, aumentará la pendiente de la curva cinética hasta un valor constante. Esto indica que la etapa inicial de la adsorción es influenciada por el tamaño de partícula debido a que ofrecen una mayor área superficial al interactuar con los iones metálicos.

Los parámetros cinéticos k_1 y k_2 disminuyeron con el incremento del tamaño de partícula ($6,2 - 4,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para k_1 y $1,2 - 1,0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para k_2). Los valores de k_2 son similares a los obtenidos en la biosorción de plomo (II) en el alga parda *Fucus vesiculosus*¹⁴ y en el alga roja *Chondracanthus chamissoi*.¹⁵

Influencia de la concentración del metal

En la tabla 2 se observa que para concentraciones iniciales más diluidas de plomo (II) de 20 y 50 ppm se tienen valores similares de q_e (82,5 y 89 mg/g en el modelo de pseudo primer y de

104,4 y 98,1 mg/g para el modelo de pseudo segundo orden, respectivamente). Sin embargo, para una concentración inicial mayor del metal igual a 200ppm, la capacidad de adsorción en el equilibrio adquiere un valor máximo de 198,3 mg/g en el modelo de pseudo primer orden y de 102,6 mg/g para el modelo de pseudo segundo orden, respectivamente. Esto indica que en los sistemas S3 y S4 no se ha llegado aún a la saturación del biosorbente. También se observa que la concentración inicial del metal influye drásticamente en el valor de las constantes cinéticas k_1 y k_2 .

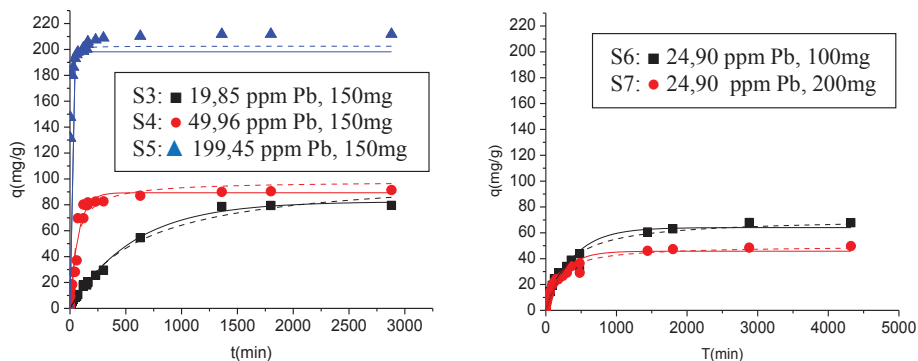


Figura 4. Curvas de tendencia de la cantidad de plomo adsorbido por unidad de masa de biosorbente con respecto al tiempo, $q(t)$ en mg/g para diferentes concentraciones de metal, manteniendo constante la masa de biosorbente (S3, S4 y S5) y para diferentes cantidades de biosorbente, manteniendo constante la concentración de metal (S6 y S7). Los ajustes para el modelo de pseudo-primer orden están representados por la línea continua (—) y para el modelo de pseudo segundo orden por la línea punteada (- - - -).

Influencia de la dosis de biosorbente

En la tabla 2 se observa que al aumentar la dosis de biosorbente de 100 a 200 mg/L, q_e disminuye de 64,4 a 45,9 mg/g para el modelo de pseudo primer orden y de 71,7 a 50,0 mg/g para el modelo de pseudo segundo orden, debido a que se produce un cambio en la densidad de los sitios de adsorción. Con respecto a los parámetros de transferencia de masa, k_1 y k_2 , se produjo un incremento de 2,9 a 4,0 $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para k_1 y de 0,5 a 1,1 $\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ para k_2 . La figura 4 muestra los perfiles cinéticos para *A. nodosum* bajo las condiciones experimentales ensayadas.

Tabla 1. Cinética de biosorción de plomo en alga *Ascophyllum nodosum*. Parámetros de las ecuaciones cinéticas de pseudo 1er orden y pseudo 2do orden para diferentes tamaños de partícula ($C_i = 24.9 \text{ ppm}$ y $S = 150 \text{ mg}$)

Tamaño de partícula	Pseudo 1er orden			Pseudo 2do orden		
	q_e (mg/g)	$k_1 \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	$k_2 \times 10^5$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
S1*	89,8	6,16	0,863	94,5	12	0,939
S2*	62,2	4,76	0,952	67,7	10	0,986

* $0 < S1 < 75 \mu\text{m} < S2 < 180 \mu\text{m}$

Romera¹⁶ observó que cuanto más baja es la concentración de la biomasa en la suspensión, la relación metal/biosorbente será mayor y por lo tanto será más alta la cantidad de metal retenido por unidad de biosorbente hasta que la biomasa alcance la saturación. Si se aumenta la concentración de biomasa puede ocurrir que el exceso de ésta cubra los sitios activos (efecto cáscara) y por lo tanto se tendrá una disminución en la cantidad de metal adsorbido por unidad de biomasa.¹⁶

Tabla 2. Cinética de biosorción de plomo en alga *Ascophyllum nodosum*. Parámetros de las ecuaciones cinéticas de Pseudo 1er orden y Pseudo 2do orden (tamaño de partícula: 0 – 75 μm).

Sistema	C _i (ppm)	m (mg)	Pseudo 1er orden			Pseudo 2do orden		
			q _e (mg/g)	k ₁ x 10 ⁻³ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ x 10 ⁻⁵ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
S3	19,85	150	82,5	1,75	0,994	104,4	2	0,989
S4	49,96	150	89,3	13,63	0,967	98,08	19	0,951
S5	199,45	150	19,3	621,41	0,909	202,6	579	0,963
S6	24,9	100	64,4	2,95	0,962	71,7	5	0,979
S7	24,9	200	45,9	3,99	0,949	49,96	11	0,981

CONCLUSIONES

La estereoquímica y presencia de grupos funcionales en los desechos de la biomasa determinan la formación de sitios activos responsables de la biosorción.

El tiempo de contacto entre el plomo (II) y el biosorbente para alcanzar las condiciones de equilibrio será grande (cerca de 500 min) en sistemas en donde la concentración de metal sea baja (menor a 25 ppm), pero para concentraciones mayores a 50 ppm se puede reducir hasta 120 min. Como es de esperarse, la capacidad de adsorción se ve favorecida con la disminución del tamaño de partícula y con el incremento de la concentración inicial del metal.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecemos al Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado en la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Viglio, F., Biolchini, F., Removal of Metales by biosorption: 2 review. *Hidrometallurgy*, 1997;44: 301-306.
2. Volesky, Bohumil, Sorption and Biosorption. Published by Bv Sorbex, Inc. – Montreal-St Lambert, Quebec, Canadá 2003.

3. Volesky, B; Holan, ZR., Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 1995; 11(3): 235 – 250.
4. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., Viglio, F., Metal Speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn, and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-Type empirical model. *Water Research*, 2003; 37: 627-633.
5. Volesky, B: Biosorption for the next century, International Biohydrometallurgy Symposium, El Escorial, Spain, June 20 – 23. 1993.
6. Guibal, E., “Biosorción y adsorbentes para el tratamiento de efluentes minero-metalúrgicos e industriales”, Curso internacional, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Facultad de Ciencias y Filosofía. 1997.
7. Tapia, N., “Aplicaciones ambientales de la biotecnología en la industria: Adsorción y Biosorción, Mecanismos y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción”, Proyecto Palma, PUCP, 3, 5 y 6 de agosto, 1 – 17. 2002.
8. Kurniawan, Ton Agustiono; Chan, Gilbert Y.S.; Lo, Wai-Hung Y Babel, Sandhya. Physico-Chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals *Chemical Engineering Journal*, 2006; 118 (1-2): 83-98.
9. Atkinson, BW, Bux F, Kasan HC., Biorremediación of Metal-Contaminated industrial effluents using waste sludges, *Water Sci. Technol.*, 1996; 34: 9-15.
10. Wang, J. & Chen, C., Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 2009; 27: 195-226.
11. Pin Xin Sheng, Yen-Peng Ting, J. Paul Chen and Liang Hong., Sorption of lead, cooper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mecanisms, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004; 275: 131-141.
12. R. Jalali, H., Ghafourian, Y., Asef, SJ., Davarpanah, S., Sepehr, *J. Haz. Mat.*, 2002; B92: 253-262.
13. Aksu, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, 2002; 38: 89-99.
14. Mata, Y., Blázquez, M., Ballester, A. Gonzales, F. & Muñoz, J., Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008; 158: 316-323.

15. Yipmantin, A., Maldonado, J., Ly, M. Taulemesse, J & Guibal, E., Pb(II) and Cd(II) biosorption on *Chondracanthus chamissoi* (a red alga). *Journal of Hazardous Materials*, 2011; 185: 922-929.
16. Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. & Muñoz, J., Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae, *Bioresource Technology*, 2007; 98: 3344-3353.

PROPIEDADES DIELECTRICAS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES DE Mg:Al

Óscar Hernán Giraldo Osorio,^{a, b*} Nayda Patricia Arias Duque^{a,c} y
Jhon Mauricio Aguirre Cortés^{a,c}

RESUMEN

Este trabajo describe la síntesis y caracterización de dos hidróxidos dobles laminares Mg₂Al-NO₃ sintetizados mediante el método de coprecipitación. El comportamiento eléctrico de los materiales fue evaluado por espectroscopía dieléctrica. Los resultados del análisis de difracción de rayos X mostraron la formación de una estructura laminar; la presencia de todas las especies en la estructura del material sintetizado se confirmó por absorción atómica y espectroscopía de infrarrojo. Por microscopía electrónica de transmisión se observó agregados de partículas en forma de placas. Los resultados de espectroscopía dieléctrica obtenidos a temperatura ambiente muestran un comportamiento de polarización de orientación que sugiere la rotación de moléculas de agua a alta frecuencia y la rotación de aniones nitrato en el espacio interlaminares a baja frecuencia que puede ser responsable de la conductividad iónica observada en el material.

Palabras clave: Hidróxidos dobles laminares, propiedades dieléctricas, conductividad iónica.

DIELECTRIC PROPERTIES OF Mg:Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of Mg₂Al-NO₃ layered double hydroxides nanomaterial prepared using a coprecipitation method. The electrical behavior of this material was evaluated using dielectric spectroscopy. The results from X-ray diffraction analysis showed the formation of lamellar structure, while the atomic absorption and infrared spectroscopy confirms the presence of all species in the structure of the synthesized material. TEM shows clusters of plate-like particles and the dielectric spectroscopy results at room temperature show an orientational polarization behavior that suggests the rotation of water molecules at high frequency. TEM results also demonstrate the rotation of nitrate anions in the interlayer spacing at low frequency, which may be responsible for producing anionic conductivity.

Key words: Layered double hydroxides, dielectric properties, ionic conductivity.

^a Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Funcionales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

^b Departamento de Física y Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Carrera 27 No. 64-60 Manizales, Caldas, Colombia.

^c Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Carrera 27 No. 64-60 Manizales, Caldas, Colombia
email: ohgiraldo@unal.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos de dobles laminares (LDH), también conocidos como materiales tipo hidrotalcita o arcillas aniónicas,¹⁻³ son estructuralmente similares al hidróxido de magnesio $[Mg(OH)_2]$.² Los LDH se pueden sintetizar como fase cristalográfica pura bajo condiciones controladas a temperatura ambiente.³⁻⁵ Este tipo de materiales son considerados actualmente, como materiales nanoestructurados jerárquicos avanzados.^{4,5} Su fórmula general puede representarse mediante $M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ donde M^{2+} y M^{3+} representan los cationes di y trivalentes, respectivamente; m representa el contenido de agua, n la carga del anión y x el grado de sustitución del metal divalente. Los metales en esta estructura tienen coordinación octaédrica con los grupos OH⁻, en la que los octaedros comparten los bordes formando láminas³ de 4,8 Å de espesor extendidas en dos dimensiones². Las láminas están cargadas positivamente debido al grado de sustitución (x) del metal divalente por el trivalente; se ha reportado que x puede variar entre 0,2 a 0,4.⁵ El material hospeda, a través de enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas, iones negativos (A^{n-}) que compensan la carga positiva de la lámina.⁵ La distancia entre las láminas cambia, dependiendo del anión huésped y puede variar entre 3,3 Å a 4,9 Å para NO_3^- y SO_4^{2-} , respectivamente;⁶ además, en la región interlaminar también se puede encontrar moléculas de agua que son representadas por m en la fórmula general del material.^{2,3} De esta manera, el material de dimensiones nano-métricas considerado como anfitrión puede tener diferentes propiedades, dependiendo de la especie huésped alojada en la región interlaminar. La distancia interlaminar se puede modificar mediante intercambio iónico con la incorporación de nanopartículas, moléculas orgánicas, polímeros, ADN y enzimas, entre otros sistemas.¹⁻⁶ El amplio rango de variaciones que se pueden realizar en los materiales tipo hidrotalcita permite importantes aplicaciones, como catalizadores, adsorbentes, sistemas para liberación controlada de medicamentos, sistemas para absorción de radiación UV, sensores, biocatalizadores, conductores iónicos en celdas combustibles y como electrodos en dispositivos de almacenamiento de energía.¹⁻⁷ Se ha estudiado materiales LDH del tipo Ni-Al-Cl por espectroscopía de impedancia electroquímica, evaluando su comportamiento como función de la concentración del metal divalente,⁸ en el que la impedancia a bajas frecuencias fue dominada por la difusión de la especie interlaminar y el componente resistivo del transporte de masa decreció con el incremento en el estado de oxidación del níquel. Los LDH compuestos por Mg-Mn con carbonato interlaminar han mostrado propiedades de difusión.⁹ De igual forma, se ha estudiado las propiedades dieléctricas de los LDH de Ca-Fe¹⁰ y Zn-Al conteniendo el anión nitrato y molibdato.¹¹ Se encuentran reportados pocos estudios sobre las propiedades dieléctricas de los LDH compuestos por Mg-Al-NO₃.¹² El propósito de este trabajo es proporcionar una aproximación fenomenológica al proceso que involucra el transporte de carga en HDL de Mg-Al con ion nitrato como huésped.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento de síntesis

Se preparó un hidróxido doble laminar de MgAl con una relación molar Mg/Al 2:1 por el método de coprecipitación a pH constante, descrito por Villegas y colaboradores.³ Para una síntesis típica se disolvieron 10,120 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) en 20,0 mL de agua destilada desionizada (DDW) para preparar una solución 2,0M de la sal de nitrato del ion M^{2+} .

Por otro lado, se adicionó 7,340 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%) en el mismo volumen de DDW para preparar una solución 1,0M de la sal de nitrato del ion M^{3+} . La solución de las sales de nitratos se adicionó gota a gota a 20,0 mL de solución acuosa de NaOH (Carlo Erba, 98%) preparada a $\text{pH } 10,0 \pm 0,5$. El pH de la reacción se mantuvo en este rango con la adición de NaOH 2,0M. El procedimiento se realizó con burbujeo constante de nitrógeno gaseoso para prevenir la introducción de iones carbonato provenientes del CO_2 atmosférico.

Caracterización

La determinación de la cantidad total de Mg y Al se realizó por absorción atómica (AA) en un espectrómetro Perkin Elmer 3110. Los datos de difracción de rayos X en polvo (XRD) se obtuvieron en un difractómetro Rigaku Miniflex II, usando una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ y un detector de NaI con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$, un tamaño de paso de $0,02^\circ$ entre $3-70^\circ 2\theta$. Las micrografías se adquirieron en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL JEM-2010. El espectro infrarrojo con transformada de Fourier se analizó en un dispositivo 380 Nicolet, equipado con detector DTGS en el rango $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Las mediciones dieléctricas AC de la muestra en polvo se realizaron en un equipo Solartron 1260 en un rango de frecuencias de 10 MHz a 0,18 Hz a 100 mVrms utilizando un portamuestras Solartron 12964A equipado con dos electrodos paralelos en configuración de dos puntas. La distancia entre el electrodo de trabajo y de referencia fue 1,57 mm con un diámetro efectivo del electrodo de trabajo de 20 mm. El electrodo de trabajo se utilizó con un anillo de protección para evitar el efecto de líneas de corriente parásita en el borde de la muestra. Las condiciones ambientales para las mediciones dieléctricas fueron 21°C y 50% de humedad relativa. El circuito equivalente que ajusta los datos experimentales se simuló con el software Z-View software® (Scribner Associates).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición, estructura, morfología y espectro infrarrojo

La relación molar Mg/Al experimental determinada por A.A fue de 2,2, que está en buen acuerdo con el valor esperado de 2,0. El patrón de XRD (figura 1), evidenció que se obtuvo una fase pura de LDH. Su carácter laminar se confirmó por los picos armónicos a bajos valores de 2θ . El espaciamiento basal, calculado en $8,9\text{ \AA}$ que corresponde al pico más intenso de difracción asociado a la difracción del plano (003), es consistente con la presencia de nitratos en la región interlaminar.² Las distancias interplanares para los planos (006), (009), (012) y (110) fueron de $4,5\text{ \AA}$, $2,6\text{ \AA}$, $2,3\text{ \AA}$ y $1,5\text{ \AA}$, respectivamente; la representación esquemática de esta estructura se muestra en la figura 1a. El tamaño de cristal estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer fue de 5,0 nm.

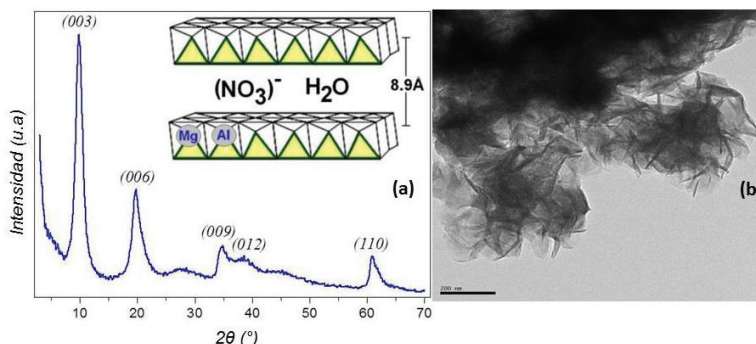


Figura 1. (a) Patrón de difracción de rayos X del LDH, Inserto: representación de la estructura laminar, (b) Microscopía electrónica de transmisión en la que se observa la conformación en placas de la estructura de los LDH.

La imagen de TEM para el material LDH Mg-Al (figura 1b) revela una morfología en placas característica de este tipo de estructuras³, que está compuesta por agregados de tamaño homogéneo. La figura 2 muestra el espectro vibracional FT-IR típico de este material. La banda centrada alrededor de 3489 cm^{-1} se asignó a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH debido a las moléculas de agua localizadas en la región interlamina y a los grupos OH^- de la lámina. La vibración alrededor de 1635 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación de los grupos OH^- de la estructura laminar y las bandas a 660 cm^{-1} y 558 cm^{-1} a las vibraciones metal-OH de la red cristalina de la estructura laminar.³ La presencia de aniones nitrato se confirmó en el espectro por la aparición de bandas vibracionales localizadas a 1370 y 820 cm^{-1} (modos ν_2 y ν_3 respectivamente).³

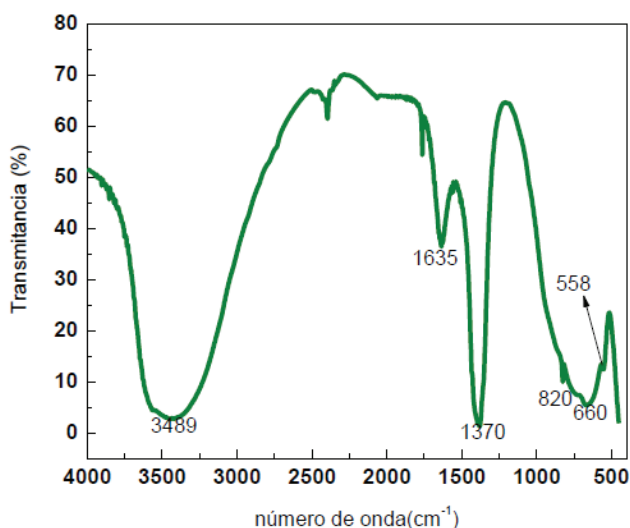


Figura 2. Espectro infrarrojo del hidróxido doble laminar $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$.

Análisis dieléctrico

Los resultados de la caracterización dieléctrica de este material se muestran en el diagrama Cole-Cole (figura 3a), el cual presenta un semicírculo centrado bajo el eje de la permitividad real a alta frecuencia y una línea recta a bajas frecuencias. Este comportamiento es típico de un material dominado por conductividad DC donde el proceso de transporte de carga tiene similar constante de tiempo, como se reporta en la literatura.⁶ La especies interlaminares son móviles y contribuyen a este tipo de conductividad debido al efecto cooperativo causado por la polarizabilidad orientacional del anión nitrato.

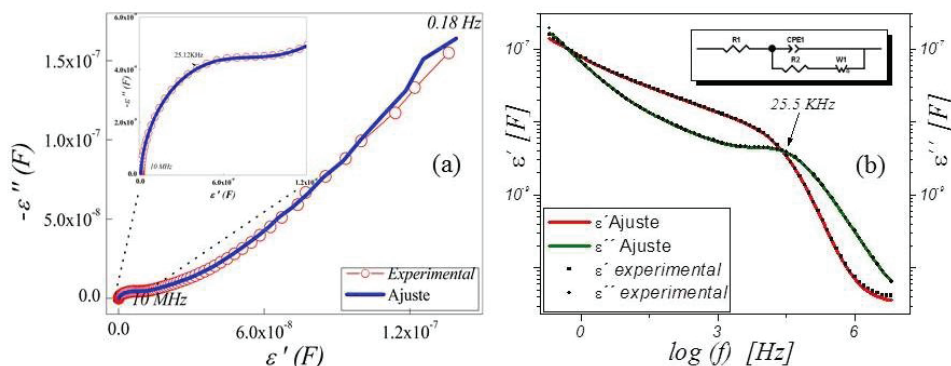


Figura 3. (a) Diagrama de Cole-Cole, (b) Diagrama de Bode para LDH, Inserto circuito equivalente. En ambos diagramas se presenta los resultados del ajuste de los datos experimentales mediante el circuito equivalente.

La dinámica del ion nitrato en el sólido está influida por la distribución de los tiempos de relajación debida a las heterogeneidades relacionadas con la presencia de poros y con áreas de contacto irregulares entre agregados de partículas.¹³ Los dipolos en este material no están localizados en el mismo ambiente químico debido a la presencia de cationes Mg y Al en la lámina; de esta manera, algunos dipolos tendrán más libertad de rotar que los otros.¹⁴ Asimismo, la porosidad y el tamaño de cristal influyen en el comportamiento eléctrico de este tipo de materiales. Es probable que el primer parámetro (porosidad) proporcione el espacio necesario para que el anión nitrato se movilice; así se generan regiones de carga espacial entre las partículas de LDH, en donde es probable que se favorezca la conductividad.^{15a} El segundo parámetro (tamaño de cristal), relacionado también con los defectos de apilamiento de las láminas, incrementa la movilidad de los iones debido a que proporciona el ambiente microestructural necesario para las rotaciones de los iones.

El diagrama de Bode de la permitividad real (figura 3b), decrece a medida que la frecuencia se incrementa y presenta un proceso simple de relajación representado por un pico en el diagrama de las pérdidas dieléctricas o permitividad imaginaria ($\epsilon'' = 4461$ nF) a una frecuencia característica de 25,519 KHz asociado con la rotación de las moléculas de agua en el material.¹¹ El valor estimado de la permitividad a esta frecuencia fue de 4105 nF. El proceso de relajación del agua no confinada ocurre a 20 GHz con un tiempo de relajación

de $9,3 \times 10^{-12}$ s a $20\text{ }^\circ\text{C}$,^{15b} mientras que el valor encontrado en el presente trabajo fue $6,34 \times 10^{-6}$ s, sugiriendo en que ambiente confinado las fuerzas electrostáticas interaccionan con las láminas positivas del LDH, favoreciendo la rotación de los dipolos de las moléculas de agua a una menor frecuencia. Por otro lado, el valor estimado de la constante dieléctrica del LDH fue de 25,30 tomado en un rango de 1×10^7 a $3,1 \times 10^6$ Hz, donde la permitividad real es aproximadamente constante. El circuito equivalente que tiene significado físico y representa los resultados experimentales, se muestran en el inserto de la figura 3b. Este circuito tipo Randles modificado, presenta un resistor (R1) conectado en serie con un elemento de fase constante (CPE1), que a su vez se encuentra en paralelo con un resistor (R2) y un elemento de tipo Warburg (W1) para simular una difusión semi-infinita, en el caso de los portadores de carga iónicos (tabla 1).

R1 representa la resistencia de contacto entre la muestra y el electrodo. La conexión en paralelo de R2 y CPE1 representa el fenómeno resistivo y capacitivo dentro de los poros del material así como el efecto cooperativo de la orientación de los dipolos de las moléculas de agua localizadas en la región interlaminar. Finalmente, W1 representa la difusión del anión nitrato dentro de los poros del material.

Tabla 1. Resultados del ajuste del circuito equivalente

Elemento	Valor	Descripción
R1	250 Ω	Resistencia entre el electrodo y la muestra.
CPE1-T	$9,1592 \times 10^{-8}$ F	Elemento de Fase Constante que describe el fenómeno capacitivo dentro de los poros del material.
CPE1-P	0,8	
R2	250 Ω	Elemento resistivo que describe el flujo de portadores de carga dentro del LDH.
W1-R	$4,5 \times 10^7$ Ω	Elemento de tipo Warburg que describe la difusión iónica dentro de la región interlaminar.
W1-T	$3,5 \times 10^6$ s	
W1-P	0,14	

CPE (Elemento de Fase Constante cuya ecuación se describe como: $Z=1/[T(I*\omega)P]$).

Ecuación de impedancia para el elemento de tipo Warburg abierto: $Z=R*(ctgh[I*T*\omega]P)/(I*T*\omega)P$.

$W1-T=L^2/D$ (L es el espesor efectivo de difusión y D corresponde al coeficiente efectivo de difusión de la partícula)

En ambas ecuaciones I es la raíz cuadrada de (-1) y ω es la frecuencia angular de la señal AC.

CONCLUSIONES

Los resultados de XRD muestran que el LDH de Mg_2Al-NO_3 tiene una estructura laminar con un tamaño estimado de cristal de 5,0 nm y el anión nitrato en la región interlaminar como se evidenció por FT-IR. Los resultados sugieren que hay un ambiente químico favorable para la difusión del ion nitrato que contribuye en gran medida a la conductividad DC a bajas frecuencias. El tiempo de relajación estimado para el agua confinada en el LDH ($6,34 \times 10^{-6}$ s) fue menor que la del agua libre sugiriendo que existe un efecto cooperativo con los OH- localizados en la lámina del material LDH.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo fue financiado por la Dirección de Investigación y Extensión DIMA (Proyecto Cod. 28739) y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Los autores también agradecen a la Universidad de Alicante, España, por las mediciones de microscopía electrónica de transmisión.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today*. 1991;11(2):173-301.
2. Gu Z, Atherton JJ, Xu ZP. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications. *Chem. Commun.* 2015;51(15):3024-36.
3. Villegas JC, Giraldo OH, Laubernds K, Suib SL. New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorg. Chem.* 2003;42(18):5621-31.
4. Han J, Wei M, Evans DG, Duan X. Hierarchical Layered Double Hydroxide Materials. *Advanced Hierarchical Nanostructured Materials: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*; 2014. p. 231-66.
5. Wang Q, O'Hare D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.* 2012;112(7):4124-55.
6. Tezuka S, Chitrakar R, Sonoda A, Ooi K, Tomida T. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms. *Green Chem.* 2004;6(2):104-9.
7. Rives V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. New York: Nova Science Publisher; 2006.
8. Roto R, Villemure G. Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of Ni-Al-Cl layered double hydroxides. *J. Electroanal. Chem.* 2002;527(1-2):123-30.

9. Roto R, Villemure G. Electrochemical impedance spectroscopy of electrodes modified with thin films of MgMnCO₃ layered double hydroxides. *Electrochim. Acta.* 2006;51(12):2539-46.
10. Bugris V, Haspel H, Kukovec A, Kónya Z, Sipiczki M, Sipos P, et al. Water Types and Their Relaxation Behavior in Partially Rehydrated CaFe-Mixed Binary Oxide Obtained from CaFe-Layered Double Hydroxide in the 155–298 K Temperature Range. *Langmuir.* 2013;29(43):13315-21.
11. Frunza L, Schönhals A, Frunza S, Parvulescu VI, Cojocaru B, Carriazo D, et al. Rotational Fluctuations of Water Confined to Layered Oxide Materials: Nonmonotonous Temperature Dependence of Relaxation Times. *J. Phys. Chem. A.* 2007;111(24):5166-75.
- 12 (a) Guo X, Zhang F, Xu S, Cui Z, Evans DG, Duan X. Effects of Varying the Preparation Conditions on the Dielectric Constant of Mixed Metal Oxide Films Derived from Layered Double Hydroxide Precursor Films. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009;48(24):10864-9. (b) Ivanov M, Klemkaite K, Khinsky A, Kareiva A, Banys J. Dielectric and Conductive Properties of Hydrotalcite. *Ferroelectrics.* 2011;417(1):136-42.
13. Kao KC. Dielectric Phenomena in solids: with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes; Elsevier; 2004.
14. Arias NP, Dávila MT, Giraldo O. Electrical behavior of an octahedral layered OL-1-type manganese oxide material. *Ionics.* 2013;19(2):201-14.
15. (a) Philippe Knauth; *Solid State Ionics.* 2006;177: 2495-2502 (b) Raju GG. Dielectrics in Electric Fields; Marcel Dekker, Inc. 2003.

COMPUTATIONAL STUDY ON SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF DONOR-ACCEPTOR SUBSTITUTED COPPER PHTHALOCYANINES

Jean P. Inchaustegui¹, Rodolfo Pumachagua^{1*}

ABSTRACT

The second-order nonlinear optical properties (NLO) of a set of copper phthalocyanines have been studied based on density functional theory calculations. Our calculations show that they possess high value NLO properties. The first hyperpolarizabilities can be enhanced by position and number of donor-acceptor substituents along the phthalocyanine core.

Keywords: Phthalocyanine, hyperpolarizability, DFT.

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES DE SEGUNDO ORDEN EN FTALOCIANINAS DE COBRE SUBSTITUIDAS CON LIGANDOS DONADOR-ACEPTOR

RESUMEN

Las propiedades ópticas no lineales (NLO) de un grupo de ftalocianinas de cobre han sido estudiadas basadas en cálculos por teoría del funcional de la densidad. Nuestros cálculos muestran que éstas poseen altos valores en propiedades en NLO. La primera hiperpolarizabilidad puede ser mejorada por la posición y el número de sustituyentes donador-aceptor a lo largo del núcleo de ftalocianina.

Palabras clave: Ftalocianinas, hiperpolarizabilidad, DFT.

INTRODUCTION

In the field of nonlinear optics, organic materials on delocalized π -electron systems have attracted a great deal research interest in particular phthalocyanines¹.

The family of phthalocyanines (Pcs) are based on 2-dimensional aromatic macrocycles that contain delocalized 18 π -electron clouds which exhibit a large number of unique properties, such as dyeing, molecular electronics and in the near future as a source of storage in quantum computing.

The rational design of new organic materials for nonlinear optics (NLO) represents a relevant and expanding topic that is reaching maturity because of their potential application in optoelectronics, particularly for the development of optical communications and computing technologies.

¹Universidad Nacional Federico Villarreal, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Laboratorio de Química Teórica, Jr. Chepén s/n (El Agustino) Perú. rpumachagua@yahoo.es

Metal phthalocyanines (MPcs) are planar fourfold-symmetry molecules characterized by a common electronic structure of the ligand independent from the metal in the center.

In recent years there has been a growing interest in the search for materials with large macroscopic second-order nonlinearities because of their practical utility as frequency doublers, frequency converters and electro-optic modulators. In order to optimize these effects, highly efficient materials have to be engineered. Second-order NLO effects are usually observed from noncentrosymmetric materials which are built up, for example, by incorporating donor-acceptor substituted organic molecules that have nonvanishing molecular hyperpolarizability. Thus, molecular engineering of one-dimensional (1-D) chromophores has been particularly active, leading to push-pull derivatives displaying huge first-order hyperpolarizabilities.

In accordance with their electronic structure, phthalocyanines present intense bands at the visible (Q band) and UV (B or Soret band) spectral regions that mostly determine the NLO response, for our purposes the first excited states are the most relevant which are established at the Q band. The Q band corresponds to transitions to the lowest excited state orbitals (e_g) from the highest occupied orbital (a_u). The exact position of these bands depends on the particular structure, metal complexation and peripheral substituents².

COMPUTATIONAL DETAILS

Calculations of geometry optimization, excited states properties, dipolar moment, polarizability and first hyperpolarizabilities were run using GAUSSIAN 09 program³. Molecular geometries were optimized with various DFT exchange correlation functionals such as B3LYP, HSE, MPW1PW91, CAM-B3LYP, TPSS and PBE. We have used the atom-centered split valence with polarization functions 6-31G(d, p) for C, H, O and N; and the LANL2DZ basis set with effective core potential (ECP) for electrons near the nuclei for the copper atom. Energetics of excited states were calculated using time dependent (TD) DFT with functionals mentioned above and also the 6-31G(d, p) basis set with LANL2DZ basis set on copper atom^{4,6}.

Finite field method^{7,8} has been widely used for computing the first hyperpolarizability β and the second hyperpolarizability γ . When a molecule is perturbed with a static electric field (F), the energy (E) of the molecule is expressed by the following equation:

$$E = E^0 - \mu_i F_i - (1/2) \alpha_{ij} F_i F_j - (1/6) \beta_{ijk} F_i F_j F_k - (1/24) \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l \dots \quad (I)$$

In this equation, $E^{(0)}$ is the energy of the molecules without an electric field, μ_i is the component of dipole moment vector, α is the polarizability tensor, β is the first hyperpolarizability tensor and γ is the second hyperpolarizability tensor; i, j, k are x, y and z components. The tensor components of the molecular dipole moment, polarizability, first and second hyperpolarizability are calculated by deriving the total energy with respect to the external electric field.

$$\mu_i = \frac{\partial E}{\partial F_i}; \alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial F_j}; \beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k}; \gamma_{ijkl} = \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \quad (\text{II})$$

In this paper we use an electric field of 0.0010 Hartrees for determination of the static polarizability, first and second static hyperpolarizabilities.

For the dipolar moment, μ , and polarizability, α , have been calculated by using the following equations:

$$\mu = \sqrt{(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)} \quad (\text{III})$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{IV})$$

For the first hyperpolarizability, β , and second hyperpolarizability, γ , all components are calculated by the GAUSSIAN 09 program. The electron correlation effect has been considered by using DFT. We have employed PBE and HSE exchange correlation functional to calculate the nonlinear optical properties of the set of phthalocyanine derivatives for accurate predictions of the electronic excited states. The 6-31G(d, p) basis set is an appropriate choice for calculations of hyperpolarizability of molecules with atoms of more than 100 atoms hence it has been employed for the calculations in the current work.

RESULTS AND DISCUSSION

We have introduced four derivatives of copper phthalocyanine with donor-acceptor ligands studied in other works⁹⁻¹². As shown in figure 1, four derivatives have been considered in this work; all of them have different positions of pair multiples of 4-nitrophenylethylvinyl as the acceptor group and cyanide as the donor group, those were denoted as 1, 2, 3 and 4, respectively.

The copper atom is in the middle of the macromolecule, cyanide groups decrease with the numbers and nitrophenylethylvinyl increase.

For studying the phthalocyanine derivatives mentioned above we started calculating the optimized structure and energies of the orbitals of copper phthalocyanine; The Kohn-sham energy levels of CuPc were calculated with different exchange-correlation functionals: B3LYP, MPW1PW91, CAM-B3LYP, PBE, TPSS and HSE, spin unrestricted calculations were employed throughout and the geometry was optimized independently for each functional.

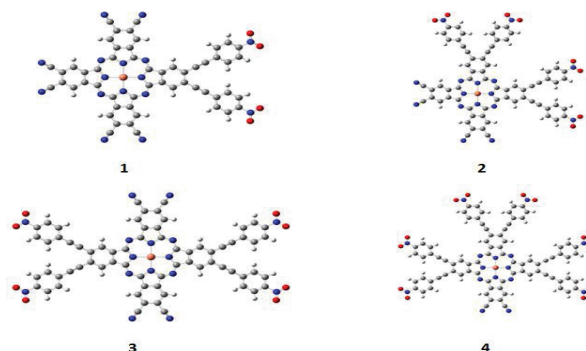


Figure 1. Copper phthalocyanine derivatives.

Copper phthalocyanine have a D_{4h} symmetry in which 4 pyrrole rings are bridged assuming great electron delocalization due to the nature of the carbon-carbon and carbon-nitrogen bonds; All functionals described well the geometry with some slight considerations, GGA functionals yield slightly longer bond lengths comparing with the hybrids that yield shorter bonds, which is typical for this kind of organic molecules.

The data obtained from these calculations has been compared to the bibliography¹³, which corroborate previous studies, there is an underestimation in the spin splitting energy of the b_{1g} orbital using GGA functionals due to self-interaction error around the copper center, this error is larger in localized orbitals, it is therefore that there is an alteration of the HOMO and LUMO levels, these functionals show that LUMO is well underestimated and this orbital is well organized using HSE screened hybrid functional which is the LUMO+1.

It is also noticed that hybrid functionals have the self-interaction error also; this problem is resolved by the inclusion of *Fock* exchange. This would explain the success of the hybrid functionals in predicting the energy levels of the occupied b_{1g} orbitals of CuPc.

Time dependent Density Functional Theory studies were carried on using a set of functionals to evaluate the optical band gap which is shown in figure 2, according to experimental data in gas phase¹⁴, HSE is the more approximate to the experimental value of 656.2 nm (Q Band peak) with 650.81 nm, it has been also shown that this screened hybrid functional has been applied to organic and inorganic systems making a well-suitable functional to study electronic excitations in the phthalocyanine derivatives, PBE functional which is the second most accurate with a peak in 624.88 nm will be used to study the NLO also. Surprisingly CAM-B3LYP which is a long range functional does not show accurate data and even less B3LYP which is a not suitable functional for metal containing systems because they were not part of the data set against which B3LYP was parametrize. Hybrid functionals also lack accuracy for metal containing systems.

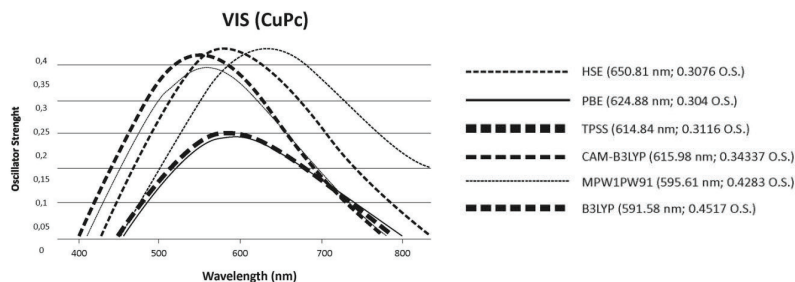


Figura 2. Visible spectra of unsubstituted copper phthalocyanine.

In order to know how the relation between structure and NLO properties is maintained, four structures have been studied as mentioned above, the second-order NLO properties of these copper phthalocyanine have been studied at HSE and PBE methods with 6-31G(d, p) basis set (LANL2DZ pseudopotential on the copper atom) in this work. The dipolar moment, polarizabilities and static first hyperpolarizabilities have been listed in table 1; most important tensor components have been listed in table 2. For complex 3 all values summed 0 with a little observation using HSE functional, the quasisymmetry of this system results in the vanishing of beta tensors.

Tabla 1. Dipolar moment (*Debye* units), static polarizabilities (10^{-24} e.s.u.) and first hyperpolarizabilities (10^{-30} e.s.u.) calculated with PBE and HSE exchange and correlation functionals, 6-31G(d, p) level (LANL2DZ basis set on metallic centers).

Complex	μ_{PBE}	μ_{HSE}	α_{PBE}	α_{HSE}	β_{PBE}	β_{HSE}
1	2.945	3.906	193.108	157.390	256.921	227.847
2	3.251	4.9145	251.840	191.203	89.312	606.362
3	0	0	259.598	200.825	0	0.755
4	1.769	4.1846	317.624	281.641	102.320	416.645

For the calculation of dipolar moment it can be observed that values evolve in the following order $3 < 4 < 1 < 2$ those results are mainly observed by the non-symmetry of the molecules. For **3** the value is 0 due to its symmetry, and then it evolves as the molecules get more non-symmetric. Static values of polarizability evolve in the following order $1 < 2 < 3 < 4$ due to the highly substitution pattern, **4** has maximum values, as more ligands are attached to the macrocycle, the molecule can be more polarized by an external field.

Tabla 2. First hyperpolarizabilities components (10^{-30} e.s.u.) and nonlinear anisotropy calculated with PBE and HSE exchange and correlation functionals, 6-31G(d, p) level (LANL2DZ basis set on metallic centers).

Complexes	Method	β_{xxx}	β_{xyy}	β_{yyx}	β_{yyy}	u
1	PBE	-248.747	0	-7.941	0	0.03
	HSE	-129.119	0	-98.602	0	0.763
2	PBE	0	73	1.663	16.194	4.508
	HSE	0	-31.495	-21.322	-574.43	0.05
4	PBE	0	-34.937	0	-67.483	0.517
	HSE	0	-202.621	0	-214.086	0.946

The introduction of PBE and HSE functionals greatly differs increasing the total hyperpolarizability values in all complexes, with the exception of **1**, the ratio between HSE and PBE for **1** is 0.89, 6.79 for **2** and 4.07 for **4**. Results show that there is no contribution of β_{zzz} or z off diagonal tensors in the total hyperpolarizability, this is by the almost planar structure of the phthalocyanine derivatives. Contributions to the total hyperpolarizability are given by four tensors: β_{xxx} , β_{yyy} , β_{xyy} and β_{xxy} , the difference lies in the structures, in **1** β_{xxx} and β_{xyy} give the most important values, the long pi bridge from the acceptor group in the x axis enhances the contribution of these tensors, it has been shown that the ratio of the total static first hyperpolarizability between functionals is short but the mentioned tensors differs greatly, PBE gives higher results for the first component but not for the second one, HSE gives contrary results which can be explained by the long range exchange contribution. For **2** the difference is mainly addressed by the β_{yyy} off diagonal tensor which is shown enhanced by the screened hybrid functional, the pi bridges are mainly the source of the high value which are 45 degrees inclined to the y axis. For **4** β_{yyy} and β_{xxy} gives the higher values, for both cases HSE enhances the first static hyperpolarizability, y axis gives a high value due to the acceptor-donor position.

For the studied systems exchange part of the functionals used can be regarded as an enhancement of the first static hyperpolarizability. The difference between ratios higher than 1 in most cases indicates the consideration of HSE as suitable for our studies.

In order to evaluate better the NLO character, the “in plane nonlinear anisotropy” concept u (depending on the ratio $u = \beta_{xxy} / \beta_{yyy}$) has been introduced in this work¹⁵. These values have been listed in table 2 and the results display considerable large values (from 0.517 to 4.508) which demonstrates that our structures possess good 2D second-order NLO properties. As shown in table 2 the calculated values are different and sensible to the donor-acceptor ligand axis bindings.

For good second order NLO responses of the studied systems, the properties of the most important excited states are studied. The most important for our purposes is the lowest excited states with large oscillator strength calculated with TDDFT. The oscillator strength, excited energy, transition dipole moment and orbital transitions have been listed in tables 3 and 4.

Tabla 3. TDDFT results for all phthalocyanine derivatives at the third excited state (HSE/6-31G(d, p) calculations (LANL2DZ basis sets on copper atoms)).

Complex	f_{os}	ΔE eV (λ nm)	μ^x	μ^y	Major contributions
1	0.5723	1.8758 eV (660.96 nm)	0	3.529	HOMO --> LUMO (92%)
2	0.7418	1.8848 eV (657.80 nm)	4.0081	0	HOMO --> LUMO (92%)
3	0.5674	1.7779 eV (697.38 nm)	0	3.609	HOMO --> LUMO (92%)
4	0.9420	1.9193 eV (645.99 nm)	4.4759	0	HOMO --> LUMO +1 (91%)

Table 4. TDDFT results for all phthalocyanine derivatives at the fourth excited state except the second complex which is in the sixth excited state (HSE/6-31G(d, p) calculations (LANL2DZ basis sets on copper atoms)).

Complex	f_{os}	ΔE eV (λ nm)	μ^x	μ^y	Major contributions
1	0.7872	1.9609 eV (632.29 nm)	4.0481	0	HOMO \rightarrow LUMO +1 (93%)
2	0.7423	2.0278 eV (611.43 nm)	0	3.8665	HOMO \rightarrow LUMO +1 (93%)
3	0.9935	1.8752 eV (661.16 nm)	4.6503	0	HOMO \rightarrow LUMO +1 (92%)
4	0.7418	1.9315 eV (641.92 nm)	0	3.9593	HOMO \rightarrow LUMO (92%)

It is known that first hyperpolarizability is proportional to the oscillator strength and inverse proportional to the cube of excited state energy of the low-lying charge transfer excited state. It is shown in figures 3, 4, 5 and 6 the orbitals that feature the excited states charge transfer in complex **1**, **2**, **3** and **4**. Only the x and y polarized transitions are allowed in all complexes, third and fourth excited states are associated with y and x transitions in **1** and **3** respectively, third and sixth are associated with x and y transitions in **2** respectively according to the transition dipole moment elements. For **1**, **3** and **4** the Y-polarized transition arise from HOMO \rightarrow LUMO (92%) and X-polarized transitions from HOMO \rightarrow LUMO+1 (92%). For **2** the X-polarized transition arises from HOMO \rightarrow LUMO (92%) and Y-polarized transitions from HOMO \rightarrow LUMO+1 (92%).

It can be found that HOMO is mainly polarized across donor ligands and phthalocyanine core, LUMO and LUMO+1 is mainly localized on the phthalocyanine core and the acceptor ligand, Thus these orbital transitions would generate charge transfer from electron donor to acceptor end and from phthalocyanine core to electron acceptor end. The phthalocyanine core not only acts as the p-conjugated bridge in all systems but also acts as the electron donor in this molecule.

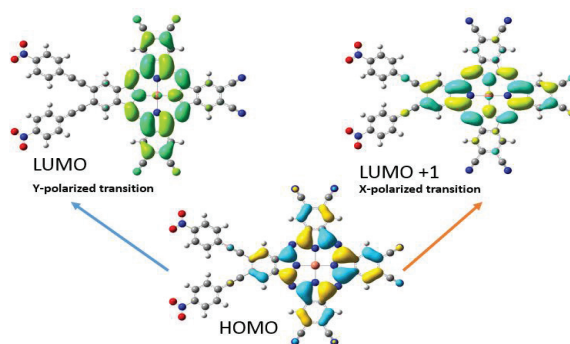


Figure 3. Axis polarized transitions of the first derivative.

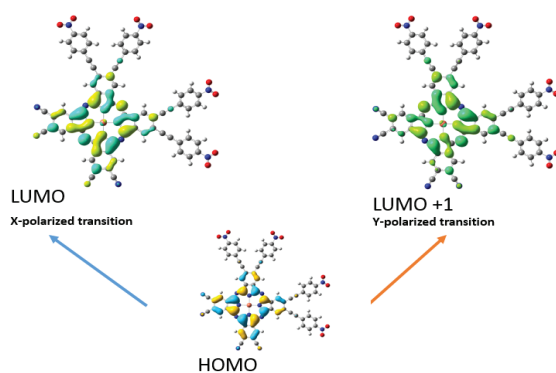


Figure 4. Axis polarized transitions of the second derivative.

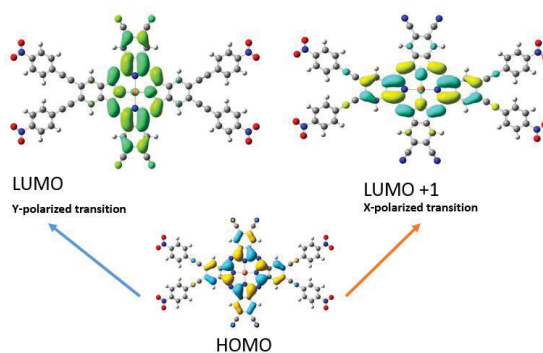


Figure 5. Axis polarized transitions of the third derivative.

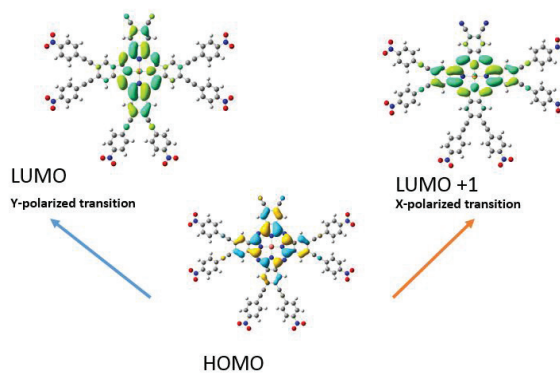


Figure 6. Axis polarized transitions of the fourth derivative.

CONCLUSIONS

DFT calculations have been performed on the second-order non-linear optical properties of a set of phthalocyanine donor-acceptor derivatives. Calculations show that second-order NLO properties of these molecules are sensitive to position of ligands along the phthalocyanine macrocyclic core. For **1**, **2** and **4** have shown great first hyperpolarizability values that can be well used in second-order NLO applications. Our hyperpolarizability calculations show that position and number of donor-acceptor substituents have a strong contribution in non-linear optical responses. TDDFT calculations show that the charge transfer corresponding to the most important excited states is mainly from electron donor to acceptor end and from phthalocyanine core to electron acceptor end.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the computational support of Andres Bello University for cover long time calculations and Catalina Pineda for her work on figures.

REFERENCES

1. J. S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli, C. A. Hoffman, Z. H. Kafafi & A. W. Snow, Off-resonant third-order optical nonlinearities of metal-Substituted phthalocyanines, *Appl. Phys. Lett.*, 1989; 55: 1287-1288.
2. M. Blanchard-Desce, V. Alain, P. V. Bedworth, S. R. Marder, A. Fort, C. Runser, M. Barzoukas, S. Lebus & R. Wortmann, Large quadratic hyperpolarizabilities with donor-acceptor polyenes exhibiting optimum bond length alternation: Correlation between structure and hyperpolarizability, *Chem. Eur. J.*, 1997; 3: 1091-1104.
3. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski & D.J. Fox, Gaussian09W, Revision A.02; Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
4. P. J. Hay & W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.*, 1985; 82: 270-283.
5. W. R. Wadt & P. J. Hay, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi, *J. Chem. Phys.*, 1985; 82: 284-298.

6. P. J. Hay & W. R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals, *J. Chem. Phys.*, 1985; 82: 299–310.
7. A. D. Buckingham, Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, *Adv. Chem. Phys.*, 1967; 12: 107–142.
8. A. D. Mclean & M. Yoshimine, Theory of molecular polarizabilities, *J. Chem. Phys.*, 1967; 47: 1927–1935.
9. M. Tian, T. Wada, H. Kimura & H. Sasabe, Novel asymmetrically substituted metallophthalocyanines for nonlinear optics, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997; 294: 271–274.
10. M. Tian, T. Wada, H. Kimura-Suda & H. Sasabe, Novel non-aggregated unsymmetrical metallophthalocyanines for second-order non-linear optics, *J. Mater. Chem.*, 1997; 7: 861–863.
11. E. M. Maya, E. M. García-Frutos, P. Vásquez, T. Torres, G. Martín, G. Rojo, F. Agulló-López, R. H. González-Jonte, V. R. Ferro, J. M. Garcia de la Vega, I. Ledoux & J. Zyss, Novel push-pull phthalocyanines as targets for second-order nonlinear applications, *J. Phys. Chem. A*, 2003; 107: 2110–2117.
12. T. Torres, G. de la Torre & J. García-Ruiz, Synthesis of new push-pull unsymmetrically substituted styryl metallophthalocyanines: Targets for nonlinear optics. *Eur. J. Org. Chem.*, 1999; 1999: 2323–2326.
13. N. Marom, O. Hod, G. E. Scuseria & L. Kroni, Electronic structure of copper phthalocyanine: A comparative density functional theory study, *J. Chem. Phys.*, 2008; 128: 164107.
14. G. A. Kumar, G. Jose, V. Thomas, N. V. Unnikrishnan & V. P. N. Nampoore, NIR to UV absorption spectra and the optical constants of phthalocyanines in glassy medium, *Spectrochimica Acta Part A*, 2003; 59: 1–11.
15. S. Di Bella & I. Fragalá, Two-dimensional characteristics of the second-order nonlinear optical response in dipolar donor-acceptor coordinates complexes, *New J. Chem.*, 2002; 26: 285–290.

EQUILIBRIO DE BIOSORCIÓN DE PLOMO (II) Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FT-IR Y SEM-EDAX EN ALGA *Ascophyllum nodosum*

Neptalí Ale Borja,^a Víctor García Villegas,^a Andrea Yipmantin Ojeda,^b Enrique Guzmán
Lezama,^{a,b} Holger Maldonado García.^{a,b}

RESUMEN

Se ha estudiado la biosorción de plomo en el alga *Ascophyllum nodosum* a 20°C y un pH inicial 4-5 empleando los modelos de isoterma de Langmuir y Freundlich. Para la estabilización del alga se empleó CaCl₂. La granulometría empleada en el biosorbente fue 0-75 µm. En el análisis por espectroscopía infrarrojo con transformada de Fourier, FT-IR, se observó una pequeña disminución en la señal en torno al grupo carbonilo para la muestra reticulada antes de la biosorción con el metal y después (1600,92 cm⁻¹ a 1573,91 cm⁻¹) y a 1400 cm⁻¹ (que pasó de 1415,75 cm⁻¹ a 1409,96 cm⁻¹), sugiriendo un mecanismo de biosorción del metal por quelación bidentada con los grupos carboxilos pertenecientes a las unidades monoméricas de alginato. La banda ubicada en 3305,99 cm⁻¹ permitió reconocer a los grupos hidroxilos presentes en el biosorbente. La microscopía electrónica de barrido, SEM, comprobó la heterogeneidad de las partículas de biosorbente. En el espectro de rayos X con energía dispersiva, EDAX, se observó una señal muy intensa para el carbono y otra de menor intensidad para el oxígeno, características en el biopolímero. La señal del calcio pudo ser reconocida en el espectro EDAX de la muestra después del pretratamiento. Los dos picos del espectro correspondientes al elemento plomo se observaron en la muestra después del proceso de biosorción. Los datos experimentales para el equilibrio de biosorción presentaron mayor coeficiente de correlación para el modelo de isoterma de Langmuir, alcanzando una capacidad de sorción máxima, q_{max} , igual 228 mg/g. La concentración residual de plomo (II), C_{eq} , en las soluciones después de haber alcanzado el equilibrio, se determinó a las 72h de iniciado el proceso, mediante espectroscopía de absorción atómica. Para el procesamiento de datos y tratamiento estadístico se empleó el programa informático Origin 6.0.

Palabras clave: Biosorción, *Ascophyllum nodosum*, plomo, isoterma, Langmuir, Freundlich

EQUILIBRIUM OF LEAD (II) BIOSORPTION AND CHARACTERIZATION THROUGH FT-IR AND SEM-EDAX ON *Ascophyllum nodosum* SEAWEED

ABSTRACT

Lead (II) biosorption on *Ascophyllum nodosum* seaweed at 20°C and initial pH 4-5 was studied, by using models of Langmuir and Freundlich isotherms. In order to establish seaweed, CaCl₂ was used. The granulometry used in the biosorbent was 0-75 µm. In Fourier

^a Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1 nalebunmsm@gmail.com

^b Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Talleri. Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima 31

transform infrared spectroscopy, FT-IR, a shift in the signal of carbonyl group of crosslinked sample before metal biosorption and after (1600.92 cm^{-1} to 1573.91 cm^{-1}) and 1400 cm^{-1} (that was from 1415.75 cm^{-1} to 1409.96 cm^{-1}) was observed, suggesting a chelating (bidentate) character of the metal biosorption onto carboxylic groups that belongs to the units of alginate monomeric. The bands at 3305.99 cm^{-1} allowed the recognition of hydroxyl groups in the biosorbent. The scanning electronic microscopy, SEM, verified heterogeneity of biosorbent particles. In the energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDAX, a very strong signal in the carbon and another less strong for the oxygen characteristic of the biopolymer were observed.

The signal of calcium could be recognized in EDAX spectra of the sample after pre-treated. The two peaks that correspond to lead element were observed in the sample after biosorption process. Experimental data of biosorption equilibrium had greater correlation coefficient to Langmuir isotherm model, reaching the maximum sorption capacity, q_{max} , of 228 mg/g. Lead (II) residual concentration, C_{eq} , in the solutions after getting equilibrium, was determined after 72h starting the process by atomic absorption spectroscopy. For data processing and statistic treatment, Origin 6.0 informatics program was used.

Key words: Biosorption, *Ascophyllum nodosum*, lead, isotherm, Langmuir, Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Desde hace varias décadas se estudia y desarrolla métodos para solucionar los problemas derivados de la contaminación que producen los metales tóxicos provenientes de la actividad minera, metalúrgica e industrial. Se dispone de métodos de precipitación, membranas semipermeables, resinas de intercambio iónico y ósmosis reversa. Si bien cada técnica es efectiva para una situación en particular, estos procesos presentan grandes dificultades al ser aplicados y, por ello, son poco convenientes desde el punto de vista económico. Esto ha orientado la búsqueda de métodos más económicos y de fácil aplicación hacia otro tipo de procesos. En la década pasada, los procesos biotecnológicos han llamado la atención de la comunidad científica por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados. Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Se entiende por bioacumulación al proceso activo de eliminación de contaminantes mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente, y biosorción como un proceso pasivo mediante un mecanismo propiamente fisicoquímico, por medio de biomasa inerte. Por ende, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, velando por su integridad, brindándole alternativas tecnológicas y económicamente viables; además, es considerada una tecnología “limpia” para la eliminación de contaminantes ambientales presentes en aguas residuales o de desecho de actividades productivas.¹⁻⁴ La biomasa seca de organismos animales y vegetales o residuos de cultivos de fermentación, algas que en su estructura química poseen polímeros como *alginatos*, *celulosa*, *lignina*, *carragenano*, *mureína*, quitina, quitosano, entre otros, los cuales presentan grupos funcionales: tales como aminas, amidas, carboxilatos, hidroxilos, fosfatos, etc; que les confieren la capacidad de fijar o retener especies metálicas.

Equilibrio de biosorción

El modelo de Freundlich, que es el modelo más sencillo, es un modelo de tipo monocapa; pero

las energías de sorción no son las mismas en todos los puntos de la superficie del adsorbente y algunas interacciones pueden existir entre las moléculas sorbidas. En relación a la ecuación de Freundlich, el coeficiente n es mayor que 1, la isoterma es favorable. Cuanto más alto sea el coeficiente n , más favorable es la isoterma.⁵ Los parámetros k y n , serán determinados al ajustar los valores experimentalmente obtenidos.

$$q = kC_{eq}^{1/n}$$

Donde k y n son las constantes de Freundlich. Esta ecuación puede ser fácilmente linealizada graficando $\log q$ vs $\log C_e$ en la ecuación:

$$\ln q = \ln k + \frac{1}{n} (\ln C_{eq})$$

Las constantes k y $1/n$ corresponden al intercepto y la pendiente, respectivamente.

La ecuación de Langmuir fue establecida sobre consideraciones cinéticas para describir la adsorción de gases sobre sólidos. Esta ecuación fue derivada para los sistemas líquido/sólido. El modelo se funda sobre tres hipótesis: la sorción ocurre sobre una sola capa del adsorbente; las energías de sorción son distribuidas de manera homogénea sobre toda la superficie del adsorbente y no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.⁵

$$q = \frac{q_{mas} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$$

Donde:

q_{max} = es la máxima capacidad de sorción bajo las condiciones dadas.

b = es el coeficiente relativo de afinidad entre el sorbato y el sorbente.

Puede ser linealizada graficando $1/q$ vs $1/C_{eq}$ en la ecuación:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} (1/C_{eq})$$

o (C_{eq}/q) vs C_{eq} en la ecuación:

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{1}{q_{max}} (C_{eq})$$

El modelo de Langmuir, frecuentemente usado, contiene dos parámetros (q_{max} y b) que son fácilmente entendibles a partir de que reflejan dos importantes características del proceso de sorción:

- La máxima capacidad de sorción, es decir, la máxima cantidad en mg del metal que se podrá retener por cada gramo de sorbente.
- El volumen en mL de solución por peso en mg de adsorbente. Los parámetros q_{max} y b se determinarán al ajustar los datos de experimentación obtenidos.

El modelo de Langmuir considera una capa monomolecular por deposición de iones metálicos que implica un acomodamiento. En los procesos de biosorción no se puede afirmar que ocurra exactamente así y no se puede generalizar el mecanismo involucrado. El concepto usual del sorbente de fase sólida con poros físicos en su área de superficie puede no estar tan cerca de la estructura real, apariencia y comportamiento de los materiales de biosorción^{5,6}.

Actualmente se sabe que, como ocurre con el proceso de intercambio iónico, éstos cumplen aparentemente un papel muy importante en la bioadsorción; al menos un ion de la estructura molecular del sorbente es intercambiado por otro del mismo tipo de carga que ingresa. Una característica importante de la isoterma de sorción es una región inicial creciente que significa que existe gran afinidad por las especies y es indicada por el coeficiente b de la expresión de Langmuir. A menor valor de b existe mayor afinidad. Para determinar la eficiencia hay que observar el q_{max} y la pendiente del proceso inicial de sorción que es expresada por el parámetro b de la expresión de Langmuir.^{5,6}

En este artículo se estudió el equilibrio de biosorción de Pb^{2+} en el alga *Ascophyllum nodosum* mediante los modelos de Langmuir y Freundlich. Los análisis FT-IR, SEM – EDAX y pK_a permitieron el reconocimiento de los principales grupos funcionales característicos, la morfología y composición.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del alga

El *Ascophyllum nodosum* fue proporcionado por el Dr. Eric Guibal del laboratorio de investigación de Ing. Industrial y Medio Ambiente de la Escuela de Minas de Alés-Francia.

Pretratamiento del alga

El alga fue lavada con agua desionizada y secada en una estufa de vacío a 45°C. Luego se molió y tamizó para obtener diferentes tamaños de partículas ($G < 5\mu m$ y $75\mu m < G < 180\mu m$); el tamizado se suspendió en una solución de HCl 0,1N y se puso en agitación magnética constante (LAB-LINE) por una hora con el objeto de protonar los sitios activos. Se filtró al vacío y lavó con abundante agua desionizada para eliminar el exceso de ácido. Se dejó secar durante 24h a temperatura ambiente. Finalmente, se refrigeró en frascos herméticos hasta su uso.

Estabilización de *Ascophyllum nodosum*

Es un proceso que consiste en hacer reaccionar químicamente el material de desecho biológico o biopolímero para mantener su estructura y estabilidad y hacerlos resistentes a pH ácidos y así se evita la lixiviación de la materia orgánica que consiste en que un disolvente líquido que pasa a través de un sólido pulverizado produce la elución de uno o más componentes del sólido. Este fenómeno de disolución implica la formación de un ion complejo; en el caso del *Ascophyllum nodosum* el alginato se solubiliza en el medio debido a que el agua es un agente de lixiviación que afecta la estructura y estabilidad del biopolímero y, además, afecta las propiedades de adsorción de metales.

Este proceso se realizó mezclando 20 g de biomasa seca con 100 mL de solución de CaCl_2 0,2 M a pH 5 ajustándolo con NaOH 1M y HCl 1M y en agitación durante 24 h. Al término del tratamiento la biomasa fue lavada con abundante agua purificada por medio de un sistema de ósmosis reversa para remover cualquier exceso de CaCl_2 . El filtrado fue descartado y el alga reticulada fue secada a 45°C en una estufa al vacío durante 24 h.

Durante el proceso de reticulación se producen dos fenómenos químicos importantes: Primero se produce la protonación de la biomasa con HCl, de esta forma el protón desplaza a los iones de los metales: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} adsorbidos por los grupos funcionales (ácido carboxílico, ácido sulfónico y otros) del alga. En segundo lugar, se hace reaccionar la biomasa con una solución acuosa de un ión dado en alta concentración (Ca^{2+}) para que este ocupe la mayoría de grupos funcionales cercanos.⁷

Determinación del pKa

Se agregó 0,259 g de alga (0 – 75µm) pretratada con HCl al 100mL de solución de KCl 0,1N con el fin de mantener una fuerza iónica estable durante toda la titulación. Se tituló con una solución valorada de KOH 0,2446 N en el intervalo de pH 2 hasta 12. La titulación se realizó a 25°C, manteniendo el recipiente con burbujeo constante de nitrógeno para evitar la presencia de oxígeno y dióxido de carbono.

El pKa fue obtenido a partir del pH correspondiente al momento en el cual la volumen de solución de NaOH añadido es igual a la mitad del volumen valorante (V_A). En esta condición se cumple que el número de equivalentes de los ácidos 1,4 β – D manurónico (M) y α-L-gulurónico (G) en sus formas protonadas es igual al número de equivalentes de los mismos en forma aniónica.

Isoterma de adsorción

La muestra seca y pulverizada fue clasificada de acuerdo a tamaño de partícula mediante el método de molienda y tamizado. Asimismo, se comprobó que a pH 4 se produce la máxima capacidad de sorción. Para los estudios de equilibrio se preparó soluciones de concentraciones variables en un rango de 20 a 100 ppm de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y 15 a 25 mg de biosorbente (0 – 75 µm) /150 mL al pH óptimo determinado anteriormente (pH 4). Se colocó en agitación a 250 rpm por 72 horas a temperatura ambiental, luego se filtró y determinó la concentración del metal por la técnica de Absorción Atómica.

Caracterización

Las muestras sin estabilizar, después de su estabilización y después de la biosorción del metal fueron caracterizadas mediante el método de FT-IR y SEM-EDAX.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis por FT-IR

Se realizó el análisis por Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) para la caracterización de grupos funcionales del bioadsorbente antes de la estabilización con cloruro de calcio, después de la estabilización y después de la biosorción de plomo. En general, los cambios producidos en las bandas de un espectro IR para una muestra luego de un proceso determinado están relacionados con los cambios en la composición de los grupos funcionales de la estructura de dicha muestra. La figura 1 representa los espectros obtenidos del alga *Ascophyllum nodosum* antes y después del proceso de biosorción de Pb (II).

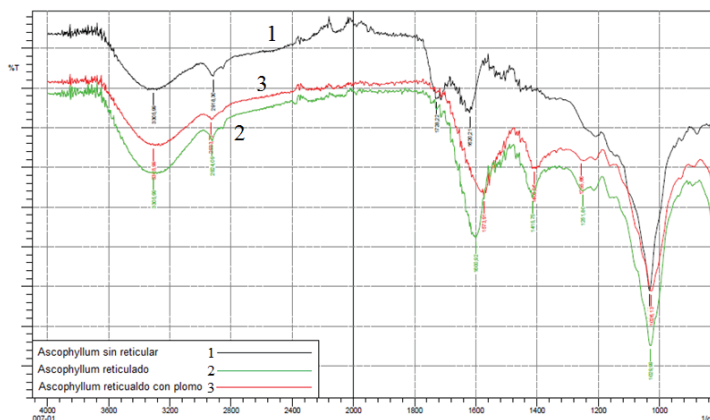


Figura 1. Espectro FT-IR del *Ascophyllum nodosum*

Las bandas ubicadas en $3305,99\text{ cm}^{-1}$ corresponden a los grupos hidroxilo. Después de la biosorción de Pb (II), los espectros FT-IR han cambiado poco. La tabla 1 muestra las bandas de estiramiento asimétrico de los grupos carboxilato, $(\text{VCOO})_{\text{asim}}$, alrededor de $1620,21\text{ cm}^{-1}$ para la muestra sin reticular, 1600 cm^{-1} para la muestra reticulada y $1563,91\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada después de la biosorción de Pb (II) y de estiramiento simétrico de los grupos carboxilato, $(\text{VCOO})_{\text{sim}}$, de $1415,75\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada y $1409,96\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada después de la biosorción con el metal. Las pequeñas disminuciones que se observan en torno a 1600 cm^{-1} para la muestra reticulada antes de la biosorción y después ($1600,92\text{ cm}^{-1}$ a $1573,91\text{ cm}^{-1}$) y a 1400 cm^{-1} (que pasó de $1415,75\text{ cm}^{-1}$ a $1409,96\text{ cm}^{-1}$) también han sido observadas por Sheng *et al.*⁸ Esto se debe a que la densidad de carga, el radio y el peso atómico del catión cambian, creando un nuevo ambiente en todo el grupo carbonílico. Por lo tanto se justifica un cambio en la banda. Estos cambios en los valores sugieren un mecanismo de biosorción del metal por quelación bidentada en los grupos carboxilo.⁸ La probable estructura de la unión metálica en un alga marrón tiene la forma:⁸

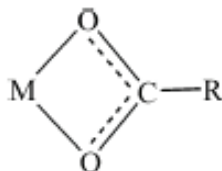


Figura 2. Representación del mecanismo de quelación bidentada.⁸

Las bandas en torno a 2920 cm^{-1} y que se superponen a la banda ancha perteneciente al grupo hidroxilo ($3305,99\text{ cm}^{-1}$) corresponden a la absorción del enlace C–H alifático ($2918,30\text{ cm}^{-1}$ para la muestra antes de reticular, $2924,09\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada y $2933,77\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada después de la biosorción con el metal) y finalmente las bandas que aparecen en torno a 1030 cm^{-1} ($1031,92\text{ cm}^{-1}$ para la muestra antes de reticular, $1029,99\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada y $1026,13\text{ cm}^{-1}$ para la muestra reticulada después de la biosorción con el metal) corresponden a la absorción de tensión de enlace C–O.

Tabla 1. Principales señales del espectro FT-IR para *Ascophyllum nodosum*.

Asignaciones y observaciones	Señales (cm^{-1})		
	Muestra antes de reticular	Muestra estabilizada	Muestra estab. después de la biosorción de Pb
Banda correspondiente al grupo funcional OH	3305,99	3305,99	3305,99
Banda correspondiente al enlace C–H alifático.	2918,30	2924,09	2933,77
Banda correspondiente al estiramiento asimétrico del grupo –COO.	1728,22 1620,21	1600,92	1573,91
Banda correspondiente al estiramiento simétrico del grupo –COO.	-	1415,75	1409,96
Banda correspondiente al estiramiento del enlace C–O.	1031,92	1029,99	1026,13

Análisis SEM – EDAX

El análisis con espectroscopía de rayos X con energía dispersiva, EDAX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), permite determinar la composición elemental de los elementos existentes de un material determinado y el método de microscopía electrónica de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy) puede ser empleado para estudiar la morfología de las superficies. Con ambas técnicas se realizó la caracterización de la superficie del biosorbente antes de su estabilización con cloruro de calcio y después, posteriormente, después de la biosorción de plomo.

Las figuras 3, 4 y 5 muestran las microfotografías SEM del alga *Ascophyllum nodosum* en

las tres etapas del proceso. La caracterización morfológica indicada por las microfotografías nos indica la heterogeneidad de las partículas. En los espectros EDAX se observa una señal muy intensa de C y otra de menor intensidad de O características en el biopolímero. El pico del elemento Pb puede observarse en la figura 5; también se detectó picos de Au en los tres espectros debido al tratamiento con polvo de oro utilizado antes de la medición.

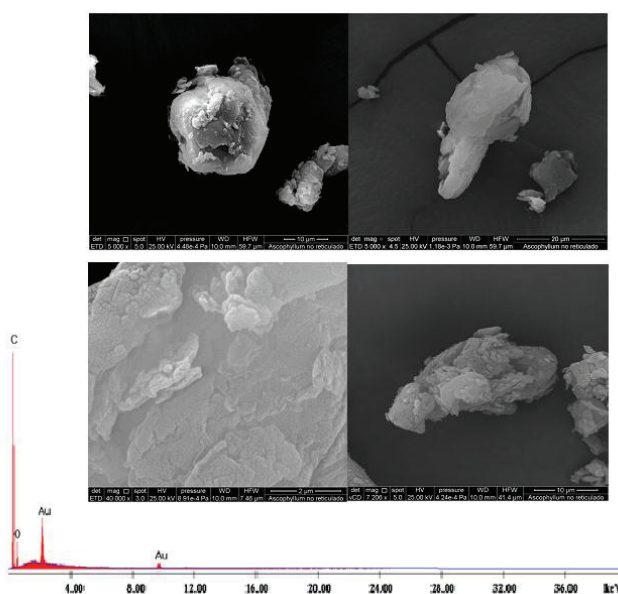


Figura 3. Microfotografía SEM y espectro EDAX del *Ascophyllum nodosum*

c:\edax32\genesis\genspc.spc

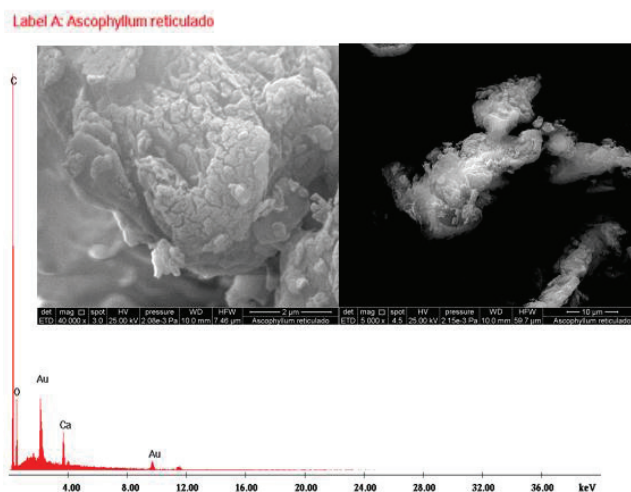


Figura 4. Microfotografía SEM y espectro EDAX del *Ascophyllum nodosum* estabilizado

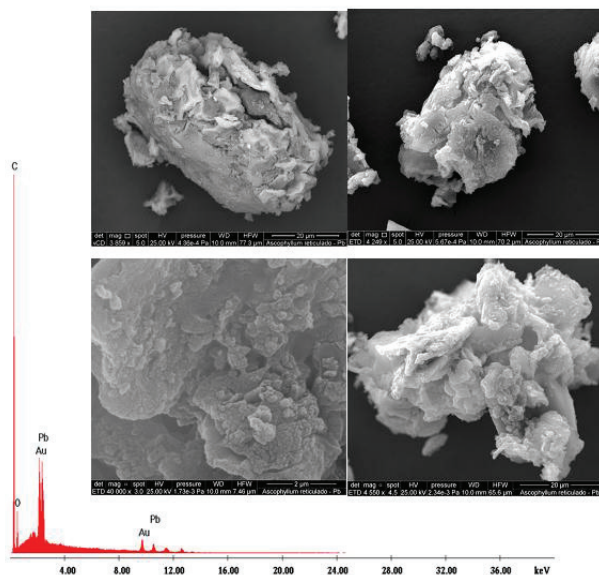


Figura 5. Microfotografía SEM y espectro EDAX del *Ascopyllum nodosum* estabilizado después de la biosorción del plomo

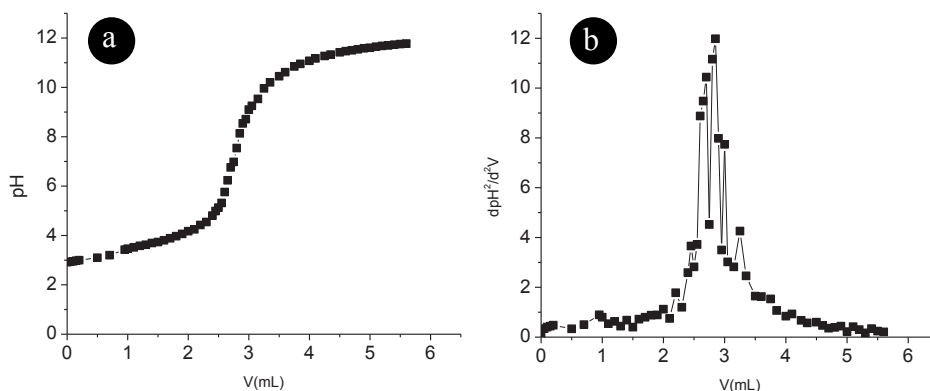


Figura 6. **a.** Neutralización del *Ascopyllum nodosum*. Volumen valorante, $V_A = 2.85$ mL, $pK_a = 3.71$. **b.** Primera derivada de **a.**

Equilibrio ácido – base del alga *Ascopyllum nodosum*

Sheng *et al.*⁸ determinaron que los grupos funcionales que se unen a metales pesados en las algas marinas son carboxilo, fosfatos y ácidos sulfónicos, bajo las formas de proteínas fosfatadas, alginato y fucoidanos cuyos pK_a son 3-4; 3,5-4,5 y 1-2, respectivamente.^{8,9} En la figura 6a se observa que el punto de equivalencia es alrededor del pH 8, pudiendo corresponder a distintos grupos funcionales característicos en las algas marinas. El pK_a obtenido se encuentra dentro del intervalo de pK_a que presentan los ácidos carboxílicos

simples (3,75 – 4,89).¹⁰ Esta propiedad sugiere que los alginatos contienen un considerable grado de disociación al igual que los ácidos carboxílicos simples, permitiendo la quelación con especies catiónicas como las que forman los metales cuando los grupos carboxilos se encuentran desprotonados.

Estudio del equilibrio de biosorción

La isoterma de adsorción de plomo en *Ascophyllum nodosum* está representada en la figura 7. La línea continua representa el ajuste a la ecuación de la isoterma de Langmuir y la línea punteada representa el ajuste a la ecuación de la isoterma de Freundlich. La tabla 2 resume los parámetros para ambos modelos obtenidos a partir del procesamiento de datos empleando el programa estadístico Origin 6.0. El coeficiente de correlación no lineal del ajuste al modelo de Langmuir es mayor al que se obtiene cuando se hace el ajuste al modelo de Freundlich. Este valor confirma la alta afinidad que presentan las algas pardas por el Pb (II) en la monocapa. La capacidad máxima de sorción obtenida en este estudio ($q = 227,56$ mg/g) para el *A. nodosum* excede en un 29% a la capacidad máxima obtenida por Romera et al.¹¹ al emplear mayores concentraciones de metal y biosorbente a las mismas condiciones de pH y temperatura. De igual forma, los valores de capacidad máxima de sorción son ligeramente mayores a los hallados para *Fucus vesiculosus* descritos por Mata¹¹.

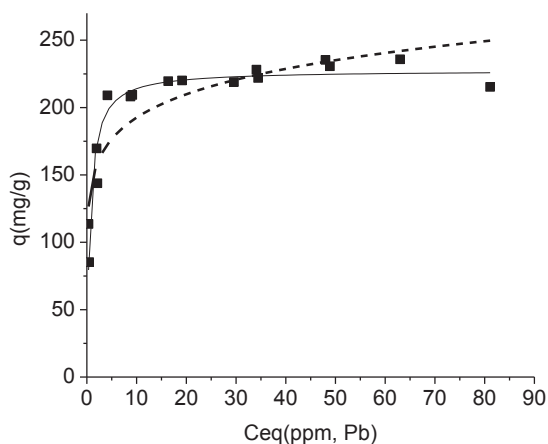


Figura 7. Isooterma de adsorción de Pb (II) en *Ascophyllum nodosum* estabilizado. La curva de tendencia para el modelo de Langmuir está representada por la línea continua (—) y para el modelo de Freundlich está representada por la línea punteada (- - - -).

A diferencia de la curva ajustada al modelo de Langmuir en donde se presenta una tendencia asíntótica hacia el valor de la q_{max} a medida que aumenta C_{eq} , la curva ajustada al modelo de Freundlich no presenta una región de convergencia. Por este motivo, el modelo de isoterma de Freundlich es válido únicamente para sistemas en donde aún no se ha alcanzado el equilibrio.

Aunque la constante de Langmuir es dependiente de las condiciones experimentales tales como el pH de la solución y temperatura, representa un buen indicador en la comparación

de procesos empleando diferentes biosorbentes y un mismo sorbato metal. Otro factor importante en el análisis del biosorbente es el gradiente inicial de la isoterma de adsorción. En la ecuación de Langmuir, este gradiente inicial corresponde a la constante de afinidad, b . Un alto valor de esta constante de afinidad favorece el proceso.

Tabla 2. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich (tamaño de partícula: 0 – 75 μm , pH 4).

Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
$q_{\text{max}}(\text{mg/g})$	$b(\text{L/mg})$	R^2	k^a	n	R^2
227,585	1,578	0,9074	144,695	8,058	0,7950

a Unidades de k : $\text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n}$

CONCLUSIONES

El alga *Ascophyllum nodosum* tratada con cloruro de calcio resultó ser un biosorbente eficaz para la remoción de plomo (II). A pH inicial entre 4 y 5 la máxima capacidad de adsorción alcanzada fue 230 mg/g.

Los resultados obtenidos en el equilibrio de biosorción presentaron un coeficiente de correlación mayor, R^2 , para el modelo matemático de Langmuir, verificando, tal como señala Castellán¹², que la adsorción química no va más allá de una monocapa en la superficie, por lo que la isoterma de Langmuir es más apropiada para interpretar estos datos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecemos al Departamento de Ciencias Exactas-Sección Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía Alberto Cazorla Tallero de la Universidad Peruana Cayetano Heredia y al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo brindado en la presente investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Viglio, F., Beolchini, F., Removal of metals by biosorption: 2 Review. *Hidrometallurgy*, 1997;44: 301-306.
2. Volesky, Bohumil, Sorption and Biosorption. Published by Bv Sorbex, Inc. – Montreal-St Lambert, Quebec, Canadá, 2003.
3. Volesky, B; Holan, ZR., Biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Progr.*, 1995;11(3): 235 – 250.
4. Pagnanelli, F., Esposito, A., Toro, L., Viglio, F., Metal Speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn, and Cd biosorption onto *Sphaerastilus natans*: Langmuir-Type empirical model.

Water Research, 2003;37: 627-633.

5. Tapia, N., Aplicaciones ambientales de la biotecnología en la industria: Adsorción y Biosorción, Mecanismos y principales modelos para describir el fenómeno de biosorción, Proyecto Palma, PUCP, 3, 5 y 6 de agosto, 1 – 17. 2002.
6. Guibal, E., “Biosorción y adsorbentes para el tratamiento de efluentes minero-metalúrgicos e industriales”, Curso internacional, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Facultad de Ciencias y Filosofía. 1997.
7. Davis, A., Volesky, B., Mucci, A., A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 2003;37: 4311-4330.
8. Pin Xin Sheng, Yen-Peng Ting, J. Paul Chen, Liang Hong., Sorption of lead, cooper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mecanismos, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004;275:131-141.
9. WHO (World Health Organization). WHO Guidelines for Drinking Water Quality. 3rd Edition. Recommendations. 2004.
10. Wade, L., *Química Orgánica*. Ed. Prentice Hall Hispanoamericana, S. A. 2002.
11. Romera, E., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. & Muñoz, J., Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. *Bioresource Technology*, 2007; 98: 3344-3353.
12. Castellan, G.W. Physical Chemistry. Massachusetts. Addison-Wesley Publishing Company. 1983.

ESTUDIO MORFOLÓGICO Y ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE CuO EMPLEANDO TÉCNICAS DE DISPERSIÓN DE LUZ Y RAYOS X

G. Ríos^a, C. Giannini^b, D. Siliqi^b, D. Altamura^b, T. Sibillano^b, J.L. Solís^a, M.M. Gómez^{*a}

RESUMEN

Nanopartículas esféricas de óxido de cobre (CuO) fueron sintetizadas por vía húmeda partiendo de acetato de cobre e hidróxido de sodio. Las nanopartículas de CuO fueron caracterizadas por dispersión dinámica de luz (DLS de los términos en inglés *Dynamic Light Scattering*) y por dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS de los términos en inglés *Small Angle X-Ray Scattering*). Además, para completar el estudio estructural y morfológico de las nanopartículas se hicieron análisis de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. Los resultados mostraron que las nanopartículas de CuO presentaron alta dispersión. Sin embargo, estrecha distribución de tamaños en las poblaciones de tamaños menores de 100 nm. Además se observó muy buena concordancia entre las medidas de dispersión de luz y rayos X, así como con difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Palabras clave: CuO, nanopartículas, dispersión dinámica de luz (DLS), dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS).

ABSTRACT

Spherical copper oxide (CuO) nanoparticles were synthesized by wet route using copper acetate and sodium hydroxide. The CuO nanoparticles were characterized by dynamic light scattering (DLS) and small angle X-ray scattering (SAXS). Furthermore to complete structural and morphological studies of the nanoparticles were performed X-ray diffraction and electron microscopy analysis. The results displayed that the CuO nanoparticles showed high dispersion; however, has a narrow size distribution for particles with size less than 100 nm. Besides, the correlation between dispersion analysis, light and X-ray, and X-ray diffraction and electron microscopy was very good.

Key words: CuO, nanoparticles, dynamic light scattering (DLS), small angle X-ray scattering, X-ray diffraction (SAXS).

INTRODUCCIÓN

Actualmente, las nanopartículas de CuO poseen un gran interés debido a sus novedosas propiedades y su amplio potencial para aplicaciones catalíticas, fotocatalíticas, energéticas (como su uso en celdas solares y electrodos para baterías), electrónicas (para uso en sensores de gases) y ambientales (materiales antimicrobiales).¹⁻⁵ Para toda esta gama de aplicaciones es de gran importancia obtener polvos constituidos de nanopartículas de alta calidad y ultra finos, con características específicas requeridas en términos de tamaño, morfología, microestructura, pureza, etc; dado que, el conjunto de todas estas características determinan el rendimiento de los productos finales.

Algunos métodos para la preparación de nanopartículas de CuO han sido reportados, tales

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima25, Perú mgomez@uni.edu.pe

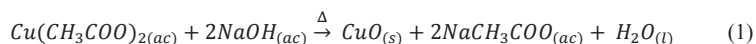
^b Institute of Crystallography, Italian National Research Council, Via Amendola 122/O, Bari, Italia

como el método de precipitación rápida,^{6,7} molienda mecánica de polvos comerciales,⁸ el método sonoquímico,⁹ método de reacción de estado sólido de un solo paso a temperatura ambiental,¹⁰ método de rociado pirolítico asistido con ultrasonido,¹¹ etc. Entre las diferentes técnicas de síntesis desarrolladas durante los últimos años, el método de precipitación rápida de nanopartículas de CuO es un método con gran potencial porque es simple, económico, seguro y eficiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de las nanopartículas de CuO

La síntesis de las nanopartículas de CuO se realizó empleando 250 ml de una solución acuosa 0,020 M de acetato de cobre monohidratado, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, a la cual se le agregó, gota a gota ácido acético glacial, CH_3COOH , hasta alcanzar un pH~4. Posteriormente la solución fue simultáneamente agitada durante 3 min a 400 rpm y calentada hasta una temperatura cercana a los 100 °C. Luego se agregó 1,5 ml de una solución de hidróxido de sodio 11 M. La reacción química que representa el proceso de síntesis del CuO es:



Para el lavado del precipitado de CuO marrón oscuro, se eliminó el líquido sobrenadante y se agregó agua destilada; se agitó y se procedió a centrifugar para separar nuevamente el precipitado.

Los análisis de la morfología de las nanopartículas por medio de las técnicas de dispersión se desarrollaron empleando dos suspensiones acuosa de nanopartículas (muestras 1 y 2) a una concentración 1mg/ml a un pH~6.

Para los análisis estructurales y morfológicos por medio de difracción de rayos X y microscopía electrónica, respectivamente, las nanopartículas se secaron a 80°C durante 2 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las nanopartículas de CuO

La caracterización estructural y morfológica de un material nanoparticulado es un factor determinante para entender sus propiedades, no solo físicas sino también químicas, y en base a ello explorar diversas aplicaciones tecnológicas que permitan obtener un mayor rendimiento de sistemas energéticos, mecánicos, ambientales, etc.

En esta sección presentamos el estudio morfológico de las nanopartículas de CuO mediante técnicas de dispersión de luz y de rayos X. Finalmente, estos análisis han sido complementados con estudios de difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Dispersión de luz

Para desarrollar esta caracterización se empleó un equipo analizador de partículas Brookhaven Instruments 90Plus Nanoparticle Size Analyzer.

Previo a cada medida, las suspensiones de las nanopartículas de CuO fueron sonicadas durante 2 min. Cada medida consistió en tres corridas de 20 s cada una. Se empleó un láser de longitud de onda (λ) de 658nm a un ángulo de detección (dispersión) de 90° . Se consideró a las partículas de CuO (índice de refracción $n_{CuO} = 2,741 + 0,389i$) como esféricas difundiéndose con movimiento Browniano en agua (índice de refracción $n_{H_2O} = 1,33$ y viscosidad 0,890 cP) a una $T = 25^\circ C (=298K)$.

La figura 1 muestra los histogramas para las dos muestras de CuO sintetizadas. La frecuencia relativa está denotada como Intensidad, la cual está definida como intensidad dispersada relativa de las poblaciones de partículas dispersadas por unidad de tamaño de clase.

$$Intensidad = \left(\frac{100}{I_0} \right) \frac{dI}{dD} \quad (2)$$

Donde I_0 es la intensidad dispersada de partículas dentro de la población total de partículas dispersadas, dI es la intensidad de la población de partículas dispersadas de tamaño dD

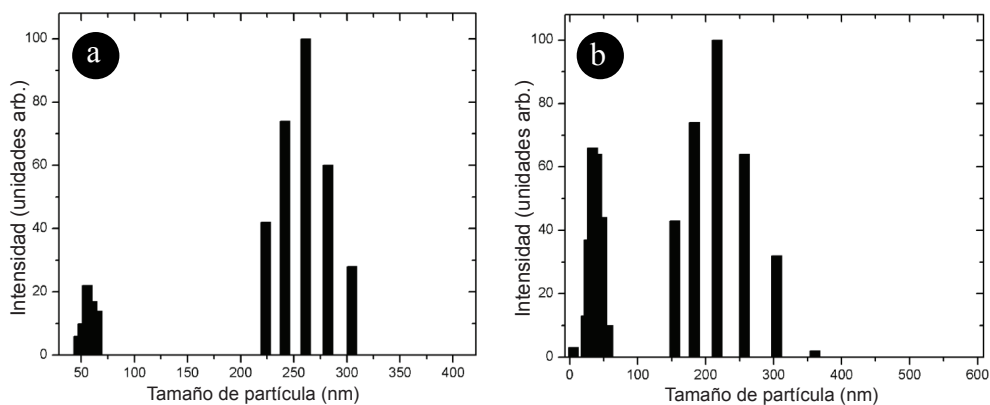


Figura 1. Distribución de tamaños de las nanopartículas del CuO respecto a la intensidad dispersada relativa para (a) muestra 1 y (b) muestra 2.

De las figuras 1a y 1b se puede observar que ambas muestras presentan dos poblaciones de nanopartículas. Para el caso de la muestra 1 (figura 1a) una población está alrededor de 55 nm y otra alrededor de 261 nm. Mientras que para el caso de la muestra 2 (figura 1b) las poblaciones presentaron los tamaños de 37 nm y 217 nm.

Dispersión de rayos X en ángulos pequeños

El equipo utilizado para estas medidas fue un sistema SAXS/WAXS del XMILab, equipado con fuente de ánodo rotante Rigaku Fr-E+ (2,5 kW de potencia) de emisión CuK_α ; $\lambda = 0,15405$ nm, acoplado a un arreglo óptico focalizante CMF 15-105, y cámara SMAX3000; la dispersión a ángulo pequeño se colectó en un detector multi-hilo (1024x1024 píxeles)

puesto a 2,2 m de distancia de la muestra. El intervalo accesible en términos de vectores de dispersión fue entre 0,006 y 0,2 Å⁻¹, mientras que el rango angular accesible entre -1 y +6°.

El tamaño del haz en la posición de las muestras fue de aproximadamente 200 μm de diámetro; y se usó un bloqueador de haz de 5,5 mm.

Previo a las medidas se empleó para la calibración del equipo un polvo estándar de *Ag Behenate* puesto en un capilar de 8 mm de diámetro y se midió su dispersión de rayos X con el objetivo de determinar la relación pixeles ↔ vectores q.

Los análisis se realizaron para el solvente y las soluciones puestas en capilares de 8 mm en diferentes posiciones de cada capilar y para tiempo de colección de datos de 600 s y 1200 s. La intensidad del haz incidente (la máxima intensidad transmitida sin muestra) fue medida dentro de la cámara por un detector adicional. La intensidad proveniente de la dispersión de rayos X fue medida por un detector 2D a 2,2 m lejos de la muestra.

La intensidad dispersada colectada fue la proveniente de la región central de cada capilar (para el solvente y cada suspensión solución). Similarmente, la intensidad transmitida fue medida en los mismos puntos investigados en el experimento SAXS, y el coeficiente de transmisión (*T*) fue calculado en cada punto como:

$$T = \frac{I_{\text{Transmitido}}}{I_0} \quad (3)$$

donde I_0 es la intensidad del haz primario; en los experimentos se ha considerado que $I_{\text{solución}} \approx I_{\text{solvente}}$. La intensidad del *Background* (la intensidad total debido al solvente, aire dentro de la cámara, ventanas, etc., es decir, sin muestras) $I_{\text{Background}}$ fue entonces sustraído de los datos de dispersión para obtener la intensidad de las partículas $I_{\text{Partículas}}$ solamente, tomando en cuenta los coeficientes de transmisión según:

$$I_{\text{Partículas}} = I_{\text{medido}} - T \times I_{\text{Background}} \quad (4)$$

La figura 2 muestra los perfiles de dispersión obtenidos directamente de los experimentos para (a) el solvente, (b) para la muestra 1 y (c) la muestra 2. El ángulo azimutal representado por α es el azimutal (no ángulo de dispersión) el cual está definido en el plano de detección como el ángulo en posición normal (trigonométrico) cuyo vértice coincide con el punto de impacto entre el haz de rayos X y la muestra. Para cada muestra se ha considerado varios puntos del capilar, pero por razones prácticas, en las siguientes figuras se está mostrando sólo un punto del capilar.

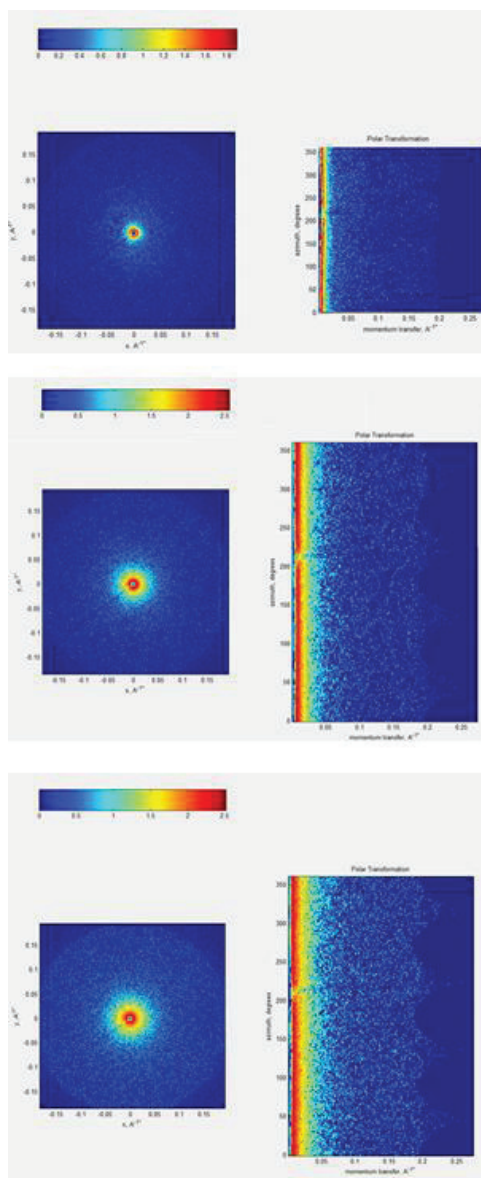


Figura 2. Perfil de dispersión de (a) la matriz o solvente (agua), (b) muestra 1 y (c) muestra 2, en un punto central del capilar (de coordenadas: $x = 22,5$ mm, $y = 0,016$ mm) con un tiempo de medición de 600 s y 1200 s. (Izquierda) En coordenadas cartesianas: $x = q_x$, $y = q_y$. (Derecha) En coordenadas polares: $x = q$, $y = \alpha$, $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$, $0^\circ < \alpha < 360^\circ$, α es el ángulo azimutal (ángulo central en posición normal del perfil de dispersión). La escala de grises corresponde a los valores de intensidad dispersada. Gris oscuro para intensidad: 0, y blanco para intensidad: 2,5. La posición del bloqueador del haz debería ser mostrada en ausencia de dispersión (como una línea gris oscura) a un ángulo ' α ' ligeramente mayor que 200°

Comparando los resultados SAXS con los obtenidos por DLS se puede ver que, particularmente para la muestra 2 (partículas con diámetro alrededor de 30 nm en promedio), el diámetro promedio de partícula obtenido por SAXS está en buen acuerdo con el diámetro promedio de partícula en la intensidad vs. diámetro obtenido con DLS. Efectivamente, la configuración SAXS usada para el experimento no es muy sensible para partículas más grandes que 100 nm (a causa de los 2,2 m de distancia muestra-detector y los 5,5 mm de dimensión del bloqueador de haz). Así que la población de partículas con tamaños más grandes en cada muestra básicamente no es esperado que contribuya en la señal SAXS. Una comparación consistente entre los datos DLS y SAXS debería hacerse entonces considerando solamente la población de partículas de tamaño medio comprendido entre el rango común de 1-100nm. En el caso de la muestra 1 un diámetro promedio de partícula en el rango 33 - 36 nm fue obtenido de SAXS, el cual debería ser comparado con el diámetro promedio de 55 nm obtenido por DLS para la población de tamaños más pequeños. Esta discrepancia en tamaños puede ser explicada debido a que según DLS la concentración de nanopartículas más pequeñas en la muestra 1 es menor comparada con la muestra 2, sin embargo la medida de SAXS es independiente de la concentración y se realizaron medidas en varios puntos del capilar.

La tabla 1 muestra la comparación de los resultados obtenidos por ambas técnicas DLS y SAXS.

Tabla 1. Comparación de los resultados obtenidos por dispersión de luz (DLS) y dispersión de rayos X en ángulos pequeños (SAXS).

Muestra de nanopartículas de CuO	Diámetro DLS (nm)	Diámetro SAXS (nm)
1	57	34
2	37	29

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La morfología de las nanopartículas fue investigada por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM de los términos en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*) usando un microscopio JEOL JSM-7100FT operado a un 1 kV de voltaje. Las muestras también fueron analizadas a 30kV usando un detector STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*). Previo a cada análisis las nanopartículas de CuO fueron dispersadas en alcohol con sonicación durante unos minutos.

La figura 3 presenta las micrografías de nanopartículas de CuO. Como se puede observar en la figura 3a, las nanopartículas están aglomeradas formando cúmulos de alrededor de 30 nm que, a su vez, forman extensiones largas de varios cientos de nanómetros. Estos cúmulos a su vez están constituidos por nanocristales que presentan un tamaño aproximado de 10 nm (Figura 3b).

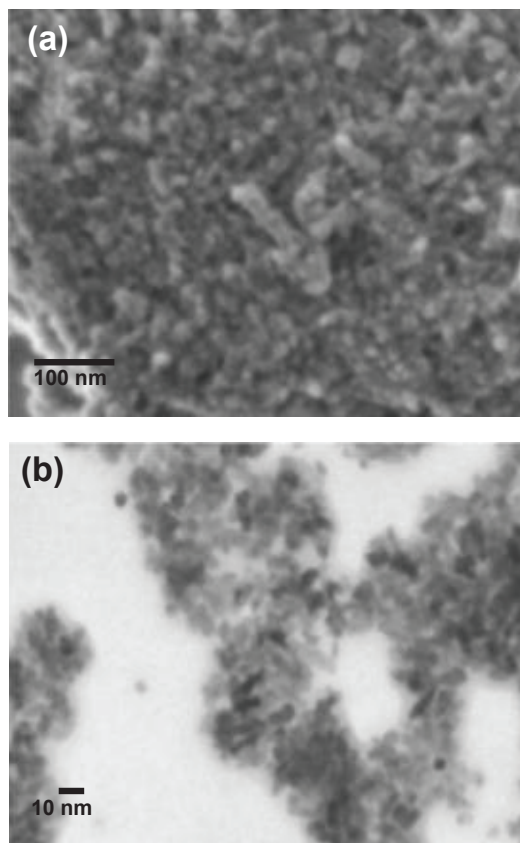


Figura 3. Micrografías electrónicas de nanopartículas de CuO. (a) Imagen obtenida bajo la modalidad de SEM y (b) imagen obtenida en modo STEM.

Difracción de rayos X

La estructura y tamaño de dominios cristalinos de las nanopartículas de CuO fueron determinadas por difracción de rayos X usando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operando con radiación CuK_α ($\lambda = 0,15045$ nm) a 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de ángulo de 3 deg min^{-1} . Para la determinación del tamaño de cristalino de las nanopartículas los datos de difracción fueron analizados con un proceso general de convolución (Topas-Academic) permitiendo, en principio, cualquier combinación de funciones apropiadas para ser empleadas para modelar el perfil del difractograma del CuO obtenido.¹²

La figura 4 muestra el difractograma obtenido experimentalmente y el análisis efectuado con el programa Topas. Todos los picos pudieron ser indexados perteneciendo a la fase tenorita de acuerdo a la base de datos JCPDS número 45-0937. Los tamaños de los dominios cristalinos fueron determinados a partir del ancho de las líneas (picos) de difracción de

rayos X asumiendo una función Voigt.¹³ El tamaño del dominio cristalino promedio para las nanopartículas de CuO fue ~ 8 nm.

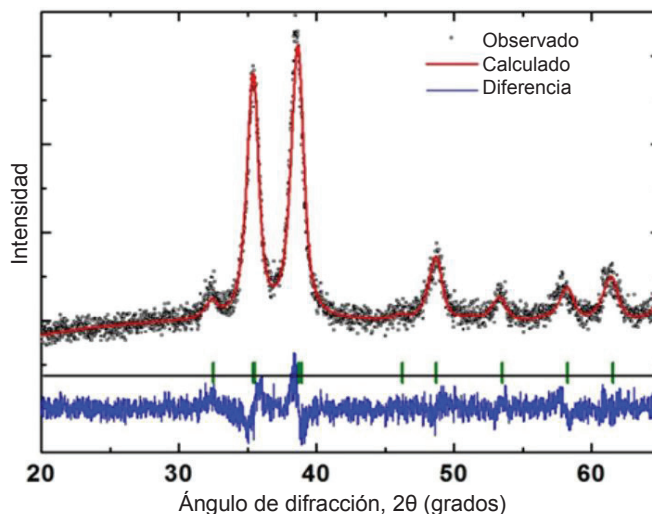


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de CuO.

CONCLUSIONES

Las muestras de CuO sintetizadas por precipitación rápida están formadas estructuralmente por nanopartículas constituidas por una red monoclinica de base centrada, con dominios cristalinos de ~ 8 nm de tamaño en promedio. Estos cristallitos formaron principalmente conglomerados de partículas esféricas de 30 nm de diámetro promedio y también cúmulos largos de aproximadamente 102 nm. Las técnicas de dispersión de luz (DLS) y rayos X en ángulos pequeños (SAXS) fueron empleadas para determinar su morfología y tamaño, y se encontró muy buena concordancia en los resultados obtenidos entre ambas.

AGRADECIMIENTO

Uno de nosotros (G.R.) agradece al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería (IGI-UNI) por la beca otorgada.

El presente trabajo fue desarrollado bajo el auspicio de la Cooperación Científica Bilateral entre la CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche - Italia) y el CONCYTEC (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología – Perú).

BIBLIOGRAFÍA

1. Ben-Moshe T, Dror I, Berkowitz B. Oxidation of organic pollutants in aqueous solutions by nanosized copper oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2009**;85(3–4):207-11.

2. Musa AO, Akomolafe T, Carter MJ. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. **1998**;51(3–4):305-16.
3. Bandara J, Guasaquillo I, Bowen P, Soare L, Jardim WF, Kiwi J. Photocatalytic Storing of O₂ as H₂O₂ Mediated by High Surface Area CuO. Evidence for a Reductive–Oxidative Interfacial Mechanism. *Langmuir*. **2005**;21(18):8554-9.
4. Shishiyanu ST, Shishiyanu TS, Lupan OI. Novel NO₂ gas sensor based on cuprous oxide thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2006**;113(1):468-76.
5. Podhajecky P, Scrosati B. Copper oxide cathodes for lithium organic electrolyte batteries. *Journal of Power Sources*. **1985**;16(4):309-17.
6. Zhu J, Li D, Chen H, Yang X, Lu L, Wang X. Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method. *Materials Letters*. **2004**;58(26):3324-7.
7. Lanje AS, Sharma SJ, Pode RB, Ningthoujam RS. Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles. *Adv Appl Sci Res*. **2010**;1(2):36-40.
8. Bianchi AE, Stewart SJ, Punte G, Viña R, Plivelic TS, Torriani IL. Grain growth of CuO nanocrystal activated by high energy ball milling. *Physica B: Condensed Matter*. **2007**;389(1):135-9.
9. Deng C, Hu H, Ge X, Han C, Zhao D, Shao G. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2011**;18(5):932-7.
10. Xu JF, Ji W, Shen ZX, Tang SH, Ye XR, Jia DZ, et al. Preparation and Characterization of CuO Nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*. **1999**;147(2):516-9.
11. Oh SW, Bang HJ, Bae YC, Sun Y-K. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co₃O₄, CuO, and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Power Sources*. **2007**;173(1):502-9.
12. Cheary RW, Coelho AA, Cline JP. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *J Res Natl Inst Stand Technol*. **2004**;109:1-25.
13. Cheary RW, Coelho A. A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting. *J Appl Cryst*. **1992**;25:109-21.

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LOS FRUCTOOLIGOSACÁRIDOS DE YACÓN (*Smallantus sonchifolius*)

Inga Guevara, Marianela^{a*}; Betalleluz Pallardel, Indira^{a*}; Kina Noborikawa, Melissa^{a*}; Campos Gutierrez, David^{a*}

RESUMEN

La investigación comprendió dos etapas: En la primera se realizó un screenning o cribado para evaluar el efecto de los factores más significativos: temperatura, tiempo y relación materia prima/solvente (MP:S) sobre el proceso de extracción de fructooligosacáridos (FOS) y azúcares reductores (AR) a partir de harina de yacón usándose un arreglo factorial 2^k. Los niveles planteados para los factores fueron: tiempo 5-40 minutos; relación MP:S 1:10-1:70 g/ml; temperatura 30-90°C; las variables respuestas fueron: rendimiento de extracción de FOS y AR. Los resultados indicaron que el factor relación MP:S tuvo un efecto significativo sobre la extracción de FOS y AR (*p-value*<0,05). En la siguiente etapa se evaluó diferentes niveles de relación MP:S (1:10-1:100 g/ml) manteniendo el tiempo 5 minutos y la temperatura 30°C. La máxima extracción y la mayor recuperación del extracto se obtuvo con la relación MP:S 1:30 g/ml. Finalmente, se empleo dos modelos cinéticos para describir el proceso de extracción de FOS y AR (1-60 min), dando valores de R²: 0,97-0,99, respectivamente. Los resultados señalan que la relación MP:S 1:30, tiempo 10 minutos y temperatura de 30 °C aseguran un máximo rendimiento en la extracción de FOS (37,60 ± 0,50 % bs).

Palabras clave: Extracción, fructooligosacáridos, yacón, azúcares reductores

OPTIMIZING THE EXTRACTION PROCESS FRUCTOOLIGOSACARIDOS OF YACON (*Smallantus sonchifolius*)

ABSTRAC

The research involved two stages: In the first one, screening methodology was performed to evaluate the effect of the most significant factors: temperature, time and ratio raw material: solvent (MP: S) on the extraction of fructooligosaccharides (FOS) and reducing sugars (AR) from yacon flour. A factorial arrangement 2^K were used; the levels for the factors were: time 5-40 minutes; ratio MP: S 1:10-1:70 g / ml; temperature 30-90 ° C; responses variables were extraction yield of FOS and AR. The results indicated that only the factor ratio MP: S had significant effect on the extraction of FOS and AR (*p-value* <0.05). In the next stage, many levels of ratio MP: S (1:10 to 1: 100 g / ml) were evaluated holding for time 5 minutes and temperature at 30°C. Maximum extraction and greatest recovery of the extract was obtained with ratio MP:S 1:30. Finally, two kinetic models were used to describe the extraction process of FOS and AR (1-60 min), values of R² : 0,97 to 0,99 were obtained respectively. The results indicate that the ratio MP: S 1:30, time 10 minutes and temperature 30 °C assure maximum performance in the extraction of FOS (37,60 ± 0,50% bs).

Key words: Extraction, fructooligosaccharides, yacon, reducing sugars

(a) Instituto de Biotecnología (IBT), Universidad Nacional Agraria La Molina. Av La Molina s/n La Molina. Lima-Perú. (*) autor de correspondencia: dcampos@lamolina.edu.pe

INTRODUCCIÓN

La extracción es el primer paso para aislar y caracterizar compuestos de interés, debiéndose esta operación mantener la integridad del compuesto y evitar la co-extracción de otros compuestos que interfieran en su aprovechamiento. Las técnicas utilizadas para la extracción emplean de forma muy general una etapa de molienda o trituración, seguida de la exposición en solventes con aplicación de calor.

Los FOS son carbohidratos que consisten en una cadena de unidades de fructosa con una unidad de glucosa terminal unidas por enlace glucosídico $\beta(2\rightarrow1)$, característica que los define como oligosacáridos no digeribles, que hace que no puedan ser degradados por las enzimas digestivas humanas¹. Por otro lado, debido a que el consumo de FOS no eleva el nivel de glucosa en la sangre² puede ser incluido en la dieta de los diabéticos³. Industrialmente los FOS se obtienen a partir de la hidrólisis de la inulina, un polisacárido que está presente en cantidades importantes en las raíces de la achicoria o por procesos sintéticos a partir de la sacarosa, la cual es sometida a transfructosilación con β -fructofuranosidas⁴. Es por ello, que se presenta como una alternativa la obtención de FOS a partir de las raíces de yacón, en las cuales están presentes en forma natural y en cantidades apreciables⁵.

Si bien es cierto existen estudios previos sobre la extracción de FOS a partir de yacón, éstos se realizan en estado fresco; además no se ha concretado aún una metodología con parámetros y condiciones que evidencien obtener la máxima recuperación del compuesto funcional.

PARTE EXPERIMENTAL

Materia prima: Las raíces de yacón adquiridas del mercado fueron cortadas en rodajas de 5 mm de espesor, sometidas a un blanqueado en agua a ebullición por 6 minutos y secadas a 65°C hasta alcanzar un contenido de una humedad de 3,5%; luego fueron molidas en molino de laboratorio (Marca IKA, Modelo A11 Basic) y la harina obtenida se tamizó utilizando una malla N° 20 (833 micras).

Métodos de análisis

Azúcares reductores: Se usó el método del ácido dinitrosalicílico⁶.

Contenido de fructooligosacáridos: Se realizó el procedimiento señalado por Jaime et al.⁷ con algunas modificaciones. Se utilizó HPLC-IR (Waters Associates, modelo 2695); detector de índice de refracción Waters Associates (Modelo 2414) y columna Shodex Asahipak NH2P-40 3E (4,6 mm ID x 250 mm) y pre-columna Shodex NH2P-50G 3A (4,6 mm ID x 10 mm); el solvente de elución fue acetonitrilo: agua (80:20) a un flujo de 0,5 ml/min y 42°C; durante 20 minutos. La cantidad de muestra inyectada fue 20 μ l. La muestra, estándares (glucosa, fructosa y sacarosa) y la fase móvil se filtraron a través de un filtro de 0,22 μ m PVDF Millipore® antes de la inyección.

Metodología experimental

Preparación del extracto: La harina se pesó y se añadió agua destilada con una relación materia prima/solvente 1/250 ml; los matraces fueron llevados a baño maría con agitación constante a diferentes temperaturas y tiempos de extracción según el diseño experimental.

Luego se filtró a vacío, utilizando papel Watman de paso lento N° 1, para la obtención del extracto bruto, en los cuales se determinó el contenido de fructooligosacáridos (FOS) y azúcares reductores (AR). Los resultados se expresaron en g/100 de materia seca.

Diseño experimental y análisis estadístico

El estudio se realizó en dos etapas. La primera consistió en un “screening” para identificar los principales factores que tienen efecto significativo en la extracción de FOS, y la segunda etapa, una optimización de las condiciones de extracción, considerando los factores seleccionados de la primera.

Etapa screening o cribado

Los tres factores evaluados en el proceso de extracción de FOS fueron: relación materia prima/solvente (X1), temperatura (X2) y tiempo (X3). Los niveles estudiados se presentan en la tabla 1. El efecto de cada una de estos factores y de sus interacciones, fue evaluado utilizando un diseño factorial de 2^k con tres puntos centrales.

Tabla 1. Factores y sus niveles considerados en el arreglo factorial 2^k aplicado en la etapa de screening para la extracción de FOS

Factores	Código	Niveles	
		-1	1
Relación MP:S (g/ml)	X1	1:10	1:70
Temperatura (°C)	X2	30	90
Tiempo (min)	X3	5	40

Una matriz de 8 corridas fue generada del diseño factorial. La función respuesta investigada (variable dependiente) correspondió al rendimiento en la extracción de FOS (Y, %). El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics Centurion XV (Stat Point Inc., VA, USA).

Etapa de optimización de la extracción de FOS

Identificados en la etapa de screening los factores significativos, se investigó el efecto de la relación MP:S y la cinética de la extracción de FOS y AR de acuerdo a lo siguiente:

Efecto de la relación MP: S en la extracción de FOS y AR: Para poder determinar el nivel MP:S que maximiza la extracción se ensayó diferentes relaciones (1:10, 1:20, 1:30, 1:40, 1:50, 1:70, 1:90 y 1:100 g/ml), manteniendo constante el tiempo y la temperatura del proceso en los niveles establecidos en la primera etapa.

Cinética de extracción de FOS y AR: Para evaluar la cinética de extracción de FOS y AR de la harina de yacón se empleó dos modelos matemáticos (tabla 2) que simulen este proceso con el menor error en las estimaciones.

Tabla 2. Modelos matemáticos aplicados al proceso de extracción de azúcares

Modelo	Ecuación	Parámetros del Modelo	Referencia
Ley de la velocidad (Ley de Fick)	$Ct = \frac{Ce^2Kt}{1 + Cekt}$ $Ct = \frac{t}{\left(\frac{1}{h}\right) + \left(\frac{t}{Ce}\right)}$ $h = kCe^2$	Ct: Concentración del carbohidrato* a un tiempo t (g/l) Ce: Concentración de equilibrio del carbohidrato* (g/l) K: Tasa de extracción (g/l min) h: Tasa inicial de extracción (g/l min)	8
Ley de Fick modificada	$\frac{Co-C}{Co} = (1 - b') e^{-Kt}$	Co: Concentración del carbohidrato* en la matriz sólida (g/100g ms) C: Concentración del carbohidrato* remante en la matriz sólida (g/100g ms). b': Coeficiente de extracción cinética en la etapa de lavado K: Coeficiente de extracción cinético en la etapa de difusión (min ⁻¹)	9

(*) Carbohidratos: Azúcares reductores (AR), fructooligosacáridos (FOS)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la harina de yacón

La tabla 3 muestra la composición de la harina en azúcares y FOS. La harina posee 96,45% de sólidos totales, formado en su mayoría por FOS, azúcares reductores y sacarosa con contenidos de 37,9%, 33,14%, 7,11%, respectivamente; valores menores a los reportados por Lobo et al.¹⁰ en harina de yacón procedente de Sao Paulo (Brasil) con 55,3% de FOS como el principal componente de almacenamiento y 8,9, 13,5 y 13,4% para glucosa, fructosa y sacarosa, respectivamente.

Estas variaciones puede deberse a diferencias en el estado de madurez y zona geográfica de procedencia como concluyó Chirinos¹¹. Otro aspecto a considerar es la perecibilidad de esta raíz; estudios han demostrado que luego de la cosecha las raíces empiezan un rápido proceso de cambio en la composición química: los FOS son hidrolizados en azúcares simples por la acción de la enzima fructanohidrolasa, que los convierte en fructosa, sacarosa y glucosa. La forma de almacenamiento es determinante¹². Se reporta que después de una semana de almacenamiento a temperatura ambiente alrededor del 30 al 40% los FOS se transformaron en azúcares simples; otro estudio indica la conveniencia del almacenamiento bajo temperatura de refrigeración para hacer lenta esta velocidad de conversión¹³. Una de las razones que limita una industrialización de los FOS de yacón es el contenido de azúcares simples que lo acompañan y que puede incrementarse en la postcosecha; estos azúcares suelen acompañar a la extracción del prebiótico y determina la necesidad de operaciones de purificación posterior.

Tabla 3. Composición de la harina de yacón en FOS y azúcares (*)

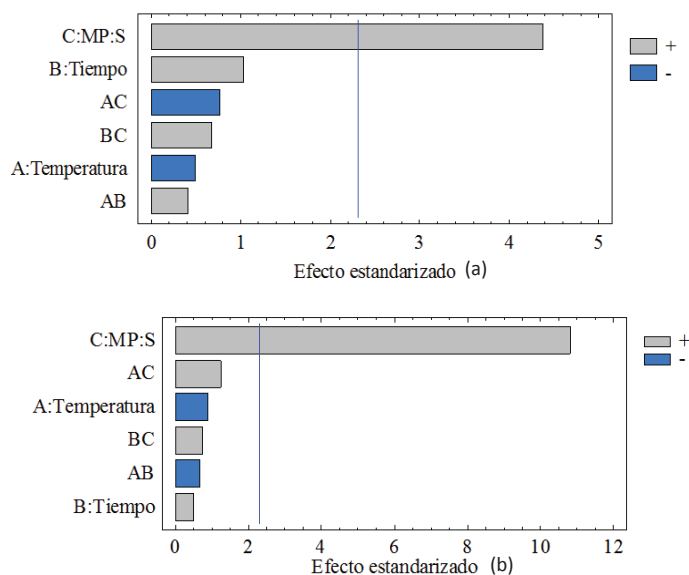
Componente	Contenido (%)
FOS (b.s.)	37,9 ± 0,51
Azúcares reductores (b.s.)	33,14 ± 0,03
Sacarosa (b.s.)	7,11±0,25
Humedad (%)	3,55±0,11

(*) Promedio de tres repeticiones

Primera etapa de optimización: Screening

El factor relación MP:S resultó tener efecto significativo en el rendimiento de extracción de FOS y AR ($p < 0,05$) tal como se puede observar en el diagrama de efectos estandarizados de Pareto (figura 1a y 1b), respectivamente. Los factores temperatura, tiempo, al igual que sus interacciones no tuvieron influencia significativa.

Investigaciones que estudian la extracción de FOS e inulina de otras fuentes señalan que la temperatura es un factor determinante; sin embargo, los resultados obtenidos demuestran lo contrario en los niveles evaluados (30-90°C). Paseephol et al.¹⁴ recomiendan la extracción con agua en ebullición por 10-15 minutos para alcachofa de la var. Jerusalén. Toneli et al.¹⁵ emplearon agua a 80 °C por una hora con agitación para la extracción de inulina de raíces seca de achicoria La diferencia puede deberse a que en el caso del yacón las moléculas son de bajo peso molecular (FOS); mientras que en la alcachofa y achicoria se tiene oligofruktosas de alto peso molecular (inulina) cuya solubilidad se incrementa marcadamente con la temperatura, siendo casi insoluble a 25 °C y alcanzando una solubilidad aprox de 35% (peso/volumen) a 90°C¹⁶.

**Figura 1.** Diagrama de Pareto estandarizado del rendimiento de extracción de FOS (a) y AR (b).

Adicionalmente, Apolinário et al.¹⁷ indican la mayor solubilidad de los FOS comparados con la inulina debido a las cadenas más cortas de sus moléculas. En el caso de los AR se observa similar comportamiento debido a que tienen una fuerte interacción con las moléculas de agua por su carácter altamente hidrofílico¹⁸.

Teniendo en cuenta criterios de ahorro de energía y tiempo de la operación se seleccionó una temperatura de 30°C y un tiempo de 5 minutos para continuar con la siguiente etapa, condiciones bajo las cuales se extrae el máximo contenido de FOS.

Segunda etapa: Etapa de optimización

Efecto de la relación MP:S en la extracción de FOS y AR

La tabla 4 muestra el efecto de los niveles de la relación MP:S sobre la extracción de FOS y AR a partir de harina de yacón. Se observa una recuperación significativamente ($p < 0.05$) de FOS cuando la relación MP:S va de 1:10 a 1:20; relaciones mayores presentan un ligero incremento en la extracción que no son estadísticamente significativas. A mayor proporción de solvente el gradiente de concentración durante la difusión del FOS del interior al solvente se ve incrementado.

Tabla 4. Efecto de la relación MP:S en la extracción de FOS y AR durante 5 minutos a 30 °C a partir de harina de yacón (*)

Relación MP:S (g/ml)	FOS (%, bs)	Azúcares reductores (%, bs)
1:10	34,46 ± 0,99 a	25,78 ± 0,65 a
1:20	36,64 ± 0,49 c	33,49 ± 0,77 b
1:30	37,60 ± 0,50 c	33,46 ± 0,54 b
1:40	36,40 ± 0,90 c	33,47 ± 0,10 b
1:50	37,77 ± 0,86 c	33,90 ± 0,45 b
1:70	37,14 ± 1,08 c	33,99 ± 0,50 b
1:90	34,97 ± 0,23 b	33,92 ± 0,19 b
1:100	32,08 ± 0,24 a	33,10 ± 0,46 b

(*)Promedio de tres repeticiones, $n = 3 \pm$ desviación estándar; letras diferentes dentro de una columna indican diferencias significativas $p < 0,05$.

Teniendo en cuenta esta consideración y habiendo observado que a relaciones bajas también no hay una buena recuperación del extracto del residuo sólido durante la filtración, se recomienda una relación MP:S de 1:30. Chirinos¹¹ menciona que es importante determinar la relación MP:S óptima durante el proceso de extracción de oligofruktanos, ya que el solvente tiene la particularidad de permitir obtener un sistema fluido que favorezca la llegada del solvente hacia las células y favorecer la salida de los componentes que en ellas se encuentran.

Cinética de extracción de FOS y AR

La tabla 5 muestra los parámetros de los modelos de cinética aplicados al proceso de extracción; los valores de h , C_e y K fueron obtenidos de la pendiente e intercepto al graficar

t/Ct versus t (Ley de velocidad). La tasa de extracción inicial (h) de FOS es mayor que la de AR, lo que indica una mayor difusividad de los FOS. Los valores obtenidos pueden ser comparados con otros procesos de extracción en los cuales se aplica temperatura para obtener un mayor rendimiento, como los obtenidos en la extracción de compuestos antioxidantes de la granadilla cuando se aplica temperaturas por encima de 60 °C (h varía entre 35-100,7 g/l min)⁸, mientras que para el yacón la temperatura no tiene efecto. Con el modelo de Fick modificado se halló b y k, parámetros que indican una mayor difusividad de los FOS frente a los AR en las etapas de extracción de la harina de yacón. Los altos coeficientes de determinación ($R^2= 0,97-0,99$) señalan que la extracción de FOS y AR se ajustan adecuadamente a los dos modelos empleados.

Tabla 5. Parámetros de los modelos de cinética aplicados al proceso de a extracción de FOS y AR a una relación MP:S 1:30 g/ml y 30 °C.

Azúcares	Parámetros estimados	Parámetros estimados	R ²	R ²
	(1)	(2)	(1)	(2)
FOS	h=40.317 (g/L min) K=0.246 (g/L min) Ce:12.84 (g/L)	b=0,8128 k=0,2485 min ⁻¹	0,99	0,98
AR	h=43.290 (g/L min) K=0.363 (g/L min) Ce:10.917 (g/L)	b=0,7955 k=0,206 min ⁻¹	0,99	0,97

(1) Modelo Ley de la velocidad (Ley de Fick) (2) Modelo Ley de Fick modificado

En las figuras 2a, 2b, 3a y 3b se muestra las cinéticas de extracción de FOS y AR, bajo los parámetros seleccionados en las etapas previas (temperatura: 30 °C, relación MP:S: 1:30 g/ml), se observa la tendencia típica de este tipo de operación; la cantidad extraída de FOS se incrementa rápidamente y luego alcanza un periodo constante de extracción. Este incremento rápido ocurre dentro de los primeros 5 minutos. Esta tendencia es explicada por Chun et al.⁹ quienes señalan que la curva de extracción con solvente está compuesta típicamente de una etapa de extracción rápida (etapa de lavado) y una etapa de extracción lenta (etapa difusión). El mecanismo de extracción empieza cuando las moléculas del solvente penetran en la matriz vegetal, causando que la capa del citoplasma sea expuesta directamente al solvente¹⁹. Esto facilita la disolución de los compuestos activos en el solvente. En el inicio del proceso de extracción, la etapa rápida corresponde a velocidad constante de extracción.

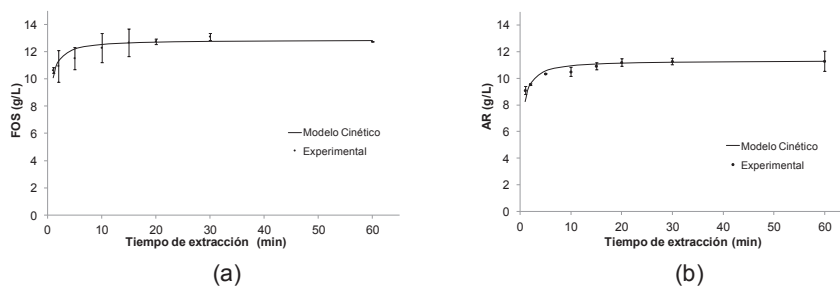


Figura 2. Cinética de extracción de FOS (a) y AR (b) a una relación MP:S 1:30 g/ml y a 30 °C. Modelo Ley de la velocidad (Ley de Fick).

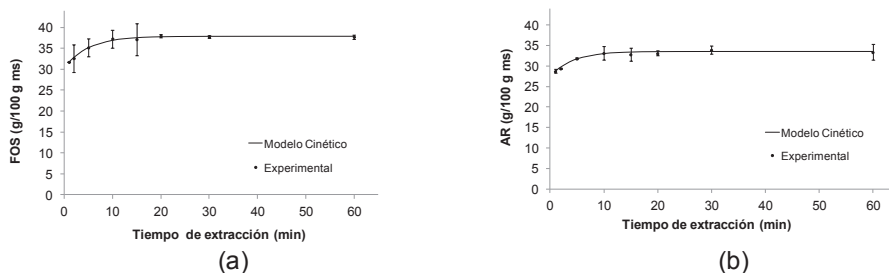


Figura 3. Cinética de extracción de FOS (a) y AR (b) a una relación MP:S 1:30 g/ml y a 30 °C. Modelo Ley de Fick modificado

CONCLUSIONES

Se encontró que el factor relación MP/S influye significativamente en el proceso de extracción de FOS de harina de yacón, a partir de la relación MP:S, 1:30 se asegura la máxima extracción de FOS. Los factores temperatura y tiempo resultaron no ser significativos en el proceso. Los mejores resultados se obtuvieron a temperatura ambiente, durante 10 minutos y la relación materia prima/solvente 1:30. Los modelos cinéticos la Ley de velocidad y la Ley de Fick modificado simulan adecuadamente el proceso de extracción de FOS Y AR de la harina de yacón.

La extracción de FOS de la harina de yacón también trae consigo la extracción de otros compuestos solubles que pueden encontrarse en el extracto, como polisacáridos, azúcares reductores y sacarosa, además de compuestos fenólicos, enzimas etc., que le dan turbidez y color al extracto, por lo que resulta necesario estudiar la clarificación y purificación del extracto preservando el contenido de FOS.

AGRADECIMIENTO

Este proyecto ha sido financiado por el Fondo para la Innovación, Ciencia y Tecnología (FICYT-CONTRATO: 142-FINCYT-IA-2013).

BIBLIOGRAFÍA

1. Sabater, M. Efectos de las poliaminas y los fructooligosacáridos de la dieta sobre la maduración intestinal en cerdos destetados precozmente. Memoria presentada para optar el grado de Doctora en Biología. Universidad de Murcia, España. 2008.
2. Luo J., Van Yperselle M., Rizkalla S., Rossi F., Bornet F., Slama G. Chronic consumption of short-chain fructooligosaccharides does not affect basal hepatic 30 Jarabe de yacón: Principios y procesamiento glucose production or insulin resistance in type 2 diabetics. *Journal of Nutrition*, 2000; 130: 1572-1577.
3. Manrique I., Párraga A., Hermann M. Jarabe de yacón: Principios y procesamiento. Centro Internacional de la Papa (CIP). Lima, Perú. 2005.

4. Madrigal L., Sangronis E. La inulina y derivados como ingredientes claves en alimentos funcionales. *Archivos Latinoamericanos De Nutrición*, 2007; 57(4): 387 – 396
5. Lachman J., Fernandez E.C., Orsák M. Yacon [*Smallanthus sonchifolius* (Poepp. Et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use – a review. *Plant Soil Environ*, 2003; 49: 283–290.
6. Miller, G.. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Analytical Chemistry*, 1959; 31: 426-428.
7. Jaime L., Martín-Cabrejas M.M., Mollá E., López-Andréu F. Effect of storage on fructan and fructooligosaccharide of onion (*Allium cepa* L.). *J. Agric. Food Chem*, 2001; 49: 982-988.
8. Wenjuan Q., Zhongli P., Haile M. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. *Journal of Food Engineering*, 2010; 99: 16–23.
9. Chung-Hung Ch., Rozita Y., Gek-Cheng N. Modeling and kinetics study of conventional and assisted batch solvent extraction. *Chemical engineering research and design*, 2014; 9(2):1169–1186.
10. Lobo A., Colli C., Alvares E., Filisetti, T. Effects of fructans-containing yacon (*Smallanthus sonchifolius* Poepp&Endl.) flour on caecum mucosal morphometry, calcium and magnesium balance, and bone calcium retention in growing rats. *British Journal of Nutrition*, 2007; 97: 776–785.
11. Chirinos R. Obtención y caracterización de los oligofructanos a partir de la raíz del yacón (*Smallanthus sonchifolia* Poepp. &Endl.). Tesis para optar el grado de Magister Scientiae. Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú 1999.
12. Graefe S., Hermann M., Manrique I., Golombek S., Buerkert A. Effects of post-harvest treatments on the carbohydrate composition of yacon roots in the Peruvian Andes. *Field Crops Res*, 2004; 86: 157-165.
13. Asami T., Minamisawa K., Tsuchiya T., Kano K., Hori I., Ohyama T., Kubota M., Tsukihashi T. Fluctuation of oligofructan contents in tubers of yacon (*Polymnia sonchifolia*) during growth and storage. *Japanese Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 1991; 62: 621-627.
14. Paseephol T., Small D., Sherkat F. Process optimization for fractionating Jerusalem artichoke fructans with ethanol using response surface methodology. *Food Chemistry*, 2007; 104(1): 73-80.
15. Toneli J. T. C. L., Park K. J., Murr F. E. X., Negreiros A. A. Effect of moisture on the

- microstructure of inulin powder. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2008; 28 (1): 122-131.
16. Dobre T., Stroescu M., Stoica A., Draghici E., Antohe N. Inulin Extraction and Encapsulation. *Rev Chimie*, 2008; 53(67): 215-217.
 17. Apolinário A.C., Goulart de Lima B.P., Esberard de Macedo N., Pessoa A., Converti A., Alessandro da Silva. Inulin-type fructans: A review on different aspects of biochemical and pharmaceutical technology. *Carbohydrate Polymers*, 2014; 101: 368 – 378.
 18. Maia M.C.A., Cal-Vidal J. Kinetics of water uptake by citrus juices in powder form. *Int J Food Sci Technol.*, 1994; 29(2): 137-141.
 19. Crossley J.I., Aguilera J.M. Modeling the effect of microstructure on food extraction. *Journal Food Process. Eng.*, 2001; 24: 161 – 177

EVALUACIÓN INSTRUMENTAL DE LA TEXTURA DEL QUESO ELABORADO CON SUERO CONCENTRADO POR ULTRAFILTRACIÓN

César Guerrero Ramos^a, Walter F. Salas Valerio^a y Edwin O. Baldeón Chamorro^{a*}

RESUMEN

El suero de leche es un residuo líquido de la industria láctea, el cual es eliminado por los fabricantes de queso; la concentración de éste mediante ultrafiltración ha sido una alternativa para su aprovechamiento. Los objetivos del presente trabajo fueron: Obtener un queso a partir del suero de leche concentrado por ultrafiltración y evaluar instrumentalmente la textura del queso por los métodos de análisis de perfil de textura (TPA) y compresión uniaxial. En el presente trabajo se concentró el suero de leche en un sistema de ultrafiltración de capacidad de 5 L bajo las siguientes condiciones: presión de 2,5 bar, temperatura de 25°C, flujo de salida del permeado de 0,33 kg/h y membrana cerámica tubular de un tamaño de poro de 50 nm. El suero concentrado se utilizó en la elaboración del queso con diferentes porcentajes de sustitución y se hizo una evaluación instrumental de la textura; como resultado de evaluación, los quesos presentaron características de textura blanda con bajo contenido en grasa.

Palabras clave: Queso fresco, suero de leche, TPA, compresión uniaxial.

INSTRUMENTAL EVALUATION A CHEESE TEXTURE MADE FROM CONCENTRATED WHEY BY ULTRAFILTRATION

ABSTRACT

The whey is a liquid residue of the dairy industry which is removed by cheese makers; concentration using ultrafiltration has been an alternative to its use. The objectives of this study were produce a cheese from whey concentrated by ultrafiltration and instrumentally evaluate cheese texture using the texture profile analysis (TPA) and uniaxial compression. In this paper the whey is concentrated on an ultrafiltration system capacity of 5 L under the following conditions: pressure of 2,5 bar, 25 ° C, the permeate outflow of 0,33 kg/h ceramic membrane with pore size of 50 nm. The concentrated whey used in the manufacture of cheese using different percentages of replacement and they were evaluated; the results showed cheeses soft with low fat.

Key words: Cheese, whey, TPA analysis, uniaxial compression.

INTRODUCCIÓN

Últimamente se ha descubierto las bondades de las proteínas del suero y de otros componentes por su valor nutritivo y funcional. El suero de leche ha sido eliminado como un flujo de residuo por los fabricantes de queso y de caseína. Las empresas queseras han realizado la mejor gestión económica para eliminar el suero, considerado como un producto de desecho con muy poco valor.¹

^aIngeniero en Industrias Alimentarias; trabaja en Ecolab Peru Holdings S.R.L.

^bDocente principal de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú.

^cDocente asociado del a Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú. Av. La Molina S/N, Lima 12, Perú, Teléfono: +5113495764. eobch@lamolina.edu.pe

A pesar del gran número de variedades de queso, la industria está continuamente buscando nuevas tecnologías e ingredientes para mejorar: la vida útil, la apariencia, la textura, la sensación en la boca y el gusto por el uso de ingredientes innovadores. Por ejemplo, la ultrafiltración (UF) se ha utilizado desde los años 70 como una tecnología clave para mejorar las características del queso ². La operación de ultrafiltración ha permitido la integración de las proteínas del suero con la caseína y los componentes de la grasa dentro de la cuajada con el fin de mejorar el valor nutricional del queso ³. La ultrafiltración es una herramienta muy utilizada industrialmente para separar las proteínas del suero; es aprovechada para elaborar diversos alimentos en las industrias alimentarias. En el proceso de ultrafiltración del suero de leche se separan en dos constituyentes: El retenido (proteínas del lactosuero) y el permeado (constituido por sales, agua y la mayor parte de lactosa) ⁴.

Durante la elaboración del queso, las proteínas séricas inicialmente son retenidas en la cuajada, pero al ser solubles, son eliminadas en gran parte en el suero durante el corte de la misma; consecuentemente sólo quedan retenidas en el queso del 3 al 5% del total de las proteínas séricas ⁵. Esta proporción, constituye un reservorio de aminoácidos utilizados para el desarrollo del sabor y aroma. Las proteínas séricas no dan lugar a coágulos elásticos y retráctiles, como la caseína, por lo que tienden a retener mayor proporción de agua ⁶.

El Análisis de Perfil de Textura (TPA) es uno de los métodos instrumentales más ampliamente utilizado para la evaluación de textura del queso ⁷. El método de análisis de perfil de textura, es un procedimiento instrumental para medir y cuantificar la dureza, la gomosidad, etc; éstos están influenciados por la velocidad de deformación del alimento cuando éste es sometido al análisis instrumental y está demostrado que correlacionan bien con las características o atributos en la evaluación sensorial. Los objetivos que se plantearon en el presente trabajo fueron: Obtener un queso a partir del suero de leche concentrado por ultrafiltración y evaluar instrumentalmente la textura del queso por los métodos de TPA y compresión uniaxial.

PARTE EXPERIMENTAL

Lugar de ejecución

El presente trabajo se realizó en los laboratorios de Físico-Química, ingeniería de alimentos, investigación, planta piloto de alimentos y planta piloto de leche de la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina (UNALM).

Materiales y reactivos

Muestra. Se utilizó leche y lactosuero procedente de la planta piloto de leche de la UNALM. El queso fresco “La Molina” se adquirió de la Planta Piloto de Leche que sirvió como referencia.

Reactivos. Ácido nítrico (HNO_3), 69 -70%. BEAKER ANALYZED ACS Reagent. Hidróxido de sodio (NaOH), Fermont, Productos químicos Monterrey S.A. de C.V.

Equipo utilizado. Ultrafiltrador DELTALAB, modelo MP351 que cuenta con filtros de 50 y 20 nm, trabaja a una presión máxima de 3 bares.

Método de análisis

Análisis químico proximal de la materia prima

- Grasa, por el método de Gerber ⁸.
- Contenido de humedad, método gravimétrico ⁹.
- Proteínas, por el método semi micro Kjendahl. Se utilizó factor de conversión de nitrógeno a proteína de 6,38 ⁹.
- Cenizas ⁹.
- Sólidos totales, método gravimétrico ⁹

Análisis físico químico para el suero

- Acidez, densidad y grasa (INDECOPI, 1998)
- Sólidos totales y pH ¹⁰.

Análisis del perfil de textura (TPA) del queso

El análisis de perfil de textura (TPA) del queso ¹¹ se realizó bajo las siguientes condiciones:

- Dimensiones de la muestra: 20 mm de altura (L) x 20 mm de diámetro.
- Se utilizó un accesorio cilíndrico de prueba de 40 mm de diámetro.
- Compresión: 20% de deformación.
- Velocidad a 10 mm/min.
- Temperatura de las muestras: 4°C ± 2,0 °C.
- Tiempo de ejecución: menor a 180 segundos.
- Se realizó 5 repeticiones.

Análisis de compresión uniaxial del queso

El análisis de compresión uniaxial ^{12,13}. Se procedió bajo las siguientes condiciones:

- Dimensiones de la muestra: 20 mm de altura x 20 mm de diámetro.
- Se utilizó un accesorio cilíndrico de prueba de 40 mm de diámetro.
- Compresión: 75% de deformación.
- Velocidad a 100 mm/min.
- Temperatura de las muestras: 4°C ± 2,0 °C.
- Tiempo de ejecución: menor a los 15 segundos.
- Se realizó 5 repeticiones.

Propiedades reológicas del queso

El esfuerzo normal (σ) se determinó dividiendo los resultados de la carga (P) entre el área transversal de la muestra, expresada en kN/m². La deformación unitaria (ϵ), se calculó dividiendo la deformación total (δ) entre la longitud (L) inicial de la muestra.

Con los diferentes valores de esfuerzo (σ) y deformación unitaria (ϵ), se construye la curva de esfuerzo y deformación.

Metodología experimental

Obtención del lactosuero concentrado

El suero de leche se filtró usando una malla de material sintético de 0,1 mm de diámetro para

retener los restos de partículas de queso y grasa. Para la concentración del suero se empleó un sistema de ultrafiltración (DELTALAB, modelo MP351) de capacidad de 5 L; se mantuvo a una presión de 2,5 bar, a una temperatura de 25°C y a un flujo de salida del permeado de 0,33 kg/h. El suero pasa a través de una membrana cerámica tubular de un tamaño de poro de 50 nm, saliendo dos flujos: un flujo de permeado y otro flujo de retenido; este último se recircula por medio de una bomba hasta obtener un factor de retención volumétrica (FRV) de 2; finalmente, el suero queda concentrado siendo utilizado para la elaboración del queso.

Elaboración del queso fresco

La leche se pasteurizó a 63°C por 30 min; se dejó enfriar hasta 40°C, luego se adicionó el cuajo (1,5g/100L leche) para que coagule; se dejó en reposo a una temperatura 40°C. Se procedió al corte de la cuajada usando un cortador (liras) y se dejó en reposo por espacio de 10 minutos; seguidamente se realizó el desuerado con agitación continua; el primer desuerado se realizó a 1/3 de su volumen por espacio de 15 minutos, y para completar el desuerado se adicionó agua caliente a 65°C, elevando la temperatura de la cuajada a 38°C. A la cuajada obtenida se mezcló con 1,25% de sal y 0,05% de sorbato de potasio. Para el moldeado del queso, la cuajada se recolectó en moldes plásticos asépticos, ejerciendo una mínima presión se escurrió una cantidad de suero impregnada en los granos de la cuajada. Luego de 24h en refrigeración se retiró los moldes. Finalmente, se embolsó en bolsas de polietileno de alta densidad y se mantuvo en refrigeración a 5 °C hasta su posterior análisis de textura.

Diseño experimental para la elaboración del queso con suero concentrado por ultrafiltración

La leche fresca y el suero concentrado fueron mezcladas en proporciones de 10%, 20%, 30% y 50%; la mezcla obtenida se empleó para la elaboración del queso siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. En los quesos obtenidos se evaluó la textura por los métodos TPA y compresión uniaxial.

Análisis estadístico

En evaluación instrumental de la textura del queso obtenido con suero de leche concentrada por ultrafiltración, se analizó mediante un diseño completo al azar (DCA) al 95% de significancia, con cinco repeticiones, teniendo como único factor la concentración y como variable de respuesta la textura. Para ver la diferencia entre los tratamientos, se realizó la prueba de comparación DLS al 95% de significancia. Para el análisis estadístico se utilizó STATGRAPHICS plus vs. 5.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición proximal del suero de leche, retenido y permeado

En el tabla 1 se muestra la composición del suero de leche retenido y permeado. Los porcentajes de proteína y humedad del suero utilizado como materia prima fueron cercanos a los valores reportados¹⁴, siendo para la humedad del suero valores entre 93 a 94% y para la proteína valores entre 0,8 a 1 %. El porcentaje de grasa del suero permeado en el estudio realizado fue de 0% que coincide con el valor reportado¹⁵. El porcentaje de proteína del suero

permeado en el estudio fue de 0%; en cambio ¹⁵ reportan valores de proteína cruda de 0,25%.

Tabla 1. Composición proximal del suero de leche, retenido y permeado.

Componentes (%)	Suero	Suero retenido	Suero permeado
Grasa	0,3	0,7	0
Humedad	93,32	91,82	95,09
Extracto seco	6,68	8,18	4,91
Proteínas	0,8	4,11	0

Valores promedio de tres repeticiones.

Análisis fisicoquímico del suero de leche, retenido y permeado.

En la tabla 2 se muestra el análisis del suero de leche, retenido y permeado. El porcentaje de sólidos totales del suero permeado en el estudio fue de 6,39%; cercano al valor de sólidos totales reportado que fue de 6,02% ¹⁵. El pH del suero utilizado fue de 6,68, similar al valor de pH reportado que fue de 6,45 ¹⁶.

Tabla 2. Análisis fisicoquímico del suero de leche, retenido y permeado.

Componentes	Suero	Suero retenido	Suero permeado
Acidez (°D)	1,15	1,35	1,46
pH	6,68	6,57	5,63
Densidad (g/ml)	1,03	1,03	1,03
Sólidos totales (%)	7,25	8,61	6,39

Valores promedio de tres repeticiones.

Composición proximal y análisis fisicoquímico del queso fresco y de los tratamientos

En la tabla 3 se aprecia la composición proximal y análisis fisicoquímico del queso fresco y de los tratamientos. Los valores de grasa (24,08%), proteína (18,82%) y humedad (53,2%) para el queso fresco están dentro de los valores establecidos ¹⁷. En el queso con 10% de suero concentrado presentó una diferente composición en los valores de grasa (20,5%) y humedad (24,8%). Por otro lado, al aumentar el porcentaje de sustitución de suero concentrado, los

quesos mostraron diferente composición química; es el caso del queso con 50% de suero concentrado, los valores de grasa, proteína y humedad, disminuyeron en 78%, 26,7% y 29%, respectivamente, comparados con el queso fresco.

Tabla 3. Composición proximal y análisis fisicoquímico de las muestras tratadas.

Composición (%)	Tratamientos				
	Queso fresco	Queso con 10% S.C.	Queso con 20% S.C.	Queso con 30% S.C.	Queso con 50% S.C.
Grasa	24,08	20,5	12,5	8,5	5,3
Proteínas	18,82	19,14	16,06	15,91	13,79
Humedad	53,2	24,8	34,01	36,79	37,75
Cenizas	3,1	3,99	2,19	2,15	2,14
Acidez	0,65	0,45	0,4	0,24	0,19
pH	6,6	6,7	6,96	5,14	5,27

Valores promedio de tres repeticiones. S.C. significa suero concentrado.

Evaluación de la textura del queso

Los quesos son productos poco quebradizos para los cuales el TPA ha sido ampliamente usado y donde la dureza y la elasticidad son parámetros determinantes de la evaluación de la textura¹⁸. Para la evaluación de la textura de las muestras se propuso dos métodos: TPA y compresión uniaxial.

Método TPA

En la tabla 4 se muestra los resultados de TPA para los 5 tratamientos realizados. La dureza disminuyó en 59,4% en el queso con 10% de suero concentrado y disminuyó en 87,7% en el queso con 50% de suero concentrado, comparado con el queso fresco (ver figura 1); lo contrario ocurrió con la adhesividad que se incrementó en 78,6% para el queso con 10% de suero concentrado y llegó a incrementar hasta 3,21 veces para el queso con 30% de suero concentrado respecto al queso fresco.

Tabla 4. Caracterización de la textura de las muestras por el método de TPA.

Tratamientos	Dureza (N)	Elasticidad (mm)	Cohesividad	Adhesividad (N)
Queso "La Molina"	3,05 ^a ± 0,50	3,28 ^b ± 0,11	0,75 ^{ab} ± 0,01	-0,16 ^a ± 0,10
Queso fresco	3,25 ^a ± 0,34	3,73 ^a ± 0,03	0,77 ^a ± 0,03	-0,14 ^{ab} ± 0,12
Queso con 10% S.C.	1,32 ^b ± 0,16	3,20 ^{bc} ± 0,14	0,74 ^{abc} ± 0,00	-0,25 ^{bc} ± 0,04
Queso con 20% S.C.	1,22 ^b ± 0,24	3,44 ^{ab} ± 0,10	0,66 ^c ± 0,00	-0,34 ^{cd} ± 0,07
Queso con 30% S.C.	0,47 ^c ± 0,14	2,73 ^d ± 0,33	0,71 ^{bc} ± 0,00	-0,45 ^d ± 0,10
Queso con 50% S.C.	0,40 ^c ± 0,16	2,87 ^{cd} ± 0,55	0,77 ^c ± 0,02	-0,15 ^{ab} ± 0,05

Diferentes letras en una misma columna; diferencias significativas p-value<0.05

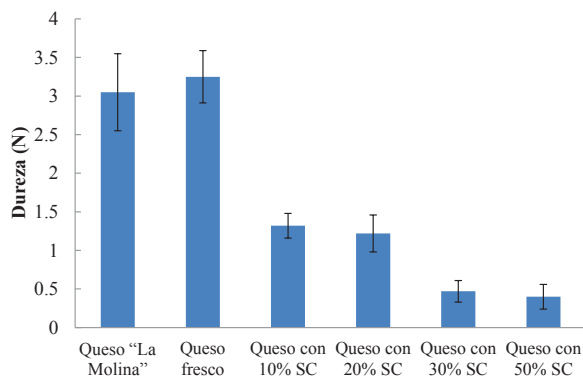


Figura 1. Parámetro de dureza determinado por el método de TPA

La dureza del queso disminuyó con el incremento del porcentaje de suero concentrado por ultrafiltración, haciendo que los quesos tengan una apariencia de textura blanda y suave, y bajos contenido de proteína y grasa (ver tabla 3). La proteína de suero desnaturalizada genera una textura menos firme que la caseína, lo que podría explicar la suave y débil textura del queso ⁷.

Método de compresión uniaxial

En la tabla 5 se muestra los resultados de la compresión para los 5 tratamientos realizados. Existe una disminución de la dureza en 63,7% para el queso con 10% de suero concentrado y en 85,9% para el queso con 50 % de suero concentrado comparado con el queso fresco. Comparando las pruebas de TPA y compresión uniaxial se encontró las siguientes diferencias: En la prueba de TPA se determinó un valor de dureza de 3,25 N y en la prueba de compresión uniaxial un valor de 25,9 N para el queso fresco; esta diferencia se debe al porcentaje de compresión aplicado a cada prueba; en la compresión uniaxial fue de 75% y en el TPA fue de 20%.

Tabla 5. Determinación de la dureza por el método de compresión uniaxial.

Tratamientos	Dureza (N)
Queso "La Molina"	24,30 ^a ± 2,826
Queso fresco	25,90 ^a ± 2,939
Queso con 10% S.C.	9,40 ^b ± 1,820
Queso con 20% S.C.	9,00 ^b ± 0,999
Queso con 30% S.C.	8,76 ^b ± 2,258
Queso con 50% S.C.	3,66 ^c ± 1,143

Diferentes letras en una misma columna; diferencias significativas p-value<0.05

Por otro lado, el método de TPA es utilizado para determinar los parámetros de textura en los quesos; en cambio, en el método de compresión uniaxial es empleado para determinar propiedades reológicas de los quesos.

Propiedades reológicas del queso

El queso es un material altamente viscoelástico, cuya relación esfuerzo-deformación depende significativamente del factor tiempo y cuyas propiedades reológicas están determinadas por la composición química del producto ¹⁹. En la figura 2 se muestra la curva típica de una prueba de esfuerzo y deformación obtenida mediante la prueba de compresión uniaxial. A medida que la deformación se incrementa el queso tienen un comportamiento viscoelástico hasta un pico máximo en el cual el queso sufre una fractura; después de este punto el esfuerzo decrece a pesar de seguir aumentando la deformación; es decir, el queso pierde su resistencia a la carga aplicada. Este comportamiento se observó en los quesos frescos y en el queso con 10% suero concentrado.

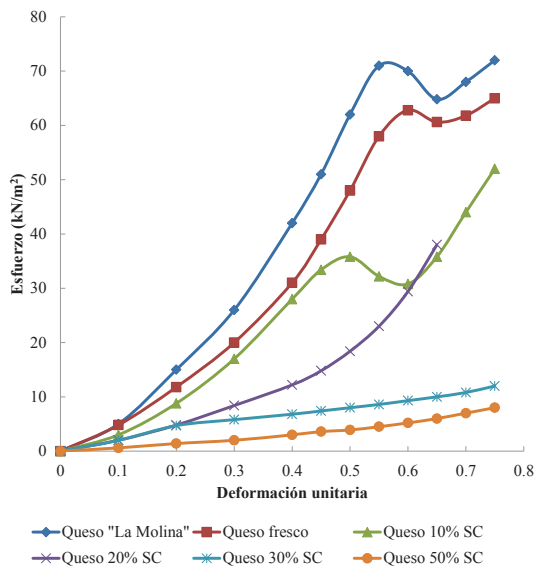


Figura 2. Curva de esfuerzo y deformación promedio de los tratamientos

Los materiales duros se caracterizan porque a una gran fuerza de cizalla produce una deformación relativamente pequeña, mientras que para materiales blandos una gran fuerza de cizalla produce una gran deformación ²⁰. El queso fresco y el queso con 10% de suero concentrado presentaron una deformación pequeña por lo que fueron considerados quesos blandos y los quesos obtenidos con 20%, 30% y 50% de suero concentrado tuvieron características de quesos blandos débiles, de apariencia cremosa y bajos en grasas (ver tabla 3); éstas últimas son parecida a una tipo de queso elaborado con suero de leche bajo en grasa²¹.

CONCLUSIONES

Fue posible la elaboración de queso fresco utilizando suero concentrado por ultrafiltración (presión de 2,5 bar, temperatura de 25°C, tamaño de filtro de 50 nm y un factor de retención volumétrica de 2).

La dureza de los quesos analizados disminuyó con el aumento de la proporción de suero concentrado por ultrafiltración, tanto en la prueba de TPA como por la compresión uniaxial. El queso elaborado con 10% de suero concentrado presentó una textura blanda y suave; en cambio, los quesos con más de 10% de suero concentrado presentaron texturas débiles con bajo contenido en grasa.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Planta Piloto de Leche de la Universidad Nacional Agraria La Molina por la orientación y realización de las primeras pruebas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smithers, G.W. Whey and whey proteins—From ‘gutter-to-gold’. *International Dairy Journal*. **2008**; 18 (7): 695–704.
2. Shell, J. Ultrafiltration in cheese making. In Proceedings of the Italian Cheese Seminar, 16–18 September, Madison, Wisconsin, USA **1986**.
3. Hinrichs, J. Incorporation of whey proteins in cheese. *International Dairy Journal*. **2001**; 11: 495–503.
4. Tetra Pak Processing Systems AB. “Manual de Industrias Lácteas”. Madrid Vicente ediciones. España, 1996.
5. Johnson, M. “Cheese products. IN: Applied Dairy Microbiology”. Ed. Elmer Marth y James Steele. New York. 1998, 213 - 250.
6. Scott. R. Fabricación de queso. Editorial ACRIBIA. Zaragoza, España, 1991, 520.
7. Arteaga, M. “Evolución de la maduración del queso chanco elaborado con adición de suero en polvo”. Tesis para optar el grado de Magister en Ciencias y Tecnología de la Leche. Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile, 2004.
8. Pinto, M., Vega y Leon, S. y Perez, N. “Métodos de análisis de la leche y derivados”. Imprenta Universitaria, S.A. Valdivia, Chile, 1998, 489.
9. AOAC. Internatinonal Association of Official Aanalytical Chemists. Oficial methods of analysis. EEUU, 1995.
10. Pinto, M., Rojas, M. Israel, L. y Molina, H. Exactitud del Método de Gerber para la Determinación de Materia Grasa en Leche. *Arch. Med. Vet.* Universidad Austral de

Chile, **1976**; 8(2): 83 - 89.

11. Irudayaraj, J. Chen, M., and McMahon, D. J. Texture development in cedar cheese during ripening, *Can. Agric. Eng.*, **1999**; 41: 253-258.
12. Fontecha, J. Kaláb, M. Medina, J. Peláez, C. Juárez, M. Effects of freezing and storage on the microstructure and texture of ewe's milk cheese. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung*, **1996**; 203(3): 245-251.
13. Gunasekaran, S., Ak, M.M. "Cheese Rheology and Texture". CRC Press LLC Boca Raton, Florida, 2003.
14. Spreer, E. "Lactología Industrial", 2ª edición, Editorial Acribia. Zaragoza. España, 1991.
15. Torres, J. "Utilización del ultrafiltrado de suero pasteurizado del queso para el desarrollo de una bebida isotónica". Proyecto Especial del Programa de Ingeniero Agrónomo, Zamorano, Honduras. 2001.
16. Guerrero-Rodríguez W. J., Gómez-Aldapa C.A., Castro-Rosa J., González-Ramírez C.A., Santos-López E.M. "Caracterización Fisicoquímica del Lactosuero en el Valle de Tulancingo". XII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. División Ciencias de la Vida. Campus Irapuato-Salamanca. México, 2010.
17. Instituto Nacional de Salud. "Tablas peruanas de composición de alimentos". Centro Nacional de Alimentación y Nutrición. Lima, Perú, 2009.
18. Demonte, P. "Evaluación sensorial de la textura y búsqueda de correlaciones con medidas instrumentales". Seminario de Textura y Reología de los Alimentos. Memorias. Cali: Universidad del Valle, 1995, 8-20.
19. Jaros D., Petrag J., Rohm H., Ulberth F. Milk fat composition affects mechanical and rheological properties of processed cheese. *Applied Rheology*, **2001**; 11(1): 19-25.
20. Lewis, J. "Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado". Editorial ACRIBIA, S. A. Zaragoza. España, 1993.
21. Madureira A, Pintado I, Gomes A, Pintado E, Malcata, F. Rheological, textural and microstructural features of probiotic whey cheeses. *LWT - Food Science and Technology*, **2011**; 44 (1): 75-81.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL EXTRACTO HIDROALCOHÓLICO ESTANDARIZADO DE HOJAS DE *Juglans neotropica* Diels (NOGAL PERUANO)

Paola Hurtado Manrique ^a, Bertha Jurado Teixeira ^a, Eva Ramos Llica ^a, María Calixto Cotos^b

RESUMEN

Juglans neotropica Diels "nogal peruano" es un árbol que crece en ceja de selva, en zonas de bosque húmedo premontano y montano, cuyas hojas poseen propiedades antioxidante, astringente, antibacteriana y antiséptica. El objetivo fue evaluar la actividad antioxidante del extracto hidroalcohólico estandarizado de las hojas de *Juglans neotropica* Diels. Se usó hojas provenientes del distrito de Huandoval, provincia de Pallasca, Región Ancash. El análisis de estandarización comprendió determinación de humedad, parámetros fisicoquímicos, marcha de solubilidad, tamizaje fitoquímico y cromatografía en capa fina; la actividad antioxidante fue determinada por el ensayo de inhibición de DPPH. En tamizaje fitoquímico hubo mayor concentración de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante se presentó a 25 y 35 µg/mL, respectivamente, con un IC 50 de 12,82 µg/mL. En conclusión, el extracto hidroalcohólico estandarizado de hojas de *Juglans neotropica* Diels cumplió con los parámetros de calidad, presentando alta actividad antioxidante.

Palabras clave: *Juglans neotropica* Diels, nogal peruano, extracto estandarizado, tamizaje fitoquímico, actividad antioxidante.

EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF THE STANDARDIZED HYDROALCOHOLIC EXTRACT FROM *Juglans* *neotropica* Diels (PERUVIAN WALNUT) LEAVES

ABSTRACT

Juglans neotropica Diels "peruvian walnut" is a tree that grows in jungle, in areas of montane and montane rain forest whose leaves have antioxidant, astringent, antibacterial and antiseptic properties. The objective was to determine the antioxidant activity of a standardized hydroalcoholic extract of *Juglans neotropica* Diels leaves. Leaves from Huandoval district, Pallasca province, Ancash Region were used. Standardization analysis included determination of moisture, physicochemical parameters, solubility march, phytochemical screening, and thin layer chromatography; antioxidant activity was determined by the DPPH inhibition assay. In phytochemical screening there was a greater concentration of phenolic compounds and antioxidant activity was at 25 and 35 µg/mL respectively, with an IC 50 of 12.82 µg/mL. In conclusion, the standardized hydroalcoholic extract from *Juglans neotropica* Diels leaves fulfilled the quality parameters, and showed high antioxidant activity.

^a Laboratorio de Farmacognosia y Medicina Tradicional. Instituto de Investigación en Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales "Juan de Dios Guevara". Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Jr. Puno 1002. Jardín Botánico. Lima. *phurtado16@hotmail.com

^b Instituto de Investigación de Ciencias Químicas. Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Key words: *Juglans neotropica* Diels, peruvian walnut, standardized extract, phytochemical screening, antioxidant activity

INTRODUCCIÓN

Juglans neotropica Diels “nogal peruano” es un árbol grande, de hasta 35 m de altura y de 30 cm a 120 cm de diámetro. Tiene el tronco recto y cilíndrico. En el Perú, está distribuido en Amazonas, Cajamarca, Cusco, Huancavelica, Junín, La Libertad, Lambayeque y Pasco. El rango de distribución altitudinal oscila entre 500 y 3300 msnm (ceja de selva, en zonas de bosque húmedo premontano y montano). Se observa en los bosques secundarios tardíos y en el bosque maduro.¹

Las hojas son consideradas fuente de compuestos saludables y han sido usadas ampliamente en la medicina tradicional para el tratamiento de dermatitis, insuficiencia venosa y úlceras; y posee propiedades antidiarreica, antihelmíntica, antiséptica, antibacteriana, astringente, antioxidante, antifúngico, hipoglicémica y antiproliferativa.²⁻⁶

En el Perú las hojas se usan como astringente, en lavados uterinos, para lavar heridas, con leche para tratar la tos y como cataplasma para las articulaciones hinchadas. El cocimiento del fruto fresco como enjuagatorio para las llagas y úlceras en la cavidad bucal.^{7,8}

El empleo de extractos estandarizados a partir de plantas medicinales como materias primas en la industria farmacéutica, representa un área de franca expansión, que adquiere una importancia cada vez mayor, porque facilita una mejor caracterización analítica y permite que se cumplan de manera eficaz los requisitos de calidad, efectividad y seguridad exigidos para cualquier medicamento moderno.⁹

El objetivo de la presente investigación fue: evaluar la actividad antioxidante del extracto hidroalcohólico estandarizado de las hojas de *Juglans neotropica* Diels “nogal peruano”.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestra: La muestra vegetal fue recolectada durante el mes de junio del 2013 en el distrito de Huandoval, provincia de Pallasca, Región Ancash a 3035 m.s.n.m y clasificada taxonómicamente en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el biólogo Mario Benavente.

Preparación del extracto hidroalcohólico: 230 g de las hojas fueron maceradas en 1000 mL de solución hidroalcohólica de etanol: agua (7:3) durante 14 días en un frasco de color ámbar a temperatura ambiente con agitación constante durante los primeros siete días. La solución se filtró con papel filtro; el extracto se colocó en estufa MEMMERT a 40°C para eliminar el etanol. El extracto seco se conservó en un frasco de color ámbar en refrigeración, hasta el momento de su utilización.

Análisis de parámetros de estandarización: Se determinó la humedad por el método gravimétrico y los siguientes parámetros: olor, color, aspecto, pH, densidad relativa e índice

de refracción. Luego se realizó la marcha de solubilidad, tamizaje fitoquímico y cromatografía en capa fina.

La determinación de la humedad se hizo pesando la muestra de hojas frescas en balanza analítica OHAUS y secándola hasta peso constante en estufa MEMMERT a 105°C hasta que la diferencia de peso entre las 2 últimas pesadas se encuentren dentro de la exactitud requerida ($\leq 0,2$ mg) lo que indica que se alcanzó el peso constante.⁹

El tamizaje fitoquímico se realizó mediante pruebas fisicoquímicas de caracterización, mediante cambios de coloración o formación de precipitados.¹⁰ Se desarrolló en el Laboratorio de Farmacognosia de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Se usó la cromatografía en capa fina, para identificar las concentraciones de taninos y flavonoides, usando como fase estacionaria sílica gel 60 F254 y como fase móvil 1-butanol: ácido acético: agua (BAW) (4:1:5); los reveladores usados fueron: tricloruro férrico 1% para taninos y tricloruro de aluminio para flavonoides. Los estándares usados para taninos fueron: ácido tánico y ácido gálico; para flavonoides, quercetina y rutina. En el caso de los flavonoides, se observó la placa cromatográfica a luz UV de 365 nm antes y después del revelado.

Determinación de la actividad antioxidante: La actividad antioxidante del extracto hidroalcohólico se evaluó mediante la capacidad captadora del radical DPPH11. Un volumen de 1,6 mL de una solución metanólica de DPPH 2 mg % se mezcló con 0,8 mL del extracto seco disuelto en etanol 70°; la mezcla se dejó en reposo y en ausencia de luz durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se leyó la absorbancia a 517 nm en un espectrofotómetro SPECTROQUANT® Pharo 300 de Merck. El extracto seco se analizó por triplicado. El extracto fue evaluado a diferentes concentraciones de 5, 15, 25 y 35 $\mu\text{g/mL}$ preparados a partir de una solución de 300 μg de extracto seco/mL de etanol 70°. Se utilizó Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-carboxílico) como estándar de referencia. Los resultados fueron convertidos a porcentaje de captación de radicales libres y expresados como capacidad antioxidante en mg equivalentes Trolox/g de extracto seco. (TEAC)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de humedad

Tabla 1. Primera pesada de las hojas de *Juglans neotropica* Diels

N°	Pesafiltro vacío (g)	Muestra húmeda (g)	Pesafiltro + muestra seca	% Humedad
1	25,0677	3,0100	26,4382	45,53 %
2	25,1142	3,0044	26,4513	44,50 %
3	22,5197	3,0412	23,8506	43,76 %

Tabla 2. Segunda pesada de las hojas de *Juglans neotropica* Diels

N°	Pesafiltro vacío (g)	Muestra húmeda (g)	Pesafiltro + muestra seca	% Humedad
1	25,0677	3,0100	26,4373	45,50 %
2	25,1142	3,0044	26,4504	44,47 %
3	22,5197	3,0412	23,8496	43,72 %

% de Humedad de hojas frescas de nogal: $44,56 \pm 0,02$ %

El porcentaje de humedad de las hojas frescas está dentro de los valores normales para hojas (20 - 75 %).¹²

Determinación de parámetros fisicoquímicos

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos del extracto hidroalcohólico de las hojas de *Juglans neotropica* Diels

Propiedades	Extracto al 2 %
Olor	<i>Sui generis</i>
Color	Marrón oscuro
Aspecto	Líquido
pH	6,5
Densidad relativa	0,6052
Índice de refracción (T: 22,3°C)	1,365/ 22°Brix

Marcha de solubilidad

En la marcha de solubilidad del extracto hidroalcohólico de hojas de *Juglans neotropica* Diels se evidenció que es más soluble en solventes polares (tabla 4).

Tabla 4. Marcha de solubilidad de las hojas de *Juglans neotropica* Diels

Solvente	Resultado
Agua destilada	++
Etanol 96°	++
Etanol 70°	++++
Éter etílico	+++
Metanol	+
Hexano	+
Acetato de etilo	++
Cloroformo	+++
Diclorometano	+++

Leyenda: +: Poco soluble, ++: Medianamente soluble, +++: Soluble, ++++: Muy soluble

Tamizaje fitoquímico

En el tamizaje fitoquímico se identificó metabolitos primarios y secundarios (tabla 5). Se observó carbohidratos, azúcares reductores, compuestos fenólicos como flavonoides y taninos, esteroides, triterpenos, saponinas y alcaloides. En un estudio sobre la actividad cicatrizante del extracto hidroalcohólico de las hojas de *Juglans neotropica* Diels, se demostró la presencia de aminoácidos, flavonoides, taninos y saponinas como componentes mayoritarios, mientras que los compuestos fenólicos y lactonas se encontraban en menor cantidad.¹³

Tabla 5. Tamizaje fitoquímico de las hojas de *Juglans neotropica* Diels

Metabolito	Reacción	Resultado
Carbohidratos	Molish	+++
	Fehling	+++
Azúcares reductores	Benedict	++
	Trommer	+++
Compuestos fenólicos	FeCl ₃	++++
Taninos	Gelatina	++
Antraquinonas	Borntrager	++
Aminoácidos libres	Ninhidrina	-
Esteroides	Liebermann	+++
Triterpenos	Burchard	
Flavonoides	Shinoda	+
Saponinas	Espuma	+
	Bertrand	+
	Bouchardart	+
	Dragendorff	+
Alcaloides	Mayer	+
	Popoff	+
	Sonneschein	-

Leyenda: - (Ausencia), + (Trazas), ++ (Positivo), +++ (Abundante), ++++ (Muy abundante)

Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina de los compuestos fenólicos reveló que el extracto hidroalcohólico de hojas de *Juglans neotropica* Diels, en el caso de taninos, las concentraciones de ácido tánico y ácido gálico están cercanas ($R_f = 0,78$ y $R_f = 0,80$ respectivamente) (figura 1); en el caso de flavonoides, se evidenció mayor concentración de quercetina ($R_f = 0,86$) después del revelado sin luz UV de 365 nm (figura 2) y a la luz UV (figura 3).

En el caso de taninos, se usó los estándares de ácido tánico y ácido gálico; para flavonoides, quercetina y rutina. El extracto hidroalcohólico demostró mayor presencia de ácido tánico

con revelador tricloruro férrico y quercetina con revelador tricloruro de aluminio. Para los taninos, la muestra recorrió la misma distancia que el ácido tánico y una distancia cercana al ácido gálico, lo que confirma que el extracto hidroalcohólico de las hojas de *Juglans neotropica* Diels posee los dos tipos de taninos.

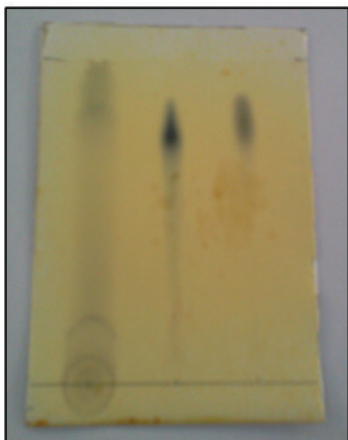


Figura 1. Cromatograma de taninos

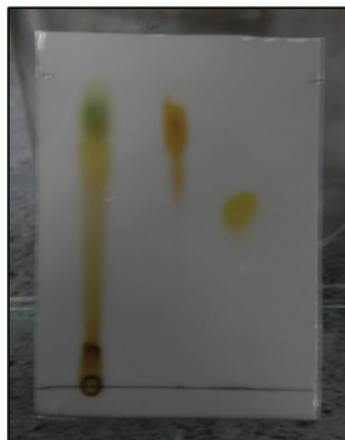


Figura 2. Cromatograma de flavonoides

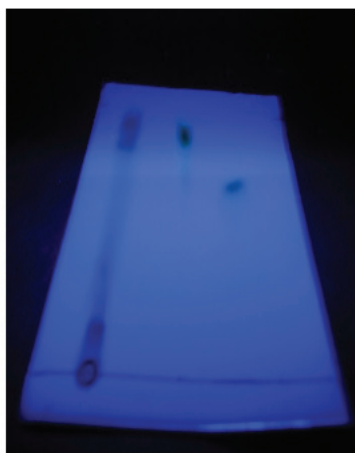


Figura 3. Cromatograma de flavonoides a la luz UV 365 nm

Actividad antioxidante

El extracto hidroalcohólico de las hojas de *Juglans neotropica* Diels exhibió alta capacidad antioxidante a 25 y 35 $\mu\text{g/mL}$ con un porcentaje de captación de 89,89 y 92,47 % respectivamente como se presenta en la tabla 6. Otros autores ⁴ analizaron la actividad antioxidante de catorce variedades de hojas de *Juglans regia*, donde obtuvieron porcentajes de captación de 81,9 a 93,5 %.

Tabla 6. Porcentaje de captación de radicales libres

Concentraciones ($\mu\text{g/mL}$)	Promedio absorbancia	% de Captación RL	IC 50 ($\mu\text{g/mL}$)
5	0,255	20,95 \pm 0,78	
15	0,112	65,33 \pm 1,11	12,82 \pm 0,220
25	0,033	89,89 \pm 0,47	
35	0,024	92,47 \pm 0,18	

Para el ensayo de DPPH, se calculó el IC 50 del trolox (2,62 $\mu\text{g/mL}$) y del extracto seco (tabla 6). Un valor bajo de IC 50 indica alto poder antioxidante. El trolox, como estándar, siempre exhibirá un menor valor de IC 50 a comparación del extracto seco, que en este caso fue de 12,82 $\mu\text{g/mL}$. Doroteo et al¹⁴ evaluaron la capacidad antioxidante de seis plantas peruanas, entre ellas la corteza de *Uncaria tomentosa*, que tuvo un IC 50 de 12,05 $\mu\text{g/mL}$ ¹⁴; Solanilla et al evaluaron el potencial *antioxidante* del extracto hidroalcohólico de las hojas de *Mollinedia racemosa*, donde el IC 50 fue de 14,59 $\mu\text{g/mL}$ ¹⁵, lo que significa que tienen una actividad antioxidante cercana a las hojas de *Juglans neotropica* Diels. En el estudio de Rahimipannah et al¹⁶ se usó las cáscaras de *Juglans regia* para evaluar la capacidad antioxidante, que dio como resultado un IC 50 de 0,18 mg/mL .¹⁶ La diferencia entre este resultado y el obtenido en este estudio se debería a que usaron diferentes órganos de la planta para la determinación de la actividad antioxidante. La capacidad antioxidante equivalente en trolox o TEAC del extracto hidroalcohólico de nogal fue de 255,07 mg equivalentes Trolox/ g de extracto seco.

CONCLUSIONES

El extracto hidroalcohólico estandarizado de hojas de *Juglans neotropica* Diels cumplió con los parámetros de calidad de olor, color, pH, densidad relativa e índice de refracción, humedad, solubilidad, tamizaje fitoquímico y cromatografía en capa fina; también presentó alta actividad antioxidante, con 92,47 % de captación de radical DPPH a 35 $\mu\text{g/mL}$.

AGRADECIMIENTO

Agradecimiento al Instituto de Investigación en Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales "Juan de Dios Guevara" de la Facultad de Farmacia y Bioquímica por el apoyo brindado durante la realización de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Reynel C, Marcelo J. Árboles de los Ecosistemas Forestales Andinos. Manual de Identificación de Especies. Serie Investigación y Sistematización N°9. Programa Regional ECOBONA – INTERCOOPERATION. Lima. 2009.
2. Eidi A, Moghadam JZ, Mortazavi P, Rezazadeh S, Olamafar S. Hepatoprotective effects of *Juglans regia* extract against CC₁₄-induced oxidative damage in rats. *Pharm Biol.* 2013; 51 (5): 558-565.
3. Nogal. [Internet]. Ecotintes. [accesada el 20 de febrero del 2014]. Disponible en: <http://www.ecotintes.com/content/es/nogal>
4. Cosmulescu S, Trandafir I. Anti-oxidant activities and total phenolic contents of leaf extracts from 14 cultivars of walnut (*Juglans regia* L.). *J Hortic Sci Biotechnol.* 2012; 87 (5): 504-508.
5. Carvalho M, Ferreira PJ, Mendes VS, Silva R, Pereira JA, Jerónimo C et al. Human cancer cell antiproliferative and antioxidant activities of *Juglans regia* L. *Food Chem Toxicol.* 2010; 48: 441-447.
6. Santos-Filho SD, Leite Diniz C, Santos do Carmo F, de Souza da Fonseca A, Bernardo-Filho M. Influence of an Extract of *Juglans regia* on the Growth of *Escherichia coli*, on the Electrophoretic Profile of Plasmid DNA and on the Radiolabeling of Blood Constituents. *Braz arch biol technol.* 2008, 51: 163-168.
7. Gibaja S. Pigmentos naturales quinónicos. Fondo Editorial UNMSM Lima, 1998.
8. Brack Egg A. Diccionario Enciclopédico de Plantas Útiles en el Perú. Ecología y Desarrollo. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. 1999.
9. Salomón S, López O, González ML. Desarrollo de una tecnología para la obtención de extracto acuoso de *Momordica charantia* L. *Rev Cubana Plant Med.* 2011; 16 (4): 304-312.
10. Gorriti A, Córdova A, Jurado B, Ortega EC, Retuerto MG. Manual de Laboratorio de Farmacognosia I. Cátedra de Farmacognosia y Medicina Tradicional. UNMSM. 2013.
11. Ramos E, Castañeda B, Ibáñez L. Evaluación de la capacidad antioxidante de plantas medicinales peruanas nativas e introducidas. *Rev Acad Peru Salud.* 2008; 15 (1): 42-46.
12. Sharapin N. Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos. Serie Ciencia y Tecnología. Convenio Andrés Bello, Bogotá, Colombia. 2000.
13. Juro S, Flores V, Mendoza Y, del Carpio C. Efecto cicatrizante de las diferentes formas

- farmacéuticas tópicas elaboradas con el extracto hidroalcohólico de *Juglans neotropica* Diels “nogal” en ratones albinos. *Folia dermatol Perú*. 2010; 21 (1): 19-24.
14. Doroteo VH, Díaz C, Terry C, Rojas R. Compuestos fenólicos y actividad antioxidante *in vitro* de 6 plantas peruanas. *Rev Soc Quím Perú*. 2013; 79 (1): 13-20
 15. Solanilla JF, Lombo O, Murillo E, Méndez JJ. Valoración del potencial antioxidante de *Mollinedia racemosa* (romadizo). *Rev Cubana Plant Med*. 2011; 16 (2): 151-163.
 16. Rahimipannah M, Harmedi M, Mirzapour M. Antioxidant activity and phenolic contents of Persian walnut (*Juglans regia* L.) green husk extract. *Afr J Food Sci Technol*. 2010; 1(4): 105-111.

INFORMACIONES

32° Congreso Latinoamericano de Química

La Sociedad Chilena de Química, está invitando a todas las Sociedades y Colegios profesionales de química a participar en el 32° Congreso Latinoamericano de Química a realizarse en la ciudad de Concepción del 19 al 22 de enero del 2016.

Mayor información en <http://www.schq.cl/claq2016/>

2da. Feria Internacional Beca Presidente de la República

Programa Nacional de Becas y Crédito Educativo

Becas de Maestría y Doctorado en las mejores universidades del mundo

30 y 31 de octubre y 1 de noviembre del 2015

Cámara de Comercio de Lima. Inscripciones on line

20th IUPAC Conference

Transmitimos aquí una invitación de la IUPAC

CHEMRAWN XX: Herbal Medicine for Health Care in the 21st Century.

20th IUPAC Conference on chemical research applied to world needs.

6-9 November 2015, Dhaka, Bangladesh

III Simposio Peruano de Nanotecnología

Acaba de tener lugar en Lima el III Simposio de Nanotecnología, organizado por la Sociedad Química del Perú. Se llevó a cabo en los ambientes de Petroperú los días 16, 17 y 18 de setiembre. Contó con el apoyo de CONCYTEC, FONDECYT, PETROPERÚ, MERCK MILLIPORE y la UNIVERSIDAD ESAN.

Entre los temas expuestos tenemos:

- Nanomateriales para celdas de combustibles y solares (Dr. Carlos Cabrera, de Puerto Rico)
- Ciencia de polímeros y nanopartículas (Dr. José Vega Baudrit, de Costa Rica)
- Materiales porosos moleculares (Dra. Catalina Ruiz Pérez, de España)
- Materiales híbridos (Dr. Manuel Meléndrez, de Chile)
- Determinación del tamaño de partículas, por Dispersión de Luz Dinámica (DLS) (Dr. Roberto Candal, de Argentina)
- Del laboratorio a las empresas innovadoras (Dr. Joaquín Alcázar Cano, de España)

Conferencias Magistrales

- Regulación del inicio de la transcripción a través de cambios en las interacciones ADN - ARN polimerasa (Dr. Daniel Guerra Giraldez – UPCH)

- Células madre y Nanotecnología (Dr. Manuel Gonzales Guanilo)
- La gestión y desarrollo de la Nanotecnología en el Sector Salud (Dr. Edgardo Palza Vargas - ESAN)
- Nanomateriales 0D, 1D, 2D, 3D para la purificación del agua en zonas rurales utilizando la energía solar (Dr. Juan Rodríguez Rodríguez - UNI)
- Los nano core-shell y su contribución en los sensores electroquímicos (Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez - UNI)
- Sensores basados en nanomateriales de α -Fe₂O₃ dopados con Pd y Pt para detectar propano y GLP (Dr. Gino Ítalo Picasso Escobar - UNI)
- Síntesis de nuevos hidrogeles conmutables (Dr. Juan Carlos Rueda Sánchez - PUCP)
- Síntesis in situ y caracterización de cueros sintéticos de PVC conteniendo NPs-Cu (Dr. Aldo Guzmán Duxtan - UNMSM)
- Estrategias para el retardo de las fallas catastróficas en nanomateriales estructurales de origen biológico (Dr. Fernando Torres - PUCP)
- Caracterización y aplicación de nanopartículas industriales para su potencial aplicación en pinturas y cementos (Mg. Ana María Osorio Anaya - UNMSM)
- Funcionalización del grafeno con nanopartículas metálicas (Dra. María Quintana Cáceda - UNI)
- Síntesis verde de nanopartículas de plata (Dra. Corina Vera Gonzales - UNSA)
- Caracterización por microscopía electrónica de alta resolución (Dr. Alcides López Milla - IPEN)

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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

SOCIOS CORRESPONDIENTES

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

