

ISSN 1810-634X

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA
DEL PERÚ

80 años

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 80 Nº 3
JULIO - SETIEMBRE 2014



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA , PERÚ

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

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

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. Róger Juárez Eyzaguirre

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

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

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 - 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui

Editor en Jefe : Luis Valles Fernández

Miembros : Ana Valderrama Negrón
Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar

Universidad de Leipzig - Alemania

Calvo Buendía, Eduardo

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

García Herbosa, Gabriel

Universidad Burgos - España

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur - Perú

Muñoz Jáuregui, Ana

Fac. de Farm. y Bioquímica (UNMSM)

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Santiago Contreras, Julio

Facultad de Quím. e Ing. Quím.

UNMSM - Perú

Alarcón Cavero, Hugo Arturo

Facultad de Ciencias. UNI - Perú

Angulo Cornejo, Jorge

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Korswagen Ederi, Richard

Pontificia Universidad Católica del Perú

Picasso, Gino

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of N. Carolina, USA

María del Rosario Sun Kou

Dpto. de Ciencias, Sec. Química, PUCP

Gutiérrez Correa, Marcel

Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Guzmán Duxtán, Aldo

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

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

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 80

JULIO - SETIEMBRE 2014

N°3

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol 80 N° 3 - 2014)

- *Editorial* 155

Trabajos originales

- Estudio teórico de las propiedades ópticas no lineales en especies 4-amino-4'-nitro difenilsulfuro-3-sustituido, por Jean P. Incháustegui, Rodolfo Pumachagua. 157

- Estudio de los parámetros fisicoquímicos para la fitorremediación de Cd (II) y Hg (II) con la especie *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), por Víctor Raúl Poma Llantoy, Ana C. Valderrama Negrón. 164

- Cuantificación de polifenoles en hojas de un clon de *Uncaria tomentosa* (Willd. ex Schult) D.C., proveniente de tres localidades de la región Ucayali, por Ruth S. Romero, Gilberto Domínguez, Deysi R. Guzmán. 174

- Tratamiento de las aguas residuales del proceso de curtido tradicional y alternativo que utiliza acomplejantes de cromo, por Hansel Miguel Córdova Bravo, Rocío Vargas Parker, Mary Flor Cesare Coral, Lisveth Flores del Pino, Lizardo Visitación Figueroa. 183

- Selección de sistemas de pintura para control de corrosión atmosférica en un campo de explotación petrolera en la costa norte de Perú, por Claver Hugo Guerra Carvallo. 192

Phytochemical study of *Echinopsis peruviana*, por Pedro A. Baldera-Aguayo y Víctor M. Reyna Pinedo. 202

La salud y los laboratorios de química

- Monitoreo y evaluación del grado de contaminación en los laboratorios de la FQIQ, UNMSM, y su impacto en la salud y medio ambiente, por Juana Sandívar, Ana Osorio, Laura Lengua, Norma Salas, Hilda Carhuancho, María Lino, Manuel Béjar, José Pino, Pilar Pino, Sheyla Chero, Wilver Auccahuasi. 211

INFORMACIONES

- 31° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ) - 2014
XXVII Congreso Peruano de Química
Conferencias (días 15, 16 y 17 de octubre). 220

- Otras informaciones.

Revista Arbitrada

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

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En caso que el trabajo sea producto de una tesis, el nombre del tesista debe aparecer en primer lugar.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

When the number of authors is superior 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.). Tanto el Resumen como el Abstract deben ir en un sólo párrafo.
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index () y List of Journals Indexed in Index Medicus. Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

Nanotecnología y alimentos funcionales

La nanotecnología aplicada a la industria alimentaria está teniendo un gran avance en los últimos años. Numerosos artículos científicos ponen énfasis en los beneficios que confiere la nanotecnología en el procesamiento de alimentos funcionales, mercado que tiene un auge exponencial.

Aplicando los mismos principios de los sistemas de liberación controlada de medicamentos, desarrollados para la industria farmacéutica, se están desarrollando sistemas de administración adecuados para la industria alimentaria. Por ejemplo, se ha nanoencapsulado compuestos bioactivos (constituyentes que se presentan en pequeñas cantidades en los alimentos pero que son capaces de modular uno o más procesos metabólicos) para el desarrollo de alimentos funcionales.

Reduciendo el tamaño de las partículas, la nanotecnología puede contribuir a mejorar las propiedades de los compuestos alimenticios, tales como de suministro, solubilidad, y absorción eficiente a través de células. Por ejemplo, compuestos altamente lipofílicos como carotenoides, omega-3 y fitosteroles son muy importantes en la dieta, pero su absorción es muy baja en el organismo. Recientemente se ha estado desarrollando sistemas de encapsulamiento para este tipo de compuestos, encontrándose especialmente que los portadores nanoestructurados lipídicos son muy eficientes para mejorar la absorción y biodisponibilidad de estos nutrientes en el organismo.

En el Perú, la investigación en este campo aún es muy tímida. Generalmente se centra en el estudio de las modificaciones de las propiedades de ciertos compuestos bioactivos durante su procesamiento en la elaboración de bebidas y alimentos. Se requiere la integración de grupos multidisciplinarios para aplicar la nanotecnología en la industria alimenticia, no solamente para la mejora de los procesos de los alimentos (gelatinización, espumas y emulsiones), sino también en áreas como el envasado (envases activos y envases inteligentes), el desarrollo de nuevos productos (nanoalimentos funcionales, microcápsulas), la calidad y la seguridad alimentaria (biosensores).

De otro lado, hay que tener en cuenta los riesgos potenciales de las nanotecnologías para la alimentación. La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) concluyó, en el 2009, que aún existían muchas incertidumbres sobre su seguridad, y que podía ser muy difícil ofrecer unas conclusiones plenamente satisfactorias. Incluso elaboró la "Guía para la evaluación de riesgos derivados de la aplicación de la nanociencia y las nanotecnologías en los alimentos y piensos" con un enfoque práctico para evaluar los riesgos potenciales. Esto contrasta con el mercado asiático, donde los consumidores parecen mucho más receptivos a la nanotecnología como un paso positivo para la industria alimentaria. En USA los consumidores sitúan en un punto medio respecto a su aceptación de la aplicación de nanotecnología en los alimentos.

Julio Santiago

ESTUDIO TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS NO LINEALES EN ESPECIES 4-AMINO-4'-NITRO DIFENILSULFURO-3-SUSTITUIDO

Jean P. Incháustegui¹, Rodolfo Pumachagua*

RESUMEN

En este trabajo se determina las propiedades estructurales y ópticas de especies 4-amino-4'-nitrodifenilsulfuro, tales como: momento dipolar estático ($\hat{\mu}$), polarizabilidad media ($\hat{\alpha}_0$), anisotropía de la polarizabilidad ($\hat{\Delta}\hat{\alpha}$) y la primera hiperpolarizabilidad promedio ($\hat{\alpha}_2$). Los datos fueron obtenidos mediante la Teoría del Funcional de densidad, empleando el funcional híbrido B3LYP y la función base 6-31G.

Palabras clave: Óptica no lineal, momento dipolar, polarizabilidad, hiperpolarizabilidad, difenil sulfuro.

THEORETICAL STUDY OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES IN 3-SUBSTITUTED-4-AMINO-4'-NITRO DIPHENYLSULFIDE

ABSTRACT

This work identifies the structural and optical properties of species 4-amino-4'-nitrodiphenylsulfide such as: static dipole moment ($\hat{\mu}$), mean polarizability ($\hat{\alpha}_0$), anisotropy of the polarizability ($\hat{\Delta}\hat{\alpha}$) and the first hyperpolarizability average ($\hat{\alpha}_2$). Data were obtained through the theory of the density functional, using B3LYP hybrid functional and feature 6-31G basis.

Key words: Nonlinear optics, dipolar moment, polarizability, hyperpolarizability, diphenyl sulfide.

INTRODUCCIÓN

La óptica no lineal se ha desarrollado en los últimos años como un importante campo de investigación debido a su potencial aplicabilidad en el área de la fotoelectrónica y en un futuro inmediato a la tecnología fotónica. En las últimas décadas muchas moléculas orgánicas han mostrado respuestas ópticas no lineales extremadamente largas¹ en comparación con cristales inorgánicos tradicionales; los materiales orgánicos tienen propiedades superiores tales como tiempos de respuesta ultrarrápidos, bajas constantes dieléctricas y técnicas sintéticas químicas flexibles.

Las propiedades ópticas no lineales están determinadas por la primera y segunda hiperpolarizabilidad; para tener los mejores valores se debe conocer detalladamente la estructura electrónica molecular.

Un compuesto orgánico con una posible respuesta óptica no lineal de segundo orden será un compuesto constituido por un fragmento dador y otro aceptor de electrones unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe contener un sistema de electrones

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

π deslocalizado². La estructura del 4-amino-4'-nitrodifenilsulfuro se ha evidenciado por tener alto valor de intensidad de generación de segundo armónico^{3,4}.

La descripción teórica más aceptada para explicar el fenómeno de óptica no lineal de segundo orden, en moléculas dipolares conjugadas, consiste en el modelo de alternancia en la longitud de onda de enlace propuesta por *Marder*⁵. Este modelo correlaciona el coeficiente $\hat{\chi}$ con el grado de polarización o separación de cargas en el estado fundamental. Este grado de polarización dependerá básicamente de la estructura química del compuesto a estudiar.

El objetivo es evaluar las propiedades ópticas del 4-amino-4'-nitrodifenilsulfuro, conteniendo diferentes grupos en el carbono 3, dentro del formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT).

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

La teoría cuántica de la suma de todos los estados (SOS) en la respuesta óptica no lineal⁶ postula que la susceptibilidad no lineal de un sistema cuántico comienza con el cálculo del momento dipolar inducido como una función del campo eléctrico expandido como una serie de *Taylor*. El momento dipolar es dado usando la función de onda del estado fundamental de una molécula que incluye acoplar el campo eléctrico aplicado.

El m -ésimo estado de energía de una molécula en presencia de un campo eléctrico local está dado por $|\psi_m(\vec{F})\rangle$, donde:

$$\vec{F}(t) = \sum_{p=1}^{\text{no. incident fields}} \vec{F}_p(\omega_p, t) \quad (\text{I})$$

A 0K, el operador polarización es dado por:

$$\vec{P}(\vec{F}) = \langle \psi_g(\vec{F}(t)) | \vec{P} | \psi_g(\vec{F}(t)) \rangle \quad (\text{II})$$

donde $|\psi_g(\vec{F}(t))\rangle$ es el estado fundamental perturbado; la susceptibilidad molecular es dada por:

$$\xi_{ijk\dots l}^{(n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_n) = \frac{1}{\epsilon_0 D'} \frac{\partial^n}{\partial F_j(\omega_1) \partial F_k(\omega_2) \dots \partial F_l(\omega_n)} \langle \psi_g(\vec{F}) | P_i | \psi_g(\vec{F}) \rangle |_{\vec{F}=0} \quad (\text{III})$$

donde D' es el denominador de degeneración dependiente de la frecuencia que varía de acuerdo al número de frecuencias distintas y número de campos a frecuencia 0.

Cuando el campo eléctrico de la luz es mucho más débil que los campos eléctricos que mantienen unida a la molécula, la función de onda molecular puede ser determinada usando la teoría de perturbaciones. Se define H_0 como el Hamiltoniano sin perturbar dado por:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = H_0 |\psi\rangle \quad (\text{IV})$$

El potencial de perturbación dependiente del tiempo es dado por:

$$V(t) = -\sum \vec{\mu} \cdot \vec{F}_p(t) \quad (\text{V})$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento dipolar molecular y \tilde{n} abarca todos los campos fotónicos. La función de onda evolucionará así:

$$|\psi_g(t)\rangle = |\psi_g^{(0)}\rangle + \lambda \sum_m a_m^{(1)}(t) |\psi_m^{(0)}\rangle e^{i\hat{\omega}_{mg}t} + \lambda^2 \sum_v a_v^{(2)}(t) |\psi_v^{(0)}\rangle e^{i\hat{\omega}_{vg}t} + \dots \tag{VI}$$

Dónde:

$$|\psi_m^{(0)}(t)\rangle = |\psi_m^{(0)}\rangle e^{-i\hat{\omega}_{mg}t} \tag{VII}$$

El momento dipolar inducido en λ es:

$$\langle \vec{\mu} \rangle^{(1)}(t) = \sum_m a_m^{(1)*}(t) \langle \psi_g^{(0)} | \vec{\mu} e^{i\hat{\omega}_{mg}^*t} | \psi_m^{(0)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \vec{\mu} \sum_m a_m^{(1)}(t) | \psi_g^{(0)} \rangle e^{-i\hat{\omega}_{mg}t} \tag{VIII}$$

La polarizabilidad lineal molecular es dada por:

$$\alpha_{ij}^{(1)}(-\omega_p; \omega_p) = \frac{1}{\epsilon_0 \hbar} L(\omega_p) \left(\frac{\mu_{gm,i} \mu_{mg,j}}{\hat{\omega}_{mg}^* + \omega_p} + \frac{\mu_{gm,j} \mu_{mg,i}}{\hat{\omega}_{mg} - \omega_p} \right) \tag{IX}$$

La hiperpolarizabilidad es dada por:

$$\begin{aligned} \beta_{ijk}(-[\omega_p \pm \omega_q]; \omega_p, \pm \omega_q) &= \frac{1}{\hbar^2 \epsilon_0} L(\omega_p \pm \omega_q) L(\omega_p) L(\pm \omega_q) \\ &\times \sum_{nm} \left\{ \frac{\mu_{gn,i} \mu_{nm,k} \bar{\mu}_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{ng} \mp \omega_q - \omega_p)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} + \frac{\mu_{gn,k} \mu_{nm,i} \bar{\mu}_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{ng}^* \pm \omega_q)(\hat{\omega}_{mg} - \omega_p)} \right. \\ &\left. + \frac{\mu_{nm,j} \mu_{gn,k} \bar{\mu}_{mg,j}}{(\hat{\omega}_{mg}^* \pm \omega_q + \omega_p)(\hat{\omega}_{ng}^* + \omega_q)} \right\} \tag{X} \end{aligned}$$

ASPECTOS COMPUTACIONALES

Los cálculos fueron llevados a cabo con el programa Gaussian 09. Los cálculos DFT fueron realizados con el funcional B3LYP y la función base 6-31G debido a los buenos resultados que éste produce y el bajo costo computacional^{7,8}. Las optimizaciones de geometría se realizaron mediante el método por gradiente analítica de *Berny*.

Los parámetros ópticos tales como la primera hiperpolarizabilidad promedio ($\hat{\alpha}_0$), la polarizabilidad media ($\hat{\alpha}_0$) y el momento dipolar ($\hat{\mu}$) han sido calculados usando el funcional y la función base de las optimizaciones; éstos se calculan directamente:

$$\mu = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \tag{XI}$$

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \tag{XII}$$

$$\Delta\alpha = 2^{\frac{1}{2}} [(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{xx})^2 + 6\alpha_{xx}^2]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XIII})$$

$$\beta = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XIV})$$

$$\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (\text{XV})$$

$$\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz} \quad (\text{XVI})$$

$$\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz} \quad (\text{XVII})$$

En presencia de un campo eléctrico aplicado, la energía de un sistema es una función del campo eléctrico y la primera hiperpolarizabilidad como un tensor de tercer orden que puede ser descrito como una matriz 3x3x3. Los 27 componentes de esa matriz de 3 dimensiones pueden ser reducidos a 10 componentes por la simetría de *Kleinman*.

Cuando el campo eléctrico es débil y homogéneo se define como:

$$U(E) = U^0 - \sum_i \mu^0 E_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3} \times \sum_{ijk} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{4} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l \quad (\text{XVIII})$$

donde E^0 es la energía de la molécula sin perturbar, E_a es el campo de origen y μ , α , β y γ son los componentes del momento dipolar, polarizabilidad, primera hiperpolarizabilidad y segunda hiperpolarizabilidad respectivamente, éstas son calculadas de la siguiente manera:

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial^2 U(E)}{\partial E_i \partial E_j} \right|_{E=0} \quad (\text{XIX})$$

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^3 U(E)}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0} \quad (\text{XX})$$

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^4 U(E)}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0} \quad (\text{XXI})$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

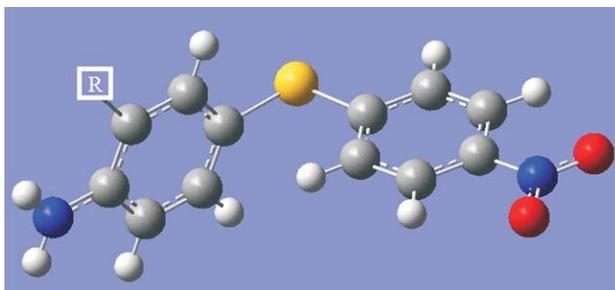


Figura 1. 4-Amino-4'-nitrodifenilsulfuro

Tabla 1. Nomenclatura IUPAC

| | |
|---|--|
| 4-Amino-4'-nitrodifenilsulfuro...(a) | 4-Amino-3-metoxi-4'-nitrodifenil sulfuro...(f) |
| 3,4-Diamino-4'-nitrodifenilsulfuro...(b) | 4-Amino-3-cloro-4'-nitrodifenil sulfuro...(g) |
| 4-Amino-3-hidroxi-4'-nitrodifenil sulfuro.....(c) | 4-Amino-3,4'-dinitrodifenilsulfuro...(h) |
| 4-Amino-3-metil-4'-nitrodifenil sulfuro.....(d) | 4-Amino-3-ciano-4'-nitrodifenil sulfuro...(i) |
| 4-Amino-3-fenil-4'-nitrodifenil sulfuro.....(e) | 4-Amino-3-bromo-4'-nitrodifenil sulfuro...(j) |

La figura 1 muestra al sistema molecular base; contiene un grupo aceptor: nitro, otro dador: amino y un espaciador: difenilsulfuro. Los grupos dador-aceptor generan un estado con separación de cargas, aumentando las propiedades ópticas no lineales; cualquier variación en los grupos, dador-aceptor modificará la distribución de la forma resonante con separación de cargas, favoreciendo al fenómeno de óptica no lineal de segundo orden.

En el sistema: 4-amino-4'-nitrodifenilsulfuro, la sustitución en el carbono-3 por diferentes grupos permitirá mejorar la topología del sistema espaciador δ -conjugado entre ambos fragmentos dador-aceptor, como se observa en la tabla 1.

Tabla 2. Valores de momento dipolar

| Sistema | μ_x | μ_y | μ_z | μ (Debye) |
|----------|---------|---------|---------|---------------|
| a | -8,4629 | -0,5526 | 0,0003 | 8,4809 |
| b | 8,5072 | -0,3935 | 0,6438 | 8,5406 |
| c | 7,4152 | 0,4276 | 0,4567 | 7,4416 |
| d | 8,6659 | -0,3747 | -0,2569 | 8,6778 |
| e | 8,2949 | -2,2741 | 0,9417 | 8,6523 |
| f | 7,8041 | 0,1930 | 0,5403 | 7,8251 |
| g | -6,9102 | 1,2260 | 2,5386 | 7,4631 |
| h | -4,4360 | 2,6445 | 5,2326 | 7,3250 |
| i | -5,4618 | 2,0434 | 4,1904 | 7,1809 |
| j | -6,8845 | 2,1559 | 2,1454 | 7,5264 |

Tabla 3. Valores de polarizabilidad

| tema | α_{xx} | α_{xy} | α_{yy} | α_{xz} | α_{yz} | α_{zz} | α_0 (a.u.) | $\Delta\alpha$ | α_0 (e.s.u.) |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|-----------------------------|
| a | 264,524 | 20,186 | 155,552 | 0,020 | 0,003 | 99,344 | 173,14 | 941,891 | $\times 10^{-12}$ 25,659 |
| b | 274,068 | -18,390 | 158,923 | -5,408 | 4,118 | 115,022 | 182,671 | 976,921 | 27,072 |
| c | 268,802 | -18,264 | 155,628 | -9,378 | 5,926 | 109,555 | 177,995 | 958,264 | 26,379 |
| d | 277,748 | -16,915 | 162,931 | -6,386 | 5,208 | 115,660 | 185,446 | 962,165 | 27,483 |
| e | 322,486 | 10,760 | 195,861 | 10,808 | 16,704 | 195,961 | 238,103 | 1145,459 | 35,286 |
| f | 278,086 | -10,842 | 159,076 | -18,157 | 12,742 | 134,223 | 190,462 | 992,278 | 28,226 |
| g | 274,870 | 17,460 | 155,717 | -10,723 | -8,248 | 120,786 | 183,791 | 981,467 | 27,238 |
| h | 283,156 | 20,817 | 155,842 | -8,300 | -9,212 | 137,680 | 192,226 | 1013,445 | 28,488 |
| i | 281,015 | 22,915 | 159,696 | 0,341 | -3,281 | 127,012 | 189,241 | 1003,238 | 28,046 |
| j | 279,971 | 7,073 | 149,970 | -20,777 | -13,163 | 133,795 | 187,912 | 1004,085 | 27,849 |

Tabla 4. Valores de hiperpolarizabilidad

| Sistema | β_{xxx} | β_{yyy} | β_{zzz} | β_0 (a.u.) | β_0 (e.s.u.) $\times 10^{-30}$ |
|----------|---------------|---------------|---------------|------------------|--------------------------------------|
| a | 355,619 | 299,302 | 457,253 | 1066,910 | 9,217 |
| b | -371,301 | -411,020 | -125,441 | 1294,645 | 11,184 |
| c | -359,186 | -988,091 | -747,444 | 1084,690 | 9,370 |
| d | -353,109 | -707,144 | -342,149 | 448,655 | 3,876 |
| e | -298,469 | 420,453 | -595,478 | 1289,166 | 11,137 |
| f | -358,396 | -850,806 | -365,174 | 1693,952 | 14,635 |
| g | 321,409 | -926,120 | 116,628 | 1054,257 | 9,108 |
| h | 268,519 | -132,175 | -147,496 | 1670,268 | 14,430 |
| i | 309,163 | -709,678 | 107,209 | 1752,856 | 15,143 |
| j | 307,387 | -205,671 | 655,057 | 2499,567 | 21,595 |

La búsqueda de sistemas con interesantes propiedades ópticas no lineales requiere la optimización de los coeficientes microscópicos de las moléculas aisladas como la hiperpolarizabilidad β_0 .

La tabla 2 muestra los valores de momento dipolar μ para los sistemas estudiados, en su estado fundamental. La molécula base **a** presenta $\mu=8,4809$ Debye. Las moléculas: **b**, **d** y **e** contienen a los grupos: amino, metilo y fenilo respectivamente, las cuales presentan un ligero incremento de valores μ .

La tabla 3 muestra los valores de polarizabilidad α_0 para todos los sistemas. La molécula base **a** presenta $\alpha_0=25,659 \times 10^{-12}$ e.s.u. Todas las demás moléculas presentan valores mayores.

La tabla 4 muestra los valores de hiperpolarizabilidad de primer orden β_0 , responsable de los efectos ópticos no lineales de segundo orden. La molécula base **a**, presenta $\hat{\alpha}_0=9,217 \times 10^{-30}$ e.s.u. Los sistemas con grupo sustituido en el carbono-3 de acuerdo con los valores de la tabla 4 pueden discutirse en tres grupos diferentes.

En primer lugar, las moléculas: **c**, **d** y **g** que contienen los grupos: hidroxilo, metilo y cloruro respectivamente, presentan los valores más bajos de hiperpolarizabilidad. Los grupos: hidroxilo y metilo son activantes del sistema δ -conjugado y el cloruro es desactivante débil.

En segundo lugar, los sistemas: **b**, **e** y **f** contienen los grupos: amino, fenilo y metoxilo respectivamente, éstas presentan valores ligeramente mayores de hiperpolarizabilidad. Estos grupos son activantes del sistema aromático.

En tercer lugar, los sistemas: **h**, **i** y **j** contienen los grupos: nitro, ciano y bromo, respectivamente, presentan los mayores valores de hiperpolarizabilidad. Estos grupos son desactivantes del sistema aromático que tendrán mayor impacto en la producción de la generación de segundo armónico.

CONCLUSIONES

El modelo de la teoría funcional de densidad: B3LYP/6-31G describe adecuadamente las propiedades ópticas no lineales en los sistemas derivados del 4-amino-4' nitrodifenilsulfuro.

La sustitución en el carbono-3 de grupos desactivantes al sistema espaciador δ -aromático incrementa los valores de hiperpolarizabilidad, favoreciendo el fenómeno óptico no lineal de segundo orden.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Dr. William Tiznado Vásquez de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, por brindarnos soporte computacional.

REFERENCIAS

1. María del Carmen Ruiz Delgado, Oligotiofenos funcionalizados simétrica o asimétricamente con aplicaciones en optoelectrónica: Estudio espectroscópico y teórico. Tesis Doctoral, Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 2006.
2. J. L. Oudar & D. S. Chemla, Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *J. Chem. Phys.*, 1977; 66: 2664-2668.
3. Hamzed M. Abdel-Halim, Second-order non-linear optical properties of some organic compounds in powder. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 2004; 11: 207-211.
4. Seth R. Marder, John E. Sohn & Galen D. Stucky (editors), Materials for nonlinear optical: Chemical perspectives. ACS Symposium Series 455, *American Chemical Society*, Washington, DC. 1991.
5. S. R. Marder, D. N. Beratan & L. -T. Cheng, Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules. *Science*, 1991; 252: 103-106.
6. Mark G. Kuzyk, Kenneth D. Singer & George I. Stegeman, Theory of molecular nonlinear optics, *Advances in Optics and Photonics*, 2013; 5: 4-82.
7. Gyoosoon Park, Woo Sik Jung & Choon Sup Ra, First Hyperpolarizabilities of nonlinear optical compounds: Susceptibility in donor-acceptor stilbene analogs. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004; 25: 1427-1429.
8. Tsung-Yi Lin, Ajay Chaudhari & Shyi-Long Lee, Correlation between substituent constants and hyperpolarizabilities for di-substituted trans-azobenzenes. *J. Mol. Model.*, 2013; 19: 529-538.

ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS PARA LA FITORREMEDIACIÓN DE CADMIO (II) Y MERCURIO (II) CON LA ESPECIE *Eichhornia crassipes* (JACINTO DE AGUA)

Víctor Raúl Poma Llantoy*, Ana C. Valderrama Negrón¹

RESUMEN

En este trabajo se realizó estudios para medir la capacidad de sorción de los iones metálicos Cd (II) y Hg (II) de la especie *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua). Este estudio incluye ensayos donde se optimizan concentración de nutrientes, pH y concentración de iones metálicos, lo que se llevó a cabo a temperatura ambiente y con soluciones acuosas de Cd (II) y Hg (II), a las que fueron sometidas las muestras de *Eichhornia crassipes*. Para corroborar la remoción de dichos metales, las soluciones residuales, después de haber sido sometidas con la especie vegetal, fueron tratadas usando el método APHA 3030-e y las muestras de *Eichhornia crassipes* fueron tratadas usando el método EPA 200.3. La concentración de Cd (II) fue determinada por un equipo ICP-OES y la del Hg (II), por un equipo de absorción atómica. Los resultados obtenidos fueron: Dosis óptima 1mL de A y 0,5 mL de B, pH óptimo 5, concentración óptima de Cd (II) y Hg (II) 5 mg/L para cada ion. Con estos parámetros se inició la remoción de 5 mg/L de los iones metálicos contenidos en 1 litro de solución. Los porcentajes de sorción fueron de 16,56 % para Cd (II) y 15,6 % para el Hg (II) en un periodo de 7 días.

Palabras clave : Fitorremediación, *Eichhornia crassipes*, absorción.

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS FOR CADMIUM (II) AND MERCURY (II) PHYTOREMEDIATION USING THE SPECIE *Eichhornia crassipes* (WATER HYACINTH)

ABSTRACT

In this work, the studies were performed to measure the sorption capacity of metal ions Cd (II) and Hg (II) using the specie *Eichhornia crassipes* (water hyacinth). This study includes assays where the nutrient concentration, the pH and the metal ion concentration were optimized. This tests were carried out at room temperature and with aqueous solutions of Cd (II), Hg (II), in which the samples of *Eichhornia crassipes* were placed. To confirm the removal of these metals, the waste solutions after the treatment with the Water Hyacinth species were treated using the method APHA 3030-e. However, *Eichhornia crassipes* samples were treated using the EPA 200.3 method. The concentration of Cd (II) was determined by a ICP-OES spectrometer and Hg (II), by an atomic absorption spectrophotometer. The results showed: Optimal dosage 1 mL of A and 0,5 mL of B, optimum pH 5, optimum concentration of Cd (II) and Hg (II) 5 mg / L for each ion. With these parameters, it was started

^{1*} Laboratorio de investigación en biopolímeros y metalofármacos -LIBIPMET, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210. Rímac, Lima-Perú. vpomal@uni.pe

the removal of 5 mg / L of the metal ions contained in 1 L of solution. Being the percentages of sorption 16,56% for Cd (II) and 15,6% for Hg (II) after a period of 7 days.

Key words: Phytoremediation, *Eichhornia crassipes*, absorption.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen diversas técnicas propuestas para la rehabilitación de contaminantes (suelo, sedimento, agua, atmósfera, etc.). Estas tecnologías de remediación son muy variables, dependiendo de la matriz contaminada, la naturaleza de los contaminantes, el nivel de contaminación y la disponibilidad de los recursos. El análisis actual del estado de las técnicas de remediación cuenta con un uso cada vez mayor en los países en desarrollo, lo que lleva a la reducción de costos, instalación, operación y monitoreo, debido a que el patrón de la evolución de las tecnologías de remediación se centra en soluciones cada vez menos invasivas. Entre estas nuevas tecnologías que se están investigando, tenemos a la fitorremediación que hace uso de las plantas y sus microorganismos asociados, con el fin de tratar *in situ* suelos contaminados. Se trata de una tecnología emergente con un gran potencial para la limpieza eficiente y de bajo costo para una amplia gama de contaminantes orgánicos e inorgánicos. La macrófita *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) es una planta acuática flotante conocida por su capacidad de producción y la eliminación de contaminantes del agua. El jacinto de agua crece en una amplia variedad de tipos de humedales y prefiere aguas con nutrientes enriquecidos. Sin embargo, se puede tolerar una variación considerable en los niveles de nutrientes, temperatura y pH.

El pH óptimo para el crecimiento de *Eichhornia crassipes* es de 6-8. Puede crecer en una amplia gama de temperatura de 1 a 40 °C (óptimo crecimiento entre 25-27,5 °C) pero se cree que es sensible al frío.¹ Las tasas de crecimiento se incrementan con el aumento de las cantidades de nitrógeno y agua.²

La técnica de fitorremediación empleada para remover cadmio (II) y mercurio (II) en aguas contaminadas con estos metales, fue aplicada en nuestra investigación, empleando la especie *Eichhornia crassipes* debido a sus antecedentes de gran capacidad de absorción de estos metales pesados. La determinación de los metales en *Eichhornia crassipes* y en las soluciones residuales se llevó a cabo mediante técnicas espectrométricas de absorción atómica e ICP óptico, basados en métodos estandarizados, como el método espectrométrico de absorción atómica de vapor frío (APHA 3112-b, 21st ed. 2005), método EPA 200.3: Digestión de metales en tejido por ICPOES/ICPOMS y absorción atómica, método para digestión por ácido nítrico (APHA 3030-e, 21st ed. 2005) y método digestión de metales (APHA 3030-d, 21st ed. 2005).

PARTE EXPERIMENTAL

Muestreo de la especie vegetal *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua):

La especie vegetal jacinto de agua fue colectada en el valle Chillón, en el distrito de Carabayllo, provincia y departamento de Lima, el 20 de setiembre del 2012. En este lugar crecen en humedales, estanques y piscinas. Luego del muestreo, estas plantas se llevaron a una piscina construida de ladrillo y cemento de dimensiones 1,80 m (largo), 1,20 m (ancho) y 20 cm (alto), que se utilizó exclusivamente para su almacenamiento y cultivo, las mismas que se llevarían al laboratorio para realizar los ensayos correspondientes.

En la figura 1, se observa el muestreo de la planta y el agua donde crece el jacinto de agua.



Figura 1: Izquierda (Recolección de jacinto de agua); derecha (Muestreo del agua donde crece el jacinto de agua)

Determinación de la dosis óptima de nutrientes para la viabilidad de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua):

Para determinar la dosis óptima de nutrientes se preparó diferentes dosis de solución A y solución B mostrados en la tabla 1, cuya composición química se muestra en la tabla 2, en 1 litro, en las cuales se sometió muestras de un tamaño y peso promedio y se midió el tiempo de supervivencia de cada planta a diferentes dosis de las soluciones A y B. Luego de ser sometidas cada muestra con las diferentes dosis de nutrientes se realizó un seguimiento de cada muestra en función de tiempo (días) y se observó cualitativamente todas las partes de la planta, anotando cualquier diferencia con el aspecto que presenta al inicio.

Efecto del pH sobre la viabilidad de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) y la solubilidad del metal:

Para observar el efecto que ocasiona la variación de pH en el *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) se preparó diferentes soluciones con la concentración conocida de nutriente ya optimizado, variando el rango de pH desde 1,5 a 8 y a cada solución se le adicionó 1 ppm de cadmio (II) y 1 ppm de mercurio (II), esto con la finalidad de determinar la solubilidad del ion metálico con respecto al pH de cada solución, tal como lo muestra la tabla 3.

Determinación de la concentración óptima de los metales para la viabilidad de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua):

Con la finalidad de determinar la concentración óptima de metales cadmio (II) y mercurio (II) a la cual la especie *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) será sometido y soportará el mayor tiempo de vida. Para ello se preparó 1 litro de las diferentes soluciones para cadmio (II) y mercurio (II), a una determinada concentración de nutrientes y pH ya conocidos. La concentración de cadmio (II), desde 1 a 20 ppm y la del mercurio (II) desde 1 a 25 ppm como se muestra en la tabla 4. Las muestras de jacinto de agua se sometieron simultáneamente a cada una de estas soluciones cuya concentración del metal es conocida

Determinación de cadmio (II) y mercurio (II) en la misma planta:

Para este ensayo, se sometieron ocho muestras de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) en soluciones con los parámetros necesarios ya optimizados. La recolección se dio cada 24 horas donde se colocaron las muestras en bolsas ziploc y se identificaron como se muestra en la tabla 5, para luego ser digeridas según los métodos establecidos.

Determinación de cadmio (II) y mercurio (II) en las soluciones residuales tratadas con *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua)

Para determinar las concentraciones en ppm de cadmio (II) y mercurio (II) en las soluciones residuales correspondientes a las muestras de la tabla 4, de las cuales eran conocidas las dosis de nutrientes, el pH y la concentración inicial de cadmio (II) y mercurio (II). Las muestras sometidas fueron recolectadas cada 24 horas hasta el día ocho; simultáneamente se tomó alícuotas de 50 mL de solución en digitubos del mismo volumen, los cuales fueron preservados con 1mL HNO₃ 1:1 y etiquetados como se muestra en la tabla 6. Finalmente digeridos con HNO₃ concentrado según el método APHA 3030-e. Se escogió a la muestra 5 por duplicado y un blanco reactivo como control. La muestra 5 es representativa porque representa un rango intermedio del tiempo de contacto con la planta (jacinto de agua).

Determinación de cadmio (II) y mercurio (II) independientemente en cada planta

Para determinar la concentración de cadmio (II) y mercurio (II) independientemente en *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), se procedió de la misma manera en la que se determinaron ambos metales juntos; un litro de solución y a las mismas condiciones optimizadas; es decir concentración de nutrientes, pH y concentración del metal. Cada una de las ocho muestras previamente pesadas e identificadas fueron sometidas de manera simultánea a cada recipiente. En la tabla 6 se muestran los pesos de cada muestra (planta) con su respectiva identificación y el peso de muestra que se utilizó para el análisis cada 24 horas hasta el día ocho. La muestra del octavo día se analizó por duplicado, siempre acompañado de una muestra de jacinto de agua como blanco.

Determinación de cadmio (II) y mercurio (II) independientemente en cada solución residual de *Eichhornia crassipes*

La concentración de cadmio (II) y mercurio (II) fue determinada en cada solución residual luego de ser removida cada una de las ocho muestras de jacinto de agua. Para cada ion metálico (tabla 7) se tomaron alícuotas de 50 mL en digitubos, cada una de ellas se preservó con HNO₃ 1:1 y se etiquetaron según se muestra en la tabla 8. Finalmente fueron digeridos con ácido nítrico concentrado (HNO₃) según el método APHA 3030-e. Para todas estas muestras se escogió a la muestra 8 por duplicado y un blanco reactivo como control, *luego se procedió a analizar las muestras con el equipo ICP-OES para cadmio (II) y con el equipo de absorción atómica acoplado a un generador de hidruros (vapor frío) para el mercurio (II)*

Tabla 1. Dosis de la solución A y B para diferentes muestras (plantas)

| Muestra N° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Solución "A" (mL) | 0,5 | 1 | 1 | 1,5 | 2 | 2 | 2,5 | 2,5 | 5 | 5 | 5 | 10 |
| Solución "B" (mL) | 0,5 | 0,5 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2,5 | 5 | 5 |
| pH solución | 5,05 | 5,25 | 5,17 | 5,25 | 5,28 | 5,10 | 5,02 | 5,27 | 5,40 | 5,00 | 4,95 | 5,09 |

Tabla 2. Composición química de nutrientes

| Tipos de solución | Composición química | Cantidad de cada compuesto |
|------------------------------------|--|----------------------------|
| Solución concentrada A | Nitrato de potasio (KNO ₃) | 110 g |
| | Nitrato de amonio (NH ₄ NO ₃) | 70 g |
| | Superfósforo triple [Ca(H ₂ PO ₄) ₂] | 36 g |
| Solución concentrada B | Sulfato de magnesio (MgSO ₄) | 110 g |
| | Quelato de hierro (Fe-o,o-EDDHA) | 8,5 g |
| | Solución de micronutriente | 200 mL |
| Solución de micronutrientes | Sulfato de manganeso (MnSO ₄ .4H ₂ O) | 5,0 g |
| | Acido bórico (H ₃ BO ₃) | 3,0 g |
| | Sulfato de zinc (ZnSO ₄ .7H ₂ O) | 1,7 g |
| | Sulfato de cobre (CuSO ₄ .5H ₂ O) | 1,0 g |
| | Molibdato de amonio ((NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄) | 0,2 g |

Tabla 3. Muestras de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) para la optimización del pH y la solubilidad de cadmio (II) y mercurio (II).

| Identificación de soluciones | Concentración de Cd (II) (ppm) | Concentración de Hg (II) (ppm) | pH de solución |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------|
| 1 | 1 | 1 | 1,5 |
| 2 | 1 | 1 | 2 |
| 3 | 1 | 1 | 3 |
| 4 | 1 | 1 | 4 |
| 5 | 1 | 1 | 5 |
| 6 | 1 | 1 | 6 |
| 7 | 1 | 1 | 7 |
| 8 | 1 | 1 | 8 |

Tabla 4. Número de muestras de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) sometidas a una determinada concentración de cadmio (II) y mercurio (II).

| Numero de muestras de Jacinto de agua | Concentración del ion metálicos (ppm) | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| | Cd (II) | Hg (II) |
| 1 | 1 | 1 |
| 1 | 5 | 5 |
| 1 | 10 | 10 |
| 1 | 15 | 15 |
| 1 | 20 | 20 |
| 1 | - | 25 |

Tabla 5. Identificación y pesos de las muestras (plantas) recolectadas.

| Identificación de las muestras P=Plantas | Tiempo de recolección (Horas) | Peso de cada planta (g) | Peso húmedo de muestras (g) |
|--|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| M-1-D(P) | 24 | 27,65 | 5,0020 |
| M-2-D(P) | 48 | 27,04 | 5,0050 |
| M-3-D(P) | 72 | 27,49 | 5,0020 |
| M-4-D(P) | 96 | 26,15 | 5,0030 |
| M-5-D(P) | 120 | 27,60 | 5,0060 |
| M-5-D-Dup(P) | 120 | 27,55 | 5,0011 |
| M-6-D(P) | 144 | 27,75 | 5,0021 |
| M-7-D(P) | 168 | 26,12 | 5,0040 |
| M-8-D(P) | 192 | 26,62 | 5,0015 |
| BK | 192 | 28,51 | 5,0010 |

Nota: M-1-D(P) corresponde a la muestra de planta tomada en un día.

Tabla 6. Identificación de las muestras recolectadas para cada tiempo

| Identificación de las muestras SR=solución residual | Tiempo de recolección (horas) | Volumen de muestra (mL) | Preservante HNO ₃ 1:1 (mL) |
|---|-------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| M-1-D(SR) | 24 | 50 | 1 |
| M-2-D(SR) | 48 | 50 | 1 |
| M-3-D(SR) | 72 | 50 | 1 |
| M-4-D(SR) | 96 | 50 | 1 |
| M-5-D(SR) | 120 | 50 | 1 |
| M-5-D-DUP(SR) | 120 | 50 | 1 |
| M-6-D(SR) | 144 | 50 | 1 |
| M-7-D(SR) | 168 | 50 | 1 |
| M-8-D(SR) | 192 | 50 | 1 |
| BK | 192 | 50 | 1 |

Nota: M-1-D(SR) corresponde a la muestra de solución residual tomada en un día.

Tabla 7. Identificación y pesos de las muestras recolectadas para cada tiempo.

| Tiempo de recolección para cada muestra (horas) | Identificación de las muestras p=planta | Peso de cada planta (g) | Peso húmedo de muestras (g) | Identificación de las muestras p=planta | Peso de cada planta (g) | Peso húmedo de muestras (g) |
|---|---|-------------------------|-----------------------------|---|-------------------------|-----------------------------|
| 24 | M-1-D-Cd(P) | 55,25 | 4,9990 | M-1-D-Hg(P) | 56,44 | 5,0010 |
| 48 | M-2-D-Cd (P) | 55,23 | 4,9960 | M-2-D- Hg(P) | 56,34 | 5,0260 |
| 72 | M-3-D-Cd (P) | 53,63 | 4,9900 | M-3-D- Hg(P) | 57,75 | 5,0270 |
| 96 | M-4-D-Cd (P) | 56,32 | 4,9980 | M-4-D- Hg(P) | 52,95 | 5,0030 |
| 120 | M-5-D-Cd (P) | 56,45 | 4,9750 | M-5-D- Hg(P) | 54,70 | 5,0030 |
| 120 | M-6-D-Cd(P) | 55,51 | 5,0050 | M-6-D- Hg(P) | 55,30 | 5,0140 |
| 144 | M-7-D-Cd (P) | 56,7 | 5,0040 | M-7-D- Hg(P) | 55,17 | 5,0010 |
| 168 | M-8-D-Cd (P) | 55,49 | 5,0010 | M-8-D- Hg(P) | 55,58 | 5,0020 |
| 192 | M-8-D-Dup-Cd (P) | 55,45 | 5,0015 | M-8-D-Dup-Hg(P) | 55,60 | 5,0024 |
| 192 | BK | 51,88 | 5,0366 | BK | 58,42 | 5,0770 |

Tabla 8. Identificación de las soluciones residuales de cadmio (II) y mercurio (II) recolectadas para cada tiempo

| Volumen de muestra recolectada con 1mL de Preservante HNO ₃ 1:1 (mL) | Identificación de las muestras SR=Solución residual | Tiempo de recolección (horas) | Identificación de las muestras SR=Solución residual | Tiempo de recolección (horas) |
|---|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| 50 mL | M-1-D-Cd(SR) | 24 | M-1-D-Hg(SR) | 24 |
| | M-2-D-Cd(SR) | 48 | M-2-D-Hg(SR) | 48 |
| | M-3-D-Cd(SR) | 72 | M-3-D-Hg(SR) | 72 |
| | M-4-D-Cd(SR) | 96 | M-4-D-Hg(SR) | 96 |
| | M-5-D-Cd(SR) | 120 | M-5-D-Hg(SR) | 120 |
| | M-6-D-Cd(SR) | 120 | M-6-D-Hg(SR) | 120 |
| | M-7-D-Cd(SR) | 144 | M-7-D-Hg(SR) | 144 |
| | M-8-D-Cd(SR) | 168 | M-8-D-Hg(SR) | 168 |
| | M-8-D-Dup-Cd (SR) | 192 | M-8-D-Dup-Hg(SR) | 192 |
| | BK | 192 | BK | 192 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de la dosis óptima de nutrientes para la viabilidad de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua)

Luego que las muestras de jacinto de agua fueron sometidas a diferentes dosis de nutrientes durante varios días en el laboratorio a temperatura de 25 ± 2 °C, se observó que algunas de estas se secaban, morían y otras crecían con nuevas hojas y tallos. Luego de 25 días la muestra con dosis A= 1 mL y B= 0,5 mL se mantuvo con hojas y tallos verdes, desarrollando algunas hojas en tamaño, gracias a los nutrientes que aprovechó y a partir de este tiempo comenzó a secar y perder tamaño lentamente, por falta de nutrientes hasta el día 28, siendo esta dosis la óptima para nuestros objetivos.

Efecto del pH sobre la viabilidad de *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) y la solubilidad del metal.

Los iones cadmio (II) y mercurio (II) empiezan a precipitar como hidróxidos en presencia de los nutrientes alrededor de $pH > 7$. Combinando ambos aspectos, se dedujo que $pH 5$ es el valor óptimo porque mantiene viva a la planta por más de 18 días para el cadmio (II) y 20 días para el mercurio (II). Estudios realizados determinaron el rol del pH en un proceso similar, encontrando que el pH ejerce un fuerte efecto: (i) en la formación de iones complejos del metal en solución acuosa, los cuales presentan diferentes ligandos que modifican la acidez y morfología del metal en solución, y (ii) en el estado químico de los centros activos de los adsorbentes.^{3,4} Asimismo, debemos tener en cuenta que la solubilidad del cadmio (II) y mercurio (II) también es afectada por la presencia de diversos aniones quelantes provenientes de las soluciones nutrientes (por ejemplo fosfatos, nitratos y sulfatos), tornando más complejo aún este fenómeno.

Determinación de la concentración óptima de los metales para la viabilidad de las plantas

Se determinó la concentración de cadmio (II) y mercurio (II) a la cual la planta presenta fitotoxicidad. A una concentración de 5 mg/L, la planta permanece viva por tiempo suficiente para cumplir su tarea detoxificante. No todas las plantas son capaces de resistir altas concentraciones de metales pesados, *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), es una de las

pocas especies capaces de acumular metales tóxicos, hasta ciertos límites, sin alterar su metabolismo. Se piensa que el reemplazo de cationes divalentes como magnesio y calcio intracelular por metales pesados isovalentes como cobre, plomo y cadmio causa desequilibrio en los sistemas vivos al insertarse en los sistemas enzimáticos de forma irreversible.⁵

Determinación de la concentración de cadmio (II) y mercurio (II) presentes en *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) y en las soluciones residuales.

Estos metales pesados, Cd (II) y Hg (II), son no esenciales, ni cumplen una función fisiológica conocida en plantas. Otros elementos como Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni y Zn, son esenciales para el crecimiento y el metabolismo normal de las plantas.

Los metales pesados como Cd (II) y Hg (II) son altamente tóxicos, debido a su reactividad con los átomos de S y N presentes en los aminoácidos y las proteínas.⁶ Contrario a los contaminantes de origen orgánico, estos metales pesados no pueden ser degradados química u orgánicamente, por lo que una de las alternativas para la remoción de aguas contaminadas con estos iones metálicos es la fitoextracción. Ésta consiste en la absorción y acumulación de metales pesados en la parte aérea de plantas hiperacumuladoras como *Eichhornia crassipes*. Esta planta puede presentar diferentes mecanismos de tolerancia en respuesta al exceso de Cd (II) y Hg (II), incluida la reducción del transporte a través de membrana de exclusión, formación de péptidos ricos en grupos tiólicos (fitoquelatinas y metalotioneínas), quelatación por ácidos orgánicos, aminoácidos y compartimentación del metal en estructuras subcelulares.

La acumulación de los iones metálicos Cd (II) y Hg(II) por *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) se da probablemente en un proceso complejo, desarrollado en varias etapas: a) bioactivación del ion metálico en la rizosfera, b) transporte del ion metálico a través de la membrana plasmática de las células radiculares, c) traslocación del ion metálico a través del xilema, d) destoxificación y secuestro del ion metálico por la planta.⁷

Luego de ser recolectadas las muestras de jacinto de agua, se las llevó a una digestión según el método EPA 200.3 con $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ y el digestado fue enrasado a un volumen final de 50 mL con agua ultrapura. Se procedió a la lectura de estas muestras con el equipo de ICP-OES para el cadmio y la absorción atómica (vapor frío) para el mercurio (II). Se realizó los ensayos por duplicado de la muestra correspondiente al quinto día.

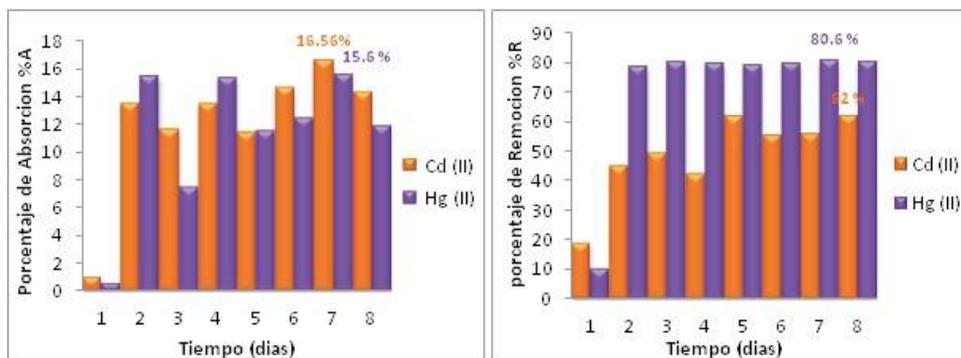


Figura 2. Izquierda; porcentaje de absorción de Cd (II) y Hg (II) en *Eichhornia crassipes*. Derecha; porcentaje de remoción de Cd (II) y Hg (II) en las soluciones residuales. Estas muestras se sometieron a una solución conocida de 5 mg/L de Cd (II) y Hg (II) en una misma solución durante ocho días.

En la figura 2 se muestra una ligera diferencia entre el porcentaje de absorción de estos iones lo cual se debe probablemente a la estabilización de los complejos de cadmio (II) con respecto a los complejos formados con el mercurio (II) y que guarda relación con las constantes de estabilidad de cadmio (II) y mercurio (II) frente a un ligando tiolato, siendo los valores $\text{Log}K_{\text{Cd}}=5,6$ y $\text{Log}K_{\text{Hg}}=10,2$ a un $\text{pH} 7$. Estos valores muestran que hay una mayor estabilidad por parte del mercurio (II); sin embargo, se debe tener en cuenta otros factores, como la solubilidad de la especie que libera el ion metálico, la energía de enlace entre el ion metálico y el azufre (M-S) y la accesibilidad del metal al nucleófilo, siendo este último factor más favorable para el Cd (II) debido a su número de coordinación 4 (tetraédrico) lo cual explica porque absorbe un poco más que el Hg (II), siendo ambos muy afines a los complejos que contiene la planta.

En las figuras 3 y 4 se observan los máximos porcentajes de absorción y remoción. Siendo 6,41% en un periodo de siete días y un porcentaje de remoción de 63,4% en un periodo de tres días para el cadmio (II). Mientras que se observa el porcentaje de absorción de 15,23% en un periodo de un día y un porcentaje de remoción de 91,8% en un periodo de ocho días para el mercurio (II).

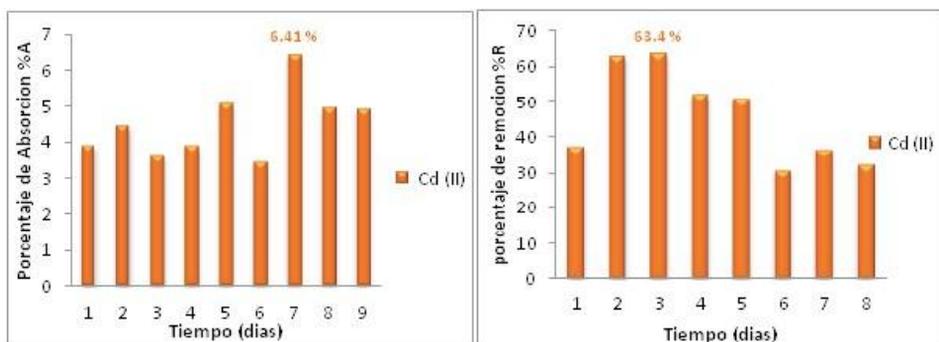


Figura 3. Izquierda; porcentaje de absorción de Cd (II) en *Eichhornia crassipes*. Derecha; porcentaje de remoción de Cd (II) en las soluciones residuales. Estas muestras se sometieron en soluciones de 5 mg/L de Cd (II) libre de Hg (II), para un periodo de ocho días.

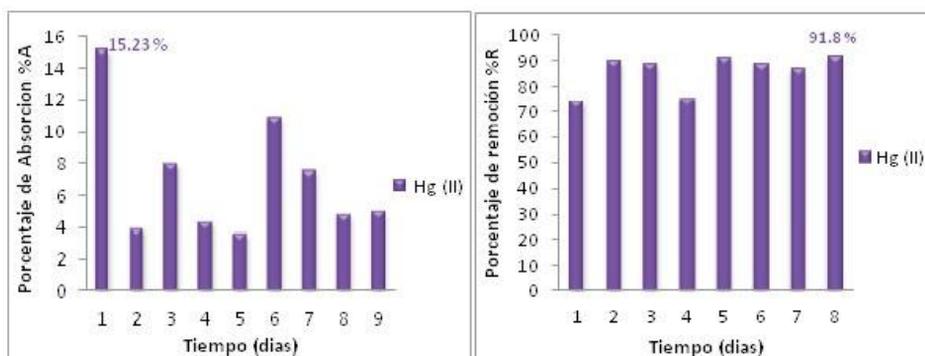


Figura 4. Izquierda; porcentaje de absorción de Hg (II) en *Eichhornia crassipes*. Derecha; porcentaje de remoción de Hg (II) en las soluciones residuales. Estas muestras se sometieron en soluciones de 5 mg/L de Hg (II) libre de Cd (II).

CONCLUSIONES

Se logró determinar las condiciones óptimas para obtener una absorción cuantitativa de Cd (II) y Hg (II) con *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua), siendo los resultados obtenidos, dosis óptima 1mL de A y 0,5 mL de B, pH 5, concentración de Cd (II) y Hg (II) 5mg/L y porcentaje de absorción máxima en *Eichhornia crassipes*, 16,56 % para el Cd (II) y 15,60 % para el Hg (II) en el séptimo día, demostrando así la efectividad de la técnica de fitorremediación.

Por lo tanto, la especie *Eichhornia crassipes* (jacinto de agua) es una planta potencialmente aprovechable para remover cadmio (II) y mercurio (II) en aguas contaminadas; dándole las condiciones óptimas para realizar el proceso se obtienen resultados favorables para la remoción de estos iones metálicos estudiados.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco, en primer lugar, a mi familia por su paciencia en el desarrollo de esta tesis de investigación, por su apoyo desinteresado durante el periodo que demandó este trabajo.

De igual forma, agradezco al técnico químico Julio Trauco, por su colaboración en la lectura de las concentraciones de los iones cadmio (II) y mercurio (II) en las muestras de *Eichhornia crassipes*, mediante la técnica de absorción atómica e ICP-OES.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wilson J.R., Holst N., Rees M. Determinantes y los patrones de crecimiento de la población en Jacinto de agua. *Aquat Bot* 2005; 81:51-67.
2. Heard T.A., Winterton S.L. Las interacciones entre el estado nutricional y el picudo herbivoria en el control biológico del jacinto de agua. *J.Appl.Ecol* 2000; 37:117-127.
3. Blanco D., Llanos B., Cuizano N.A., Maldonado H. y Navarro A.E. Optimización de la Adsorción de cadmio divalente en *Lessonia trabeculata* mediante reticulación de CaCl₂. *Revista de la Sociedad Química del Perú* 2005; 71:237-245.
4. Navarro A.E., Ramos K.P., Campos K. y Maldonado H. Elucidación del Efecto del pH en la adsorción de metales pesados mediante biopolímeros naturales: Cationes Divalentes Superficies Activas. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 2006; 7(2):115-128.
5. Salt, D.E.; Rauser, W.E. Mg ATP-dependent transport of phytochelatins across the tonoplast of oat roots. *Plant Physiol.* 1995;107: 1293-1301.
6. Clemens, S. Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. *Planta* 2001; 212:475-486.
7. Yang X., Feng, Y., He Z., Stoffella, P.J. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 2005; 18:339-353.

CUANTIFICACIÓN DE POLIFENOLES EN HOJAS DE UN CLON DE *Uncaria tomentosa* (WILLD. EX SCHULT) D.C., PROVENIENTE DE TRES LOCALIDADES DE LA REGIÓN UCAYALI

Ruth S. Romero^a, Gilberto Domínguez^a, Deysi R. Guzmán^a

RESUMEN

Uña de gato (*Uncaria tomentosa* Willd. ex D.C.), de la familia Rubiaceae, es un arbusto que en el bosque toma forma de liana y del cual se utiliza, tradicional y comercialmente la corteza, debido a su actividad antiinflamatoria, antimicrobiana, inmunoestimulante, antioxidante, etc. Se ha realizado diversos estudios sobre la composición química, principalmente en corteza, abundando los estudios en el grupo de los alcaloides. El objetivo de la presente investigación se centra en la cuantificación de polifenoles totales presentes en las hojas, para lo cual se tuvo como material de estudio plantas de un mismo clon establecido en tres localidades de la región de Ucayali, Perú, con condiciones edafoclimáticas diferentes.

Las muestras de hojas se recolectaron en noviembre de 2009, en las localidades de Tres de Octubre, El Porvenir y Nuevo Ucayali, de las provincias de Padre Abad y Coronel Portillo. Previo tratamiento post cosecha, se obtuvo un extracto por el método de percolación utilizando como solventes soluciones hidroalcohólicas en una relación 1:25 de hojas y solvente. Los extractos obtenidos fueron sometidos a pruebas cualitativas (marcha fitoquímica), en las que se detectaron metabolitos como alcaloides, compuestos grasos, flavonoides, azúcares, taninos condensados y saponinas, y también pruebas cuantitativas que permitieron determinar el contenido de polifenoles en el extracto y de taninos condensados presentes en las muestras.

Palabras clave: *Uncaria tomentosa*, uña de gato, Rubiaceae, polifenoles totales, taninos condensados.

QUANTIFICATION OF POLYPHENOLS IN LEAVES OF CAT'S CLAW *Uncaria tomentosa* (WILLD. EX SCHULT) D.C. FROM THREE LOCATIONS IN UCAYALI

ABSTRACT

Cat's claw (*Uncaria tomentosa* Willd. ex D.C.), Rubiaceae family, is a vine which is used, traditional and commercially, the crust in several towns in the Peruvian Amazon and other parts of South America: because of their actions antiinflammatory, antimicrobial, immunostimulatory, antioxidant, etc.

This study aimed to quantify total polyphenols present in the leaves of "cat's claw" *Uncaria tomentosa* from the same clone set in three locations from Ucayali.

The botanical material was collected in November 2009, in Tres de Octubre, El Porvenir and Nuevo Ucayali, covering the districts of Padre Abad Province Irazola and Coronel Portillo, Ucayali department. With the leaf samples was extracted by percolation method using as solvent an alcohol solution in a 1:25 ratio and solvent leaves. The extracts obtained were

^a Universidad Nacional Agraria La Molina. Facultad de Ciencias Forestales. Lima, Perú.
gdominguez@lamolina.edu.pe deysigl@lamolina.edu.pe

subjected to qualitative tests (phytochemical), which were detected as metabolites: alkaloids, fatty compounds, flavonoids, sugars, condensed tannins and saponins, and allowed to determine the quantitative content of polyphenols in the extract and the percentage condensed tannins present in the samples.

Key words: *Uncaria tomentosa*, cat's claw, Rubiaceae, polyphenols, condensed tannins.

INTRODUCCIÓN

El género *Uncaria* es una fuente importante de productos naturales medicinales, particularmente por el contenido de alcaloides y triterpenos. Durante los últimos 20 años, diversos alcaloides, triterpenos, glicósidos de ácido quinóvico, flavonoides y cumarinas, han sido aislados de este género. La especie identificada con un mayor número de componentes químicos es la “uña de gato” *Uncaria tomentosa* de Perú^{1,2}

Uncaria tomentosa (Willd.) D.C., ha sido parte de diversas investigaciones en centros especializados de Austria (Universidad de Graz, Innsbruck), Alemania (Instituto de Biología Farmacéutica de la Universidad de Munich), Italia (universidades de Nápoles, Salerno, Pavia, Milan), Perú (Universidad Peruana Cayetano Heredia, Universidad Nacional Mayor de San Marcos) y en la Universidad Nacional Agraria La Molina, Universidad de Ucayali, Pontificia Universidad Católica del Perú y Universidad Agraria de la Selva (con énfasis en aspectos agronómicos), entre otras. De acuerdo a investigaciones se ha determinado que esta especie posee propiedades de tipo antiinflamatorio, inmunoestimulante, antioxidante, antimutágena y antiviral.

Aunque los principales compuestos activos, como los alcaloides, han sido estudiados mayormente en la corteza de *Uncaria*, estos pueden también estar presentes en diferentes partes de la planta³. Sin embargo, las propiedades de la uña de gato no se debe exclusivamente a la presencia de alcaloides; existen otros metabolitos secundarios que en conjunto presentan una acción sinérgica, las cuales, como los polifenoles, tienen efectos benéficos sobre el organismo humano. Estos compuestos constituyen un grupo químico importante y se encuentran presentes en muchas plantas medicinales; no necesariamente son esenciales para el metabolismo de la planta pero son sintetizados como mecanismos de defensa contra los predadores⁴, adaptación de la misma y contra la prevención de daños oxidativos⁵. Por ello, se enfatiza en la importancia del estudio de los diferentes compuestos existentes y no en el aislamiento de un solo tipo de metabolito.

Partiendo de esta hipótesis, en el marco del proyecto FINCyT - Pibap 023-2009 “Estandarización de un extracto seco purificado a partir de hojas de *Uncaria tomentosa* (Willd.) D.C. con fines de formulación farmacológica”, desarrollado en la Universidad Nacional Agraria La Molina, se realizó el estudio en hojas de *Uncaria tomentosa* Willd. ex. Schult D.C. proveniente de plantaciones experimentales de un mismo clon producido *in vitro* y establecidos en tres localidades del departamento de Ucayali, que presentan condiciones de hábitat diferentes. El objetivo del estudio es determinar metabolitos secundarios, cuantificándolos y estableciendo las diferencias en el contenido de poli-fenoles de las hojas con la finalidad de contribuir al conocimiento fitoquímico y su variabilidad en las tres procedencias trabajadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Lugar de ejecución

El presente trabajo de investigación se realizó en el Laboratorio de Transformación Química de la Madera de la Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

Materiales reactivos y equipos

Muestra

Las muestras provienen de plantaciones experimentales a campo abierto de un mismo clon de *Uncaria tomentosa*, ubicadas entre los kilómetros 98 y 203 de la Carretera Federico Basadre (Pucallpa - Lima) en las localidades de: Tres de Octubre, El Porvenir y Nuevo Ucayali, pertenecientes a la cuenca del río Aguaytía, región Ucayali.

Reactivos

Ácido clorhídrico concentrado, butanol (grado reactivo), etanol 96°, acetona p.a, reactivo de Folin Ciocalteu (Merck), solución de carbonato de sodio (20%), cinta de magnesio, tricloruro férrico, cloruro de sodio sólido p.a, hidróxido de sodio sólido p.a., patrón de ácido tánico (Chromadex), se utilizó agua ultrapura para todos los experimentos.

Equipos

Hornillas eléctricas (Herhardt), mufla modelo Furnace 48000 (Thermolyne), balanza (SAUTER) de 0,01 g de precisión, balanza analítica (OHAUS) de 0,0001 mg de precisión, estufa de 0° - 115° C. modelo KT500 (Heraus), agitador orbital de 0 a 500 revoluciones/min. (IKA LABORTECHNIK), rotavapor modelo R-210 (BUCHI), espectrofotómetro UV – Vis modelo Helios ä (Thermo electron Corporation).

Métodos de análisis

Ensayos físicos a las hojas de *Uncaria tomentosa* Humedad gravimétrica

Se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en la NRSP 309, norma cubana⁶. Este ensayo se realiza por el método gravimétrico cuando la droga cruda no contiene sustancias volátiles.

Cenizas totales

Se realizó el ensayo señalado para: métodos de ensayo en droga cruda para medicamentos de origen vegetal NRSP 309 Ministerio de Salud Pública de Cuba.

Solubilidad

Consiste en determinar el grado de alcohol del cual los diferentes metabolitos secundarios son más solubles, y el procedimiento está descrito en la norma NRSP – 309. Se hizo una prueba de solubilidad para cada muestra de hojas, con cuatro proporciones diferentes de solvente (agua: etanol) etanol al 30%, etanol al 50%, etanol al 70% y agua. Lo cual indica diferentes grados de polaridad del solvente⁶.

Obtención de los extractos

Se utilizó el método de re-percolación que consiste en pasar el solvente a través de la muestra vegetal hasta agotamiento de la muestra. El solvente utilizado para las hojas de *Uncaria tomentosa* fue una solución hidroalcohólica, cuyo porcentaje varía de acuerdo a la solubilidad previamente determinada, para cada una de las muestras; se humedeció la muestra vegetal, para aumentar el contacto con el solvente facilitando el paso del mismo y no permitiendo la formación de falsas vías, que perjudiquen la eficiencia; el humedecimiento se debe realizar fuera del percolador ya que la muestra podría hincharse excesivamente y comprimirse en las paredes del percolador obstaculizando el paso del solvente; seguidamente se dejó reposar por 24 horas, se colectó el primer extracto para luego pasarlo al siguiente percolador, y al primer percolador se le añadió solvente puro, el mismo volumen usado la primera vez y se dejó reposar otras 24 horas. Se realizó el mismo procedimiento para los cinco percoladores colectándose el extracto enriquecido después de seis días.

Caracterización del extracto

Se evaluó los parámetros de pH, densidad relativa, sólidos totales, polisacáridos totales.

Análisis fitoquímico

Una vez identificado el grado de alcohol en el que los metabolitos son más solubles mediante el ensayo de solubilidad, se enumeró 12 tubos de ensayo, uno para cada prueba, y en cada uno se colocó aproximadamente 1 mL del extracto obtenido; luego, se procedió a la identificación de los mismos mediante los diferentes ensayos fitoquímicos, usando los siguientes reactivos: Dragendorff (alcaloides), Mayer (alcaloides), Wagner (alcaloides), Bornträger (quinonas), Sudán (compuestos grasos), Fehling (azúcares reductores), ensayo de la espuma (saponinas), tricloruro férrico - FeCl₃ (compuestos fenólicos: taninos), Shinoda (flavonoides), Reactivo de Kedde, gelatina, reactivo de Legal.

Cuantificación de polifenoles totales mediante el método espectrofotométrico⁷**Determinación de la curva estándar**

Sustancia de referencia: se utilizó ácido tánico p.a, del cual se pesó con precisión 0,5 mg de ácido tánico, se transfirió a una fiola de 500 mL y se completó el volumen con agua destilada.

Blanco: Se añaden 5 mL de agua destilada a un matraz aforado de 25 mL.

Muestra: Se midió exactamente 2 mL del extracto y fue transferido a una fiola de 100 mL, diluyendo con agua destilada hasta enrase.

Desarrollo de color

A cada matraz aforado de 25 mL, con las respectivas muestras, patrones (soluciones de ácido tánico de concentración 0 a 10 ppm, en intervalos de 2ppm) y blanco, se le añadió 2 mL de solución Folin Ciocalteu, se agitó y se dejó reposar durante 5 min. Luego se añadió 1 mL de solución de carbonato de sodio al 20 %, se agitó, enrasó con agua destilada y homogenizó. Se procedió a leer la absorbancia de dichas soluciones a 760 nm después de transcurridos 2 minutos y los resultados se expresan en μg equivalentes de ácido tánico/g muestra.

Cuantificación de taninos condensados mediante el método Número de Stiasny⁸

Se agregó 10mL de formaldehído al 37% y 5 mL de ácido clorhídrico concentrado a 50 mL del extracto. Esta mezcla se llevó a ebullición a reflujo durante 30 minutos; el precipitado formado se separó en papel filtro utilizando una bomba de vacío y se lavó con agua caliente para eliminar el ácido; luego se procedió a llevar a sequedad en la estufa y pesar; previamente se determinó la cantidad de sólidos totales en 50 mL del extracto, evaporándolos a sequedad y pesando.

El Número de Stiasny es la relación entre el precipitado formado respecto a los sólidos totales y corresponde al porcentaje de taninos condensados en el extracto. Este porcentaje se calcula multiplicando este número en fracción por el rendimiento en sólidos obtenidos en cada extracto.

$$\text{Número de Stiasny} = (\text{pp} \cdot 100) / \text{pr}$$

$$\text{tc} = (\text{ns} \cdot \text{et}) / 100$$

Donde:

pp: peso del precipitado (g)

pr: peso del residuo de 50 mL de extracto (g)

tc: porcentaje de taninos condensados

ns: N° Stiasny

et: Porcentaje del extracto total

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos físicos

Humedad gravimétrica

Los valores de humedad aceptados por la Farmacopea Europea para drogas vegetales tienen como límite superior 12% de contenido de humedad; por lo tanto los valores hallados en las muestras son los adecuados para trabajar los posteriores análisis (tabla 1).

Tabla 1. Contenido de humedad gravimétrica en hojas de *Uncaria tomentosa*

| Localidad | Muestra | Humedad (%) | Humedad promedio (%) | Desviación estándar |
|-----------------|---------|-------------|----------------------|---------------------|
| Tres de Octubre | S1 | 109,944 | 112,110 | 0,4256 |
| | S2 | 109,372 | | |
| | S3 | 117,013 | | |
| El Porvenir | S1 | 101,927 | 108,132 | 0,8434 |
| | S2 | 104,732 | | |
| | S3 | 117,735 | | |
| Nuevo Ucayali | S1 | 96,423 | 99,083 | 0,2306 |
| | S2 | 100,319 | | |
| | S3 | 100,508 | | |

Contenido de cenizas totales

En las drogas vegetales, según la Real Farmacopea Española, los valores permitidos oscilan entre 5-24%, pero los valores más frecuentes están entre 8-10%; según esto, los porcentajes de cenizas encontrados en *Uncaria tomentosa*, para los tres lugares, se encontrarían dentro de los límites normales para drogas vegetales (tabla 2).

Tabla 2. Contenido de cenizas totales en *Uncaria tomentosa*

| Localidad | Muestra | % Cenizas | Promedio cenizas (%) | Desv. estándar |
|-----------------|---------|-----------|----------------------|----------------|
| Tres de Octubre | S1 | 38,025 | 30,213 | 18,666 |
| | S2 | 0,8911 | | |
| | S3 | 43,704 | | |
| El Porvenir | S1 | 10,774 | 17,866 | 0,7246 |
| | S2 | 25,257 | | |
| | S3 | 17,568 | | |
| Nuevo Ucayali | S1 | 41,309 | 42,295 | 0,1208 |
| | S2 | 41,933 | | |
| | S3 | 43,643 | | |

Grado de solubilidad

El grado alcohólico, donde se concentra la mayor cantidad de sólidos, fue variable entre las muestras, de acuerdo a la procedencia (tabla 3). Por tanto, cada extracto realizado posee diferente solubilidad; esto probablemente se deba a la variación en la cantidad de metabolitos presentes en las hojas; un grado de solubilidad alto podría deberse a un mayor contenido de compuestos extraíbles y de características similares al solvente de extracción.

Tabla 3. Resultados del ensayo de solubilidad

| Localidad | % Solubilidad |
|-----------------|---------------|
| Nuevo Ucayali | 70 |
| El Porvenir | 50 |
| Tres de Octubre | 30 |

Análisis fitoquímico: (tabla 4)

Tabla 4. Tamizaje fitoquímico en extractos de hojas de *Uncaria tomentosa*

| Ensayo | Tres de Octubre | El Porvenir | Nuevo Ucayali |
|--------------------------------|-----------------|-------------|---------------|
| Dragendorff | + | + | +++ |
| Mayer | ++ | ++ | ++ |
| Wagner | - | - | - |
| Bornträger | ++ | + | + |
| Sudán | + | + | + |
| Fehling | ++ | + | ++ |
| Espuma | ++ | + | + |
| Cloruro Férrico Shinoda | ++ | ++ | ++ |
| Kedde | ++ | + | +++ |
| Gelatina | +++ | ++ | ++ |
| Legal | + | - | - |

Leyenda: +++ Reacción muy evidente ++ Reacción evidente
 + Reacción poco evidente pero aceptable - No hubo reacción

Cuantificación de los polifenoles totales

Se obtuvo para la localidad de Tres de Octubre 2,24 ppm; para El Porvenir 3,99 ppm, y para Nuevo Ucayali 6,47 ppm, expresado como ácido tánico. De acuerdo a los resultados obtenidos, la localidad de Nuevo Ucayali es la que presenta mayor concentración. Se puede

significar que las hojas de uña de gato tienen actividad antiinflamatoria^{1,9,10} mayor con respecto a la corteza y podría deberse a la diferente concentración y composición química de las mismas, especialmente a la presencia de los flavonoides que conforman el gran grupo de los polifenoles.

Linealidad del método de cuantificación (tabla 5):

Tabla 5. Test de linealidad para el ácido tánico

| X (ppm) | Y(abs) | F(y/x) | | |
|---------|--------|--------|-----------------------------|----------------|
| 0 | 0,011 | 0,000 | Desviación estándar | 3,742 |
| 2 | 0,132 | 0,066 | Promedio | 5,000 |
| 4 | 0,234 | 0,059 | Coefficiente de correlación | 0,994 |
| 6 | 0,338 | 0,056 | Ecuación de la recta | Y=0,034+0,046X |
| 8 | 0,406 | 0,051 | c.v.f | 0,75 % |
| 10 | 0,476 | 0,048 | Criterio c.v.f | < 5% |

c.v.f: coeficiente de variación para el factor de respuesta f

La curva de calibración para la cuantificación de polifenoles totales en los rangos de concentración conocidos, responden a la ecuación: $Y=0,034+0,046X$ y tienen un coeficiente de correlación de 0,994. Los factores respuesta en la muestra se mostraron variables de acuerdo a su procedencia. Además, el gráfico “absorbancia versus concentración” de ácido tánico muestra linealidad en la curva de calibración (figura 1).

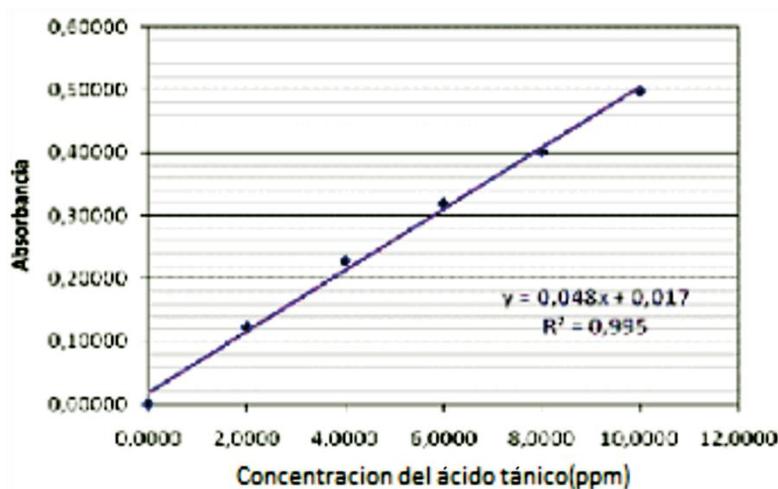


Figura 1. Linealidad para el ácido tánico

Cuantificación de los taninos condensados

Se obtuvo para la localidad de Nuevo Ucayali 31,84%, mientras que para la localidad El Porvenir fue 30,51% y para la localidad de Tres de Octubre 26,26% de taninos condensados como observamos en la tabla 6.

Tabla 6. Porcentaje de taninos condensados

| Localidad | Rendimiento del extracto (%) | N° de Stiasny | Taninos Condensados (%) |
|-----------------|------------------------------|---------------|-------------------------|
| El Porvenir | 43,15 | 60 | 25,85 |
| | | 55 | 23,67 |
| | | 68 | 29,26 |
| Tres de Octubre | 38,02 | 76 | 28,92 |
| | | 82 | 31,31 |
| | | 82 | 31,29 |
| Nuevo Ucayali | 46,34 | 96 | 44,36 |
| | | 52 | 24,26 |
| | | 58 | 26,89 |

La presencia de estos taninos condensados en partes aéreas de la planta constituye el mecanismo de defensa y estos podrían actuar como atrapadores de radicales libres y agentes antivirales⁴.

CONCLUSIONES

El tamizaje fitoquímico realizado permitió la detección de metabolitos en las muestras de hojas de *Uncaria tomentosa* de las diferentes procedencias. También se comprobó la presencia de: alcaloides, quinonas, flavonoides, taninos pirocatecólicos.

Se tiene como resultado de la cuantificación de polifenoles totales, que las muestras de hojas proveniente de Nuevo Ucayali presentan mayor contenido, expresados como ácido tánico; por otro lado, las muestras provenientes de Tres de Octubre presentan menor contenido de polifenoles totales.

El mayor porcentaje de taninos condensados en hojas de *Uncaria tomentosa* se obtuvo de las muestras de Nuevo Ucayali.

AGRADECIMIENTOS

Al Fondo para la Innovación, Ciencia y Tecnología (FINCyT PIBAP 023-2009)

BIBLIOGRAFÍA

1. Heitzman, M.; Neto, C.; Winiarz, E; Vaisberg, A. Hammond G. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacology of *Uncaria* (Rubiaceae). *Phytochemistry*. 2005; 66(5): 5-29.
2. Angulo, P.; Wilder A.; Miguez, M.P.; Cascos, P. Actividad de la hojas y alcaloides de la uña de gato (*Uncaria tomentosa* Willd DC) en el modelo de inflamación intestinal crónica de Yamada *et al.* 2007. Artículo en línea, disponible en http://www.samento.co.ec/sciencelib/addins/4ccespn/rv_ArtUnaGato.pdf
3. Domínguez G. Efecto de diferentes hábitats en el rendimiento y la calidad fitoquímica del cultivo clonal de *Uncaria tomentosa* (Willd.) DC. Tesis (Dr. Sc.) Pinar del Río, CU. Universidad Pinar del Río “Hermanos Saiz Montes de Oca”. 2007.
4. Ricco, R.; Sena, G.; Vai, V.; Wagner, M.; Gurni, A. Taninos condensados de *Ephedra chilensis* K. presl (=E. Andina Poepp.Ex. May)- Ephedraceae. *Revista Domingueza* 2002; 18(1): 17-25.
5. Marcano, D. y Hasegawa, M. Fitoquímica Orgánica. Segunda Edición, Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico. Universidad de Venezuela. 2002
6. Norma Ramal de Salud Pública N° 309 (NRSP). Medicamentos de origen vegetal, droga cruda. Métodos de ensayo. Ministerio de Salud Pública. La Habana, Cuba. MINSAP. 1992
7. Inocente, M.; Fuentes, C.; Jurado, B. Cuantificación de taninos condensados en *Triplaris americana* L. (tangarana colorada). *Revista de la Sociedad Química del Perú*. 2009; 76 (2):138-148.
8. Rosales, M. y Gonzales, R. Comparación del contenido de compuestos fenólicos en la corteza de ocho especies de pino. *Madera y Bosques* 2003 9(2): 41-49.
9. Giraldo, L.; Hernández, M.; Angulo; Fuertes, C. Actividad antitumorativa y antiinflamatoria de los flavonoides de las hojas de *Uncaria tomentosa* Willd. DC. (uña de gato). *Revista de la Sociedad Química del Perú*; 2003; 69(4); 229-242.
10. León, F. y Cabieses, F. Efecto antiinflamatorio de la *Uncaria tomentosa* (uña de gato). *Odontología Sanmarquina*. 2000; 1 (6): 66-68.

TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES DEL PROCESO DE CURTIDO TRADICIONAL Y ALTERNATIVO QUE UTILIZA ACOMPLEJANTES DE CROMO

Hansel Miguel Córdova Bravo^a, Rocío Vargas Parker^b, Mary Flor Cesare Coral^a,
Lisveth Flores del Pino^a, Lizardo Visitación Figueroa^a

RESUMEN

Los métodos tradicionales de producción de cueros en el Perú consumen en promedio entre el 60 al 80% del cromo utilizado para el proceso de curtido, generando aguas residuales con altas concentraciones de cromo total que deben ser tratadas para poder cumplir con los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos por el DS 029-2009-Vivienda. El uso de agentes complejantes de cromo en el proceso de curtido permite reducir la oferta de cromo incrementando la absorción en la piel. El objetivo de la presente investigación fue evaluar la tratabilidad por precipitación química de las aguas residuales de los procesos tradicionales y alternativos de curtido, además de comparar las condiciones de tratamiento de los efluentes de curtido de un proceso tradicional, con procesos alternativos que utilizan agentes complejantes y basificantes. Se determinó que el pH óptimo para la precipitación estuvo entre 7,36 y 9,99; además, las dosis utilizadas de hidróxido de sodio estuvieron entre 0,5 y 5,5 g/L, siendo el proceso tradicional el que requiere mayor dosis. Se determinó que el costo de los insumos empleados en la producción del cuero a wet blue es mayor al costo de insumos empleados en el tratamiento de las aguas residuales de curtido, cuando los valores de cromo total son menores a 650 mg/L.

Palabras clave: Precipitación química, curtido, wet blue, cromo

ABSTRACT

Traditional methods of leather production in Peru consume on average between 60 to 80% of chromium for tanning process, generating wastewater with high concentrations of total chromium that must be treated in order to meet the Maximum Allowable Values (VMA) established by the DS 029-2009 - Vivienda. The use of complexing agents in the chrome tanning process reduces the supply of chromium to increase skin absorption. The main objective of this study was to evaluate the treatability by chemical precipitation of wastewater from traditional and alternative tanning process. It was determined that the optimal pH for the precipitation was between 7.36 and 9.99, the doses used besides sodium hydroxide were between 0.5 and 5.5 g / L, is the traditional process that requires higher dose. It was determined that the cost of the inputs used in the production of wet blue leather is more than the cost of inputs used in the treatment of wastewater from tanning when total chromium values are less than 650 mg / L.

Key words: Chemical precipitation, tanning, wet blue, chrome

^a Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental del Departamento Académico de Química de la Facultad de Ciencias de la UNALM Lima - Perú.

* e-mail: hansel_cordova@yahoo.com

^a Helianthus SAC, Laboratorio de desarrollo e investigación curtiembre, Av. Guardia Civil #314 Chorrillos - Lima - Perú.

INTRODUCCIÓN

El proceso de curtido se resume como las etapas en los cuales la piel de diferente tipos de animales son transformados en cuero. Durante el proceso se diferencian cuatro etapas: La etapa de ribera, que consiste en la recepción de pieles, salado, remojo y/o lavado, pelambre, descarnado y dividido. La etapa de curtido, que consiste en el desencale y purgado, lavado, piquelado, curtido y basificado; al culminar esta etapa el cuero es llamado wet blue. La etapa de post-curtido, que consiste en el escurrido, rebajado, neutralizado, lavado, recurtido, teñido y engrasado, lavado y secado. Finalmente la etapa de acabado, que consiste en el acondicionado, palizonado y tesado, pintado, batanado y planchado; al culminar esta etapa obtenemos el cuero acabado.

Para el año 2013 se estima que existen 92 fábricas de curtido en el Perú: en Lima (14), Trujillo (48) y Arequipa (30); estas fábricas brindan servicio a 375 empresas que concesionan el procesamiento del cuero: en Lima (50), Arequipa (104) y Trujillo (221)¹. En el proceso de curtido tradicional la piel consume en promedio 60% a 80% del cromo aplicado, el resto es descargado como agua residual industrial, causando problemas al sistema de alcantarillado, incumpliendo los Valores Máximos Admisibles (VMA) establecidos por el DS 029-2009-Vivienda, impactos ambientales y desventajas económicas para los curtidores^{2,3,4}.

Existen muchos métodos para la remoción de cromo total, de todos estos la precipitación química es la más usual². Varios factores afectan el proceso de precipitación, tales como el pH y la formación de complejos^{5,6,7}.

El uso de complejantes de cromo en el baño de curtido, mejora la tasa de penetración y permite la basificación a pH's altos, aumentando su estabilidad frente a álcalis, tamponando la solución de complejos de cromo. El cromo complejado penetra mejor en la piel y hace más uniforme la distribución del cromo en su sección transversal⁸. El uso de agentes complejantes del cromo disminuye la oferta de cromo en el baño y mejora el proceso de absorción, logrando reducir la concentración de cromo en el efluente final; de esta forma el gasto por tratamiento de este efluente de curtido se reduce⁹.

El propósito de esta investigación fue evaluar la tratabilidad por precipitación química de las aguas residuales de los procesos tradicionales y alternativos, además de comparar las condiciones de tratamiento de los efluentes de curtido de un proceso tradicional con procesos alternativos que utilizan agentes complejantes y basificantes.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Procedimientos de curtido

Se evaluó cinco procesos de curtido: el proceso Tradicional (T) simula las condiciones de curtido promedio de las curtiembres en el Perú; los procesos alternativos AI, AII, AIII y AIV utilizan agentes complejantes y basificantes para reducir la oferta de cromo III en el baño de curtido, como se indica en la tabla 1.

Tabla 1. Materias primas utilizadas en los diferentes procesos de curtido.

| Materia prima | Unidad | Proceso | | | | |
|----------------------|--------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | | T | AI | AII | AIII | AIV |
| Masa | kg | 0,24 | 0,22 | 0,002 | 0,010 | 0,003 |
| Agua | kg | 200,00 | 88,00 | 2,100 | 3,880 | 2,940 |
| Sal | kg | 17,00 | 8,80 | 0,084 | 0,388 | 0,176 |
| Tanplex FLA | kg | 2,20 | 2,20 | 0,021 | 0,097 | 0,029 |
| Ácido fórmico | kg | 6,50 | 1,10 | 0,017 | 0,029 | 0,015 |
| Tanplex SS | kg | - | 1,21 | 0,012 | 0,049 | 0,015 |
| Cromo 33 | kg | 19,20 | 12,10 | 0,116 | 0,486 | 0,148 |
| Bicarbonato de sodio | kg | 3,38 | - | - | - | - |
| Tanplex CR II | kg | - | 0,88 | 0,013 | 0,039 | 0,018 |
| Neutran BMR | kg | - | 0,44 | 0,006 | 0,015 | 0,004 |

Tanplex FLA: Complejante de calcio libre de nitrógeno. Actúa en el desencale y parte del piquelado. Reemplaza al ácido fórmico.

Tanplex SS: Sales y ácidos orgánicos acomplejante de cromo, favorece la distribución estratificada del cromo y mejora el agotamiento del baño.

Cromo 33: Sal de sulfato de cromo al 25,5%.

Tanplex CR II: Mezcla sinérgica de sustancias complejantes de cromo. Mejora la distribución del cromo y la uniformidad del relleno del wet blue.

Neutran BMR: Óxido de magnesio, permite una fijación lenta del cromo evitando variaciones significativas de concentraciones de cromo.

Esta tabla fue tomada de nuestro trabajo publicado en la Revista Sociedad Química del Perú 2013; 79(4):388-397.

Caracterización de los efluentes en los procesos evaluados

La concentración del cromo total en los efluentes del proceso de curtido fue medido por el método de oxidación alcalina de hipobromito (método HACH 8024)¹⁰, equivalente al SM 3500-Cr B (método colorimétrico de la 1,5-difenilcarbazida). En este método el cromo trivalente presente en la muestra se oxida a la forma hexavalente por el ion hipobromito bajo condiciones alcalinas; luego la muestra es acidificada y, finalmente, el contenido total de cromo se determina por el método 1,5 Diphenyl carbohydrazide. Este método tiene una precisión del 95%, mientras que su sensibilidad es 0,005 mg/L; se debe mencionar que antes de iniciar el ensayo es necesario un pH alrededor de 4. La lectura se realiza a 540 nm. La determinación del porcentaje de proteínas fue medida por el método SM 4500-Norg C¹¹.

Tratamiento de los efluentes por precipitación

La remoción del cromo en los efluentes de los tratamientos evaluados fue realizada por precipitación química con diferentes dosis de hidróxido de sodio². Se determinó la influencia del pH sobre la precipitación.

Análisis estadístico de los resultados

El software utilizado fue IBM SPSS Statistics 19. La validación estadística de los datos fue evaluada por ANOVA (Anlysis of Variance); para analizar si los tratamientos influyen en los parámetros analizados; la Prueba de Tukey permite evaluar la significancia entre los

tratamientos. Para ambos casos el nivel de significancia fue del 5%. Se planteó un diseño completo, al azar, para los tratamientos de los cinco procesos desarrollados; para cada tratamiento hubo dos repeticiones, considerando a cada tratamiento como unidad experimental.

Influencia del uso de agentes acomplejantes y basificantes sobre el tratamiento del efluente

Se determinó la influencia del uso de acomplejantes y basificantes sobre la dosis de hidróxido de sodio utilizada en el tratamiento mediante el uso del coeficiente de correlación lineal de Pearson¹².

Evaluación económica del tratamiento

Se realizó una internalización de las externalidades del tratamiento sobre el costo de producción de cueros representado en una curva de costo de producción y el costo de tratamiento del efluente⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del efluente final

Como se observa en la tabla 2, los efluentes generados por los procesos de curtido T, AI, AII, AIII y AIV, presentan concentraciones finales de cromo total que varía entre 2000 y 100 mg/L, siendo el proceso tradicional el de mayor concentración final; esto es debido a que en este tratamiento se utilizó la mayor dosis de cromo en el proceso; también se observa que el porcentaje de proteínas en el efluente varía entre 2,76 y 3,78%; esta variabilidad depende del tipo de piel utilizada en el proceso de curtido.

La diferencia entre los volúmenes del proceso tradicional y alternativo I se debe al agua que suelta la piel durante la acción rotativa del botal. El contenido de proteínas en el efluente es importante ya que este influye en la precipitación química, dado que a mayor contenido proteico en el efluente se generará mayores reacciones de peptización.

Tabla 2. Caracterización del efluente de los diferentes procesos de curtido

| Proceso | Masa de cromo 33 25,5% (kg) | Volumen (L) | Volumen final del baño (L) | % de Proteínas inicial | Cromo total inicial (mg/L) | % de Proteínas final | Cromo total final (mg/L) |
|---------|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| T | 19,200 | 200,00 | 270,0 | 4,87 | 6500 | 2,76 | 2000,00 |
| AI | 12,100 | 88,00 | 140,0 | 5,86 | 9310 | 3,74 | 500,00 |
| AII | 0,115 | 2,1 0 | 1,5 | 5,70 | 3724 | 3,52 | 650,00 |
| A III | 0,485 | 3,88 | 3,0 | 4,17 | 8464 | 3,69 | 200,00 |
| AIV | 0,147 | 2,94 | 2,0 | 6,02 | 3385 | 3,78 | 100,00 |

El proceso tradicional (T) y el proceso alternativo I (AI) se desarrollaron a escala industrial; mientras que los demás procesos alternativos (AII, AIII y AIV), se desarrollaron a escala de laboratorio. La concentración de cromo inicial, es la concentración de cromo que ingresa a la etapa de curtido; mientras que la concentración de cromo final, es la concentración de cromo que sale en el efluente de la etapa.

Precipitación del cromo

Como se observa en la tabla 3, la precipitación del cromo como hidróxido de cromo presenta una máxima remoción para dosis entre 0,5 y 5,5 g/L de lentejas de hidróxido de sodio, donde esta dosis depende de la concentración inicial de cromo en el efluente, siendo el tradicional el que requiere mayor dosis; sin embargo, todos los tratamientos presentan concentraciones de cromo total por debajo de los VMA. Como se observa en la figura 1, pasado estas dosis existe una redisolución del cromo por la formación de complejos hidroxilados de cromo III¹³ y complejos asociados a la proteína en su forma aniónica; esta redisolución por peptización del cromo² puede volver a incrementar valores de cromo total (250 mg/L) en el efluente filtrado, superando los VMA, como es el caso del proceso T.

Tabla 3. Dosis de hidróxido de sodio para el tratamiento de efluentes de curtido.

| Proceso | Concentración inicial de Cr (mg/L) | pH inicial | Dosis óptima de NaOH (g/L) | Concentración final de Cr (mg/L) | pH final | VMA* Cr (mg/L) | VMA* pH |
|---------|------------------------------------|------------|----------------------------|----------------------------------|----------|----------------|---------|
| T | 2000 | 3,10 | 5,5 | 2,50 | 10,71 | | |
| AI | 500 | 4,43 | 3,0 | 0,01 | 9,35 | | |
| AII | 650 | 4,39 | 2,5 | 0,11 | 9,16 | 10 | 6 - 9 |
| AIII | 200 | 4,35 | 0,6 | 0,01 | 7,36 | | |
| AIV | 200 | 4,69 | 0,5 | 0,01 | 6,76 | | |

(*): DS N° 021-2009-VIVIENDA. Aprueban Valores Máximos Admisibles (VMA) de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.

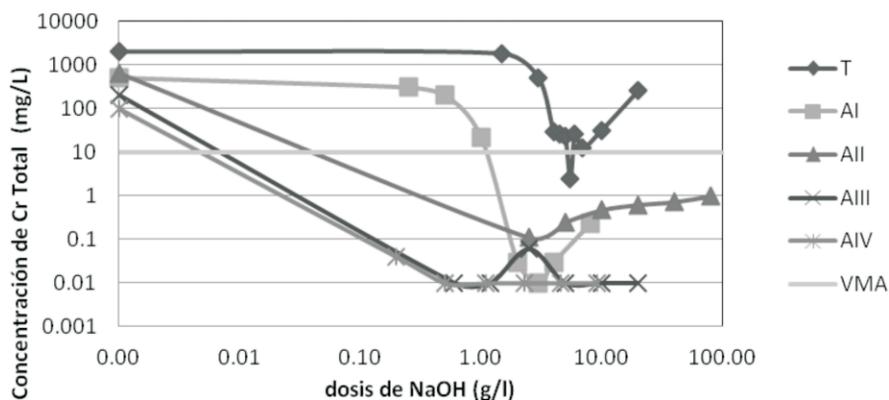


Figura 1. Variación de la concentración de cromo total en el efluente tratado

Influencia del pH en el tratamiento

Como se observa en la figura 2, la cantidad del parámetro cromo total disminuye en los efluentes de los cinco procesos de curtido, cuando se incrementa el valor del pH, alcanzando valores mínimos a pH entre 7,36 y 9,99, similar a lo propuesto por Abass *et. al.*²; la forma como se remueve el cromo del efluente es como hidróxido de cromo. A valores de pH inferiores a 7,36 o superiores a 9,99 se produce la redisolución del hidróxido de cromo por peptización, que consiste en la redispersión de una sustancia recién precipitada, por efecto de un ion común con el precipitado; en este caso exceso de iones hidroxilo y proteína en su forma aniónica.

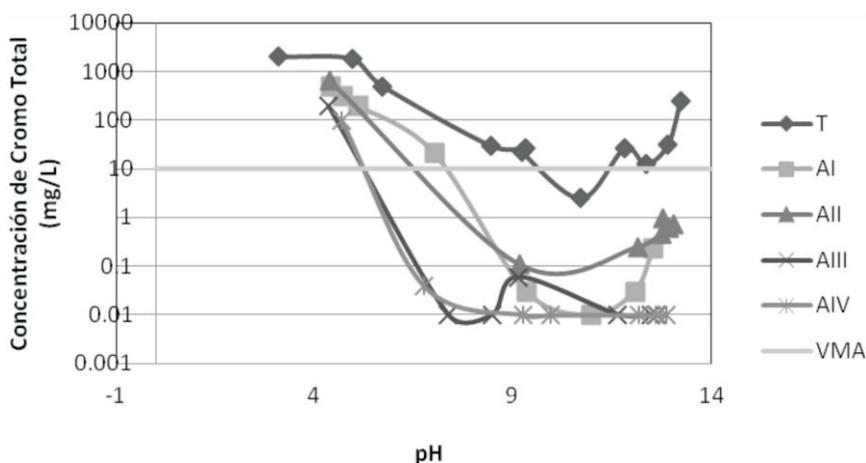


Figura 2. Variación de la concentración de cromo en función del pH del efluente

Análisis estadístico de los resultados

Para el caso del cromo total en los procesos desarrollados, según el análisis de ANOVA al menos un proceso influye sobre la concentración de cromo (el valor de Significancia es menor a 0,05 por lo que se rechaza la hipótesis de igualdad de varianzas)¹². Según el análisis de Tukey, los procesos alternativos I, II, III y IV no tienen diferencia significativa, por lo que estadísticamente son similares. A diferencia de los procesos mencionados, el proceso tradicional presenta diferencia significativa ante los demás procesos desarrollados, básicamente por la concentración inicial del cromo (2000 mg/L) logrando una concentración promedio final de 2,5 mg/L. En cambio, para los procesos alternativos I, II, III y IV se inician con 500 mg/L, 650 mg/L, 200 mg/L y 100 mg/L, respectivamente.

Como se observa en la figura 3, en el diagrama de cajas, el tratamiento del efluente del proceso T difiere significativamente con los tratamientos de los efluentes de los procesos alternativos.

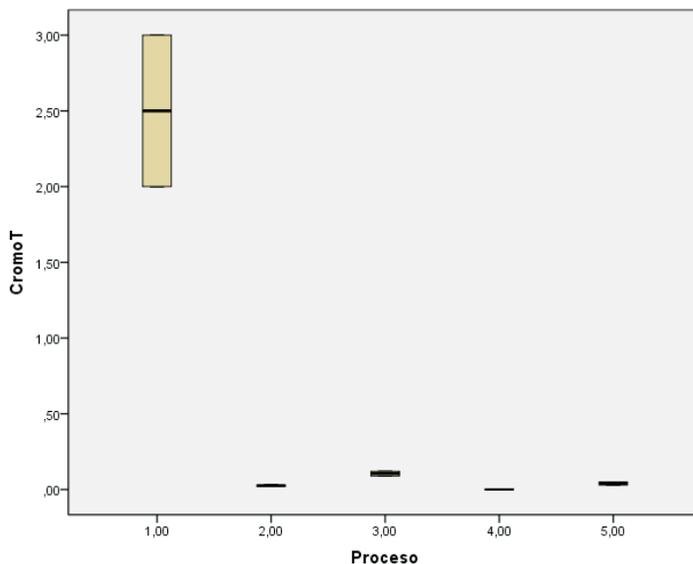


Figura 3. Diagrama de cajas del tratamiento de los efluentes de los procesos tradicional y alternativos.

Influencia del uso de agentes acomplejantes y basificantes sobre el tratamiento del efluente

El uso de acomplejantes y basificantes de cromo en el proceso de curtido mejora la calidad del efluente con respecto al parámetro cromo; esto debido que el uso de estos insumos permite una mejor distribución del cromo en la piel y mejora el agotamiento del cromo en el baño obteniendo una menor concentración de cromo total en el efluente. Por tal motivo, los procesos en los cuales se usó agentes acomplejantes y basificantes de cromo tienen mayor tratabilidad que un proceso tradicional.

La dosis de hidróxido de sodio utilizada en el tratamiento de los efluentes de los diferentes procesos evaluados tiene un muy buen coeficiente de correlación positiva con la concentración inicial de cromo total en el efluente ($p = 0,98$); con los agentes acomplejantes Tamplex FLA, Tamplex SS y el Tamplex CRII tiene una muy buena correlación negativa ($p = -0,89, -0,84, -0,81$); finalmente, con el agente basificante Neutran BMR no tiene buena correlación ($p = -0,5$).

Evaluación económica del tratamiento

Debido a que el proceso alternativo II, III y IV se desarrollaron a escala de laboratorio, la evaluación económica del uso de complejantes y basificantes de cromo en el proceso de curtido se realizó en comparación al proceso tradicional y el proceso alternativo I que se desarrollaron a escala industrial. En esta evaluación se compara el costo de los insumos de producir en nuevos soles un pie² de cuero al estado wet blue con el costo de los insumos para tratar los efluentes.

Como se observa en la figura 4, el tratamiento de efluentes de curtido con valores menores a 650 mg/L de cromo total, el costo de los insumos empleados en la producción del cuero a wet blue es mayor al costo de insumos empleados en el tratamiento. Por el contrario, para efluentes con valores mayores el costo de los insumos de tratamiento son mucho mayores que los costos en insumos de producción. Se debe considerar las externalidades, gastos o beneficios no controlados, del tratamiento en el costo del producto final cuero wet blue.

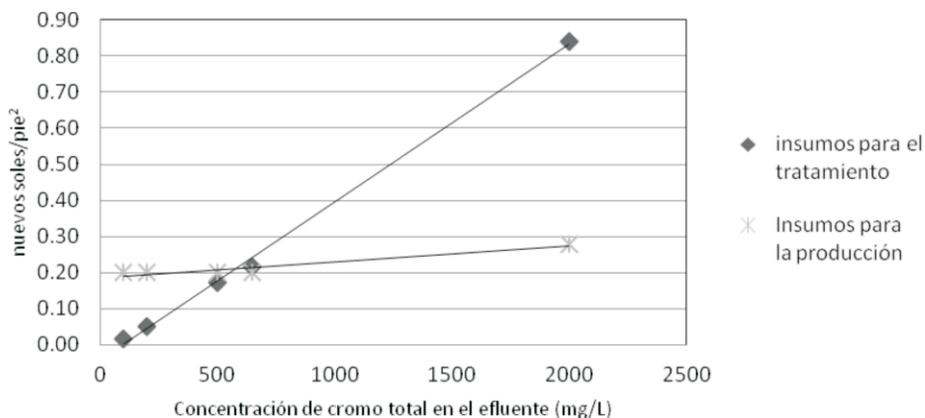


Figura 4. Comparación de costos de insumos de producción con insumos para el tratamiento

CONCLUSIONES

El proceso tradicional requiere de mayor dosis de hidróxido de sodio (5 g/L) para la precipitación del cromo, comparado con los procesos alternativos usando complejantes de cromo (0,5 - 3,5 g/L). La precipitación del cromo total del efluente se lleva a valores de pH entre 7,36 y 9,99. La dosis de hidróxido de sodio utilizada en el tratamiento de los efluentes de los diferentes procesos evaluados tiene una muy buena correlación con los agentes acomplejantes Tamplex FLA, Tamplex SS y el Tamplex CRII. Sin embargo, el agente basificante Neutran BMR no tiene buena correlación con la dosis de hidróxido de sodio.

El costo de los insumos usados en el tratamiento del efluente de curtido es mayor en relación al costo de los insumos usados en el proceso de producción del cuero cuando la cantidad de cromo total del efluente sobrepasa los 650 mg/L.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Fondo de Investigación y Desarrollo para la Competitividad (FIDECOM) que a través de los Proyectos de Innovación Productiva para Empresas Individuales (PIPEI) por el Convenio N°022-FINCYT-FIDECOM-PIPEI-2012 entre la empresa HELIANTHUS S.A.C y el Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental (CIQTOBIA) del Departamento Académico de Química de la UNALM financiaron la investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Helianthus SAC. (2013), Ranking de Ventas por Cliente, Sistema SOINFO del 09 de octubre 2012 al 09 de Octubre 2013, Lima - Perú.
2. Abass Esmaeili, Alireza Mesdaghi nia and Reza Vazirinejad. Chromium (III) Removal and Recovery from Tannery Wastewater by Precipitation Process. *American Journal of Applied Sciences*, 2005; 2 (10): 1471-1473.
3. Barsoum, B., Eid, A., Fahim, N., & Khalil, M. Removal of chromium (III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste. *Journal of Hazardous Materials*, 2006: 303-309.
4. Boaventura, R., & Fonseca, A. Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: A comparative study. Portugal: University of Porto, 1997. *Waste Management*, 1997; 17(4): 201-209.
5. Patterson, J.W., *Industrial wastewater treatment technology*: Butter Worths: Boston, 1985.
6. Kocaoba, S. and G. Akin. *Removal and recovery of chromium and chromium speciation with MINTEQA2*. *Talanta*, 2002; 57(1): 23-30.
7. Tsugita, R.A. and R.H, Ellis. *Pretreatment of industrial wastes manual of practice*. WPCF No ED-3, 1981.
8. United Nations Industrial Development Organization UNIDO, *Chrome Management in the Tanyard*, US/RAS/92/120/11-51 2000
9. Juan Martínez Alier, *Curso de Economía Ecológica*, Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente Oficina Regional para América Latina y el Caribe, 1998: 53 - 55.
10. HACH, *Alkaline Hypobromite Oxidation Method (Method HACH 8024)*, Adaptado del Standard Method 3500-Cr D for wastewater 2010.
11. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20th Edition 1998*. Parte 4500-Norg C. Método Semimicro Kejdahl.
12. Salkind, N. *Métodos de investigación*. Prentice Hall. México, 1999:225-226.
13. Ávila, M., Gonzales, M., Navarro, R., Saucedo, R. & Turriza, R. Ultrafiltración asistida con formación de complejos para la recuperación de cromo (III) de soluciones acuosas. VIII Simposio Internacional de Qualidade Ambiental. 2012.

SELECCIÓN DE SISTEMAS DE PINTURA PARA CONTROL DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA EN UN CAMPO DE EXPLOTACIÓN PETROLERA EN LA COSTA NORTE DE PERÚ

Claver Hugo Guerra Carvallo^{a*}

RESUMEN

La necesidad de conservar la integridad mecánica de las instalaciones petroleras afectadas por la corrosión atmosférica conduce a estudiar la corrosión atmosférica y categorizarla de acuerdo a estándares existentes en la industria como por ejemplo la norma ISO 9223 “corrosion of metals and alloys – corrosivity of atmospheres – clasification”. El campo petrolero, escenario de este estudio, está ubicado en la costa norte de Perú, limita por el oeste con el océano Pacífico, condición geográfica que lo hace susceptible a severa corrosión atmosférica. En este campo se ha conducido un estudio con probetas de acero AISI 1020 que ha permitido caracterizar la corrosión atmosférica en categoría 4 para áreas cercanas al mar y categoría 2 en zonas lejanas. A partir de este estudio la compañía operadora petrolera decidió seleccionar sistemas de pintura eficaces para cada categoría con una durabilidad de 15 años en instalaciones nuevas y 10 años en instalaciones existentes.

Palabras clave: Velocidad de corrosión atmosférica, probetas de corrosión, humedad relativa, cloruros en la atmósfera.

SELECTING PAINTING SYSTEMS FOR ATMOSPHERIC CORROSION CONTROL IN AN OIL FIELD LOCATED ON THE NORTH COAST OF PERU

ABSTRACT

The need to preserve the mechanical integrity of the oil facilities affected by the atmospheric corrosion leads to study atmospheric corrosion and categorize according to industry standards such as ISO 9223 Corrosion of metals and alloys – corrosivity of atmospheres – clasification. The oil field, scenary of this study, is located on the north coast of Peru, bounded on the west by the Pacific ocean, this geographical condition that makes it susceptible to severe atmospheric corrosion.

An atmospheric corrosion study over steel AISI 1020 specimenes permitted characterize the environmental corrosivity category 4 to nearby sea and category 2 in other areas. From this study the operator Oil Company opted for run a field study to select the propers paint systems.

Key words: Atmospheric corrosion rate, corrosion specimens, relative humidity, chlorides in the atmosphere.

^{a*} Licenciado en Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química.
Av. Universitaria s/n. Lima. claverguerra@yahoo.es

INTRODUCCIÓN

La corrosión atmosférica en el campo petrolero ubicado en la costa norte de Perú, motivo del estudio, ha sido responsable de gastos operativos anuales de aproximadamente 1 millón de dólares. La zona en la cual las instalaciones metálicas son más afectadas por la corrosión atmosférica es la zona cercana al mar.

En el periodo de septiembre del 2010 a septiembre del 2011 fue conducido un estudio dirigido a categorizar la velocidad de corrosión atmosférica. El estudio consideró determinar la velocidad de corrosión de acuerdo a la norma ISO 9223-12¹ y para ello se usó probetas construidas de acero ISO-SAE 1020 de 100 mm de ancho, 150 mm de largo y 1 mm de espesor. La velocidad de corrosión fue determinada por pérdida de peso en un año de exposición.

El estudio concluyó que la corrosión atmosférica podía categorizarse en categoría 4, corrosión severa, para las zonas cercanas al mar, siendo la ecuación de velocidad de corrosión correspondiente en $\mu\text{m} / \text{año}$ igual a $414.95 t^{-0.3206}$, donde t se expresa en días; y categoría 2, corrosión baja, en áreas lejanas, correspondiéndole una ecuación de velocidad de corrosión en $\mu\text{m} / \text{año}$ igual a $161.33 t^{-0.3729}$, donde t se expresa en días. Ver figuras 1 y 2.

Basados en los resultados de este estudio se emprendió un proyecto para seleccionar los sistemas de pintura que garanticen la integridad mecánica de las instalaciones metálicas de los efectos de la corrosión atmosférica. Este proyecto se inició en abril del 2011 y los resultados aquí mostrados corresponden hasta junio del 2013.

A continuación se muestra los gráficos de velocidad de corrosión atmosférica sobre probetas construidas con acero AISI - SAE 1020 en los ambientes atmosféricos del presente estudio.

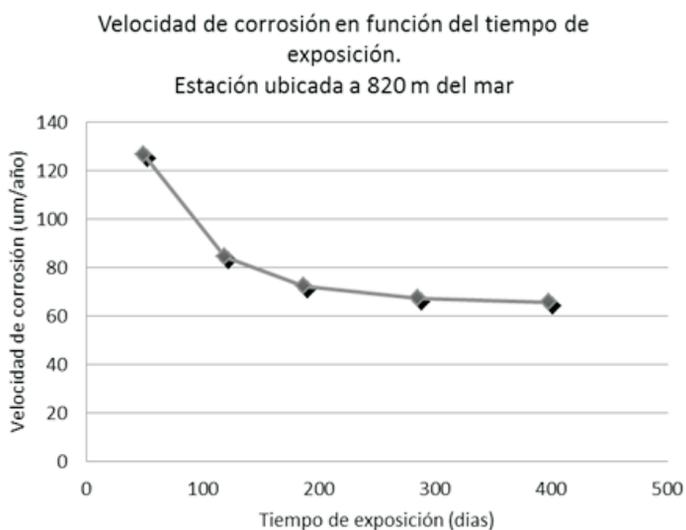


Figura 1. Velocidad de corrosión sobre probetas desnudas de acero AISI - SAE 1020, expuesta durante un año en una estación cercana al mar. Ambiente C4.

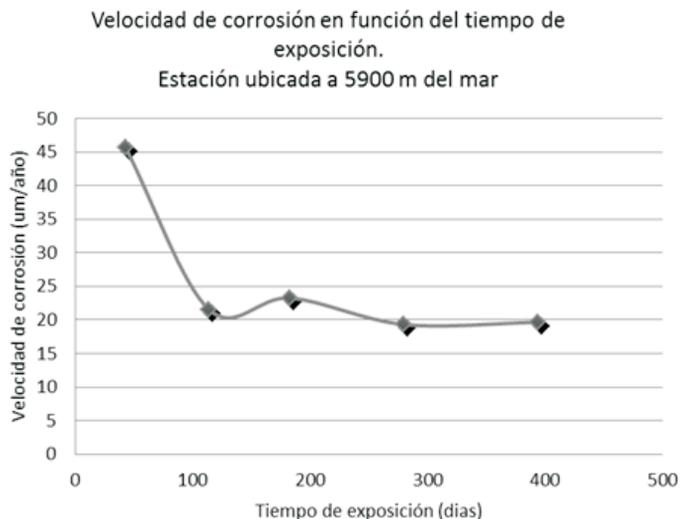


Figura 2. Velocidad de corrosión sobre probetas desnudas de acero AISI SAE 1020, expuesta durante un año en una estación lejana al mar. Ambiente C2.

El protocolo del proceso de selección de sistemas de pintura ha sido diseñado teniendo en consideración la norma ISO 12944 - 07 Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 5: Protective paint systems².

En el presente estudio hemos utilizado los siguientes sistemas de pintura:

Ambiente categoría de corrosión 4

- Primera capa.- Epóxido Zn poliamida, de bajo contenido de componentes orgánicos volátiles y pigmentos de Zn.
- Segunda capa.- Epóxido - poliamina
- Tercera capa.- Poliuretano alifático acrílico.

Ambiente categoría de corrosión 2

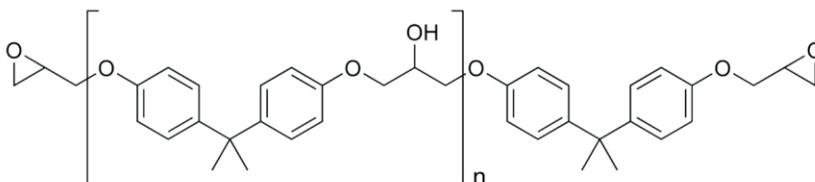
- Primera capa.- Epóxido - poliamida, Epóxido - poliamina
- Segunda capa.- Epóxido - poliamida
- Tercera capa.- Poliuretano alifático acrílico, Epóxido.

Estos sistemas de pintura han sido aplicados en probetas de acero ASTM A36. Antes de aplicar la primera capa de pintura la superficie de la probeta fue limpiada hasta apreciarse el material libre de óxido, grasa y todo tipo de suciedad².

Las características físicoquímicas y de aplicación de estos tipos de pinturas son los siguientes:

Epóxido poliamida y Epóxido poliamina

Una resina epóxido o poli epóxido es un polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o «endurecedor». Las resinas epóxidos más frecuentes son producto de una reacción entre epíclorohidrina y bisfenol A; su fórmula molecular es la siguiente.



Las combinaciones más frecuentes, en el área de productos para mantenimiento industrial, son resinas epóxidos con poliamida y poliamina.

Las resinas epóxidos reaccionan químicamente con estas sustancias, dando como resultado revestimientos termoestables, también conocidos como convertibles. Estos polímeros tienen diversas propiedades que los caracterizan, tales como: resistencia a los solventes y a algunos ácidos, álcalis y sales.

Películas basadas en resinas epóxidos combinadas con poliamidas o poliaminas adecuadamente pigmentadas, ofrecen una notable adherencia sobre diferentes sustratos formando una película dura, resistente a la abrasión y de alto desempeño por sus propiedades físicas y químicas. Las características más importantes son: gran resistencia a ambientes químicamente agresivos y durabilidad en trabajos pesados que exigen resistencia a los daños mecánicos.

Las combinaciones de resinas epóxido con poliamida resultan en productos de excelente resistencia al agua y a la humedad.

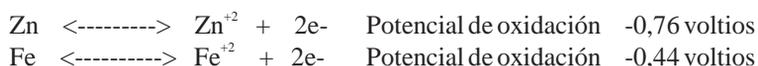
Las resinas epóxido combinadas con poliamina ofrecen un amplio abanico de opciones para la protección de agentes químicos de alta agresividad.

Resinas epóxido enriquecidas con Zn

La aplicación de pinturas enriquecidas con Zn es eficiente en el control de la corrosión en ambientes marinos y de severa corrosión atmosférica. Es común aplicarlas como una primera capa para conseguir un largo tiempo de vida de protección. La adición de partículas de Zn tiene el propósito de proveer protección catódica al sustrato de acero, por consiguiente se espera que en un largo tiempo el sustrato se proteja por la formación de una capa de productos de corrosión que refuerza el efecto barrera de la pintura.

El contenido y tamaño de las partículas de Zn así como el material aglutinante impacta notablemente en la eficacia de este tipo de pinturas³. Las partículas de Zn, esférico o lamelar, es dispersado en un aglutinante inorgánico, orto silicatos, u orgánico, usualmente epóxido. Estas partículas deben estar en contacto eléctrico entre ellas y el sustrato, para asegurar una buena conducción eléctrica dentro del recubrimiento. Bajo estas condiciones se establece un acoplamiento galvánico entre el Zn y el sustrato, el cual es noble con respecto al Zn. El Zn se disuelve actuando como un pigmento de sacrificio.

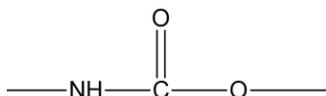
Los potenciales de oxidación se muestran a continuación⁴



Para asegurar un buen contacto eléctrico con el sustrato, usualmente se utiliza Zn en más de 60% en volumen. El tamaño de estos pigmentos cuando son esféricos es de 5 a 10 micras de diámetro.

Poliuretanos

El poliuretano (PU) es un polímero que se obtiene mediante condensación de bases hidroxílicas combinadas con isocianatos. Su grupo funcional es el siguiente.



Los revestimientos poliuretánicos, de modo general, se presentan como pinturas de dos componentes. La base puede ser un poliéster y el catalizador un poli - isocianato. Una vez mezclados, estos componentes reaccionan para formar un polímero que da como resultado una película que conjuga características estéticas, físicas y químicas distintas a los demás revestimientos de secado al aire. Entre los diversos tipos de poliuretanos comercializados en la actualidad, citaremos a dos grupos principales que se diferencian por características bien marcadas: Los poliuretanos aromáticos usados como primera mano, manos intermedias o terminaciones, son sensibles a la radiación ultravioleta, pues cuando son expuestos a la acción de la intemperie se tornan amarillentos y con pérdida de brillo por la acción del sol. Estos poliuretanos aromáticos son recomendados para el pintado de superficies que no estén expuestas a la acción de la intemperie. Los poliuretanos alifáticos se caracterizan por la excelente resistencia a la intemperie, bajo las condiciones atmosféricas más diversas, tales como: áreas marítimas, áreas con gran incidencia de la radiación solar, áreas industriales altamente contaminadas y húmedas, áreas donde la deposición de residuos en suspensión sobre la superficie pintada es de forma agresiva para el revestimiento. Estos factores adversos no producen cambios en la protección anticorrosiva, ni el deterioro visual en cuanto a brillo o retención de color, excepto a muy largo plazo. Para especificar un esquema de pintura en áreas agresivas se debe considerar no solamente el costo inicial del trabajo de pintado, por la simple evaluación del precio de adquisición de las pinturas, sino tener en cuenta la economía basada en la vida útil de las superficies pintadas en función de los años de servicio estimados.

Con la selección de un esquema formado por un primer anticorrosivo de base epoxi, combinado con una terminación a base de un poliuretano, este objetivo será plenamente atendido por su duradera función protectora.

PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo experimental fue conceptualizado para obtener los siguientes logros

- El sistema de pintura debe ofrecer importante mitigación de la corrosión atmosférica.
- El sistema de pintura debe ser factible de aplicarlo con técnicas de pintado existentes en el mercado local.

- El sistema de pintura debe mantener su integridad en un periodo de tiempo que garantice continuidad normal de la actividad productiva. Establecimos este periodo en 15 años para instalaciones nuevas.

La técnica de selección del sistema de pintura estuvo basada en el uso de probetas de acero ASTM A36, limpiadas inicialmente hasta metal desnudo y a continuación pintadas, cada capa a diferente espesor y diferente acabado. Cabe señalar que en toda etapa de este proceso de selección participaron representantes técnicos de cuatro compañías proveedoras de pintura de amplio prestigio nacional. Los sistemas de pintura fueron propuestos y aplicados por los proveedores de pintura. La pintura se aplicó sobre probetas pulidas hasta metal desnudo de acuerdo a la Norma ISO 12944 - 07². Las dimensiones de las probetas fueron 100 mm de ancho, 150 mm de largo y 3 mm de espesor. Las probetas fueron instaladas en dos estaciones: una estación cercana al mar (ambiente categorizado C4) y la otra estación ubicada en ambiente C2.

Las variables evaluadas fueron las siguientes:

Grado de oxidación⁵.

- La norma correspondiente está basada en la designación del grado de herrumbre u oxidación que presenta un sistema de recubrimientos y se obtiene por comparación con una serie de dibujos que relacionan el grado de oxidación con el porcentaje de área afectada.
- Cumplido el período de exposición, inspeccionamos cada probeta para observar si existe la presencia de corrosión sobre la superficie expuesta.

La categorización del impacto es calificado de acuerdo con los indicadores de la tabla 1.

Tabla 1. Tabla de categorización del grado de oxidación⁵.

| Grado de oxidación | Porcentaje de área afectada |
|--------------------|---|
| 10 | Sin oxidación o menos de 0,01% de área herrumbra. |
| 9 | Menos de 0,03% de área herrumbra. |
| 8 | Pocas manchas de herrumbre aisladas, menos de 0,1% de área herrumbra. |
| 7 | Menos de 0,3% de área herrumbra. |
| 6 | Manchas generalizadas de herrumbre, pero menos de 1% de área herrumbra. |
| 5 | 3% del área herrumbra. |
| 4 | 10% del área herrumbra. |
| 3 | Aproximadamente una sexta parte del área herrumbra. |
| 2 | Aproximadamente una tercera parte del área herrumbra. |
| 1 | Aproximadamente la mitad del área herrumbra. |
| 0 | Aproximadamente 100% del área herrumbra. |

Grado de ampollamiento⁶

- La norma correspondiente está basada en la designación del grado de ampollamiento que presenta un sistema de recubrimientos, la cual se obtiene por comparación con una serie de dibujos que relacionan el grado de ampollamiento según el tamaño de la ampolla (2, 4, 6, 8) y la densidad de las mismas F (poca), M (medio densa), D (densa) y VD (muy densa) (tabla 2).

Tabla 2. Categorización por el tamaño y densidad de ampollamiento ⁶

| Número | Tamaño | Grado | Densidad |
|--------|--------|-------|-------------------|
| 10 | 0 | 0 | Sin ampollamiento |
| 8 | 0-1 mm | F | Poca |
| 6 | 1-2 mm | M | Media |
| 4 | 2-3 mm | MD | Medio densa |
| 2 | 3-5 mm | D | Densa |
| 0 | + 5 mm | VD | Muy densa |

Grado de deterioro en la zona de incisión ⁷

- La norma se basa en la designación del grado de daño producido en la zona de incisión. Al inicio de la exposición se efectúa una incisión en la película de pintura con una navaja. La profundidad de la incisión debe llegar hasta tocar el metal o sustrato (tabla 3).

Tabla 3. Tabla de categorización del daño en la zona de incisión ⁷.

| Milímetros | Grado |
|------------|-------|
| Cero | 10 |
| 0 a 0,5 | 9 |
| 0,5 a 1 | 8 |
| 1 a 2 | 7 |
| 2 a 3 | 6 |
| 3 a 5 | 5 |
| 5 a 7 | 4 |
| 7 a 10 | 3 |
| 10 a 13 | 2 |
| 13 a 16 | 1 |
| 16 | 0 |

Otras variables de control sobre las probetas pintadas fueron las siguientes:

- Tizado. Para evaluar deterioro por radiación UV.
- Espesor de pintura. Medición de pérdida de pintura por el ambiente.
- Depósitos de hongos. Observar capacidad de favorecer el crecimiento de microorganismos.
- Contenido de cloruros en la atmósfera, humedad relativa⁸, velocidad del viento, temperatura ambiental (tabla 4).

Tabla 4. Variables ambientales

| Estación | Ambiente | Ambiente |
|--|----------|----------|
| | C4 | C2 |
| Altitud, m | 41 | 295 |
| Velocidad del viento promedio, millas por hora | 9.5 | 10 |
| Temperatura mínima, °C | 34 | 25 |
| Temperatura máxima, °C | 32 | 36 |
| Humedad relativa promedio, % | 76 | 58 |
| Cloruros en la atmósfera promedio, mg/m2. día, | 109.2 | 92.6 |

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Los resultados al cabo de dos años de exposición se exhiben en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de evaluación en dos años de exposición. El poliuretano utilizado en la capa externa del sistema de pintura fue poliuretano alifático.

| | ASTM D610 | ASTM D714 | ASTM 1654 | Pérdida de brillo | Pérdida de color | Fiscalización | Tizado | Erosión | Hongos |
|---|--------------|--------------|--------------|----------------------|---------------------|---------------|--------|---------|--------|
| Ambiente C4 | | | | | | | | | |
| Zn orgánico, Epóxido Poliuretano | 10 | 10 | 10 | No | No | No | No | No | No |
| Zn inorgánico, Epóxido, Poliuretano | 10 | 10 | 10 | No | No | No | No | No | No |
| Epóxido, Poliuretano | 10 | 10 | 10 | No | No | No | No | No | No |
| Ambiente C2 | | | | | | | | | |
| Epóxido, Poliuretano | 10 | 10 | 10 | No | No | No | No | No | No |
| Epóxido, Poliuretano | 10 | 10 | 10 | No | No | No | No | No | No |

Los sistemas de pintura con capa exterior tipo epóxido expuesta por 85 días, aun en ambiente C2, pierde brillo, color y muestra tizado, por esta razón las probetas correspondientes fueron retiradas cumplido el periodo de exposición de 85 días.

Se denomina tizado a la cualidad de la pintura de formar un polvo debido a su reacción con el medio ambiente, especialmente con la radiación UV. Al pasar el dedo sobre estas pinturas el polvo se adhiere como una tiza.

Todas las probetas estudiadas durante dos años de exposición en ambiente C4 y C2 no mostraron deterioro en la zona de incisión.

Ninguna de las probetas ensayadas durante dos años de exposición mostró ampollamiento

CONCLUSIONES

- Los poliuretanos alifáticos muestran alta resistencia a la radiación UV, mantienen su brillo durante los dos años de exposición.
- Los epóxidos no resisten a la radiación UV, en menos de dos meses pierden brillo y se tizan.
- Para ambiente C4 concluimos que el siguiente sistema de pintura es muy efectivo:
Primera capa: Epóxido con pigmentos de Zn
Segunda capa: Epóxido
Tercera capa: Poliuretano alifático
- Para ambiente C2 concluimos que el siguiente sistema de pintura es muy efectivo:
Primera capa: Epóxido
Segunda capa: Epóxido
Tercera capa: Poliuretano.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda como paso previo a la selección de un sistema de pintura realizar un estudio de caracterización y categorización de la corrosión atmosférica con el propósito de acotar el número de sistemas de pintura que serán estudiadas.
- El alto costo de un proceso de pintado y la necesidad de conservar la integridad mecánica de las instalaciones metálicas, debido a fenómenos de corrosión atmosférica, exige realizar un sistemático estudio de selección de sistemas de pintura en campo. Si bien la selección de sistemas suele efectuarse mediante pruebas de laboratorio, hay muchos factores ambientales que influyen en la corrosión atmosférica y estos en su totalidad no pueden reproducirse en un ensayo de laboratorio; por ejemplo, el impacto de la presencia de hongos, cambios de temperatura por lluvias, cambios súbitos de humedad, etc.

BIBLIOGRAFÍA

1. ISO 9223 - 12, British standard, Corrosion of Metals and alloys - corrosivity of atmospheres – clasification, UK, 2012
2. ISO 12944 - 5 - 07, British standard, Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 5: Protective paint systems, UK, 2007.
3. Nadia Hammouda, Hacène Chadli, Gildas Guillemot, Kamel Belmokre, The Corrosion Protection Behaviour of Zinc Rich Epoxy Paint in 3% NaCl Solution, Laboratoire d'Anticorrosion Matériaux Environnement, Université du 20 Août 1955, Skikda, Algérie. Laboratoire de Métallurgie et Génie des Matériaux, Université de Badji Mokhtar, Annaba, Algérie Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Lille, Lille Cedex, France? E-mail: hammoudanad@yahoo.fr? January 16, 2011; revised March 16, 2011; accepted March 25, 2011. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2011, 1, 51-60 doi:10.4236/aces.2011.12009 Published Online April 2011 (<http://www.scirp.org/journals/aces>).
4. J.C.Scully, Fundamentos de la Corrosion, Editorial Alhambra S.A. Mexico, 1968.
5. ASTM D 610-08, ASTM international, Standard Test Method for Evaluating Degree of Rusting on Painted Surfaces, USA, 2008

6. ASTM D 714-09, ASTM international, Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints, USA. 2009.
7. ASTM D 1654-08, ASTM international, Standard Test Method for Evaluating Degree of Painted or Coated Specimen Subjected to corrive Envioronments, USA, 2008.
8. ASTM E 337 - 07, ASTM international, Método estándar para la medición de Humedad con un Psicrómetro (medición de temperaturas de bulbo seco y bulbo húmedo, USA, 2007.

PHYTOCHEMICAL STUDY OF *Echinopsis peruviana*

Pedro A. Baldera-Aguayo¹ y Víctor M. Reyna Pinedo^{1*}

ABSTRACT

The “San Pedro Macho” cacti (*Echinopsis peruviana* or also known as *Trichocereus peruviana*) owes its name and importance, in part, to its taxonomical and alkaloid composition similarity to the well-known “San Pedro Hembra” cacti (*Echinopsis pachanoi*) or commonly referred as “San Pedro”, which is the most important species among the plants used in Traditional Medicine (TM) in Northern Perú. This phytochemical report of an *Echinopsis peruviana* species cultivated in Perú involves the qualitative analysis of its secondary metabolites, the quantification of the total alkaloid content and the isolation of the alkaloid mescaline, as its sulphate dihydrate salt, of the chlorenchyma in the green outer cortex of the stems of *E. peruviana*. ESI-MS; ¹H, ¹³C NMR; IR; UV; elemental analysis and TLC techniques were used to characterize this compound.

Key words: *Echinopsis peruviana*, San Pedro Macho, mescaline, phytochemical analysis, alkaloid content and phenylethylamine alkaloids.

ESTUDIO FITOQUÍMICO DE *Echinopsis peruviana*

RESUMEN

El cactus “San Pedro Macho” (*Echinopsis peruviana* o también conocido como *Trichocereus peruviana*) debe en parte su nombre y su importancia a su similitud, tanto taxonómica como en su contenido de alcaloides, con el muy conocido cactus “San Pedro Hembra” (*Echinopsis pachanoi*) o comúnmente denominado “San Pedro”, el cual es la especie más importante entre las plantas empleadas en Medicina Tradicional (MT) en el norte del Perú. Este trabajo fitoquímico de la especie *Echinopsis peruviana* cultivada en Perú comprende el análisis cualitativo de sus metabolitos secundarios, la cuantificación total de alcaloides y el aislamiento del alcaloide mescalina como su sal, el sulfato dihidratado, a partir de la corteza de los tallos del cactus *E. peruviana*. Las técnicas ESI-MS; RMN ¹H, ¹³C; IR; UV; análisis porcentual de elementos y Cromatografía en Capa Fina (CCF) fueron empleadas para caracterizar al compuesto aislado.

Palabras clave: *Echinopsis peruviana*, San Pedro Macho, mescalina, análisis fitoquímicos, contenido de alcaloides y alcaloides feniletilamínicos.

INTRODUCTION

Peru is ranked in the list of the twelve most mega-diverse countries in the world. Due to its unique geographical conditions, Peru is home to a diversity of ecosystems holding at least 25000 species of plants (approximately 10% of the worldwide species of flora), of which 5354 are endemic and hosted in its numerous ecological environments¹. Among which, 252 plants correspond to different endemic species of cactus².

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias.
Av. Túpac Amaru 210 Rímac, Lima 25, Lima, Perú

* vreyne@uni.edu.pe

Furthermore, Peru is an outstanding example with a millennia old tradition of healers using the rich flora, and particularly in northern Peru at the departments of Lambayeque, La Libertad and Piura, in which Traditional Medicine (TM) practices are part of everyday life such as the “Mesas” (healing altars) with “San Pedro”, which is one of the most well-known therapeutic process in the northern area^{3,11}.

Regarding the alkaloid composition in the *Echinopsis peruviana* and *pachanoi* species, there is no substantial evidence to conclude that the alkaloid content in “San Pedro Macho” (*E. peruviana*) is higher compared to that of “San Pedro Hembra” (*E. pachanoi*), mainly because the existing studies, so far, have employed species collected from different sources^{7, 12-17}. As a matter of fact in the field of phytochemistry and stressed out by Trout (2005)¹⁷, the sources of significant differences in the total alkaloid content as well as in the amount of individual alkaloids present in the cactus rely on the taxonomy of species, growing and harvesting conditions, to mention a few.

In contrast to the “San Pedro Hembra” cactus, which is widely employed in TM, “San Pedro Macho” is overlooked for therapeutic purposes. The reason of this fact lies on the ease collection and manipulation of *Echinopsis pachanoi* because is a cultivated species, while, the *E. peruviana* cacti is a wild, non-cultivated species, whose long, thick and needle-lick spines difficult its harvesting and handling (Victor M. Reyna Pinedo's field observations).

Our work has focused on the phytochemical study of *Echinopsis peruviana* collected from the Cañete river basin in Lima-Peru, a region that has not been fully explored until 2006, when Ostolaza *et al.* (2007)¹⁸ reported for the first time the cacti and other succulent species occurring in this area. More important, results from this work stressed out that *E. peruviana* should be considered as EN (Endangered) species according to the Red List of the International Union for the Conservation of Nature (IUCN)¹⁸.

Our phytochemical investigation comprises the qualitative analysis by phytochemical screening and quantitative analysis of the total alkaloid content by potentiometric titration. Furthermore, the alkaloid mescaline was isolated as its sulfate dihydrate salt, and its structure was confirmed by different techniques such as ESI-MS; ¹H, ¹³C NMR; IR; UV; elemental analysis and TLC¹⁹.

EXPERIMENTAL¹⁹

Instruments

Melting points were obtained on a IA9000 Digital Melting Point apparatus. Silica gel 60G F254 Glassplates were used for analytical TLC, and compounds were visualized under UV light with a Vilber Lourmat lamp and subsequently detected after spraying with fluorescamine reagent. IR spectra were measured on a Shimadzu FTIR instrument as KBr discs. UV measurements were obtained on a Shimadzu UV-Visible 2450 spectrophotometer. NMR spectra were collected on a Bruker Avance 500 MHz instrument for solutions in DMSO-*d*₆ for ¹H and D₂O for ¹³C and DEPT experiments. ESI-MS was performed on an Agilent 6890N Ser. II apparatus, fitted with a fused silica HP-1 capillary column (30 m x 0,25 mm i.d.; 0,25 m film thickness), coupled to an Agilent Mass Selective Detector MSD 5973; ionization energy voltage 70 eV; electron multiplier voltage energy 2000 V. Mass spectra were scanned in the range 50 – 800 amu, scan time 5 scans/s. Elemental analysis for C, H, N, S (combustion) and O (pyrolysis) was performed on an Elementar Analyzer MICRO cube instrument. A pH-meter PL-700PV was employed for the potentiometric titration analysis.

Plant material

The stems of *Echinopsis peruviana* were collected in Huancayo (Reserva Paisajística Nor Yauyos–Cochas), Yauyos, Lima, Peru, on August 8th 2008. The plant was identified by Dr. Carlos Ostolaza Nano.

Phytochemical analysis

Screening for major constituents: primary and secondary amines, free phenolics, tannins, flavonoids, triterpens, steroids, quinones, leucoantocianidines, catechins, saponins and alkaloids were carried on according standard phytochemical screening proposed by Rondina and Coussio (1969)²⁰.

Total alkaloid content assay

About 6 g of exactly weighed powdered plant material (chlorenchyma from the green outer cortex of the stems of *E. peruviana*) was dispersed in a mixture of 10 mL of ammonium hydroxide and 30 mL of bidistilled water, then the solution was washed with four 40 mL portions of the mixture chloroform and peroxide-free ether (1:3) until no positive reaction was observed with Dragendorff and Mayer reagent²⁰. The combined organic layers were concentrated to about 50 mL by distilling on a rotary evaporator and the resulting liquid was transferred to a separating funnel, rinsing with peroxide-free ether. A volume of peroxide-free ether equal to 2,1 times the volume of the combined organic layers was added. The resulting solution was washed with five 25 mL portions of H₂SO₄ 0,5 N until the alkaloids were completely extracted. The acid layers were made alkaline with ammonium hydroxide 26% until pH 12. The basic aqueous phase was extracted with 4 x 30 mL chloroform until the organic solvent displayed no reaction with Dragendorff and Mayer reagents, then the chloroform extracts were dried over anhydrous sodium sulphate and allowed to stand for 30 min with occasional shaking and filtered. The sodium sulphate remnant were washed four times with chloroform, each of 10 mL. The combined chloroform extracts were evaporated to dryness on a rotary evaporator to afford the alkaloid extract. The extract obtained was heated in an oven at 100 – 105 °C for 15 min. Then, the extract was dissolved in a few milliliters of chloroform, evaporated to dryness on a rotary evaporator and heated again in an oven at 100 – 105 °C for 15 min. Finally, the alkaloid extract was dissolved in 5 mL of H₂SO₄ 0,02 N solution on a water bath (50 – 60 °C) in order to remove the chloroform by evaporation. The acidic solution was potentiometrically titrated with NaOH 0,02 N. The procedure was performed in a series of four parallel experiments.

Isolation of mescaline alkaloid

Dried and powdered chlorenchyma from the green outer cortex of the stems of *E. peruviana* (100 g) were extracted twice with boiling H₂SO₄ 0,5 N (1 L) and once with distilled water (1 L, 10% w/v). After the extract filtration, a spontaneous emulsion at room temperature was yielded which was separated by centrifugation. The pellet was discarded and the supernatant liquid (3 L) was alkalized to pH 12 with 6 N sodium hydroxide (the pK_a of the protonated amino group of mescaline being 9,5) and extracted with chloroform (2 x 300 mL). The aqueous layer was discarded, and the chloroform was evaporated to dryness. The extract (4,5 g) was redissolved in cooled 95% ethanol (5 °C) and a solution of H₂SO₄ (1% w/w) was added at a moderated rate. The white precipitated was washed several times with 95% ethanol, yield 137,77 mg (0,14%). The salt, after two recrystallizations from 95% ethanol melted at 184 °C.

RESULTS AND DISCUSSION

The qualitative phytochemical analysis carried out in *Echinopsis peruviana* using the standard phytochemical screening test proposed by Rondina and Coussio (1969)²⁰ revealed the presence of alkaloids, primary and secondary amines, free phenolics, triterpens, steroids and catechins. Among these, alkaloid compounds were found to be the most abundant components (table 1).

Table 1. Phytochemical screening's results of *Echinopsis peruviana*.

| Secondary metabolites | Presence* |
|------------------------------|-----------|
| Alkaloids | +++ |
| Primary and secondary amines | ++ |
| Free phenolics | + |
| Triterpenes/steroids | + |
| + Catechins | + |

* Test positive (+), present in relatively moderate (++) and relatively larger amount (+++).

The quantification of the total alkaloid content was conducted using the standard test of the European Pharmacopoeia (2005)²¹. The results from four parallel experiments were reported as their average percentage value: $0,19 \pm 0,03\%$. Our result is in good agreement with the values reported by Ogunbodede *et al.* (2010)¹⁶ and Cjuno *et al.* (2009)¹⁵ (table 2). Moreover, our result supports the notion that the mescaline concentration in *E. peruviana* is lower compared to that of *E. pachanoi*, as previously suggested by Ogunbodede *et al.* (2010)¹⁶

Table 2. Concentrations of mescaline (in %) of *Echinopsis peruviana* cacti, in order of increasing mescaline content.

| % | Part | Analytical method | Local / source | Reference |
|-------|------|-------------------|---------------------------------------|--------------|
| 0,19 | CP | Potentiometric | Huancaya, Yauyos, Lima Region, Perú | Present work |
| 0,24 | CP | HPLC | KK 242: Matucana, Lima Region, Perú | 16 |
| 0,25 | CP | Gravimetry | Chavin deHuantar, Huari, Ancash, Perú | 15 |
|),817 | WP | Gravimetry | KK242 grown in California | 14 |

CP: Chlorophyllaceous parenchyma only. WP: Whole plant. Mescaline content is expressed as % of dry weight of cactus tissue.

Djerassi *et al.* (1955)¹² did not detected mescaline from *E. peruviana* wild harvested in Peru (they did not mention where the material originally was collected from) because their procedure was flawed for detecting only the alkaloid that were ether-soluble. Likewise,

Agurell (1969)¹³ did not report the presence of mescaline, but he did confirm the occurrence of tyramine and 3-methoxytyramine in a sample of *E. peruviana* from an European commercial nursery stock in The Netherlands or Sweden.

The solid-liquid extraction and liquid-liquid separation of a dried and powdered sample of chlorenchyma from the green outer cortex of the stems of *E. peruviana* yielded a brown fraction, from which mescaline was further isolated as its sulfate dihydrate salt (figure 1).

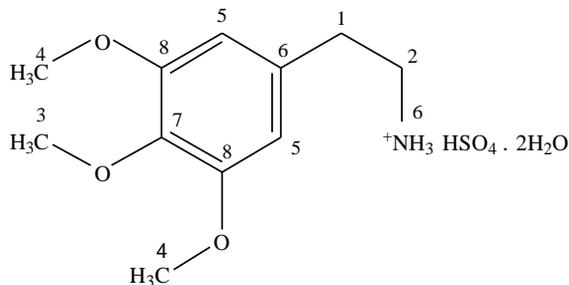


Figure 1. Mescaline sulfate dihydrate (**I**).

Compound (**I**) was isolated as a white amorphous solid (MP: 184°C) with a molecular formula of $C_{22}H_{40}N_2O_{12}S$, which was established by elemental analysis (C 47,31; H 7,07; N 5,08; O 34,77; S 5,73). The chromatography behavior of compound (**I**) was examined on TLC silica gel 60 F₂₅₄ (pore 0,74 – 0,84 ml/g) in two mixtures of solvents: i. Ethyl acetate – MeOH (8,5:1,0) and ii. Diethyl ether – acetic acid glacial (19:1). The R_f values are 0,66 and 0,54, respectively.

In the ESI-MS of (**I**) we note the 211 peak of the molecular ion, as well as the characteristic mass peaks 182, 167 and 151 of mescaline^{7,22-26} (figure 2).

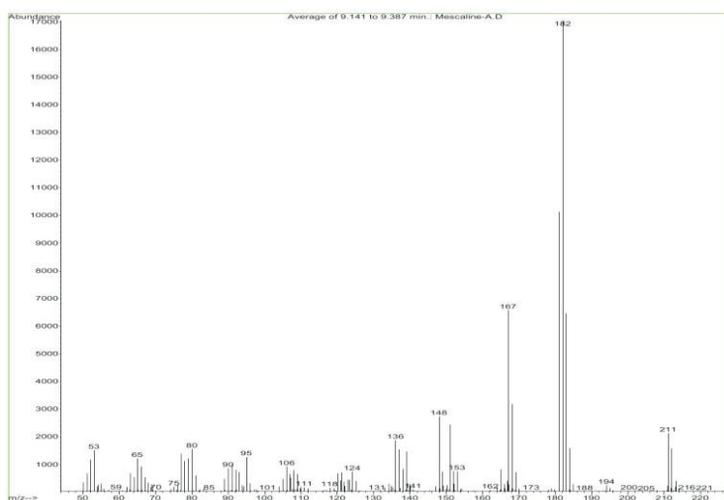


Figure 2. ESI-MS of (**I**) from *E. peruviana*.

The ^1H NMR spectrum of **(I)** in $\text{DMSO-}d_6$ (figure 3) showed signals at δ 6,52 (2H, s, $J = 14,1$ Hz, H-6) corresponding to a *para* tetrasubstituted aromatic ring and protons of three methoxy groups attached to aromatic ring at 3,76 (6H, s, H-5) and 3,62 (3H, s, H-4). A singlet was identified at δ 3,32 (2H, s) partially overlapping with the residual HDO signal, and was assigned to H-3. The signals at δ 2,65 - 2,68 (2H, t, $J = 7,4$ Hz) and δ 2,88 - 2,91 (2H, t, $J = 7,4$ Hz) correspond to H-1 and H-2, respectively (table 3).

In the ^{13}C NMR spectrum in D_2O (figure 4), resonances of the tetrasubstituted benzene ring at δ 152,61 (C-8), 135,60 (C-7), 133,51 (C-6), 106,25 (CH, C-5) were observed, as well as three methoxy groups at δ 60,84 (C-4) and 56,01 (C-3). The signals at δ 33,00 and 40,45 correspond to the methylene groups at C-1 and C-2, respectively (table 3).

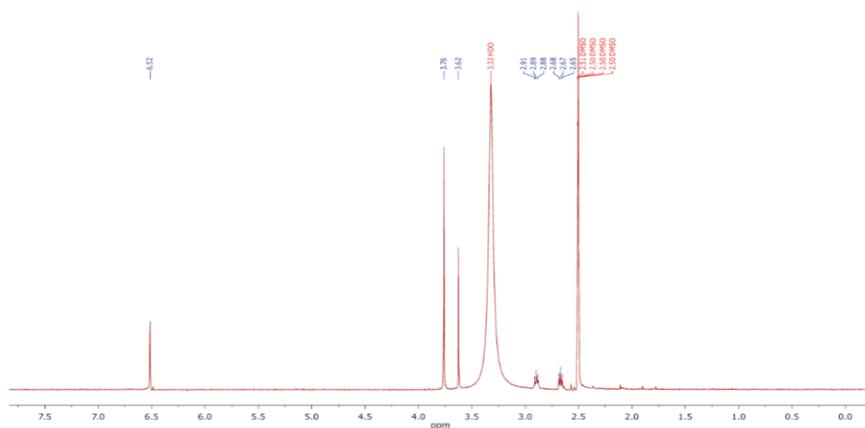


Figure 3. ^1H NMR spectra of **(I)** from *E. peruviana* in $\text{DMSO-}d_6$.

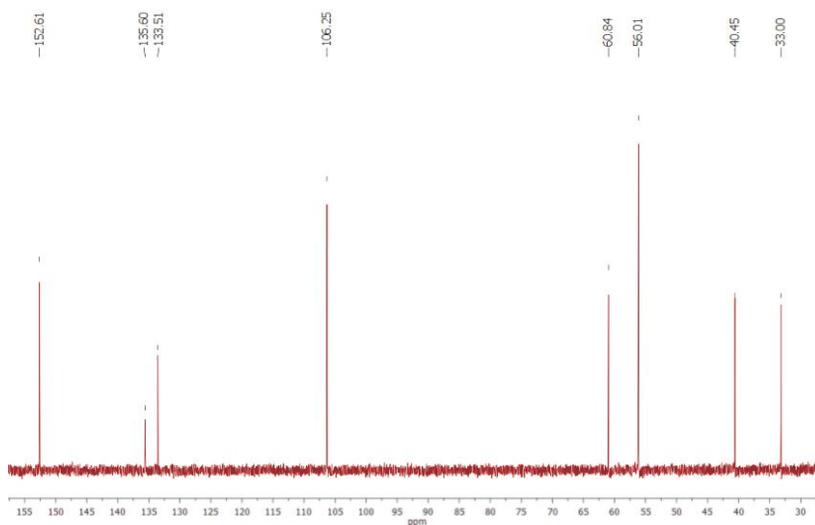
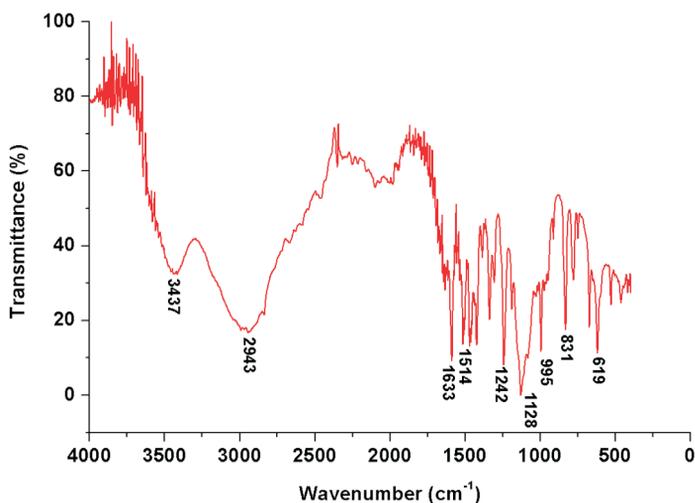


Figure 4. ^{13}C NMR spectra of **(I)** from *E. peruviana* in D_2O .

Table 3. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts (δ) of mescaline from *E. peruviana*.

| N ^o | ^1H δ (ppm) | ^{13}C δ (ppm) | N ^o | ^1H δ (ppm) | ^{13}C δ (ppm) |
|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | 2,65 – 2,68 | 33,00 | 5 | 3,76 | 106,25 |
| 2 | 2,88 – 2,91 | 40,45 | 6 | 6,52 | 133,51 |
| 3 | 3,32 | 56,01 | 7 | - | 135,60 |
| 4 | 3,62 | 60,84 | 8 | - | 152,61 |

Figure 5 shows that the major peaks in the IR spectrum (KBr) of (**I**) occur at the following wavenumbers (cm^{-1}): 3437 N-H stretch ($-\text{NH}_3^+$), 2943 C-H asymmetrical stretch, 1633 N-H bend ($-\text{NH}_3^+$), 1514 CH_3 scissoring, 1242 S-O stretch (SO_4^{2-}) 1128 C-O symmetrical and asymmetrical stretch ($=\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 995, 831 and 619 correspond to C-H bend in the aromatic ring. The UV spectrum of (**I**) in 80% EtOH (figure 6) shows a maximum absorption (ϵ_{max}) at 269 nm ($\log \epsilon = 5,95$). ESI-MS, NMR, IR and UV analysis are in excellent agreement when compared with literature data^{7, 22-26}.

**Figure 5.** IR spectrum of (**I**) from *E. peruviana* in KBr.

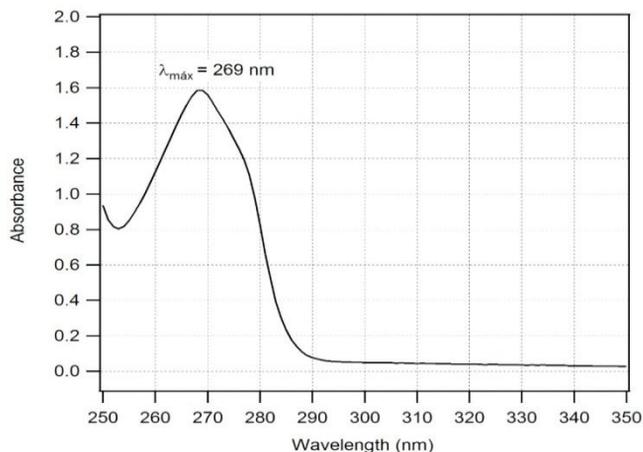


Figure 6. UV spectrum of **(I)** from *E. peruviana* in 80% EtOH.

CONCLUSIONS

Mescaline was isolated as its sulphate dihydrate salt from the stems of “San Pedro Macho” (*Echinopsis peruviana*) and it was characterized by ESI-MS, ^1H , ^{13}C NMR, IR, UV, elemental analysis and TLC techniques. Moreover, the phytochemical screening analysis of the plant showed the presence of alkaloids (+++), primary and secondary amines (++) , free phenolics (+), triterpenes and/or steroids (+) and catechins (+). Finally, the quantification of the total alkaloid content from the stems of *E. peruviana*, $0,19 \pm 0,03\%$, is in good agreement with other values previously reported.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Dr. Michael Sauvain (IRD) and Dr. Carlos Ostolaza Nano for the collection and identification of the plant material, respectively. We also thank Dr. Eric Paulson and Dr. Xiaoling Wu (CBIC, Yale, USA) for ESI-MS and NMR spectra, to Dr. Bernard Delpech (ICSN–CNRS, France) for elemental analysis and to Lic. Jorge Muñante F. for IR spectra (EMPESA, Perú).

REFERENCES

1. Brack Egg A. Diccionario enciclopédico de plantas útiles del Perú. Cusco: Centro de Estudios Regionales andinos "Bartolomé de Las Casas"; 1999.
2. Ostolaza Nano CA. 101 Cactus del Perú, Lima: Ministerio del Ambiente; 2011.
3. Camino L. Cerros, plantas y lagunas poderosas, la medicina tradicional al norte del Perú. Lima: Lluvia Editores; 1992.
4. Polia Meconi M. Las lagunas de los encantos: Medicina tradicional andina del Perú septentrional. Piura: Central Peruana de Servicios (CEPESER); 1989.
5. Polia M. Despierta, remedio, cuenta: adivinos y médicos del Ande. Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú, Fondo Editorial; 1996.
6. De Feo V. Medicinal and magical plants in the northern Peruvian Andes. Milano: *Fitoterapia*; 1992; 63 (5): 417-440.

7. Joralemon D, Sharon D. Sorcery and shamanism: curanderos and clients in northern Peru. Salt Lake City: University of Utah Press; 1993.
8. Reyna Pinedo VM, Flores Garcés J. El uso del "San Pedro" (*Echinopsis pachanoi*) en medicina tradicional peruana. *Quepo* 2001; 15: 28-37.
9. Bussmann RW, Sharon D. Traditional medicinal plant use in Northern Peru: tracking two thousand years of healing culture. *J Ethnobiol Ethnomed* 2006; 2: 47-65.
10. Reyna Pinedo VM, Carbajal FM, Carbajal RJ. Estudio Etnomedicinal de las Mesas con San Pedro. Verificación de casos de curación. *Cult. Droq.* 2009; 14: 79-88.
11. Reyna Pinedo VM, Carbajal FM, Carbajal Rodríguez J. Estudio Etnomedicinal de las Mesas con San Pedro II. Mesas de Don Marco Carbajal F. Año 2009. *Cult. Droq.* 2010; 15: 29-46.
12. Djerassi C, Liu LH, Farkas E, Lippman AE, Lemin AJ, Geller LE, McDonald RN, Taylor BJ. Terpenoids. XI.¹ Investigation of Nine Cactus Species. Isolation of Two New Triterpenes, Stellatogenin and Machaeric Acid.² *J Am Chem Soc* 1955; 77 (5): 1200-1203.
13. Agurell S. Cactaceae alkaloids. I. *Lloydia* 1969; 32 (2): 206-216.
14. Pardanani JH, McLaughlin JL, Kondrat RW, Cooks RG. Cactus alkaloids. XXXVI. Mescaline and related compounds from *Trichocereus peruvianus*. *Lloydia* 1977; 40 (6): 585-590.
15. Cjuno M, Choquenaira J, Quispe P, Serrano C, Tomaylla C. El género *Trichocereus*, ecología y contenido mescalínico. *Quepo* 2009; 23: 38-45.
16. Ogunbodede O, McCombs D, Trout K, Daley P, Terry M. New mescaline concentrations from 14 taxa/cultivars of *Echinopsis* spp. (Cactaceae) ("San Pedro") and their relevance to shamanic practice. *J Ethnopharmacol* 2010; 131: 356-362.
17. Trout K. Trout's Notes on San Pedro & Related *Trichocereus* Species. Austin: Better Days Publishing; 2005.
18. Ostolaza C, Ceroni A, Zapata J, Cortéz J, Salinas L, García E. Cacti of the Cañete river basin, Lima, Peru: a research and conservation study. *Cactus World* 2007; 25: 215-226.
19. Baldera-Aguayo, PA. Estudio químico del cactus "San Pedro Macho" (*Echinopsis peruviana*) [Tesis de Licenciatura en Química]. Lima, Perú: Universidad Nacional de Ingeniería – Facultad de Ciencias; 2014.
20. Rondina RV, Coussio JD. Estudio fitoquímico de plantas medicinales argentinas. *Revista de Investigaciones Agropecuarias, INTA, Serien 2, Biología y Producción Vegetal, Buenos Aires, Argentina*, 1969; 6 (22): 351-366.
21. Council of Europe. European Pharmacopoeia 5th ed. Strasbourg: Council of Europe; 2005, p. 1060-1061.
22. Mills III T, Roberson JC, Matchett CC, Simon MJ, Burns MD, Ollis Jr RJ. Instrumental Data for Drug Analysis. Florida: CRC Press; 2006, vol. 6, p. 1862-1863.
23. Henry JL, Epley J, Rohrig TP. The analysis and distribution of mescaline in postmortem tissues. *J Anal Toxicol* 2003; 27: 381-382.
24. Fucci N, Chiarotti M. Mescaline in multi-coloured statuettes. *Forensic Sci Int* 1996; 82 (2): 165-169.
25. Becker H. Inhaltsstoffe der Kaktee *Lophophora williamsii*. *Pharm Unserer Zeit* 1985; 14 (5): 129-137.
26. Bailey K, Legault D. ¹³C NMR spectra and structure of mono-di-and trimethoxyphenylethylamines and amphetamines. *Org Magn Resonance* 1983; 21 (6): 391-396.

MONITOREO Y EVALUACIÓN DEL GRADO DE CONTAMINACIÓN EN LOS LABORATORIOS DE LA FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA (FQIQ) Y SU IMPACTO EN LA SALUD Y MEDIO AMBIENTE

Juana Sandívar^{1*}, Ana Osorio¹, Laura Lengua¹, Norma Salas¹, Hilda Carhuancho¹, María Lino¹, Manuel Bejar¹, José Pino², Pilar Pino², Sheyla Chero¹, Wilver Auccahuasi³

RESUMEN

Se evaluó la hipótesis planteada, donde la exposición mínima de 20 horas semanales a varios reactivos, soluciones y solventes durante las prácticas académicas, limpieza de almacén de reactivos, de docentes, trabajadores y alumnos de la FQIQ de la UNMSM ocasiona un incremento de biomarcadores de exposición y efecto temprano. La frecuencia de micronúcleos en la mucosa bucal fue analizada para comprobar el efecto citogenético y citotóxico en dos poblaciones: Grupo Problema y Grupo Control, en dos etapas. Por cada población se tomó tres grupos de un total de 85 individuos, docentes (edad media: 56,6±6,48), trabajadores no docentes (edad media: 48,5±17,5) y estudiantes (edad media: 25,14±4,99). Se realizó el test de micronúcleo (Mn) en células epiteliales de la mucosa bucal, comparando los valores obtenidos de daño genotóxico y citotóxico para cada individuo y en cada toma de muestra; en el análisis estadístico se aplicó ANOVA con un valor de significancia de 95% de confiabilidad. Se encontró daño a nivel celular en la población problema en ambas etapas de la toma de muestra, principalmente a nivel de núcleo (aberraciones nucleares). El daño más frecuente en ambas etapas fue la anomalía de célula binucleada (26,70±16,44); seguido de células con kariólisis (7,17±5,89), picnosis (3,70±2,46) y “huevo roto” (3,17±3,92). No se encontró relación con respecto a la edad de los grupos evaluados en ninguna de las dos tomas. En cuanto a la relación entre los tipos de estamentos universitarios, los trabajadores no docentes presentan mayor daño (47,00±16,46), seguido de los docentes (29,50±14,50) y los estudiantes (17,00±10,00). En conclusión, existe daño citotóxico, genotóxico y apoptótico en la población problema, probablemente por la exposición crónica de sustancias químicas que dañan la integridad del ADN celular.

Palabras clave: Monitoreo, agentes contaminantes, extractor de aire, micronúcleo, toxicidad, genotoxicidad.

MONITORING AND EVALUATION OF THE DEGREE OF CONTAMINATION IN CHEMISTRY AND CHEMISTRY ENGINEERING LABORATORIES (FQIQ) AND ITS IMPACT ON HEALTH AND THE ENVIRONMENT

¹ Facultad de Química e Ingeniería Química. Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM) Lima, Perú.

² Facultad de Ciencias Biológicas. UNMSM. Lima, Perú.

³ Facultad de Ingeniería de Sistemas. Universidad Particular San Martín de Porras. Lima, Perú.

* jsandivarr@yahoo.es

ABSTRACT

We evaluated the hypothesis that an exposure of at least 20 hours per week with reagents during academic practice or research projects of teachers, workers and students of Chemistry and Chemistry Engineering Faculty of San Marcos University, caused an increase in biomarkers of exposure of early effect. The frequency of micronuclei in the oral mucosa was analyzed to check the cytogenetic effect in two populations: Problem Group and Control Group.

In each population was taken three groups totaling 85 individuals: teachers (mean age: $56,6 \pm 6,48$), non-teaching staff (mean age: $48,5 \pm 17,5$) and students (mean age $25,14 \pm 4,99$). We used the micronucleus test (Mn) in epithelial cells of the oral mucosa. When comparing the values obtained from DNA damage for each individual and for statistical analysis, ANOVA was applied with a significance value of 95% reliability. Damage was found at the cellular level of the population problem, mainly at nucleus (nuclear aberrations). The most common injury was binucleated cell ($26,70 \pm 16,44$), followed by cells with karyolysis ($7,17 \pm 5,89$), pyknosis ($3,70 \pm 2,46$) and "broken egg" ($3,17 \pm 3,92$). No relationship was found with respect to age groups evaluated. As for the relationship between the types of the workers, non-teaching employees have greater damage ($47,00 \pm 16,46$), followed by teachers ($29,50 \pm 14,50$) and students ($17,00 \pm 10,00$). In conclusion, there is cytotoxic, genotoxic and apoptotic damage in the population issue, probably by chronic exposure to chemicals that damage cellular DNA integrity.

Key words: Monitoring, pollutants agents, air extractor, micronucleus, toxicity, genotoxicity.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es parte inherente en las actividades del hombre. El ser humano es un excelente agente de cambio en el planeta y no escapa a los efectos de la destrucción que él mismo provoca, introduciendo al ambiente decenas de miles de compuestos químicos^{1,2,3}, agregando cada año al mercado nuevos productos y subproductos; la mayoría de los cuales no han sido evaluados responsablemente respecto a su toxicidad y posible impacto sobre la población y el ambiente^{4,5,6}.

Esos cambios son el producto de situaciones tales como el aumento de enfermedades oncológicas⁷ y emergentes, la eliminación selectiva de especies y la alteración de los hábitats. Es imperiosa la necesidad de evaluar y detectar el impacto de las actividades antrópicas sobre los organismos y su ecosistema. Una alternativa es considerar el uso de bioindicadores^{8,9,10}, los cuales proveen la posibilidad de obtener información sobre las moléculas contaminantes, directamente sobre sus receptores biológicos; una forma complementaria es cuantificar el grado de contaminación del aire mediante el uso de sensores de tipo electroquímico.

PARTE EXPERIMENTAL

Los individuos del grupo problema son profesores, trabajadores y alumnos de la Facultad de Química e Ingeniería Química que, debido a su exposición ocupacional o académica, se encuentran a diario en contacto con distintos tipos de reactivos, solventes, gases, etc., mientras que los individuos del grupo control son alumnos, docentes y trabajadores de la Facultad de Letras y Ciencias Sociales, que no están expuestos a productos químicos en su labor ocupacional o académica.

Se realizó un descarte de individuos fumadores y/o individuos que estaban o habían dejado de consumir antibióticos, antidepresivos, etc., en un mínimo de tres meses previos al inicio de la parte experimental, para descartar, así, cualquier factor externo que nos diese un falso positivo, fuera de la exposición a las sustancias tóxicas, esto se realizó mediante una encuesta. A los

individuos que pertenecen al grupo problema se les realizó una capacitación de buenas prácticas de laboratorios de Química; en el uso y manejo de reactivos, durante la cual se tomaron temas sobre bioseguridad y mantenimiento adecuado del instrumental, se realizó una toma de muestra previa a la capacitación y luego de seis meses se realizó otra.

El instrumento metodológico más validado y desarrollado para evaluar el daño ocasionado por cualquier mutagénico, como la exposición continua a estos distintos tipos de reactivos, es el Test de Micronúcleos (Mn) en células de la mucosa bucal, que consiste en la determinación de alteraciones nucleares, detectando lesiones a nivel citogenético^{11,12}.

Test de Micronúcleo:

Se contó y evaluó 2000 células mononucleadas por individuo, siguiendo los criterios de evaluación de Mn sugeridos por Titenko-Holland *et al.*¹³. Las muestras epiteliales de descamación de la mucosa bucal se obtuvieron de los usuarios de los laboratorios de Química e Ingeniería Química; se realizó un hisopado friccionando ligeramente el interior de las mejillas de cada individuo con un hisopo, sin tocar los dientes ni la lengua. Se preparó como mínimo dos láminas portaobjetos por individuo, lo que facilitó la obtención de un gran número de células al ser analizadas; la tinción se realizó con el colorante May Grunwald - Giemsa (Sigma) y previamente al recuento, los códigos de las láminas se cubrieron para evitar sesgos en los resultados.

- Con un hisopo estéril se procedió a realizar un raspado de la cara interna de las dos mejillas, evitando el contacto del hisopo con otras partes de la boca.
- Se sumergió el hisopo inmediatamente en un tubo Eppendorf de 1,5 ml con 1,0 ml de buffer Tris-EDTA.
- Se centrifugó por 10 minutos a 1500 rpm; se descartó el sobrenadante y se añadió 1,0 ml del buffer anterior y se resuspendió el botón con una micropipeta de 1000 μ l.
- Luego de los lavados, se descartó el sobrenadante dejando una cantidad suficiente de tampón para tener una buena concentración de células.
- Se realizó un frotis con 20 μ l de muestra por gota en cada porta objeto y se dejó que se seque a temperatura ambiente por 30 minutos. Seguidamente se fijó con metanol absoluto frío durante 15 minutos.
- Finalmente se coloreó con Giemsa al 2% por 15 minutos.
- Se realizó un recuento de 2000 células por individuo, con el microscopio de campo claro con un aumento del 1000X.

Análisis estadístico

Para el análisis de los resultados se realizó un estudio descriptivo y analítico utilizando el paquete estadístico SPSS 11.5. Los datos obtenidos en el estudio fueron procesados dependiendo de los resultados; primero se comprobó si tienen una distribución normal con el test de Kolmogorov-Smirnov; luego del análisis, para verificar la normalidad, se procedió con los Test de Bonferroni y Tukey, respectivamente, para comparar la frecuencia de Micronúcleos y Aberraciones Nucleares presentes en las células de descamación bucal. Con un nivel de significancia ($p < 0,05$).

El presente estudio contó con tres poblaciones: docente, no docentes y estudiantes que hacen uso de los laboratorios de la FQIQ y docentes, no docentes y alumnos que son ajenos a los laboratorios (Facultad de Letras).

En el análisis estadístico se empleó las técnicas para analizar los datos como: desviación estándar, coeficiente de variación, histograma y prueba no paramétricas de t-student).

Detección de gases SO₂ y NO₂

En un primer momento para generar el SO₂ se obtuvo oxígeno por desplazamiento de agua,

para ello se calentó una mezcla de $KClO_3$ y MnO_2 en tubo de ensayo seco y con tapón provisto de una salida lateral. El oxígeno se recogió en un matraz Erlenmeyer y se tapó herméticamente. A continuación, en una cuchara de combustión se calentó azufre rómico en polvo hasta que se encendiera para luego introducirlo en el matraz con oxígeno. Una vez que la llama está casi apagada, se retira la cuchara de combustión y se tapa; en ese momento se forma el SO_2 y algo de SO_3 . Posteriormente, se destapa el matraz y se deja que el SO_2 escape al ambiente. Es en ese momento que el analizador de gases Q-RAE modelo PGM-7800 empieza a captar a este gas por espacio de dos horas.

Para generar el NO_2 se colocó láminas de cobre en un matraz quitasato y luego se agregó desde una pera de decantación $HNO_{3(c)}$, el cual se dejó gotear. En un tubo de ensayo se recogió el NO_2 e inmediatamente se expuso al medio ambiente para que a su vez el analizador de gases Q-RAE modelo PGM-7800 detecte la presencia de este gas por espacio de dos horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las personas expuestas por más de 20 horas semanales a los diferentes solventes, soluciones, metales, etc. que se encuentran en los diversos laboratorios de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM fueron los integrantes del Grupo Problema (GP). Se encuentran alumnos, docentes y trabajadores, y sus edades oscilan entre 21 - 74 años. Los individuos integrantes del Grupo Control (GC) son alumnos, docentes y trabajadores no docentes de las Escuelas Profesionales de Arte y de Restauración de la Facultad de Letras.

Las características generales de los individuos de ambos grupos son aquellos que no han consumido antibióticos, antidepresivos, analgésicos, etc., que pudieran influir en las diversas anomalías nucleares que se estudiaron; y que tampoco hayan consumido tabaco o cigarro. En cuanto al hábito de beber alcohol, Castillo-Cadena *et al.*¹⁴ consideraron como criterio el consumo diario de alcohol y ninguna persona bebe de esa manera, por lo que no fueron considerados bebedores consuetudinarios. Tampoco deben haber estado expuestos en el último año a rayos X.

Luego de la evaluación de 2000 células de la mucosa bucal por individuo por etapa de toma de muestra en la población control (n=35) y la población problema (n=37), los resultados obtenidos entre el grupo control y el grupo problema en las distintas aberraciones nucleares como: células binucleadas, células en cariólisis, células en picnosis y células en huevo roto, fueron significativas para todas las aberraciones nucleares estudiadas $p < 0,001$ (test student) en la primera etapa, se encontró una media mayor de células con núcleo binucleado ($3,0050 \pm 0,4989$), seguido de células con núcleo en picnosis ($0,8166 \pm 0,1796$), células con cariólisis ($0,4416 \pm 0,0743$), y células con micronúcleo sin separación (broken egg) ($0,2583 \pm 0,1041$) (tabla 1) y (figura 1).

Tabla 1. Comparación entre el grupo control y grupo problema de las anomalías citotóxicas encontradas antes de la capacitación.

| label | Grupo control vs Grupo problema 1ra. toma | | | |
|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | binucleada | broken egg | picnosis | cariólisis |
| Grupo control | $0,1280 \pm 0,3189$ | $0,0000 \pm 0,0000$ | $0,0000 \pm 0,0000$ | $0,0120 \pm 0,0067$ |
| Grupo problema | $3,0050 \pm 0,4989$ | $0,2583 \pm 0,1041^*$ | $0,8167 \pm 0,1796^*$ | $0,4417 \pm 0,0743^*$ |

* SPSS versión 17, t student, $p < 0,05$

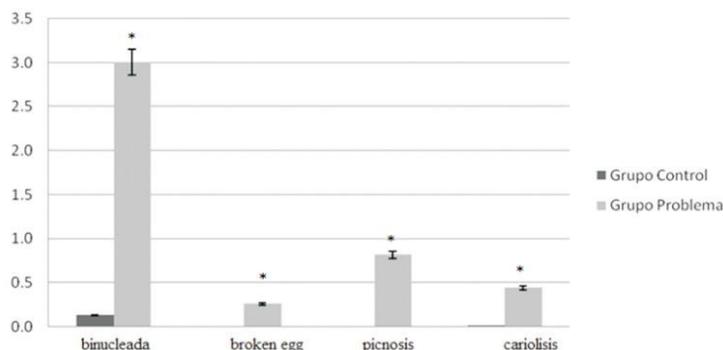


Figura 1. Comparación entre el grupo control y grupo problema de las anomalías citotóxicas encontradas antes de la capacitación. * SPSS versión 17, t student, $p < 0,05$

Los resultados obtenidos de la toma de muestra entre el grupo problema y el grupo control después de la capacitación, en las distintas aberraciones nucleares como: células binucleadas, células en cariolisis, células en picnosis y células en huevo roto, fueron significativas para todas las aberraciones nucleares estudiadas $p < 0,001$ (test student) en la segunda etapa, se encontró una media mayor de células con núcleo binucleado ($3,0462 \pm 1,2610$), seguido de células con núcleo en picnosis ($0,7538 \pm 0,7824$), células con cariolisis ($0,4077 \pm 0,5143$) y células con micronúcleo sin separación (broken egg) ($0,2385 \pm 0,5819$) (tabla 2) y (figura 2).

Tabla 2. Comparación entre el grupo control y grupo problema de las anomalías citotóxicas encontradas después de la capacitación.

| | Grupo control vs Grupo problema 2da. toma | | | |
|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | binucleada | broken egg | picnosis | cariolisis |
| Grupo problema | $3,0462 \pm 1,2610^*$ | $0,2385 \pm 0,5819^*$ | $0,7538 \pm 0,7824^*$ | $0,4077 \pm 0,5143^*$ |
| Grupo control | $0,1280 \pm 0,3953$ | $0,0000 \pm 0,0000$ | $0,0000 \pm 0,0000$ | $0,120 \ ,5701$ |

* SPSS versión 17, t student, $p < 0,05$

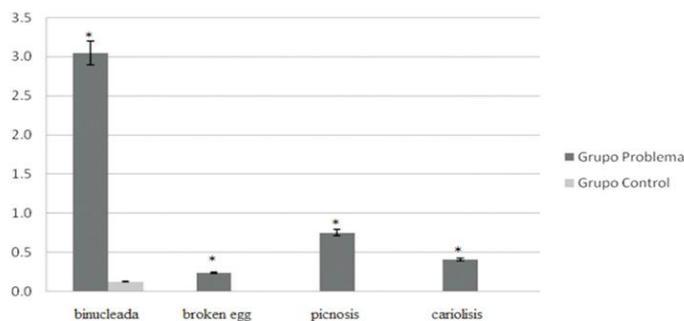


Figura 2. Comparación entre el grupo control y grupo problema de las anomalías citotóxicas encontradas después de la capacitación. * SPSS versión 17, t student, $p < 0,05$

Los resultados obtenidos entre el grupo problema de las dos tomas de muestras, antes y después de la capacitación en las distintas aberraciones nucleares como células binucleadas, células en cariólisis, células en picnosis y células en huevo roto, no fueron significativas en las aberraciones nucleares estudiadas $p < 0,001$ (test student) (tabla 3) y (figura 3).

Tabla 3. Comparación en el Grupo problema entre las dos tomas de muestras. GP 1. Grupo problema primera toma, GP 2. Grupo problema segunda toma.

| | binucleada | broken egg | picnosis | cariólisis |
|-------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| GP 1 | 3,0050 ± 0,4989 | 0,2583 ± 0,1041 | 0,8167 ± 0,1796 | 0,4417 ± 0,0743 |
| GP 2 | 3,0462 ± 1,2610 | 0,2385 ± 0,5819 | 0,7538 ± 0,7824 | 0,4077 ± 0,5143 |

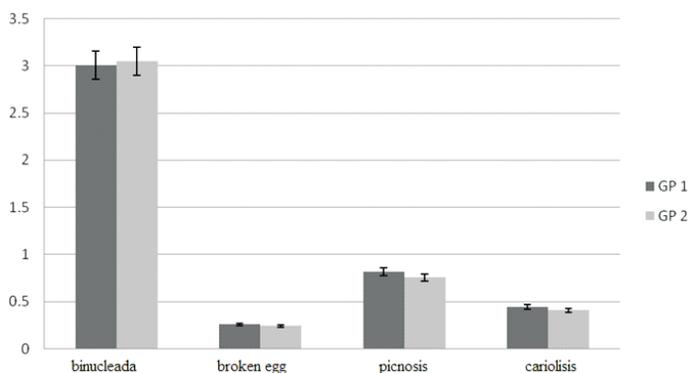


Figura 3. Comparación en el Grupo Problema entre las dos tomas de muestras. GP 1. Grupo Problema primera toma, GP 2. Grupo Problema segunda toma.

Según lo establecido por otros estudios¹⁵, el promedio normal de las frecuencias de micronúcleos y anomalías nucleares varía considerablemente de una población a otra (0,03% a 0,47%). Estas diferencias dependen de factores genéticos y ambientales tales como la alimentación, la edad y el sexo¹⁶.

Los promedios de las frecuencias de las anomalías nucleares encontradas antes y después de la capacitación sugieren que no ha habido ninguna mejora en la calidad de vida de los individuos que pasan más de 20 horas semanales en los laboratorios de algunos departamentos de Química e Ingeniería Química de la UNMSM; la exposición continua a los diferentes solventes, soluciones, metales que están en los diversos laboratorios de la institución hacen un daño significativo en el material genético. La prueba t-Student aplicada para analizar los valores promedio de las frecuencias de aberraciones nucleares de las muestras de las expuestas con respecto a las no expuestas, determinó que existen diferencias significativas entre el grupo problema y el grupo control, en ambas tomas de muestra.

Estudios en soldadores de la ciudad de Cartagena (Colombia) demuestran que la exposición continúa a ciertos metales como cadmio, plomo, arsénico, mercurio, zinc, cobre y aluminio,

en conjunto o por separado, pueden ocasionar desórdenes gastrointestinales, diarreas, estomatitis, temblores, hemoglobinuria, ataxia, parálisis, vómitos y convulsiones, depresión y neumonía, cuando se inhalan vapores volátiles y humos. La naturaleza de los efectos puede ser tóxica (aguda, crónica o subcrónica), neurotóxica, cancerígena, mutagénica o teratogénica^{7,11}.

El tejido de los carrillos de la boca es un epitelio escamoso estratificado no queratinizado muy grueso que protege a los tejidos profundos de la fuerza mecánica de la masticación y forma una barrera poco permeable^{10,11}. Las células de las capas superficiales (que corresponden a la muestra analizada) se exponen fácilmente a cualquier sustancia tóxica; sin embargo, la saliva presente en toda la mucosa de la boca protege de sustancias poco solubles en agua, como es el caso de muchos metales y reactivos^{6,7}, por lo que se debería enriquecer el estudio con otras pruebas que determinen mayores resultados que lleven a cambios favorables en la seguridad de la población estudiada.

Los estudios de tipo epidemiológico^{8,9,10} han señalado a muchas de estas sustancias como potencialmente carcinógenas, neurotóxicas, teratógenas, mutagénicas, fetotóxicas y de causar efectos negativos en el sistema reproductor de ciertos animales¹¹, por lo tanto es necesario continuar una estrecha vigilancia sobre la salud de los alumnos, docentes y trabajadores.

Al agrupar las anormalidades nucleares en tres diferentes categorías: genotoxicidad, citotoxicidad y apoptosis, se observa que las dos últimas son significativamente más elevadas en la población problema. La genotoxicidad es un proceso que puede llevar a apoptosis (muerte celular programada) y a un aumento en la frecuencia de células con núcleos en cariólisis y en cariorresis puede significar genotoxicidad; por lo tanto, los individuos del grupo problema están más propensos a presentar problemas de salud.

El uso continuo de biomarcadores por el personal que trabaja en laboratorios se expresaría en una mejora en la seguridad de cada integrante al emplear equipos especializados para la protección o la detección de exposición mínima de estos contaminantes, lo que llevaría a una mejora en la calidad de vida y disminución del deterioro de la salud.

Los biomarcadores son herramientas de monitoreo de detección de exposiciones de sustancias agresivas que afectan a la población en general, dependiendo de la ocupación que realiza, favorecería principalmente a las personas que están expuestas continuamente a varios tipos de contaminantes, como solventes, metales pesados, relaves mineros, plaguicidas, entre otros.

CONCLUSIONES

Según los resultados del test de micronúcleos (Mn) del estudio en células de la mucosa bucal del personal analizado para comprobar el efecto citogenético y citotóxico, se puede concluir que sí existe diferencia significativa entre los individuos del grupo problema frente a los individuos del grupo control, por lo que se puede afirmar que sí existe daño citotóxico, genotóxico y apoptótico en la población problema, probablemente por la exposición crónica de sustancias químicas que dañan la integridad del ADN celular.

Que de la población problema más perjudicada por el efecto citogenético y citotóxico corresponde a los trabajadores seguido de los docentes y alumnos en el orden que se indica, probablemente porque ellos tienen mayor tiempo de exposición en los ambientes y el desconocimiento de la toxicidad de ciertos reactivos químicos.

Las anormalidades citotóxicas corresponden en mayor porcentaje a la presencia de células binucleadas seguidas de la pincosis, encontrándose menor efecto en la cariólisis y broken eggs.

Se ha encontrado valores altos de células binucleadas en el rango de $47,00 \pm 16,46$.

Para una mejor calidad de vida de los usuarios de laboratorios: estudiantes, docentes y no

docentes y revertir el daño que se ha ocasionado se debe tomar en cuenta las siguientes sugerencias:

Se debe considerar tomar medidas de seguridad en el uso, manejo y almacenaje de los diversos reactivos y materiales que se procesan en la Facultad de Química e Ingeniería Química, sobre todo tomando en cuenta la fecha de caducidad de los reactivos y su efecto negativo en la calidad de vida de alumnos, docentes y trabajadores.

Proponer que los laboratorios cuenten con ductos de ventilación para que en las noches se expulse los gases acumulados.

Se debe hacer convenios con empresas para propiciar charlas de bioseguridad e higiene industrial.

Establecer una programación de mantenimiento permanente de las campanas extractoras de todos los laboratorios.

La FQIQ debe hacer un contrato con empresas que eliminen residuos químicos potencialmente peligrosos semestralmente.

Que el área competente gestione la contratación de una empresa para que tome las muestras de los gases contaminantes en el Laboratorio de Química Inorgánica, ubicada en el segundo piso, en las fechas que corresponda a la cuarta, quinta y sexta semana del segundo semestre académico dado que en este periodo se trabaja con azufre y nitrógeno. Esta propuesta puede ser ampliada a todos los otros laboratorios de la FQIQ y así evitar que los límites estén superando lo permisible.

AGRADECIMIENTO

Los integrantes de la presente investigación agradecemos a los Doctores Marco Martos y Nelson Tapia, Decanos de las Facultades de Letras y Química e Ingeniería Química, respectivamente, por haber brindado las facilidades en el desarrollo del trabajo. Así también el agradecimiento a los estudiantes, docentes y trabajadores no docentes de las Escuelas Profesionales de Arte y Restauración, quienes fueron nuestra población control de la Facultad de Letras y también a los estudiantes, docentes y trabajadores no docentes, quienes fueron nuestra población problema de la FQIQ, ambas de la UNMSM.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bernard, A. Renal and Neurological Effects Heavy Metals in the Environment. *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011, 801-805.
2. Ashby, J., W. Anwar, W.W. Au, A. Massoud & J. M. Gentile. Genetic toxicology in developing countries: comments and recommendations. *Environ. Health Perspect. Suppl.* 1993; 101(3): 335-338.
3. Turkez, H., Geyikoglu, F., Tatar, A., Keles, MS., Kaplan, I. The effects of some boron compounds against heavy metal toxicity in human blood. *Experimental and Toxicologic Pathology*. 2010; 64(1-2):93-101.
4. Hayes, W.J. Pesticide problems and their solutions. *In*: Hayes, W. J. and E.R. Laws (eds). *Handbook of pesticide toxicology*. Vol 1. General principles. Academic, San Diego. 1991. pp. 27-29.
5. Edwards, R., D.H. Ferry & W.A. Temple. Fungicides and related compounds, 1991. pp. 1409-1470.
6. Hayes, W. J. & E. R. Laws (eds.). *Handbook of pesticide toxicology*. Vol. 3. Classes of pesticides. Academic, San Diego. pp. 463-496.

7. Pisani, P. Burden of cancer in developing countries. *In*: N. Pearce, E. Matos, H. Vainio., P. Boffetta & M. Kogevinas (eds.). Occupational cancer in developing countries. IARC. Scientific Publications. No. 129. Lyon. 1994. pp. 31-39.
8. Lohman, P. H. M., J. D.Jansen & R. A. Baan. Comparison of various methodologies with respect to specificity and sensitivity in biomonitoring occupational exposure to mutagens and carcinogens. 1984. pp. 259-277.
9. Berlin A., M. Draper, K. Hemminki & H. Vainio. (eds.). Monitoring human exposure to carcinogenic and mutagenic agents. IARC. Scientific Publications. No. 59. Lyon. Francia. 457 pp.
10. Martins, RA., da Silva, G., Aguilar, O., Ribeiro, RA. Biomonitoring of oral epithelial cells in petrol station attendants: Comparison between buccal mucosa and lateral border of the tongue. *Environment International*. 2009; **35**:1062–1065.
11. Tolbert, P. E., C.M. Shy & J.W. Allen. Micronuclei and other nuclear anomalies in buccal smears a field test in snuff users. *Am. J. Epidemiol.* 1991; 134: 840-850
12. Wesseling, C., A. Ahlbom, D. Antich, A. Rodriguez & R. Castro. Cancer in banana plantation workers in Costa Rica. *Int. J. Epid. Assoc.* 1996. 25: 1125-1131.
13. Titenko-Holland, N., L.E. Moore & M.T. Smith. Measurement and characterization of micronuclei en exfoliated human cells by fluorescence *in situ* hybridization with a centromeric probe. *Mut. Res.* 1994. 312: 39-50.
14. Castillo-Cadena J., Tenorio-Vieyra L., Quintana-Carabia A., García-Fabila M., Ramírez-San Juan E. y Madrigal-Bujaidar E. Determination of DNA damage in floriculturist exposed to mixtures of pesticides. *J. Biomed. Biotechnol.* 2006; (2): 1-12.
15. Pastor, S., A. Creus, N. Xamena, C. Siffel & R. Marcos. Occupational exposure to pesticides and cytogenetic damage: Results of a hungarian population study using the micronucleus assay in lymphocytes and bucal cells. *Environ. Mol. Mutagen.* 2002; 40: 101-109.
16. Berne, R. & M. Levi. Principles of physiology. Mosby/Doyma. Barcelona, 1992, 680 p.

INFORMACIONES

31° Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ - 2014)

Conferencias (días 15, 16 y 17 de octubre)

1. **BRIGITTE VOIT (Alemania)**

Linear and branched polymeric structures for the applications as materials in organic electronics.

2. **BRADLEY D. MILLER (USA)**

PAULO CESAR VIERA (Brasil)

Sobre las relaciones de la ACS con las sociedades brasileiras.

3. **BRADLEY D. MILLER (USA)**

DANIEL GARCÍA RIVERA (Cuba)

La Química como catalizador de la cooperación internacional, el intercambio y el beneficio general.

4. **CARMEN VALDEZ GAUTHIER (USA - Perú)**

Síntesis y aplicaciones de redes metalo-orgánicas (MOFs) en la formación de materiales compuestos con metilometacrilato monómero.

5. **CHRISTIAN TAPIA (Chile)**

Diseño y evaluación de sistemas de liberación colónica de agentes activos basados en matrices quitosano-alginato.

6. **CLAUDIO MOTA (Brasil)**

Química e sustentabilidade: uso de biomassa e CO₂ como matéria-prima para a indústria química.

7. **DANIEL GARCÍA RIVERA (Cuba)**

Reacciones multicomponentes en la síntesis de híbridos moleculares

8. **DANIEL MENESES (Brasil)**

Exploring the natural chemical combinatory strategies of spider venoms by LCMS-IT-TOF.

9. **ELENA STASHENKO (Colombia)**

El papel de diferentes técnicas de extracción y de métodos analíticos instrumentales en el estudio de volátiles de flores y relaciones planta-insecto

10. **ESTHER OCOLA (USA - Perú)**

Estudio de estructuras moleculares en sus estados basal y excitado.

11. **GABRIEL INFANTE (Puerto Rico)**

Determinación analítica de metales e ión nitrato en la laguna Carraizo y la Planta de Tratamiento Sergio Cuevas en Puerto Rico.

12. **JAVIER GARCÍA MARTÍNEZ (España)**
Dando voz a los jóvenes científicos en el debate sobre la sostenibilidad.
13. **JIM Mc QUILLAN (Nueva Zelandia)**
Estudios en espectroscopía infrarroja sobre atrapamiento de electrones en solución acuosa foto catalítica de TiO₂ Anatasa.
14. **ULIO SANTIAGO (Perú)**
Oxígeno singulete y su aplicación en la terapia fotodinámica
15. **JUANLOPA (Perú)**
Elementos ecotóxicos en matrices ambientales y alimentos.
16. **JUAN RUEDA (Perú)**
Síntesis y caracterización de nuevos polímeros inteligentes
17. **LUIS ECHEGOYEN (USA)**
Maracas moleculares: La importancia del tamaño, la estructura electrónica y la forma geométrica en fulerenos endohédricos
18. **MARIO SUWALSKY (Chile)**
Aluminio y su relación con la enfermedad de Alzheimer
19. **MARÍA ALICIA ULLA (Argentina)**
Nuevas arquitecturas en tamices moleculares: zeolitas modificadas y materiales híbridos orgánicos e inorgánicos
20. **MICHAEL SAUVAIN (Francia)**
Productos naturales aislados de plantas medicinales peruanas con actividad anti *Helicobacter pylori*
21. **OLGALOCK (Perú)**
Estructuras químicas de la flora latinoamericana: Una visión
22. **PABLO RITCHER (Chile)**
Extracción por sorción en disco rotatorio (RDSE), una técnica versátil para la preparación de muestras acuosas
23. **PATRICIO GLORIO (Perú)**
Evaluación química de antinutrientes en aceites de semillas vegetales
24. **PEDRO JOSEPH-NATHAN (México)**
Un siglo azteca estudiando productos naturales por resonancia magnética nuclear
25. **RAYMUNDO CEA (México)**
En búsqueda de anillos inorgánicos conteniendo cationes de elementos representativos

26. ROBIND. ROGERS (USA)

Green Chemistry and Advanced Materials from Renewable Polymers: Education, Research, and Entrepreneurship to Motivate the Next Generation of Scientists

27. SILVIA IRUSTA (España)

Nanomateriales: de la catálisis a la biomedicina

28. VLADIMIR V. KOUZNETSOV (Colombia)

Metodología de síntesis dirigida a la biología (BIOS) como un promotor relevante en las ciencias biomédicas

29. WILLIAM TIZNADO (Perú - Chile)

Análisis de la estructura electrónica y racionalización del enlace químico mediante herramientas de la mecánica cuántica

30. ZLATKO JANEBA (República Checa)

Therapeutic potential of acyclic nucleoside phosphonates

Jueves Científicos (Conferencias): En la Sociedad Química del Perú

- “Biopoliméricos para la remoción de metales tóxicos”, presentada por la Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón, el día 10 de julio del 2014.
- “Evaluación del catalizador CuO soportado en sillar, para la conversión de CO a CO₂, en motores de vehículos gasolineros, presentado por el Mg. Alberto Corzo Lucioni, el 21 de agosto del 2014.

Revista de Química (PUCP):

La Biblioteca de la SQP recibió varios ejemplares de algunos números últimos de esta Revista.

En palabras de su Director, Profesor Luis Ortega San Martín, la Revista entró en una nueva etapa, cuyo objetivo es la divulgación de la Química y de los progresos más recientes de la misma.

Le deseamos éxito en su gestión, Sr. Director, con esta nueva versión de la Revista.

† La Sociedad Química del Perú lamenta la pérdida de la Dra. Bertha Pareja Pareja, destacada miembro de la misma. El fallecimiento tuvo lugar el día 26 de junio del presente año.

Desde esta Revista, los editores expresamos nuestro profundo sentimiento a los familiares y amigos por tan sensible pérdida.

¡Descanse en paz!

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

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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

SOCIOS CORRESPONDIENTES

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



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

XXVII Congreso Peruano de Química
En el Sheraton Lima Hotel & Convention Center
Lima, del 14 al 17 de octubre del 2014