

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 85 N° 1
ENERO - MARZO 2019



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

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

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

Comisión de Economía y Finanzas

Presidenta: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: MSc. Luz Castañeda Pérez

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

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

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 – 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón

Miembros : Julio Santiago Contreras

Lisveth Flores Del Pino

Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

Comité Consultivo

Alarcón Cavero, Hugo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Caramantín Soriano, María

Universidad de Talca, Chile

Cedrón, Juan Carlos

Universidad de La Laguna, España

Ceroni Galloso, Mario

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Collantes Díaz, Ingrid

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Dávalos Prado, Juan

Consejo Sup. de Invest. Científica, España

Flores Del Pino, Lisveth

Univ. Agraria La Molina, Perú

Gamboa Fuentes, Nadia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Gómez Valdez, Badhin

Univ. Católica de Santa María, Arequipa, Perú

Gonzáles Gil, Patricia

Pontificia Universidad Católica del Perú

Guzmán Duxtán, Aldo Javier

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Kong, Maynard

Pontificia Universidad Católica del Perú

La Rosa Toro Gómez, Adolfo

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Lock de Ugaz, Olga

Sociedad Química del Perú

Muñoz Jáuregui, Ana María

Univ. San Martín de Porres, Perú

Pannia Espósito, Breno

Universidad de Sao Paulo, Brasil

Páucar Cuba, Karin

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Picasso Escobar, Gino

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Quintana Cáceda, María

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Rodríguez Best, Angélica

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Romero Ramos, Celso

Instituto Butantan, Brasil

Rueda, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Ruiz Quiroz, Julio

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Santiago Contreras, Julio

Univ. Nac. Mayor de San Marcos, Perú

Uribe, Carmen Luisa

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925

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 85

ENERO - MARZO 2019

N° 1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 85 – Nº 1 – 2019)

Editorial	1
Trabajos Originales	
- Producción de electricidad empleando <i>acidithiobacillus ferrooxidans</i> a partir de iones tiosulfato y férrico, por Sandro Jibaja, Vanessa Oyola, Arturo Berastain, Daniel Ramos, Elisa Roncal, Juan Carlos Medina, Graciela Untiveros, Patricia Sheen, Jasmín Hurtado.	3
- Obtención y caracterización del nanocomposito: nanopartículas de plata y carboximetilquitosano (NPsAg-CMQ), por Julia Lilians Zea-Álvarez, María Elena Talavera-Núñez, Carlos Arenas-Chávez, David Pacheco Salazar, Ana María Osorio Anaya, Corina Vera Gonzales.	14
- Estabilización de la bosta de caballo mediante un proceso aeróbico similar al compostaje, por Lena A. Tellez Monzón, Luis F. Ortiz Dongo, José L. Calle Maraví, Paola A. Jorge Montalvo, Mary F. Cesaré Coral, Lizardo Visitación Figueroa.	25
- Evaluación biológica de proteína, vitaminas, minerales y aminoácidos del alga comestible <i>Ulva lactuca</i> “lechuga de mar” del litoral peruano, por Liliana Sumarriva Bustinza, Américo Castro Luna, Alejandrina Sotelo Méndez, Nadia Chávez Sumarriva.	34
- Tratamiento electroquímico de una emulsión acuosa de ácido palmítico empleando un electrodo de fieltro grafitico modificado con hierro, por Ángel G. Castro, Maynard J. Kong.	43
- Tratamiento por dechlorinación <i>in situ</i> de bifenilos policlorados (PCBs), para control de riesgos de salud de los trabajadores y el medio ambiente en el sector minero del departamento de Pasco, por Jessica Muñoz Hermitaño.	58
- Preparación de catalizadores basados en vanadil fosfatos de Fe soportados sobre γ -Al ₂ O ₃ para la deshidrogenación oxidativa del etano, por Iván Baldeón, Rosario Sun-Kou, Gino Picasso.	69
- Optimización de la remoción simultánea de nitrato, nitrito, amonio y fosfato de aguas residuales municipales, por Jerson Chuquimboques Marrero, Jorge Vergara Rojas, Jorge Mendoza Bobadilla.	85
- Lixiviación de plata a temperatura alta en mineral complejo de pirita, por Américo Suazo Ramos Hurtado	97
- Análisis proximal y cuantificación de antocianinas totales en <i>Zea mays</i> variedad morada sometido a diferentes procesos de secado	109
Informaciones	116

Revista Arbitrada

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

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

Editorial

EL AÑO INTERNACIONAL DE LA TABLA PERIÓDICA

Cada profesión tiene un distintivo que muchas veces es un símbolo, el báculo y la serpiente de la medicina, la balanza (que tiene que ver con la química) se asocia al derecho y así cada profesión. Estos símbolos son muchas veces recordatorios históricos, filosóficos y muchas veces son entendidos por pocos. Pero cuando a cualquier persona se le muestra la tabla periódica siempre atina a relacionarlo a la química. Muchos divulgadores científicos llevan siempre la tabla periódica en su bolsillo y también están colgadas en las paredes de las escuelas y laboratorios donde se enseña química.

En setiembre de 2016 los asistentes al 20 Congreso de Mendeleev, realizado en Ekaterinburg, Rusia, decidieron proclamar al 2019 como Año Internacional de la Tabla Periódica. Luego, tras la acción conjunta de varias sociedades científicas, las Naciones Unidas, en diciembre del 2017, lo proclamaron para todos los países que lo conforman.

Un lector no químico se podría preguntar ¿qué tiene de especial la tabla periódica para que se declarase el 2019 como año internacional de ella? Pues, en el desarrollo histórico de la química, hay varios hitos importantes, uno de ellos el de Boyle al romper con la práctica alquimista y separar la química de ella, otra es la contribución de Lavoisier al mejorar la balanza, usarla para cuantificar sustancias químicas y sacar conclusiones en base a esos datos. Asimismo, fue él quien dividió a las sustancias conocidas en ese entonces como simples en 4 grupos, el primero conformado por oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, la luz y el calorígeno; el segundo por azufre, fósforo, carbón y los radicales del ácido muriático, del ácido fluorhídrico y el del ácido bórico. El tercer grupo lo integraban el antimonio, plata, cobalto, cobre, arsénico, bismuto, oro, hierro, mercurio, entre otros metales. En el cuarto grupo Lavoisier puso a los óxidos de calcio, aluminio, bario y otros.

Según los reportes históricos mucho antes de Mendeleev los investigadores han intentado ordenar los elementos según sus propiedades, en especial según su reactividad. Uno de estos esfuerzos son las tablas de afinidad que desde Grosse, que en 1730 hizo una de 19 columnas hasta la del francés De Fourcy, quien por 1773 ideó una tabla de afinidad que arreglaba a los elementos en listas verticales de 36 columnas en base a su reactividad de unos con otros. Pero la más importante tabla de afinidad fue la de Bergman, quien en 1775 elaboró una de 59 filas con 50 columnas y además definió la afinidad como la tendencia de las especies químicas a combinarse con ciertas sustancias o especies con preferencia mayor que con otras.

Ya en el siglo 19, es importante mencionar que en 1817 el alemán Johann W. Döbereiner arregló los elementos en grupos de tres, llamándolos triadas. Alexandre-Emile Béguyer de Chancourtois, en 1862, arregló los elementos en una espiral -ordenándolos por su peso atómico- que estaba dentro de un cilindro metálico y se veía a los que tenían propiedades similares en líneas verticales, Chancourtois proclamó entusiasmado: “las propiedades de las sustancias son las propiedades de los números”. En 1865 John Newlands arregló los elementos

en el orden que l denominó equivalentes, de tal modo que se formaba 8 grupos constituidos por 7 elementos por grupo, donde el primer grupo estaba constituido por el hidrógeno, litio, glucinio, boro, carbono, nitrógeno y oxígeno, notando que el octavo elemento comenzando desde uno cualquiera era una repetición de la misma clase del primero. La denominó ley de las octavas y relacionaron con la escala de las notas musicales por la formación musical que tenía Newlands.

Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834-1907) fue un científico ruso muy prolífico, tuvo cerca de 500 publicaciones científicas entre libros y artículos. También hizo importantes contribuciones en la ciencia física, de hecho fue director de la Cámara de Pesos y Medidas de Rusia. El gran aporte de Mendeleev, en marzo de 1869, es el arreglo de los elementos según su peso atómico creciente cuyas propiedades se repetían en intervalos definidos, lo que se conoce como tabla o mejor como sistema periódico, pero además de ello descubre la ley periódica. Esta ley, al igual que las leyes de la física, era predictiva, si bien no tuvo una formulación matemática. Pero ese carácter predictivo fue un hecho de suma importancia. Por ello, es que aparte de que Mendeleev ordenó los elementos -que eran cerca de 60 los conocidos en 1869- en un sistema innovador antes confuso y caótico, la ley periódica podía no solo predecir la existencia de los elementos desconocidos en tiempo de Mendeleev, sino también predecir sus propiedades. Tal es el caso de las predicciones de Mendeleev del eka-aluminio, eka-boro y eka-silicio, en 1875 se descubrió el galio (eka-aluminio), en 1879 el escandio (eka-boro) y en 1886 el germanio. El cumplimiento de estas predicciones causó un gran impacto en el mundo científico. Es de resaltar que en realidad Mendeleev predijo la existencia de 10 elementos químicos faltantes en su sistema periódico. Posteriormente, en diciembre de 1869, el alemán Lothar Meyer publicó un arreglo similar al de Mendeleev.

Resulta curioso que inicialmente Mendeleev, Meyer y otros investigadores no mencionaron la palabra tabla, sino sistema periódico. En años posteriores se acuñó el término de tabla periódica. Aún en la actualidad, en algunos países, se usa el término sistema periódico y en otros tabla periódica. Posteriormente hubo modificaciones al sistema periódico de Mendeleev y tras los avances de la teoría atómica, el número atómico y la estructura electrónica ocuparon el sitio que ahora tienen. Asimismo, se han establecido criterios muy estrictos para reconocer a un nuevo elemento químico.

El año pasado un equipo de investigadores de la Universidad de Stanford, por medio de un programa de inteligencia artificial, aprendió en pocas horas a distinguir entre diferentes átomos de una lista de compuestos químicos de una base de datos que estaba en línea, tras lo cual pudo recrear la tabla periódica. Esto fue un hito importante debido a que la inteligencia artificial fue capaz de reproducir un descubrimiento humano que requería no solo datos sino de crear relaciones complejas. Ello permite predecir que de aquí a unos años el sistema periódico no sólo continuará dándonos sorpresas sino que la inteligencia artificial abre muchas áreas fascinantes de investigación.

Dr. Mario Ceroni Galloso
Miembro de la Sociedad Química del Perú

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD EMPLEANDO *Acidithiobacillus ferrooxidans* A PARTIR DE IONES TIOSULFATO Y FÉRRICO

Sandro Jibaja^a, Vanessa Oyola^a, Arturo Berastain^a, Daniel Ramos^a, Elisa Roncal^a,
Juan Carlos Medina^a, Graciela Untiveros^a, Patricia Sheen^a y Jasmín Hurtado^{a*}

RESUMEN

Los microorganismos acidófilos son predominantes en los ecosistemas de aguas ácidas de minas, encontrándose en abundancia la especie *Acidithiobacillus ferrooxidans*. El objetivo del estudio fue producir electricidad en Celdas de Combustible Microbianas (CCM) a partir del tiosulfato en el ánodo e ion férrico en el cátodo utilizando a la bacteria *At. ferrooxidans* LB151, la cual fue caracterizada morfológicamente y molecularmente. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la cronoamperometría y la voltametría cíclica. La voltametría cíclica muestra picos de corriente de oxidación y reducción de los compuestos indicando que hay una interacción de la bacteria con la superficie del electrodo. La cronoamperometría mostró que la bacteria era capaz de producir electricidad al utilizar el tiosulfato con hierro. El voltaje generado por la CCM fue mayor que en la Celda de Combustible Control (CCC), produciendo una densidad de potencia promedio de 24,23 mW/m² en 4 horas mientras que la celda control produjo una densidad de potencia promedio de 3,41 mW/m² en el mismo tiempo. El total de energía generada por las bacterias fue 197,3 mW.H/m² y los Coulombs recuperados (Cp) fueron 4,6x10⁻⁴ C. Estos resultados indican que *At. ferrooxidans* LAB 151 es capaz de producir electricidad a partir de iones tiosulfato y férrico como sustrato en Celdas de Combustible Microbianas.

Palabras clave: *At. ferrooxidans*, tiosulfato, férrico, celdas de combustible microbianas, electricidad

PRODUCTION OF ELECTRICITY USING *Acidithiobacillus ferrooxidans* FROM THIOSULPHATE AND FERRIC IONS

ABSTRACT

Acidophilic microorganisms are predominant in the ecosystems of acid mine waters, being found in abundance the species *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The objective of the study was to produce electricity in the Microbial Fuel Cells (MFC) from thiosulfate at the anode and ferric ion at the cathode using the bacteria *At. ferrooxidans* LB151, which was

^a Facultad de Ciencias y Filosofía, , Universidad Peruana Cayetano Heredia,

^{*} Lab. Biotecnología Ambiental, LID, Av. Honorio Delgado 430, Lima-Perú
A.P. 4314, E- mail: jasmín.hurtado@upch.pe.

characterized morphologically and molecularly. The electrochemical techniques used were chronoamperometry and cyclic voltammetry. The cyclic voltammetry show current peaks of oxidation and reduction of the compounds indicating that there is an interaction of the bacteria with the surface of the electrode. The voltage generated by the MFC is greater than the control cell, producing an average power density of 24.23 mW/m² in 4 hours while the control cell produced an average power density of 3.41 mW/m² in the same time. The total energy generated by the bacteria was 197.3 mW.H/m² and the recovered Coulombs (Cp) were 4.6x10⁻⁴ C. These results indicate that using ions of thiosulfate and ferric as a substrate in the Microbial Fuel Cells and inoculating with *At. ferrooxidans* LB151 electricity was produced.

Key words: *At. ferrooxidans*, thiosulfate, ferric, microbial fuel cells, electricity

INTRODUCCIÓN

El incremento de población en el planeta y la disminución de reservas de energía convencionales lleva a buscar nuevas fuentes de energía. Dentro de ellas se están trabajando las Celdas Microbianas de producción de Electricidad (CME). La CME es un dispositivo que produce energía eléctrica basada en las reacciones biológicas de óxido-reducción. Presenta dos cámaras separadas mediante una membrana semipermeable (que permite solo paso de protones): en una cámara se aloja el electrodo (ánodo) y en la otra cámara se coloca un segundo electrodo (cátodo). La CME puede emplear en el ánodo microorganismos electrógenos¹ que convierten la energía almacenada en sustratos orgánicos e inorgánicos a energía eléctrica durante su respiración anaeróbica. Los microorganismos en el ánodo pueden transferir los electrones al electrodo directamente o a través de estructuras¹. Muchos microorganismos pueden formar biofilms en los electrodos, pero se debe demostrar su capacidad de ceder o donar electrones¹ para poder ser utilizados de manera eficiente.

El procesamiento de sulfuros puede liberar metales y compuestos reducidos de azufre tales como tiosulfato (S₂O₃²⁻) y tetrionato (S₄O₆²⁻) en las aguas ácidas que normalmente tienen además iones hierro y otros en solución a pH bajo. La mayoría de los estudios sobre CME son a condiciones de pH neutro con sustratos orgánicos tales como acetato, glucosa y materiales complejos². Los sustratos inorgánicos en celdas de combustible microbianas han sido poco estudiados, se han estudiado compuestos como azufre, sulfato y con tetrionato^{3,4}.

El objetivo de este estudio fue examinar la capacidad de una cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* de utilizar los iones tiosulfato como donador de electrones en el ánodo de una MFC, en condiciones ácidas (pH<3) típicas de los efluentes de mina para producir electricidad.

PARTE EXPERIMENTAL

Microorganismo, medios de crecimiento e identificación molecular

La cepa *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 fue cultivada en el medio líquido Tk/Tio-Et⁵ a pH 3.5, en anaerobiosis e incubado a 28°C por un periodo de 7 a 30 días. El medio sólido FeO⁶ fue usado para caracterización de colonias.

La identificación molecular de *At. ferrooxidans* LB151 se realizó del ADN genómico obtenido de un cultivo de 50 mL. Se centrifugó a 1000 rpm por 2 min para descartar las sales y el sobrenadante fue centrifugado a 12500 rpm por 20 minutos para obtener en el precipitado la suspensión bacteriana. El ADN fue extraído de la biomasa bacteriana mediante el método de fenol-cloroformo⁷. Una porción del gen 16S rRNA fue amplificado utilizando los primers 8F y 1492R⁸. El secuenciamiento fue llevado a cabo por MacroGen© MD, USA (<https://dna.macrogen.com/eng/index.jsp>). Los resultados obtenidos fueron evaluados por BLASTn (NCBI).

Prueba en Celda Microbiana de producción de Electricidad (CME) y sustratos Construcción y operación de la CME

Se utilizó una celda microbiana de producción de electricidad (CME) de material acrílico teniendo 10 mL de volumen útil de trabajo tanto para el ánodo como para el cátodo. La celda constaba de dos compartimientos, un ánodo y un cátodo, separados por una membrana intercambiadora de protones (Nafion 117). La activación de la membrana fue realizada por inmersión secuencial, primero en agua destilada durante 1 hora a 80 °C, segundo en una solución al 3 % de H₂O₂ por 1 hora a 80 °C y tercero en H₂SO₄ (0.5 M) por 1 hora a 80 °C.

El inóculo del cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 fue obtenido luego de la centrifugación de 5mL de cultivo a 5000 rpm por 5 minutos. El sobrenadante fue La suspensión bacteriana fue lavada tres veces con agua ácida estéril (pH 3,5). Finalmente, las bacterias fueron resuspendidas en medio a emplear en la celda anódica.

En el compartimiento del ánodo se utilizó una solución de tiosulfato como ánodo a pH 3,5 con la siguiente composición (g/L): 5g Na₂S₂O₃·5H₂O; 0,57g (NH₄)₂SO₄; 0,535g MgSO₄·7H₂O; 0,655g KH₂PO₄; 1,25ml elementos traza (1L contiene 10mg de ZnSO₄·7H₂O; CuSO₄·7H₂O; MnSO₄·H₂O; H₃BO₃; Na₂MoO₄·2H₂O; NiSO₄·6H₂O; CoSO₄·7H₂O; Cr(NO₃)₃·9H₂O; SeO₂; V₂O₅), y en el compartimiento del cátodo se utilizó una solución férrica a pH 3.6 con la siguiente composición: 6,92g Fe+3, 1,33g (NH₄)₂SO₄; 0,53g MgSO₄·7H₂O; 0,25g TSB y 1ml elementos traza. Ambos compartimientos presentaban electrodos de fieltro de grafito de 1 x 1 cm teniendo un área de 1 cm², los cuales fueron limpiados con H₂SO₄ (2N) y autoclavados a 120 °C a 1 atm por 30 minutos para después ser atravesados con un alambre de platino y conectados a una resistencia externa de 5,6 KΩ.

En el ánodo del CME se colocó el inóculo y medio mientras que en la celda de combustible control (CCC) se colocó solo medio. En las dos celdas, el compartimiento del ánodo fue burbujeadado durante 10 minutos con una mezcla de N₂ y CO₂ (80 % y 20%, respectivamente)

para generar anaerobiosis y fue sellado manualmente con silicona y soldimix. El catolito fue mantenido en condiciones aeróbicas. Ambas celdas fueron monitoreadas periódicamente utilizando un multímetro Fluke 289 (Fluke Corporation, The Netherlands) conectado a la resistencia del circuito eléctrico durante 164 horas.

Pruebas en celda electrolítica (CE) y sustratos

La caracterización electroquímica del cultivo de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 fue determinada por medio de dos técnicas electroquímicas: 1. Voltametría cíclica, para caracterizar la actividad sobre el sustrato. 2 Cronoamperometría, para monitorear la producción de electricidad.

La voltametría cíclica fue realizada en una celda electrolítica estéril con una configuración de tres electrodos; un electrodo de referencia de Ag/AgCl, como electrodo de trabajo y contra electrodo se usó grafito poroso con un área de 1 cm², agregándole 36 ml del sustrato en su interior y 4 ml del inóculo preparado de *At. ferrooxidans* LB151. Se trabajó en atmósfera controlada con una mezcla de N₂ y CO₂ (80 % y 20 %, respectivamente) durante 10 minutos y sellada con plastifilm.

Se utilizó los siguientes parámetros para voltametría cíclica; se aplicó un barrido de potencia -1V a -1V bajo una velocidad de barrido de 100mV/s durante 7 ciclos para estabilización del sistema. Las medidas fueron hechas cada hora por un lapso de 7 horas durante 3 días. Además, se realizó una muestra control con 40mL de sustrato sin inóculo bajo las mismas condiciones de la voltametría cíclica. Como sistema estándar utilizamos la especie oxidoreductora de ferri/ferro cianuro de potasio 0,1mM en la misma ventana de potencial -1V hacia -1V con una velocidad de barrido de 100mV/s enfrenteado a un electrodo de referencia Ag/AgCl.

La cronoamperometría fue realizada en una celda electrolítica estéril con la configuración de tres electrodos colocando 36 ml del sustrato y 4 ml del inóculo preparado de *At. ferrooxidans* LB151 en su interior y siendo burbujeada con la mezcla de N₂ y CO₂ (80% y 20%, respectivamente) durante 10 minutos y sellada con plastifilm. Esta celda se corrió en circuito cerrado a 440mV con el potencióstato Model 273A Potentiostat/Galvanostat - Princeton Applied Research, durante 12 horas. Asimismo, se corrió un control que contenía solo 40 mL del medio, usando las condiciones descritas.

El sustrato empleado en las dos pruebas tuvo la siguiente composición por litro: 5g Na₂S₂O₃·5H₂O, 6,92g Fe⁺³, 1,786g (NH₄)₂SO₄, 0,958g MgSO₄·7H₂O, 0,524g KH₂PO₄, 0,25g Trypticase Soy Broth (Difco, Detroit, MI) y 2ml elementos traza (1L contiene 10mg de ZnSO₄·7H₂O, CuSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O, H₃BO₃, Na₂MoO₄·2H₂O, NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, SeO₂, V₂O₅). Se trabajó a condiciones anaeróbicas, a pH de 3,5.

Monitoreo químico de la CME y CE

El análisis cualitativo ($S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Fe^{+3} , Fe^{+2}) se realizó según la metodología descrita por Alexéiev V. y Vogel A⁹. Esto se realizó con el fin de conocer los cambios químicos de los iones tiosulfato y férrico. La determinación de sulfatos se realizó con el fin de cuantificar el cambio químico del ion tiosulfato según el método $4500 SO_4^{2-} - C$ descrito en Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater¹⁰.

Monitoreo electroquímico y análisis de la producción de energía en CME

El monitoreo se llevó a cabo mediante mediciones de voltaje en la CME utilizando un multímetro marca Fluke 289. Para obtener los datos de corriente se fijó una resistencia para el circuito. La corriente (I) en amperios se obtuvo como $I = V \times R^{-1} = Q \times t^{-1}$, donde V es el voltaje (voltios), Q es la carga (coulombs) y t es el tiempo (segundos). La potencia (P; vatios) de la celda se midió como $P = I \times V$.

Para realizar el cálculo del voltaje generado por cada celda se aplicó la siguiente resta: Voltaje Generado = Voltaje de la Celda Inoculada – Voltaje de la Celda Control

La densidad de potencia (DP) fue calculado con la siguiente ecuación¹¹:

$$DP = \frac{(V_Gen)^2}{R * A}$$

Donde:

DP = Densidad de potencia (mW/m²)

V_Gen = Voltaje generado en (mV)

R = Resistencia externa (Ohmios), siendo la escogida 5,6 KOhms

A = Área del electrodo (m²), teniendo cada uno de estos 1 cm²

La energía producida por la CME se calculó utilizando el programa MatLab 8.0 (The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States), el cual gráfico la curva de la densidad de potencia (mW/m²) versus el tiempo (H) por cada CME. El programa calculó el área bajo la curva de la gráfica antes mencionada con un procedimiento que convirtió las secciones entre puntos en trapecoides. Esto nos dio como resultado el total de energía generada¹².

El total de Coulombs recuperados (Cp) de la CME se determinó de la siguiente manera¹¹: el total de energía generada por las bacterias, se igualó matemáticamente a $I^2 \cdot R / A$ (Densidad de Potencia) y se determinó la intensidad de corriente en función del tiempo. Teniendo en cuenta que $C = I \cdot t$; $1W = J/s$; $1J = kg \cdot m^2/s^2$; $\Omega = kg \cdot m^2/A^2 \cdot s^3$; $A = 10^{-4} m^2$ y $R = 5,6 \times 10^3 \Omega$ para las conversiones respectivas.

Donde:

I: Intensidad de corriente (A),

A: Área superficial del electrodo (m²),

R: Resistencia (Ω), C: Coulombs (A.s),

W: Potencia (Watts),

J: Joule

Monitoreo electroquímico en celda electrolítica de *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Los datos de la voltametría y cronoamperometría fueron tabulados en el software Origin Pro 2017 (Origin Lab. Corporation, Massachusetts). En la voltametría cíclica se ubicaron los picos de corriente de oxidación y reducción del sustrato. En la cronoamperometría se realizó un análisis cualitativo de la producción de corriente en un periodo de 12 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Identificación fisiológica y molecular de las bacterias empleadas

La cepa de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 creció en el medio líquido en anaerobiosis. En el medio sólido FeO presentó colonias de color anaranjado con forma irregular, borde irregular, elevación plana y superficie rugosa (figura 1) y fue identificada molecularmente como *Acidithiobacillus ferrooxidans* (NCBI secuencia de referencia: NR_074193.1) con un 95 % de identidad.



Figura 1. Colonias de *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 en el medio sólido FeO

Monitoreo electroquímico y análisis de la producción de electricidad en celda microbiana

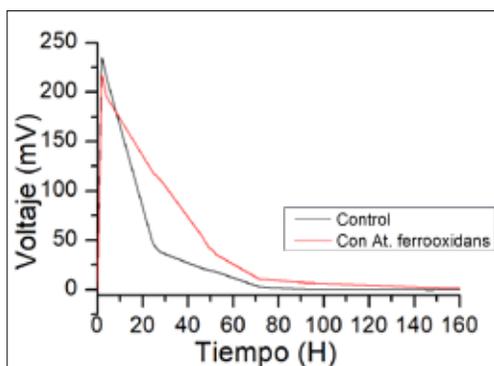


Figura 2. Voltaje total de la CME y de la celda CC

La celda con inóculo de *At. ferrooxidans* LB151 y la celda sin inóculo fueron monitoreadas por un periodo de 160 horas como puede observarse en la figura 2. Se observa que a partir de las 20 horas el voltaje generado por la CME es mayor que la celda control, produciendo una densidad de potencia promedio de $24,23 \text{ mW/m}^2$ en 4 horas mientras que la celda control produjo una densidad de potencia promedio de $3,41 \text{ mW/m}^2$ en el mismo tiempo. El total de energía generada por las bacterias fue $197,3 \text{ mW.H/m}^2$ y los Coulombs recuperados (C_p) fueron $4,6 \times 10^{-4} \text{ C}$.

La densidad de potencia difiere a la publicada por Ni y colaboradores⁴ que con microorganismos acidófilos produjo una densidad de potencia de $2,5 \text{ mW/m}^2$ a partir de aguas de minas suplementadas con tetrionato y del trabajo de Sulonen y colaboradores³ donde utiliza un cultivo acidófilo (En 1) que produce una densidad promedio de $0,51 \text{ mW/m}^2$ teniendo como anolito una mezcla del medio suplementados con tetrionato. Sin embargo, la condición de los tres trabajos es distinta lo cual puede aumentar o disminuir la densidad de potencia de las celdas.

Monitoreo electroquímico en celda electrolítica de *Acidithiobacillus ferrooxidans*

La voltametría cíclica del sustrato sin inóculo bacteriano permitió la observación de picos poco definidos de reducción del tiosulfato (figura 2) o del hierro en el primer día, posteriormente empieza a definirse picos de reducción de tiosulfato a 495 mV (día 3).

Cuando se agregó el inóculo al cultivo, observamos en el primer día picos poco definidos como en el control, pero a partir de las 5 horas se observó reducción de tiosulfato, la cual se incrementó considerablemente hasta el día 2. Por el contrario, en el tercer día, se observó la disminución de dicho pico relacionado con el desgaste del medio por actividad bacteriana (figura 3), además se evidenció la formación de un pico adicional relacionado a la oxidación de hierro 190 mV , esto es debido a la producción de intermediarios producto de la metabolismo bacteriano¹³.

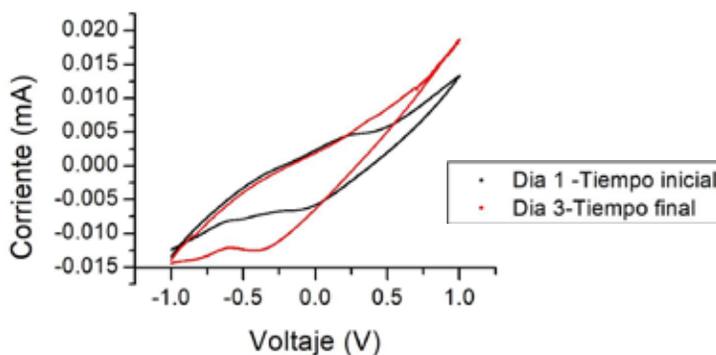


Figura 3. Voltametría Cíclica del sustrato sin inoculación

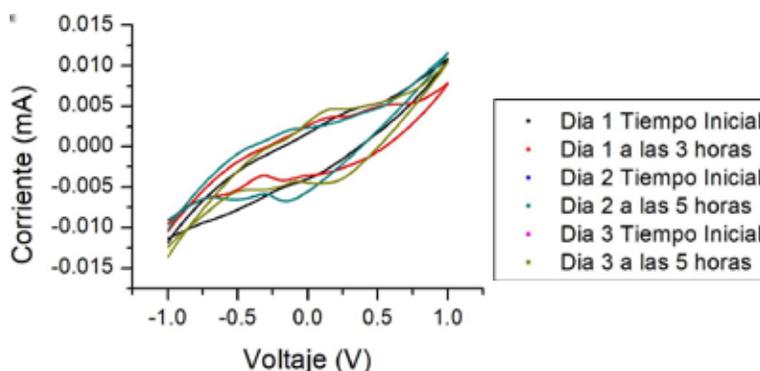


Figura 4. Voltametría Cíclica del sustrato inoculado con el cultivo de *At. ferrooxidans* (cepa 151).

En la figura 4 se observa los resultados de la cronoamperometría al sustrato, la que se evaluó en ausencia de bacterias y en presencia de *At. ferrooxidans*. La cronoamperometría en ausencia de bacterias evidencia una señal constante por debajo de cero demostrando pérdida de corriente del equipo. Por otro lado, en presencia de bacterias se evidencia una producción de corriente con un máximo 5,84 mA a partir de los primeros 30 minutos, la cual se mantiene constante por las 12 h que duró el experimento.

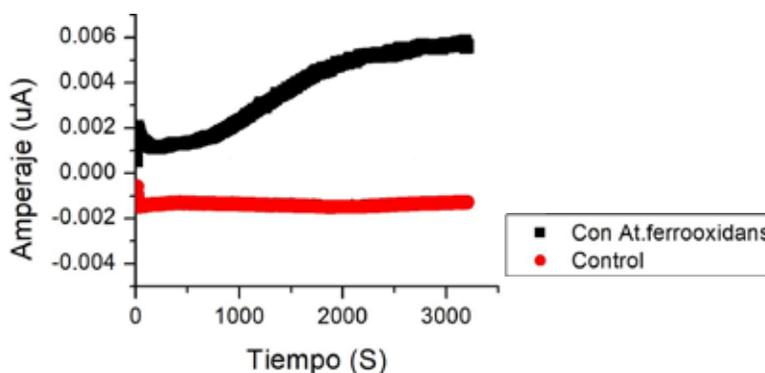


Figura 5. Cronoamperometría al medio tiosulfato y solución férrica en ausencia y presencia de bacterias.

Monitoreo químico en la CME y CE

El análisis cualitativo de la presencia de iones en la celda electrolítica antes y finalizado el experimento de la cronoamperometría se muestra en la tabla 1. Este análisis mostró que la única diferencia fue la reducción del férrico por la acción bacteriana.

Tabla 1. Análisis cualitativo de la cronoamperometría

Iones	Inicial	Final Crono con bacterias	Final Crono control
$S_2O_3^{-2}$	+	-	-
SO_4^{-2}	+	+	+
SO_3^{-2}	-	-	-
Fe^{+3}	+	-	+
Fe^{+2}	+	+	+

La determinación del contenido de sulfatos mostró una mayor producción del mismo en la celda electrolítica con bacterias (4,56 g/l) a diferencia del control (3,99 g/l). Estos resultados concuerdan con lo observado en la voltametría cíclica donde se observa mayor concentración en el pico de 495 mV en la presencia de bacterias.

La reducción del ion férrico a ferroso se verificó a partir del análisis cualitativo en la cronoamperometría con bacterias, lo cual es correcto ya que *A. ferrooxidans* es capaz de reducir el ion férrico¹³. Con respecto al control, se observó presencia de ambos iones Fe^{3+} y Fe^{2+} al final del experimento, resultado que indicaría la posible reducción por el voltaje aplicado en la celda electrolítica, tal como fue demostrado en las pruebas de voltametría cíclica previas.

Las pruebas cualitativas en la celda de combustible microbiana y celda control evidenciaron la desaparición de tiosulfato, ausencia de sulfitos y presencia de sulfatos en el ánodo, y en el cátodo, la aparición de iones ferroso; sin embargo, mostró aún presencia de iones férrico. La determinación de sulfatos como prueba cuantitativa arrojó un valor menor en la celda de combustible microbiana (4,28 g/l) con respecto a la celda de combustible control (4,90).

Esta mayor producción de sulfatos en la celda de combustible control a partir de tiosulfato ha sido confirmada por Starkey¹⁴ que determinó que en cultivos batch (que es el caso de la cámara anódica) el azufre y el tiosulfato llegan a oxidarse completamente a sulfato por *Thiobacillus thiooxidans*.

En las cámaras catódicas se da la reducción de hierro (III) a hierro (II), al tratarse de condiciones ácidas, lo cual facilita su disolución. Sin embargo, al determinarse cualitativamente la presencia de ambos iones, Fe^{3+} y Fe^{2+} , se podría inferir que ocurrió reoxidación de hierro (II) a hierro (III), puesto que *Acidithiobacillus ferrooxidans* tiene la peculiaridad de oxidar iones Fe^{2+} en condiciones ácidas y aeróbicas (13). El O_2 y Fe^{3+} , entre otros, son los aceptores terminales de electrones que *Acidithiobacillus ferrooxidans* es capaz de usar en su cadena respiratoria de electrones para sostener su crecimiento bacteriano¹⁵.

CONCLUSIONES

En este estudio se ha demostrado que la cepa *Acidithiobacillus ferrooxidans* LB151 es capaz de transferir electrones y generar bioelectricidad en condiciones ácidas en celdas microbianas con ion tiosulfato en el ánodo y ion férrico en el cátodo. Asimismo, es capaz de generar electricidad en celdas electrolíticas a partir de tiosulfato y sulfato férrico. Se debería continuar estudiando el efecto electroquímico de los microorganismos en los procesos biohidrometalúrgicos.

AGRADECIMIENTO

Este trabajo ha sido financiado por el FONDECYT (CONCYTEC) bajo el contrato 113-2015. Asimismo, los autores agradecen la participación de Jacqueline Begazo en la estandarización de la celda microbiana y del Dr. Luis Ortiz Frade de CIDETEQ en el desarrollo de las pruebas iniciales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lovley DR. The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. *Curr Opin Biotechnol.* 2008; 19:564-571.
2. Pant D, Van Bogaert G, Diels L, Vanbroekhoven K. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFC) for sustainable energy production. *Bioresour Technol.* 2010; 101(6): 1533-1543.
3. Sulonen M, Kokko M, Lakaniemi A, Puhakka J. Electricity generation from tetrathionate in microbial fuel cells by acidophiles. *J Hazard Mater.* 2015; 284: 182–189.
4. Ni G, Christel S, Roman P, Wong Z, Bijmans M, Dopson M. Electricity generation from an inorganic sulfur compound containing mining wastewater by acidophilic microorganisms. *Res Microbiol.* 2016; 167(7): 568–575.
5. Tuovinen OH, Kelly DP. Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. I. Use of membrane filters and ferrous iron agar to determine viable numbers and comparison with ¹⁴C¹⁴CO₂-fixation and iron oxidation as measures of growth. *Arch Mikrobiol.* 1973; 88: 285-298.
6. Johnson DB. Selective solid media for isolating and enumerating acidophilic bacteria. *J Microbiol Methods.* 1995; 23:205– 18.
7. Goldenberger D, Perschil I, Ritzler M, Altwegg M. A simple “universal” DNA extraction procedure using SDS and proteinase K is compatible with direct PCR amplification. *PCR Methods Appl.* 1995; 4(6):368–370.
8. Quintana M. Identificación molecular de microorganismos biooxidantes en drenajes ácidos de mina (DAM). [Tesis para optar el grado de magister en bioquímica y biología molecular]. Lima: Universidad Peruana Cayetano Heredia; 2011.
9. Vogel A. *Química Analítica Cualitativa*. Sexta edición. Buenos Aires: Kapelus S.A.; 1983.

10. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th Edition. Washington: American Water Works Association,US; 1998.
11. Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, et al. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ Sci Technol*. 2016; 40(17): 5181-5192.
12. Pistonesi C, Haure J, D'Elmar R. Energía a partir de las aguas residuales. Buenos Aires: Editorial de la Universidad Tecnológica Nacional – edUTecNe; 2010.
13. Saavedra Salas IM. Diseño de una Celda de Combustible Microbiológica con Uso de Bacterias Oxidantes de Azufre y Hierro. [Tesis de Pregrado]. Santiago de Chile: Universidad de Chile; 2012.
14. Starkey R. Products of the oxidation of thiosulfate by bacteria in mineral media. *J Gen Physiol*. 1935; 18(3): 325 – 349.
15. Pronk J, Meulenberg R, Bos P, Kuenen J. Oxidation of reduced inorganic sulphur compounds by acidophilic thiobacillus. *FEMS Microbiol Rev*. 1990; 75: 293-306.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL NANOCOMPOSITO: NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y CARBOXIMETILQUITOSANO (NPsAg-CMQ)

Julia Lilians Zea Álvarez^a, María Elena Talavera Núñez^a, Carlos Arenas Chávez^b,
David Pacheco Salazar^c, Ana María Osorio Anaya^d, Corina Vera Gonzales^{*a}

RESUMEN

Se realizó la síntesis del nanocomposito, nanopartículas de plata y O-carboximetil quitosano (NPsAg-CMQ), por el método de reducción química, utilizando el O-carboximetilquitosano 0,01 % y AgNO₃ 1 mM en una proporción de 3:2, con un tiempo de reacción de 30 minutos a temperatura ambiente y pH neutro. El nanocomposito obtenido a partir del complejo [Ag(NH₃)₂]⁺ fue sintetizado bajo las mismas condiciones que el AgNO₃, pero a un pH básico.

Por espectrofotometría UV-VIS, se verificó la formación del plasmón de nanopartículas de plata a 410 nm, para ambas fuentes de plata. Los resultados por Dispersión Dinámica de Luz (DLS) para el AgNO₃, muestra una distribución monodispersa del nanocomposito con un tamaño hidrodinámico promedio de 166,7 nm. En el caso del diaminplata [Ag(NH₃)₂]⁺ un 83,9 % tuvieron un tamaño promedio de 54,42 nm. y 15,2 % de 4,48 nm.

Mediciones de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) muestra la inhibición de las bandas espectrales a 879 y 723 cm⁻¹ indicando la presencia de las NPsAg en el nanocomposito NPsAg-CMQ.

Los resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-STEM) evidenciaron que las nanopartículas de plata en el nanocomposito fueron de forma esférica y de un tamaño de 5 a 20 nm.

Palabras clave: O-carboximetilquitosano, nanopartículas de plata, nanocomposito.

^a Facultad de Ciencias Naturales y Formales, Departamento Académico de Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n, Arequipa, Perú. *cverag@unsa.edu.pe

^b Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento Académico de Biología, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Daniel Alcides Carrión s/n, Arequipa, Perú.

^c Facultad de Ciencias Naturales y Formales, Departamento Académico de Física, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n, Arequipa, Perú.

^d Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima-Perú.

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE: SILVER NANOPARTICLES AND CARBOXIMETHYLQUITOSAN (NPsAg-CMQ)

ABSTRACT

The synthesis of the nanocomposite based on silver nanoparticles and O-carboxymethylchitosan (NPsAg-CMQ), by the chemical reduction method, using the O-carboxymethylchitosan 0.01% and AgNO_3 1 mM in a ratio of 3: 2, with a time of 30 minute reaction, at room temperature and neutral pH. The nanocomposite obtained from the complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ was synthesized under the same conditions as AgNO_3 but at a basic pH.

Using UV-VIS spectrophotometry, the plasmon formation of silver nanoparticles at 410nm was verified for both silver sources. The results by Dynamic Light Dispersion (DLS) for AgNO_3 , shows a monodisperse distribution of the nanocomposite with an average hydrodynamic size of 166.7 nm. In the case of the diamine silver $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 83.9% had an average size of 54.42 nm. and 15.2% of 4.48 nm.

Infrared Spectroscopy Measurements with Fourier Transform (FT-IR) shows the inhibition of the spectral bands at 879 and 723 cm^{-1} indicating the presence of NPsAg in the nanocomposite NPsAg-CMQ. The results of scanning electron microscopy (SEM-STEM) showed that the silver nanoparticles in the nanocomposite were spherical in shape and of a size of 5 to 20 nm.

Key words: Carboxymethylchitosan, silver nanoparticles, nanocomposite

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas es una necesidad creciente debido a que se espera mejorar la eficiencia de los ya existentes. La síntesis controlada de nanopartículas metálicas resulta de gran interés en el campo de la nanotecnología debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas y antimicrobianas^{1,2}. Estas propiedades dependen de su morfología, tamaño y distribución; así como también del medio que las rodea, por lo que se busca obtener una síntesis controlada. Dentro de los parámetros que influyen en la síntesis de las nanopartículas se encuentran la elección del agente reductor, cantidades relativas, concentraciones de reactivos, temperatura, tiempo de reacción y pH^{3,4}.

Las nanopartículas (NPs) se pueden obtener mediante métodos bottom-up (de abajo hacia arriba) o top-down (de arriba hacia abajo). Los métodos más usados, por su rapidez, simplicidad y por la calidad de las nanoestructuras obtenidas, son los bottom-up⁵, este último enfoque es mucho más aplicable en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas, para lograr la estabilidad y conferir propiedades específicas como el control de las variables de síntesis y la posibilidad de controlar eficientemente fenómenos de nucleación, crecimiento y velocidad de reacción, mediante la modificación de variables experimentales^{3,5}.

Se ha reportado la síntesis de nanopartículas de plata utilizando carboximetilquitosano como reductor y estabilizante y la presencia de un reductor adicional como epiclorhidrina⁶ o mediante técnicas como la preparación de nanopartículas de plata a partir de nitrato de plata y carboximetilquitosano comercial por la técnica de irradiación solar⁷. Por otro lado, desarrollaron la síntesis de carboximetilquitosano cuaternizado soluble en agua como agente reductor y estabilizador para la preparación de nanopartículas de plata bajo irradiación de microondas en presencia del reactivo de Tollens como la fuente de plata^{8,3}.

El O-carboximetilquitosano (O-CMQ) es un polímero biocompatible, biodegradable y no tóxico. La combinación del polímero O-CMQ y las nanopartículas de plata (NPs-Ag) resultaría con una amplia capacidad antimicrobial^{6,9}, que poseen ambos componentes de forma individual y la posibilidad de generar un compuesto biodegradable y biocompatible^{6,10}

En este trabajo se reporta un método de síntesis de nanopartículas de Ag, empleando el O-carboximetilquitosano (O-CMQ) derivatizado como soporte y estabilizante^{3,11} y un iniciador del proceso de reducción como el borohidruro de sodio¹², en una concentración mínima lo que garantiza que este método no produce impacto en el medio ambiente.

La identificación del plasmón superficial de las nanopartículas de plata fue mediante espectroscopia UV-visible^{3,13}. Se utilizó la técnica de Espectroscopia de Transformada de Fourier (FT.IR)¹³ para evaluar la variación de los grupos funcionales, por dispersión dinámica de luz (Light Scattering DLS) se determinó el tamaño hidrodinámico del nanocomposito y por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-STEM) se determinó la forma y el tamaño de las nanopartículas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y Reactivos

Hidróxido de sodio (p.a. $\geq 99\%$), nitrato de plata p.a. Merck Millipore; hidróxido de amonio p.a. Merck Millipore, agua ultra pura tipo 2; El O-carboximetilquitosano (O-CMQ), proporcionado por el Laboratorio LAPCI-Nano de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Filtros estériles de jeringa. Merck Millipore, Micropipetas Gilson™, material de vidrio diverso marca Giardino y papel filtro Whatman No 42.

Equipos

Agitador magnético IKA® C-MAG HS7, Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca SHIMADZU affinity 1 con accesorio ATR, espectrofotómetro UV-visible SPECTRONIC© 20 GENESYS™ con celdas de cuarzo con un 1cm de paso óptico y el equipo de dispersión dinámica de luz (DLS) marca Malvern Instruments Ltd. y microscopio electrónico de barrido Field emisión SEM (JEOL, JSM-7500F) con función STEM.

Síntesis del nanocomposito nanopartículas de plata y carboximetilquitosano (NPsAg-CMQ)

Síntesis utilizando como precursor el nitrato de plata

La síntesis del nanocomposito se realizó utilizando 20 mL de la solución de nitrato de plata 1mM a la que se le agregó gota a gota 30 ml del O-CMQ 0,01 %, simultáneamente se añadió 1,0 µL (0,1 M) de borohidruro de sodio (8).; manteniéndose en agitación constante por un tiempo de 30 minutos a temperatura de 19°C.

Síntesis del nanocomposito utilizando como precursor el diaminplata

Se formó primeramente el precursor diaminplata $[Ag(NH_3)_2]^+$, para ello a 20 mL de $AgNO_3$ 1 mM, se añadió 100 µL de hidróxido de sodio 0,1 M, seguidamente se agregó hidróxido de amonio (NH_4OH) 0,1M hasta que todo el óxido de plata de color marrón se haya disuelto y se tenga la formación del ion complejo diaminplata⁹.

Seguidamente al complejo formado se añadió 30 mL de O-CMQ al 0,01 % gota a gota en un tiempo de 30 min, manteniendo la agitación constante, simultáneamente se añadió 1,0 µL (0,1 M) de borohidruro de sodio como iniciador del proceso de reducción⁸.

Caracterización del nanocomposito.

Espectroscopia UV-visible

La reducción de los iones plata (Ag^+) para formar nanopartículas fue monitoreada por espectroscopia UV-visible, realizándose un barrido espectral de la muestra en un rango de 400 a 700 nm de longitud de onda, a una resolución de 10 nm en búsqueda del plasmón característico.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-STEM)

El análisis de la forma y tamaño del nanocomposito (NPsAg-CMQ) fue realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido field emisión SEM (JEOL, JSM-7500F) con función STEM.

La solución del nanocomposito fue centrifugada a 14 000 rpm por 15 min y luego el sobrenadante fue recuperado y preparado para el análisis por microscopia. Las muestras fueron preparadas colocando una gota de la solución diluida del nanocomposito sobre la rejilla de cobre recubierta de carbón, el exceso se retiró con papel filtro y se dejó secar por evaporación a temperatura ambiente. Adicionalmente se analizó la presencia de metales en la muestra por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

FT-IR

Se realizó el análisis del nanocomposito por espectroscopia con transformada de Fourier (FT-IR) shimadzu. El espectro (FT-IR) fue registrado en un rango de 750 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

DLS

Para determinar el tamaño hidrodinámico del nanocomposito, se utilizó el analizador de tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering DLS), marca Malvern.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia UV-visible

En la figura 1 se aprecia los resultados de espectrofotometría UV-VIS de las nanopartículas de plata provenientes de las dos fuentes de plata (AgNO_3 y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$)

observándose el pico de absorción característico a 410 nm, debido a la excitación de electrones libres, lo cual se atribuye a la formación del pico de resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de plata¹³. Del mismo modo, An NT, *et al.*, reportaron la obtención del plasmón de las nanopartículas de plata a 398 a 410nm, pero utilizando únicamente como fuente precursora el diaminplata³.

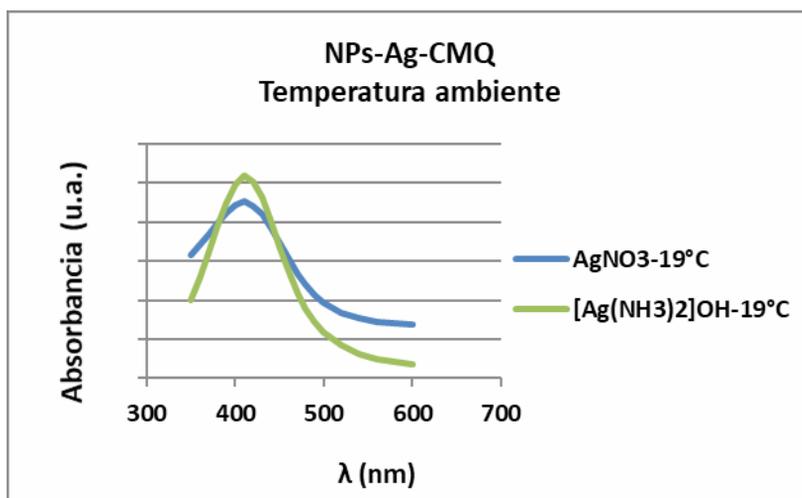


Figura 1. Espectro UV-Visible de NPsAg a partir de dos fuentes de plata.

Dispersión dinámica de luz (DLS)

Para determinar el tamaño hidrodinámico del nanocomposito, se utilizó el analizador de tamaño de partículas por dispersión de luz dinámica (DLS).

En las figuras 2a y 2b se presentan los resultados del tamaño promedio del nanocomposito a partir de los precursores AgNO_3 y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, respectivamente. Se observa una distribución monodispersa del nanocomposito con un tamaño promedio de 166,7 nm en un 100 % (figura

2a) y para el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ nos muestra una distribución bimodal con un tamaño de 54,42 nm en un 83,9 %, y de un tamaño promedio de 4,48 nm en un 15,2 % (figura 2b). Las nanopartículas de menor tamaño, obtenidas a partir del diaminplata, podría explicarse teniendo en cuenta el efecto estabilizante del complejo sobre la suspensión coloidal de las nanopartículas, evitando la formación de nuevos eventos de nucleación así como el crecimiento continuo de las nanopartículas formadas al inicio del proceso de reducción⁵.

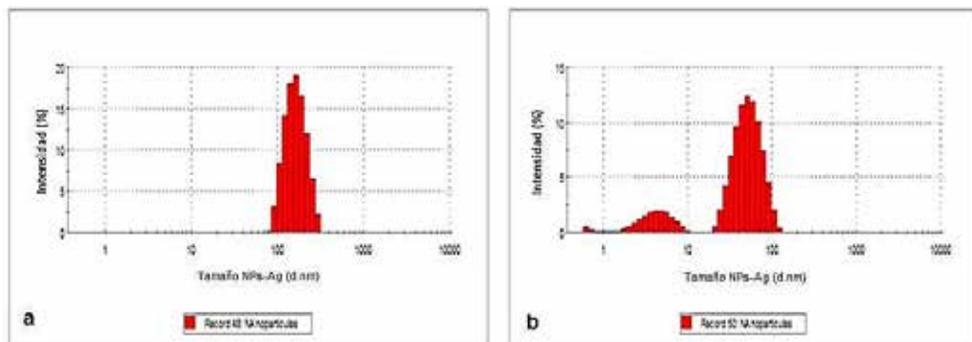


Figura 2. Análisis de distribución del tamaño del nanocomposito:
a) precursor AgNO_3 b) precursor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Caracterización por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR).

La figura 3 muestra el espectro FT-IR del O-carboximetilquitosano puro. La aparición de una banda intensa en $1585,49 \text{ cm}^{-1}$ correspondería al estiramiento del $\text{C}=\text{O}$, lo que indica la presencia de un anión carboxílico ($-\text{COO}^-$) y una banda moderada a $1415,75 \text{ cm}^{-1}$ la cual es asignada al estiramiento simétrico de la vibración del grupo $-\text{COO}^-$, confirmando la presencia de los grupos carboximetil en el quitosano. En la figura 4a se evidencia el espectro del NPsAg-CMQ a partir del nitrato de plata, se observa la desaparición de las bandas espectrales a 879 y 723 cm^{-1} correspondiente a los grupos $-\text{CH}$ y $-\text{OH}$, respectivamente lo que indica que las nanopartículas de plata se posicionaron en el nanocomposito y reaccionaron con el O-CMQ a través de los grupos $-\text{OH}$, también las NPsAg se posicionaron dentro de las cadenas de O-CMQ evidenciado por la aparición de la banda a 1357 cm^{-1} propia del ion Ag^+ . Asimismo, se puede observar una banda ancha entre 3500 y 3250 cm^{-1} provocada por una tensión del $-\text{OH}$, una banda de absorción a 1589 cm^{-1} un tanto desplegada, característica del carbonilo del grupo carboxílico ($-\text{COO}^-$).

En la figura 4b se muestra el espectro FT-IR del NPsAg-CMQ a partir del complejo diaminplata, el aumento significativo de la absorbancia de los picos 3356 y 3283 cm^{-1} muestran la absorción característica del $-\text{OH}$ y $-\text{NH}$ con vibraciones simétricas de estiramiento de los grupos amino; el pico $1631,78 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los grupos COO^- ligeramente desplazados por las interacciones con las nanopartículas de plata. También se puede observar que la intensidad de pico del grupo carbonilo de vibración ($\text{C}=\text{O}$) se redujo drásticamente.

Comparando las figuras 4a y 4b referidas a los resultados del FT-IR del nanocomposito obtenido a partir del precursor nitrato de plata y diaminoplata, respectivamente, muestran desplazamiento del grupo carbonilo, respecto al O-CMQ (figura 3), debido probablemente al posicionamiento de las nanopartículas de plata.

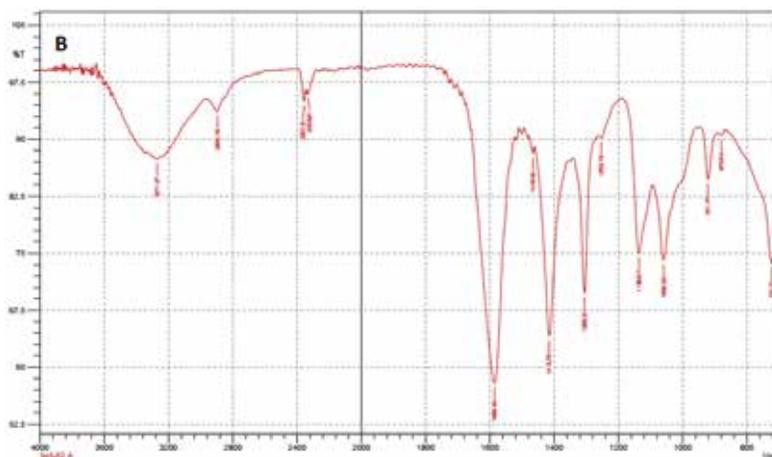


Figura 3. FT-IR del O-Carboximetilquitosano (O-CMQ)¹⁴.

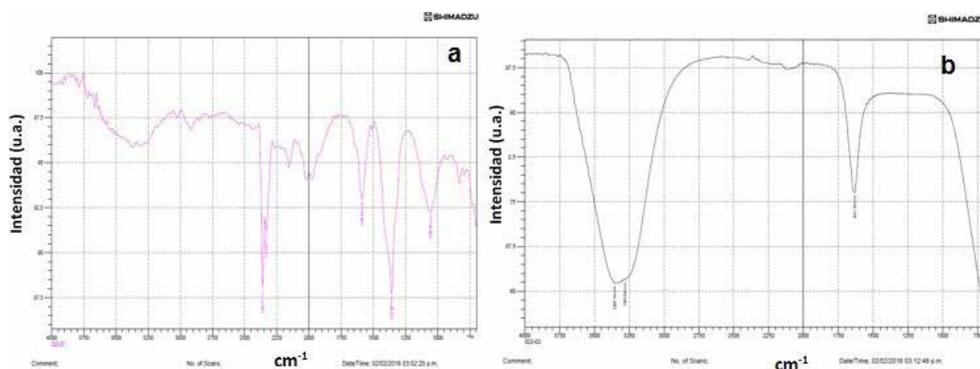


Figura 4. FT-IR de los nanocomposito de plata: a) AgNO_3 y b) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Según Cusihamán NS *et al.* (2018), de nuestro grupo de investigación, realizó la caracterización del O-CMQ, el FT-IR, confirmó la formación del O-CMQ, por la presencia de un pico de absorción a 1585,5 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del $\text{C}=\text{O}$, lo que indica la presencia de un anión carboxílico ($-\text{COO}^-$). Por RMN de ^1H y ^{13}C se confirmó la formación del O-CMQ, observándose que la sustitución de los grupos carboximetil ocurrió en los hidroxilos que están presentes en el carbono 3 y 6¹⁴.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

Una vez obtenidos los nanocompositos, a partir de AgNO_3 y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, estos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) con una resolución de 1 nm a 20 KeV, 50 μm , equipado con un microanalizador para llevar a cabo análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), con la finalidad de realizar un estudio cualitativo de la presencia de plata en el nanocomposito (NPsAg-CMQ). Las figuras 5(a) y 6(a) muestran los resultados del EDS, indicando la presencia de plata en el nanocomposito, las figuras 5(b) y 6(b) muestran el resultado de análisis superficial del nanocomposito.

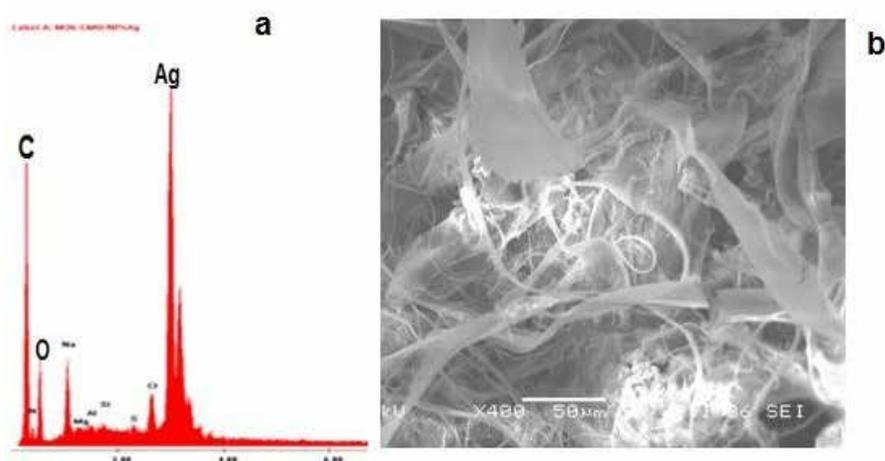


Figura 5. Microscopía Electrónica de Barrido del Nanocomposito a partir del AgNO_3 :
a) imagen EDS y b) imagen SEM

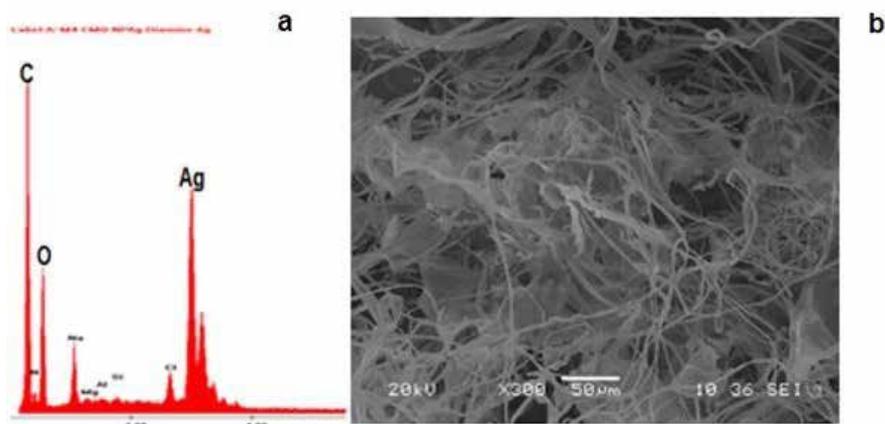


Figura 6. Microscopía Electrónica de Barrido del Nanocomposito a partir del $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
a) imagen EDS y b) imagen SEM

Microscopía electrónica de barrido SEM - STEM.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido con función STEM corresponde al nanocomposito obtenido a partir del AgNO_3 y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ que se muestran en las figuras 7 y 8, respectivamente, se puede visualizar la presencia de nanopartículas de plata de morfología esférica, con diámetros entre 5 a 20 nm. Es evidente que no se formaron agregados, lo que demuestra que el tamaño de las nanopartículas en el nanocomposito. Estas NPs-Ag se encuentran inmersas en el O-CMQ, lo que ayudaría a la estabilidad evitando su agregación debido a la excelente estabilización de las nanopartículas por los aniones carboxilato presentes en las cadenas del carboximetilquitosano^{5,10}. Los resultados obtenidos indican que el O-CMQ actuó como reductor y agente estabilizante dando lugar a la síntesis del nanocomposito (NPsAg-CMQ).

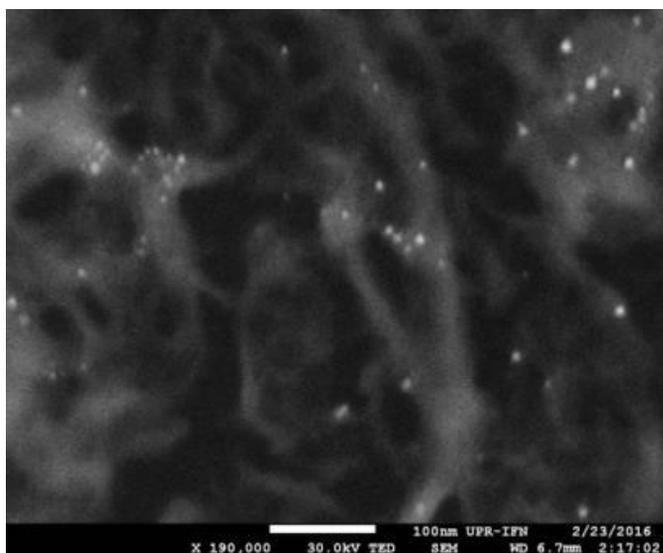


Figura 7. Imagen SEM-STEM del nanocomposito de plata, sintetizadas a partir del AgNO_3 a una magnificación de 190000X

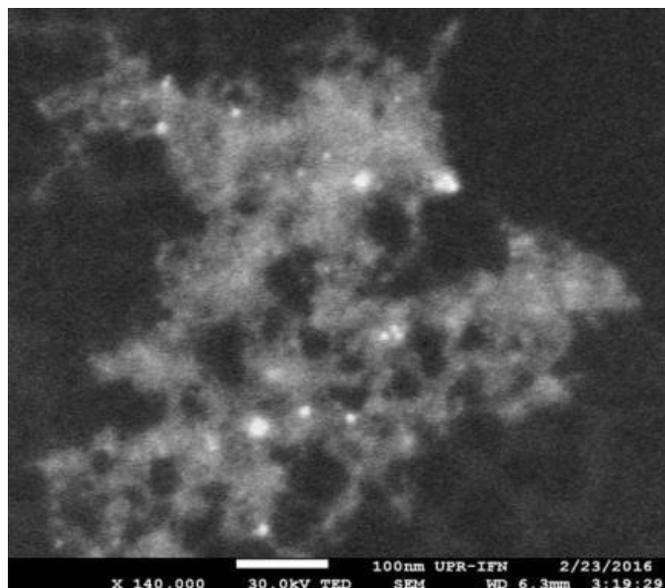


Figura 8. Imagen SEM-TEM del nanocomposito de plata, sintetizadas a partir del $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ a una magnificación de 140000X

CONCLUSIONES

Se obtuvo, el nanocomposito (NPsAg-CMQ) utilizando dos precursores: AgNO_3 y $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, se caracterizó por espectroscopía de UV-visible, presentando el plasmón con un máximo de absorbancia a 410 nm. Por Dispersión dinámica de luz (Light Scattering DLS) se encontró un tamaño hidrodinámico del nanocomposito de 166,7 nm en un 100 % para el precursor AgNO_3 y para el precursor $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ el nanocomposito mostró una distribución bimodal, con un tamaño de 54,42 nm en un 83,9 %, y 4,48 nm en un 15,2 %. Mediciones de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) muestra que la presencia de NPs-Ag en el O-CMQ, inhiben las bandas espectrales de 879 y 723 cm^{-1} . Los resultados de Microscopia electrónica de barrido (SEM-STEM), evidenciaron la presencia de nanopartículas de plata dentro del nanocomposito, de forma esférica y con un tamaño de 5 a 20 nm.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Programa Nacional de Innovación para la Competitividad y Productividad, Innóvate Perú, por los fondos RNR asignados al proyecto: "Funcionalización de textiles de algodón con nanocomposito NPsAg-carboximetilquitosano para mejorar las propiedades antibacterianas y antifúngicas con potencial aplicación en la fabricación de prendas de uso hospitalario" CONVENIO 396-PNICP-PIAP-2014.

De igual manera se agradece a la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa porque permitió el desarrollo de la investigación en el Laboratorio de preparación, caracterización e identificación de nanomateriales (LAPCINANO) del Departamento de Química.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schuller JA, Barnard ES, Cai W, Jun YC, White JS, Brongersma ML. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nat Mater.* 2010;9(3):193–204.
2. Temgire MK, Joshi SS. Optical and structural studies of silver nanoparticles. *Radiat Phys Chem.* 2004;71(5):1039–44.
3. Tien An N, Dong NT, Hanh PTB, Nhi TTY, Vu DA. Silver-N-Carboxymethyl Chitosan Nanocomposites: Synthesis and its Antibacterial Activities. *J Bioterr Biodef.* 2010; 1:102. doi: 10.4172/2157-2526.1000102
4. Vaghani SS, Patel MM, Satish CS. Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan for colon targeted delivery of ornidazole. *Carbohydr Res.* 2012;347(1):76–82.
5. Gorup LF, Longo E, Leite ER, Camargo ER. Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method. *J Colloid Interface Sci.* 2011 Aug 15;360(2):355–8.
6. Mohamed RR, Sabaa MW. Synthesis and characterization of antimicrobial crosslinked carboxymethyl chitosan nanoparticles loaded with silver. *Int J Biol Macromol.* 2014; 69:35–99.
7. Long Y, Ran X, Zhang L, Guo Q, Yang T, Gao J, et al. A method for the preparation of silver nanoparticles using commercially available carboxymethyl chitosan and sunlight. *Mater Lett.* 2013; 112:101–4.
8. Liu B, Li X, Zheng C, Wang X, Sun R. Facile and green synthesis of silver nanoparticles in quaternized carboxymethyl chitosan solution. *Nanotechnology.* 2013; 24(23): 235601. doi: 10.1088/0957-4484/24/23/235601.
9. Sharma VK, Yngard RA, Lin Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. *Adv Colloid Interface Sci.* 2009;145(1–2):83–96.
10. Farag RK, Mohamed RR. Synthesis and characterization of carboxymethyl chitosan nanogels for swelling studies and antimicrobial activity. *Molecules.* 2013;18(1):190–203.
11. Abou-Zied NY, Waly AI, Kandile NG, Rushdy AA, El-Sheikh MA, Ibrahim HM. Carboxymethylchitosan/Viscose Blended Films: Preparation, Characterization and Antibacterial Properties. *J Mater Sci Eng Adv Technol.* 2013; 4:93–123.
12. Mulfinger L, Solomon SD, Bahadory M, Jeyarajasingam AV, Rutkowsky SA, Boritz C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J Chem Educ.* 2007;84(2):322.
13. deAbreu FR, Campana-Filho SP. Characteristics and properties of carboxymethylchitosan. *Carbohydr Polym.* 2009;75(2):214–21.
14. Cusihuaman S, Talavera ME, Arenas C, Pacheco D, Vera C. Caracterización por Técnicas Espectroscópicas del O-Carboximetilquitosano Obtenido por Derivatización del Quitosano. *Rev Soc Quím Perú.* 2018;84(2):204–16.

ESTABILIZACIÓN DE LA BOSTA DE CABALLO MEDIANTE UN PROCESO AERÓBICO SIMILAR AL COMPOSTAJE

Lena A. Tellez Monzón^{a,b}, Luis F. Ortiz Dongo^b, José L. Calle Maraví^c,
Paola A. Jorge Montalvo^{a,b}, Mary F. Cesare Coral^{a,b}, Lizardo Visitación Figueroa^{a,b}

RESUMEN

El presente estudio evaluó la estabilización de la bosta de caballo (mezcla de cascarilla de arroz, estiércol y orines de caballo), mediante un proceso aeróbico similar al compostaje. El proceso de estabilización fue evaluado en dos pilas de bosta de caballo durante 16 semanas tomando muestras cada semana. La disminución de la temperatura de 66,7 a 41,0 °C, la reducción de la densidad de 394,0 a 370,4 kg/m³, la reducción de la capacidad de retención de agua de 220,7 a 125,6 % y la reducción de la actividad respiratoria de 9,8 a menos de 2 mgO₂/g ms/d, fueron indicativos de la estabilización de la bosta de caballo, el material fácilmente degradable de estiércol y orines fueron removidos por degradación aeróbica y lavados con el riego, quedando solo cascarilla de arroz con una fracción mínima de otros materiales. Por otro lado, el incremento del nitrógeno total y descenso de la relación C/N al final de la semana 16 fueron indicativos de la fijación del nitrógeno por microorganismos adheridos en la cascarilla de arroz. La estabilización y la fijación de microorganismos en el material residual de la bosta de caballo hacen de este material un buen soporte para la degradación de material orgánico fácilmente biodegradable.

Palabras clave: Bosta de caballo, estabilización, proceso aeróbico, cascarilla de arroz

STABILIZATION OF THE HORSE MANURE THROUGH AN AEROBIC PROCESS SIMILAR TO COMPOSTING

ABSTRACT

In the present study, the stabilization of horse manure (mixture of rice husk, manure and horse urine) was evaluated through an aerobic process similar to composting. The stabilization process was evaluated in two piles of horse manure for 16 weeks, taking samples every week. A decrease in temperature from 66,7 to 41,0 °C, the reduction of the density from 394,0 to 370,4 kg/m³, the reduction of the water retention capacity from 220,7 to 125,6% and the reduction of the respiratory activity of 9.8 to less than 2 mgO₂/g ms/d, were indicators of the stabilization of the horse manure, the easily degradable material of manure and urine

^a Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental - Facultad de Ciencias - Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú
ltellez@lamolina.edu.pe

^b Centro Modelo de Tratamiento de Residuos - Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú

^c Lab. de Energía Renovables - Facultad de Ingeniería Agrícola - Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú

were removed by aerobic degradation and washed with irrigation, leaving only the rice husk with a minimum fraction of other materials. On the other hand, the increase in total nitrogen and a decrease in the C/N ratio at the end of the week 16 were indicative of the nitrogen fixation by microorganisms adhered to the rice husk. The stabilization and the fixation of microorganisms in the residual material of the horse manure, make this material a good support for the degradation of easily biodegradable organic material.

Key words: Horse manure, stabilization, aerobic process, rice husk.

INTRODUCCIÓN

La bosta de caballo (BC) es un residuo agropecuario formado por cascarilla de arroz (20 %), orines (50 %) y estiércol de caballo (30 %), que en promedio pueden generarse 30 kg/día. caballo¹. Esta combinación de materiales de fácil biodegradación (estiércol y orines) con materiales de difícil degradación como la cascarilla de arroz por su alto contenido de lignina, entre 19 – 25 %^{2,3}, pueden ser utilizados para la obtención de un sustrato estable enriquecido con microorganismos, que pueda ser reutilizado en la degradación de residuos biodegradables en forma continua.

Los componentes de la BC presentan relaciones C/N entre 20 a >100 para cascarilla de arroz, 22 a 50 para estiércol de caballo y < 1 para la orina de caballo^{4,5,6}. En el proceso de estabilización de este material la cascarilla de arroz no se descompone, quedando un material con una relación C/N estimado de 12, este material al tener un valor bajo de C/N en relación al óptimo, entre 25 a 30, para el proceso de estabilización similar al compostaje⁷, es susceptible a pérdidas de nitrógeno por volatilización del NH₃, en especial cuando se exceden los requerimientos nutricionales de los microorganismos, esto a concentraciones superiores a 2,4 % de nitrógeno^{8,9}.

La emisión del amoníaco es causada por la amonización del nitrógeno orgánico (proteínas, aminoácidos entre otros) en la fase termofílica¹⁰. Los nitratos ausentes en la fase termofílica debido a las altas temperaturas y excesivas concentraciones de amonio que inhiben las bacterias nitrificantes, se forman en la fase mesofílica debido a la oxidación del nitrógeno amoniacal en exceso^{7,11}. En la estabilización de BC la gran concentración de nitratos es removido por procesos de riego debido a que la cascarilla de arroz no tiene una buena retención de agua. En la fase de maduración del material estabilizado se produce la fijación del nitrógeno en microorganismos de la materia orgánica resultante¹², ocasionando una disminución en la relación C/N por incremento del nitrógeno. Por otro lado la relación C/N en el proceso de estabilización disminuye como resultado de la degradación de la materia orgánica y liberación de dióxido de carbono principalmente en la fase termofílica¹³.

La densidad aparente de la BC se encuentra entre 50 kg/m³ y 750 kg/m³, corresponde a material suelto donde la comprensibilidad del material es el factor determinante como lo sugieren estudios anteriores^{14,15}. Durante el proceso de estabilización el material degradado

se va asentando disminuyendo los espacios aéreos^{15,16}. La densidad puede disminuir por lavados sucesivos de la materia orgánica y poca capacidad para retener agua del material resultante, esto genera un material con elevado contenido de espacios aéreos que puede ser utilizado posteriormente en la degradación de material orgánico.

La capacidad de retención de agua (CRA) es parámetro importante para el proceso de estabilización debido a que permite la retención temporal del agua y su posterior liberación por lixiviación o evaporación. Para la mezcla de estiércol y cascarilla de arroz puede alcanzar valores de entre 105 a 280 %^{17,18}. La CRA en el material estabilizado puede descender debido a la pérdida de la materia orgánica biodegradada por lavados y cuando solo permanece la cascarilla de arroz¹⁷.

La actividad respiratoria es un parámetro importante para determinar la estabilidad de la BC, estudios realizados para cáscara de arroz y mezcla de cáscara de arroz con estiércol vacuno presentaron valores de 5 y 21 mgO₂/g ms/d, respectivamente, con una humedad de 40 %¹⁷. La cascarilla de arroz después de la pérdida de materia orgánica por degradación y lavado de pila, genera un material muy estable a procesos degradativos aeróbicos según el índice de madurez de la CCQC < 3 mgO₂/g ms/d^{19,20}.

El presente trabajo tuvo como objetivo evaluar el proceso de estabilización de BC durante un proceso aeróbico similar al compostaje, logrando obtener un producto estable y enriquecido de microorganismos que puedan degradar otros materiales orgánicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Proceso de estabilización

Los residuos de bosta de caballo (BC) conformados por excretas de caballo, orines y cascarilla de arroz fueron recolectados de un hipódromo en Lima, estos fueron estabilizados en las instalaciones del CEMTRAR de la Universidad Nacional Agraria La Molina, la estabilización fue realizada en dos pilas triangulares de 10 m de largo, 3 m de ancho y 1,5 m de altura denominadas E-1 y E-2. Se promovió la actividad degradativa de las excretas y orines por los microorganismos autóctonos de la mezcla, para lo cual se mantuvo la humedad de las pilas entre 40 a 60 %, se realizó volteos semanales en forma manual asegurando la buena ventilación de las pilas durante 16 semanas.

Muestreo y métodos analíticos

Se obtuvieron muestras homogéneas y representativas del material con el método "Coning and Quartering Procedure"²¹, con una frecuencia semanal. Los métodos analíticos empleados para la determinación de la temperatura, densidad, capacidad de retención de agua, carbono orgánico y nitrógeno total, fueron los sugeridos por la ordenanza de compost de la BGBI. II 292, 2001²². La determinación de la actividad respiratoria fue realizada con el método sugerido por la ONORM 2027-4:2012 y adaptado al método sugerido por otros autores¹⁷.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Temperatura

En el proceso de estabilización de la BC la fase termofílica se realiza en los tres primeros días, alcanzando temperaturas de 66,7 °C, lo que indica un rápido inicio de la actividad microbiana y se mantuvo hasta el día 14 similar a lo reportado por otros estudios^{7,13}. Los materiales de fácil biodegradación como el estiércol y orines son degradados rápidamente. La fase mesofílica se inicia después del día 15 hasta el día 42. En la fase de maduración la temperatura se mantuvo alrededor a 41 °C, esto es un indicativo que el proceso degradativo se ha terminado por disminución del material orgánico biodegradable^{20,23}, como se observa en la figura 1.

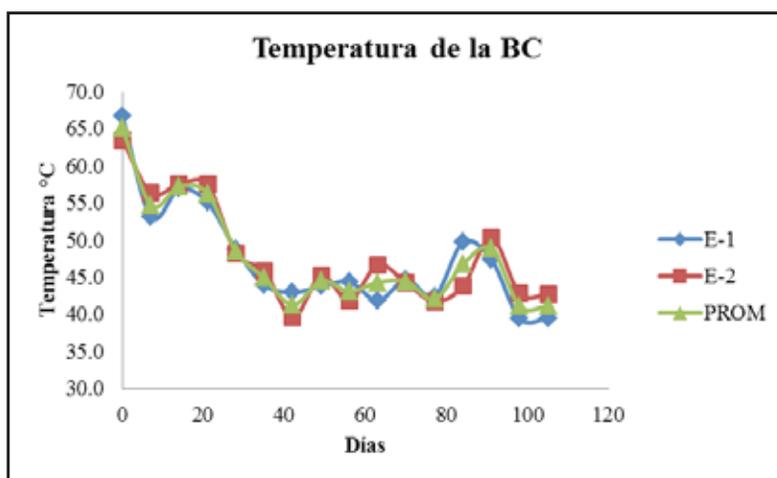


Figura 1. Cambios en la temperatura durante el proceso de estabilización

Densidad aparente

La densidad aparente inicial de la BC fue 394 kg/m³, este valor se encuentra dentro del rango esperado para una mezcla de cascarilla de arroz 50 kg/m³ y estiércol 750 kg/m^{3,14}, el valor inicial corresponde a material suelto donde la comprensibilidad del material es el factor determinante¹⁵. Durante el proceso degradativo aeróbico se alcanzan valores máximos de 689,1 kg/m³ en las seis primeras semanas, esto debido a que el material degradado se va asentando disminuyendo los espacios aéreos, similar a lo obtenido durante 28 días para compost de paja y algas (310 a 670 kg/m³) y para densidad aparente seca de paja y estiércol de pollo^{15, 16}. Después de la semana ocho el valor de la densidad se reduce hasta alcanzar valores mínimos de 370,4 kg/m³, este cambio se debe a la pérdida de la materia orgánica por lavados y poca capacidad para retener agua del material resultante consistente de cascarilla de arroz, como se observa en la figura 2.

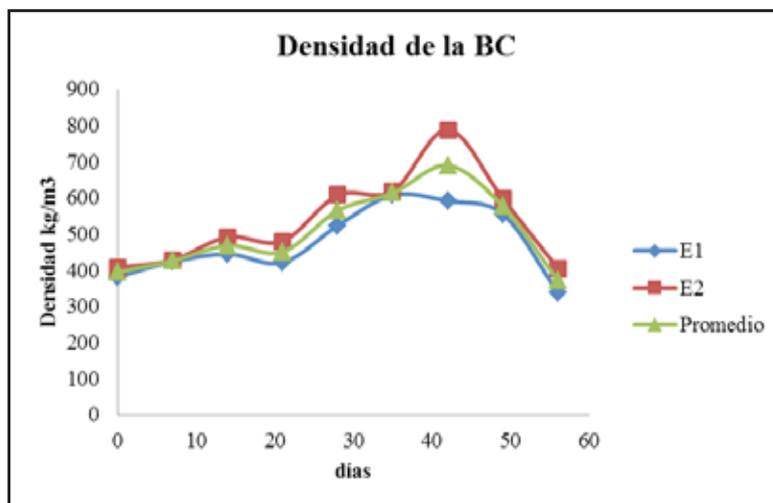


Figura 2. Cambios en la densidad durante el proceso de estabilización

Capacidad de retención de agua (CRA)

La capacidad de retención de agua dentro de las dos primeras semanas del tratamiento aeróbico de la BC alcanza valores de hasta 220,7 %, estos valores son similares a los reportados para la mezcla de estiércol vacuno y cascarilla de arroz 280,0 % y superiores a los reportados para biosólidos así como para diversos tipos de estiércoles 105 – 149 %^{17,18}. La CRA desciende a partir de la tercera semana hasta valores de 125,6 % al cabo de 12 semanas, esto nos sugiere que en la mezcla solo queda la cascarilla de arroz cuyo valor reportado por otro estudio fue de 170,0 %¹⁷. Al igual que en el caso de la densidad la pérdida de materia orgánica por degradación y lavado de la pila, se manifiesta en una reducción de la CRA, como se observa en la figura 3.

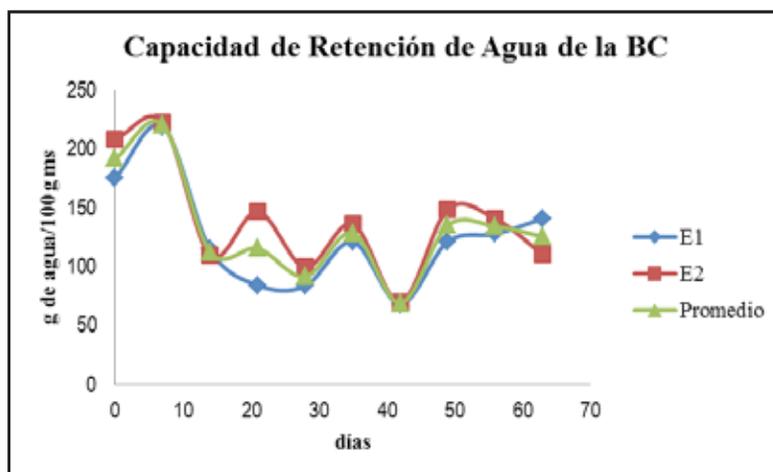


Figura 3. Cambios en la CRA durante el proceso de estabilización

Actividad respiratoria

La actividad respiratoria de la bosta de caballo en las dos primeras semanas alcanza valores máximos de hasta 9,8 mgO₂/g ms/d, este valor es menor al reportado para cascarilla de arroz y estiércol vacuno de 21,0 mgO₂/g ms/d con una humedad de 40 %¹⁷, debido a la presencia de material orgánico degradable, principalmente constituido por el estiércol de caballo. Al finalizar las 16 semanas la actividad respiratoria disminuye hasta valores mínimos menores a 2,0 mgO₂/g ms/d, correspondiente a la cascarilla de arroz remanente, similar a lo reportado para la cascarilla de arroz 5,0 mgO₂/g ms/d con una humedad de 40 %¹⁷. La pérdida de materia orgánica por degradación y lavado de la pila generan un material de cascarilla de arroz muy estable a procesos degradativos aeróbicos, según el índice de madurez de la CCQC < 3,0 mgO₂/g ms/d^{19,20}, como se observa en la figura 4.

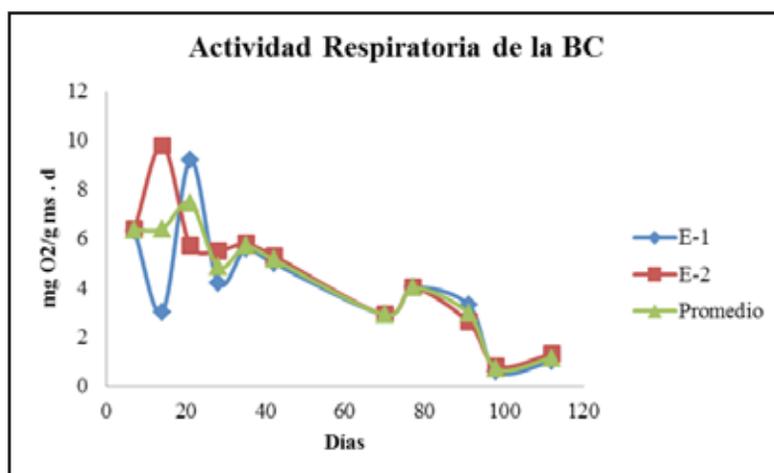


Figura 4. Cambios en la actividad respiratoria durante el proceso de estabilización

Nitrógeno total

El contenido inicial promedio del nitrógeno en la BC fue de 1,42 %, este corresponde a fuentes nitrogenadas principalmente del estiércol y orines del caballo así como de la cascarilla de arroz. Se alcanza valores máximos de 1,99 % entre los 30 y 40 días debido a la oxidación de la materia orgánica y liberación del dióxido de carbono que reduce el porcentaje de carbono en el material⁷. Después del día 60 se observa una disminución del contenido de nitrógeno hasta valores por debajo de 1,21 %, esto sugiere pérdidas de las formas nitrogenadas como los nitratos y amonio, por procesos de lavado y evaporación, quedando básicamente en la bosta solo cascarilla de arroz de difícil degradación bajo las condiciones de estabilización. Después del día 90 se observa un ligero incremento de nitrógeno hasta valores de 1,30 % probablemente debido a la fijación del nitrógeno en microorganismos de la materia orgánica resultante¹², como se observa en la figura 5.

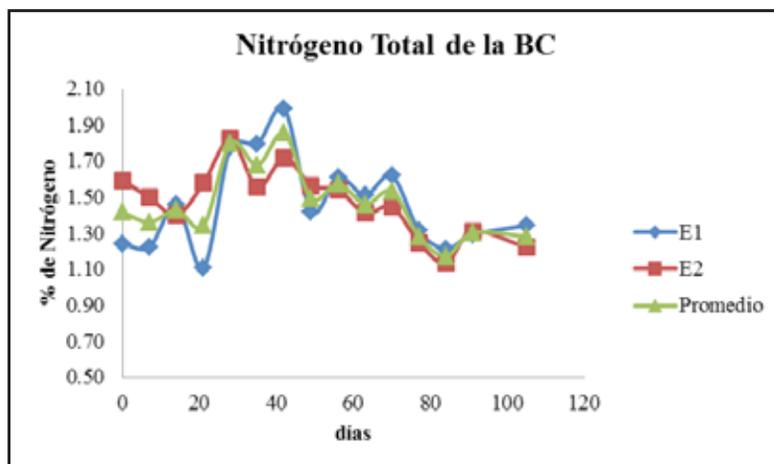


Figura 5. Cambios del porcentaje de nitrógeno durante el proceso de compostaje

Relación C/N

En el proceso de estabilización de BC la relación C/N disminuye dentro de los 20 primeros días de 17,8 hasta 13,8, como resultado de la degradación de la materia orgánica provenientes del estiércol y orines de caballo y liberación de dióxido de carbono en la fase termofílica¹³. Después del día 60 la relación C/N en el material estabilizado de BC se incrementa hasta 21,5, esto es debido a que el nitrógeno mineralizado en forma de nitratos o iones amonio por efectos del lavado, es removido, quedando en el material principalmente residuos de cascarilla de arroz. A partir del día 90 se observa una disminución de la relación hasta 18,7 por incremento del nitrógeno que se fija en los microorganismos¹², como se observa en la figura 6.

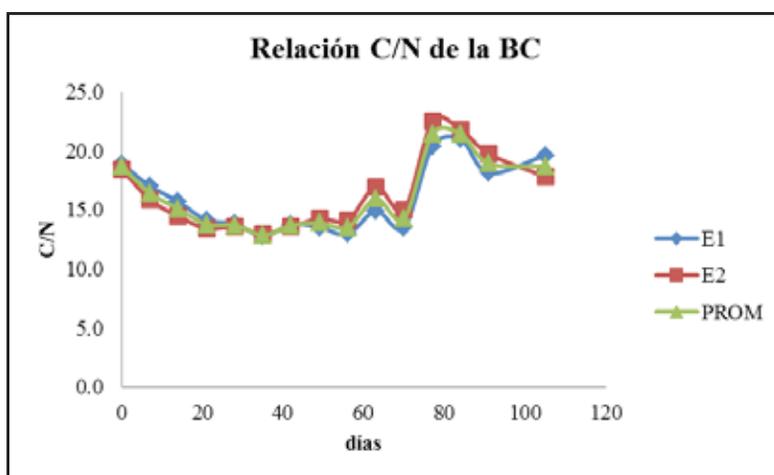


Figura 6. Cambios de la relación C/N durante el proceso de compostaje

CONCLUSIONES

La bosta de caballo en un periodo de cuatro meses puede ser estabilizado utilizando un tratamiento aeróbico similar al compostaje, generando como resultante un material estable con gran porosidad, mediana capacidad de retención de agua y con microorganismos fijados, que puede ser utilizado para la degradación posterior de residuos orgánicos de fácil degradación.

AGRADECIMIENTO

Se agradece al Centro Modelo de Tratamiento de Residuos - CEMTRAR y al Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental - CIQTOBIA de la Universidad Nacional Agraria La Molina - UNALM, por el apoyo brindado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wheeler E, Zajackowski JS. Horse Stable Manure Management.[Internet]. State college, Pennsylvania: Pennsylvania State University, College of Agricultural Sciences; 2009 [Citado agosto 2018]. Disponible en: <http://panutrientmgmt.cas.psu.edu/pdf/G97.pdf>.
2. Dagnino EP, Chamorro ER, Felissia FE, Area MC. Obtención de bietanol a partir de la celulosa presente en cascarilla de arroz y aserrín de algarrobo. *Av Energ Renov Medio Ambient.* 2014;18:06.01 - 06.07.
3. Piñeros-Castro Y, Velasco GA, Proaños J, Cortes W, Ballesteros I. Producción de azúcares fermentables por hidrólisis enzimática de cascarilla de arroz pretratada mediante explosión con vapor. *Rev Ion.* 2011;24(2):23-28.
4. Valverde GA, Sarria LB, Monteagudo YJ. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Sci Tech.* 2007;(37):255-260.
5. Rynk R. *On-Farm Composting Handbook*. Printing Northeast Regional Agricultural Engineering Service. Itaca-NY: Natural Resource, Agriculture, and Engineering Service; 1992
6. Liebig J. *Nuevas Cartas sobre la Química Considerada en sus aplicaciones a la Industria, a la fisiología y a la agricultura*. Madrid: Imprenta de Don Agustin Espinosa y Compañía; 1853.
7. Huang GF, Wong JWC, Wu QT, Nagar BB. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Manag.* 2004;24(8):805-13.
8. Alexander M. Introduction to soil microbiology. *Soil Sci.* 1978;125(5):331.
9. Prochnow LI, Kiehl JC, Pismel FS, Corrente JE. Controlling ammonia losses during manure composting with the addition of phosphogypsum and simple superphosphate. *Sci Agric.* 1995;52(2):346-9.
10. Jiang J, Kang K, Chen D, Liu N. Impacts of delayed addition of N-rich and acidic substrates on nitrogen loss and compost quality during pig manure composting. *Waste Manag.* 2018;72:161-162

11. Morisaki N, Chae Gun Phae, Nakasaki K, Shoda M, Kubota H. Nitrogen transformation during thermophilic composting. *J Ferment Bioeng.* 1989;67(1):57-61.
12. Bishop P, Godfrey C. Nitrogen transformations during sludge composting. *Biocycle.* 1983; 24: 34–39.
13. Jiang J, Liu X, Huang Y, Huang H. Inoculation with nitrogen turnover bacterial agent appropriately increasing nitrogen and promoting maturity in pig manure composting. *Waste Manag.* 2015;39:78-85.
14. El-Haddad ME, Zayed MS, El-Sayed GAM, Hassanein MK, Abd El-Satar AM. Evaluation of compost, vermicompost and their teas produced from rice straw as affected by addition of different supplements. *Ann Agric Sci.* 2014;59(2):243-251.
15. Van Ginkel. JT, Raats PAC, Van Haneghem IA Van. Bulk density and porosity distributions in a compost pile. *Neth J. Agr Sci.* 1999;47(2):105-121.
16. Lopez-Real J. Agro-industrial waste composting and its agricultural significance. *Proceedings of the Fertilizer Society N°293.* The Fertilizer Society, UK; 1990.p.3– 26.
17. Kim E, Lee DH, Won S, Ahn H. Evaluation of optimum moisture content for composting of beef manure and bedding material mixtures using oxygen uptake measurement. *Asian-Australasian J Anim Sci.* 2016;29(5):753-758.
18. Kirchoff C, Malina J, Barrett M. Characteristics of Compost: moisture holding and water quality improvment. *Center for Research in Water Resources.* 2003;1-4.
19. Council U. Test methods for the examination of composting and compost. *Rokonkoma, NY* 2002.
20. Bernal MP, Albuquerque JA, Moral R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresour Technol.* 2009;100(22):5444-5453.
21. Binner E. 13° Curso Internacional de Compostaje “Fundamentos, Operación y Diseño de Planta de Compostaje”. *Calidad y monitoreo del compost.* Lima: Universidad Nacional Agraria La Molina; 2017.
22. Ö- NORM S 2023. pH Wert im Wasserextrakt BGBl,II. 2001;1778pp.
23. Bertoldi M, Vallini G, Pera A. The Biology of Composting: A Review. *Waste Manag Res.* 1983;1(1):157-176.

EVALUACIÓN BIOLÓGICA DE PROTEÍNA, VITAMINAS, MINERALES Y AMINOÁCIDOS DEL ALGA COMESTIBLE *Ulva lactuca* “LECHUGA DE MAR” DEL LITORAL PERUANO

Liliana Sumarriva Bustinza^a, Américo Castro Luna^b,
Alejandrina Sotelo Méndez^c, Nadia Chávez Sumarriva^b.

RESUMEN

Las algas han sido parte de la dieta humana durante cientos de años. En el Perú, la evidencia arqueológica más antigua del consumo de algas se encuentra a lo largo de la costa peruana e.g. en Pampa (ca. 2500 a. C.), en Playa Hermosa (2500-2275 a. C.), además se encontraron pequeñas algas marinas en las momias de la cultura Paracas lo que indica que las algas marinas podrían haber sido empleadas por los antiguos peruanos para complementar sus dietas. En el Perú, el consumo de algas está en auge, provocado por el creciente interés de los consumidores por alimentos con alto valor nutritivo.

El objetivo de esta investigación fue determinar la calidad de proteína, vitaminas, minerales y aminoácidos del alga de consumo humano *Ulva lactuca*. El análisis de proteínas se hizo por el método de Weende, el de vitaminas y minerales por método de la AOAC, los aminoácidos se determinaron por el método de intercambio iónico, utilizando un analizador de aminoácidos, la evaluación biológica de la calidad de proteínas, mediante la Razón de Eficiencia Proteica (PER), y la Razón Neta de Proteína (NPR). Los resultados fueron: proteína 27,38 %, fibra 3,37 %, grasa 0,48 %, etc.; en vitaminas: 0,257 mg/100g tiamina, 0,05 mg/100g riboflavina, 0,3 mg/100g caroteno; minerales: 2,1 µg/g de cobre, 25,6 µg/g de zinc, 21,81 mg/g de calcio, 15,14 mg/g de magnesio; en aminoácidos: 1,32 % de lisina, 0,2 % de histidina, 1,54 % de arginina, 2,05 % de ácido aspártico. En calidad de proteína se encontró 1,16 con la prueba PER y 2,2 con NPR.

Se concluye que el alga *Ulva lactuca*, presenta proteína, vitaminas, minerales y aminoácidos esenciales, potencialmente utilizable en la industria alimentaria; además de ser un alimento saludable para la nutrición humana y animal.

Palabras clave: *Ulva lactuca*, evaluación biológica, PER, NPR.

^a Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación “Enrique Guzmán y Valle”. Av. Enrique Guzmán y Valle s/n, La Cantuta – Chosica, Perú. Email: lilisumarriva@gmail.com

^b Instituto de Investigación en Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales “Juan de Dios Guevara” de la Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

^c Departamento de Nutrición, Facultad de Zootecnia, Universidad Nacional Agraria La Molina.

BIOLOGICAL EVALUATION OF PROTEIN, VITAMINS, MINERALS AND AMINO ACIDS OF EDIBLE ALGAE *Ulva lactuca* “SEA LETTUCE” FROM THE PERUVIAN LITTORAL.

ABSTRACT

Algae had been part of the human diet for hundreds of years. In Peru, the oldest archaeological evidence of algae was found along the Peruvian coast *e.g.* in Pampa (*ca.* 2500 B.C.), in Playa Hermosa (2500-2275 B.C.), small marine algae were also found in the mummies of the Paracas culture, which indicates that marine algae could have been used by the ancient Peruvians to supplement their diets. In Peru, the consumption of algae is increasing caused by the growing interest of consumers for foods with high nutritional value.

The aim of this research was to determine the protein quality, vitamins, minerals and amino acids of the algae *Ulva lactuca*; which is used for human consumption. Protein analysis was made by the Weende method, vitamins and minerals by the AOAC method, the amino acids were determined by the ion exchange method, using an amino acid analyzer, the biological evaluation of the protein quality by the Protein Efficiency Ratio (PER), and the Net Protein Ratio (NPR). The results were: protein 27,38 %, fiber 3,37 %, fat 0,48 %; vitamins: 0,257 mg/100g thiamine, 0,05 mg/g riboflavin, 0,3 mg/100g carotene; minerals: 2,1 µg/g of copper, 25,6 µg/g of zinc, 21,81 mg/g of calcium, 15,14 mg/g of magnesium; amino acids: 1,32 % of lysine, 0,2% of histidine, 1,54 % of arginine, 2,05 % of aspartic acid, etc. In protein quality, 1,16 was found with the PER test and 2,2 with NPR test.

It is concluded that *Ulva lactuca* algae present proteins, vitamins and minerals which could be used in the food industry; it is also a health food for human and animal nutrition.

Key words: *Ulva lactuca*, biological evaluation, PER, NPR.

INTRODUCCIÓN

Las algas han sido parte de la dieta humana durante cientos de años. En el Perú, la evidencia arqueológica más antigua del consumo de algas se encuentra a lo largo de la costa peruana *e.g.* en Pampa (*ca.* 2500 a. C.)¹; en Playa Hermosa (2500-2275 a. C.)²; en Concha (2275-1900 a. C.)²; en Aspero (Caral) (2275-1850 a. C.)³; en Gaviota (1900-1750 a. C.)² y en Ancón (1400-1300 a. C.)². Patterson y Moseley² creen que estos hallazgos indican que las algas marinas eran empleadas por los antiguos peruanos para complementar sus dietas⁴.

Existe más evidencia que indica la presencia de algas marinas en el antiguo Perú *e.g.* la base de los templos de Las Haldas (*ca.* 1650 a. C.), contenía grandes cantidades de algas marinas y mariscos⁵, además se encontraron pequeñas algas marinas en las momias de la cultura Paracas⁶, también se encontraron representaciones de algas marinas en huacos de la cultura Nazca^{4,7}.

En la actualidad, son miles las especies de algas conocidas y distribuidas a lo largo de todo el planeta, ofreciendo un gran número de usos y aplicaciones. Un reciente informe de la FAO indica que en 2014 se cultivaron alrededor de 28,5 millones de toneladas de algas marinas y de otro tipo para el consumo directo o para la ulterior elaboración de alimentos (tradicionalmente en Japón, la República de Corea y China) o para utilizarlas como fertilizantes y con fines farmacéuticos o cosméticos, entre otros⁸. Además, las algas marinas están siendo muy utilizadas como alimento para animales (e.g. bovinos y aves)^{8,9} y también se usan en medicina, por ejemplo, para tratar la carencia de yodo y como vermífugo⁸.

En el Perú el consumo de algas está en auge, provocado por el creciente interés de los consumidores por alimentos con alto valor nutritivo. En este sentido, el empleo de algas en el desarrollo de nuevos suplementos alimenticios es interesante, ya que estas pueden aportar nutrientes esenciales.

El objetivo de este trabajo fue evaluar los nutrientes del alga *Ulva lactuca* o conocida comúnmente como “lechuga de mar” la cual es una especie de alga muy común en el Perú y según los resultados, considerarlas o no, como alternativas para la alimentación humana y animal.

PARTE EXPERIMENTAL

La investigación y los análisis se realizaron en los Laboratorios de Análisis Químico y Análisis Biológico del Departamento de Nutrición, Facultad de Zootecnia de la Universidad Nacional Agraria La Molina y el análisis de aminoácidos en el Centro Nacional de Alimentación y Nutrición (CENAN).

Toma de muestras

La especie de alga *Ulva lactuca* se recolectó en la bahía de Ancón, Lima, Perú (coordenadas geográficas: 11°45' de latitud Sur y 77°15' de longitud Oeste); además, se usó la Tabla de Mareas de la Dirección de Hidrografía y Navegación de la Marina de Guerra del Perú con el objetivo de obtener una mayor cantidad de *Ulva lactuca*.

Tratamiento de las muestras

Las algas fueron lavadas cuidadosamente para eliminar impurezas, seguidamente fueron parcialmente deshidratadas por el sol con una energía solar promedio de 6 kW h/m² (SENAMHI)¹⁰ con una humedad promedio de 82 %, luego se colocó en una estufa de secado universal (memmert) a 60 °C, después se pulverizaron las algas en un molino Thomas Model 3 (WileyMill) equipado con una malla N° 40. El resultado fue un polvo fino, a partir del cual se realizaron los análisis respectivos.

Análisis químico

Para determinar la cantidad de proteína, fibra, grasa, nifex y ceniza se utilizó el método de análisis proximal de Weende¹¹. Para determinar la cantidad de vitaminas y minerales se

utilizó los métodos descritos por la Asociación Oficial de Químicos Agrícolas (AOAC)¹². Los aminoácidos se determinaron por el método de intercambio iónico, utilizando un analizador de aminoácidos (Beckman-modelo 120).

Análisis biológicos

Los análisis biológicos para determinar la calidad de la proteína de la *Ulva lactuca* fueron: Razón de Eficiencia Proteica (PER) y Razón Neta de Proteína (NPR). Ambos métodos miden la respuesta del animal (*i.e.* ganancia de peso en relación a la ingesta de proteína en una dieta ajustada al 10 % de proteína). El PER se describe como un bioensayo de un solo punto, dado que mide la respuesta a un solo nivel de proteína, el NPR es un bioensayo de dos puntos, pues mide la respuesta a dos niveles de proteína (10 % de la proteína prueba y 0 % de proteína *i.e.* una dieta libre de proteína). Para la conducción de este experimento se siguió el método descrito por la National Academic of Sciences¹³, para la determinación del PER, y para el NPR se utilizó ratas albinas machos de raza *Holtzman* de 21 a 23 días de edad y con un peso inicial de 40-50 g, las que fueron distribuidas al azar en jaulas individuales, provistas de comederos de vidrio¹⁴. La temperatura promedio del laboratorio durante los análisis fue de 21°C. Las raciones se prepararon en base al análisis proximal de la *Ulva lactuca* y de la caseína, utilizando el nivel de proteína total de 10 % y 3800 kcal/kg, las cuales constituyen raciones isocalóricas e isoproteicas; las raciones preparadas fueron mantenidas al ambiente en invierno y en refrigeración en verano, para evitar la oxidación de las grasas, teniendo como dieta control a la caseína. El periodo experimental duró cuatro semanas (28 días) para el PER y dos semanas (14 días) para el NPR, cada séptimo día se registró el consumo de alimentos y cambio de peso de las ratas albinas; el alimento fue suministrado a libre consumo. Al concluir el tiempo del bioensayo se determinó el valor del PER_{exp} , $PER_{ajustado}$ y NPR en base a las siguientes fórmulas:

R = Resistencia externa (Ohmios), siendo la escogida 5,6 KOhms

A = Área del electrodo (m²), teniendo cada uno de estos 1 cm²

$$PER_{ajustado} = PER_{exp} \left(\frac{PER_{caseína_{ref}}}{PER_{caseína_{exp}}} \right) \quad (2)$$

Donde:

PER_{exp} : Valor PER obtenido en el bioensayo

PER_{caseína_{ref}} : Valor de la caseína de referencia = 2,5

PER_{caseína_{exp}} : Valor PER de la caseína obtenido en el bioensayo

$$NPR = \frac{\text{Ganancia peso del grupo experimental (g)} + \text{pérdida de peso del grupo no proteico (g)}}{\text{Proteína Consumida (g)}} \quad (3)$$

Estadística

Se tomó el diseño de Bloques Completos al Azar, el cual se aplica cuando el material es heterogéneo, las unidades experimentales homogéneas se agrupan formando grupos homogéneos llamados bloques. Las ratas albinas se han agrupado en bloques de acuerdo al peso en orden descendente de éstas, constituyendo el bloque I con las ratas de mayor peso. En la ejecución del experimento, las ratas de cada bloque han sido tratadas en igual forma, a fin de mantener la relativa homogeneidad dentro del bloque; teniendo número igual de repeticiones para todos los tratamientos.

Para su evaluación se tomó la prueba de significación de Duncan, por dar mayor límite de significación (Mayor Exigencia) en las comparaciones de las raciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las algas marinas son conocidas por ser una excelente fuente de vitaminas y minerales, especialmente sodio y yodo, debido a su alto contenido de polisacáridos. Los resultados de los análisis (proximal, vitaminas y minerales) de la *Ulva lactuca* recolectada en Ancón, Perú se muestran en las siguientes tablas con resultados en base seca (tabla 1, tabla 2, tabla 3 y tabla 4).

Tabla 1. Composición proximal de la *Ulva lactuca*

Parámetro	%
Proteína	27,38
Fibra	3,37
Grasa	0,48
Nifex	44,70
Ceniza	24,07
Energía	3408,8cal/g

Tabla 2. Contenido de vitaminas en la *Ulva lactuca*

Vitamina	mg/100g
Tiamina	0,257
Riboflavina	0,05
Carotenos	0,3
Niacina	0,98

Tabla 3. Contenido de minerales en la *Ulva lactuca*

Minerales	$\mu\text{g/g}$
Cobre	2,1
Zinc	25,6
Minerales	mg/g
Potasio	15,68
Calcio	21,81
Magnesio	15,14
Sodio	1,42
Fósforo	6,31

Tabla 4. Contenido de aminoácidos en la *Ulva lactuca*

Aminoácido	%
Lisina	1,32
Histidina	0,20
Arginina	1,54
Acido aspártico	2,05
Treonina	1,21
Serina	1,20
Acido glutámico	2,97
Prolina	0,28
Glicina	1,32
Alanina	3,19
Valina	1,35
Metionina	0,36
Isoleucina	0,74
Leucina	1,53
Tirosina	0,21
Fenilalanina	1,20

Los resultados de la composición proximal de la *Ulva lactuca* (tabla 1) indican que el nifex (carbohidratos) y la ceniza (minerales) son los componentes químicos más abundantes de este organismo.

El porcentaje de proteína en la *Ulva lactuca* encontrado fue de 27,38 %, otros autores encontraron valores de proteína en la *Ulva lactuca* en un rango entre 7-27,2%¹⁵⁻¹⁸. La tabla 5 nos muestra la comparación de los valores de proteína en la *Ulva lactuca* determinado por otros investigadores en diferentes partes del mundo, se puede apreciar que la *Ulva lactuca* con los mayores valores de proteína se encuentran en la costa norte de Chile y en Ancón, Perú.

Tabla 5. Comparación del porcentaje de proteína en la *Ulva lactuca* con los valores encontrados por otros investigadores.

Alga	Proteína %	Lugar de Recolección	Referencia
<i>Ulva lactuca</i>	7,06 %	Tung Ping Chau, Hong Kong	15
<i>Ulva lactuca</i>	8,46 %	Monastir, Túnez	16
<i>Ulva lactuca</i>	10,7 %	La Paz, México	17
<i>Ulva lactuca</i>	27,2 %	Costa Norte de Chile	18
<i>Ulva lactuca</i>	27,38%	Ancón, Perú	Nuestro Estudio

Para determinar el PER_{exp} y el NPR se utilizó los valores promedios de los pesos iniciales de las ratas y el peso ganado al termino del bioensayo, los resultados se muestran en la tabla 6 y tabla 7.

Tabla 6. Razón de eficiencia proteica

Muestra	Proteína consumida (g)	Ganancia peso ^a (g)	PER_{exp}
Caseína	26,99	60,4	2,24
<i>Ulva lactuca</i>	19,39	20,13	1,04

a= Tiempo del bioensayo (28 días)

Tabla 7. Relación neta de proteína

Muestra	Proteína consumida ^a (g)	Ganancia peso ^a (g)	NPR ^{a,b}
Caseína	12,47	30,22	3,34
<i>Ulva lactuca</i>	9,48	9,38	2,2

a= Tiempo del bioensayo (14 días)

b= Disminución de peso del grupo no proteico a los 14 días (11,37 g)

La tabla 8 muestra una comparación del PER_{exp} , $PER_{ajustado}$ y NPR entre la caseína y la *Ulva lactuca*, la cual nos muestra que el $PER_{ajustado}$ de la *Ulva lactuca* (1,16) es menor que el 50 % del valor encontrado para el estándar de la caseína (2,5) lo que nos indica que la *Ulva lactuca* no es óptimo como única fuente de proteína para la alimentación humana i.e. su proteína no alcanzaría ni siquiera para los niveles de mantenimiento.

Tabla 8. Evaluación biológica de la proteína

Muestra	Proteína %	PER _{exp}	PER (ajustado)	PER %	NPR
Caseína	84,75	2,24	2,50	100,0	3,34
<i>Ulva lactuca</i>	27,38	1,04	1,16	46,4	2,20

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos la *Ulva lactuca* (lechuga de mar) recolectada en Ancón, Perú presenta valores altos de proteína en comparación a la *Ulva lactuca* recolectada en otras partes del mundo (e.g. Hong Kong, Túnez, México); la razón de eficiencia proteica (PER) obtenida fue menor que el 50 % del valor obtenido para el estándar de caseína, lo que indica que la *Ulva lactuca* no es óptima como única fuente de proteína para la alimentación humana, sin embargo presenta altos valores de cenizas (minerales), altos valores de carbohidratos (nifex), bajo contenido de grasa y niveles relativamente altos de aminoácidos esenciales, lo que la convierte en un alimento potencialmente utilizable en la industria alimentaria; además de ser un alimento saludable para la nutrición humana y animal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moseley ME. The maritime foundations of Andean civilization. Menlo Park, CA: Cummings Pub. Co.; 1974.
2. Patterson TC, Moseley ME. Late preceramic and early ceramic cultures of the central coast of Peru. *Ñawpa Pacha*. 1968; 6:115-33.
3. Moseley ME, Willey GR. Aspero, Peru: A Reexamination of the Site and Its Implications. *Am Antiq*. 1973;38(4):452-68.
4. Kiple KF, Ornelas KC, editors. The Cambridge World History of Food. Cambridge: Cambridge University Press; 2000.
5. Matsuzawa T, Shimada I. The Formative Site of Las Haldas, Peru: Architecture, Chronology, and Economy. *Am Antiq*. 1978;43(4):652-73.
6. Yacovleff E, Muelle JC. Un fardo funerario de Paracas. *Revista Museo Nacional*. 1934; 3:63–153.
7. Yacovleff E, Herrera FL. El mundo vegetal de los antiguos peruanos. *Revista Museo Nacional*. 1934; 3:241–322.
8. FAO. El estado mundial de la pesca y la acuicultura 2016. Contribución a la seguridad alimentaria y la nutrición para todos. Roma: FAO; 2016.
9. Becker EW. Micro-algae as a source of protein. *Biotechnol Adv*. 2007;25(2):207-10.
10. Senamhi. Atlas de energía solar del Perú [Internet]. Perú: 2003 [Citado Junio 2018]. Disponible en: http://dger.minem.gob.pe/atlassolar/ATLAS_SOLAR.pdf.
11. FAO. Analisis Proximales [Internet]. 2018 [Citado Junio 2018]. Disponible en:<http://www.fao.org/docrep/field/003/AB489S/AB489S03.htm>.

12. AOAC International. Official Methods of Analysis of AOAC International. 19th ed. Gaithersburg, MD, USA: AOAC International; 2012.
13. Campbell JA. Method for determination of PER & NPR. Evaluation of protein quality. Washington, D.C.: National Academy of Sciences – National Research Council. Publ. 1100; 1963. P. 31-2.
14. Bender AE, Doell BH. Biological evaluation of proteins: a new aspect. *Br J Nut.* 1957;11(2):140-8.
15. Wong KH, Cheung PCK. Nutritional evaluation of some subtropical red and green seaweeds: Part I — proximate composition, amino acid profiles and some physico-chemical properties. *Food Chem.* 2000;71(4):475-82.
16. Yaich H, Garna H, Besbes S, Paquot M, Blecker C, Attia H. Chemical composition and functional properties of *Ulva lactuca* seaweed collected in Tunisia. *Food Chem.* 2011;128(4):895-901.
17. Castro-Gonzales MI, Pérez-Gil F, Pérez-Estrella S, Carillo-Domínguez SD. Chemical composition of the green alga *Ulva lactuca*. *Ciencias Marinas.* 1996;22:205-13.
18. Ortiz J, Romero N, Robert P, Araya J, López-Hernández J, Bozzo C, et al. Dietary fiber, amino acid, fatty acid and tocopherol contents of the edible seaweeds *Ulva lactuca* and *Durvillaea antarctica*. *Food Chem.* 2006;99(1):98-104.

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE UNA EMULSIÓN ACUOSA DE ÁCIDO PALMÍTICO EMPLEANDO UN ELECTRODO DE FIELTRO GRAFÍTICO MODIFICADO CON HIERRO

Ángel G. Castro^{a,b}, Maynard J. Kong^{a*}

RESUMEN

En el presente estudio proponemos el uso de ánodos de fieltro grafitico recubiertos con hierro para controlar electroquímicamente la cantidad del agente coagulante, en forma del par Fe(II)/Fe(III), que se introduce en la fase acuosa. Al mismo tiempo, este par ayuda a catalizar el proceso electro-Fenton mientras que H_2O_2 es generado catódicamente.

Aquí se reportan las condiciones para modificar catódicamente la superficie del fieltro grafitico, así como su caracterización mediante microscopía SEM-EDS y difracción por rayos X (DRX). Luego se emplea este material como ánodo que actúa como fuente del par Fe(II)/Fe(III), en tanto que un fieltro sin modificar actúa como cátodo generador de H_2O_2 . Bajo estas condiciones, mediante permanganometría, se cuantifica el contenido de H_2O_2 producido en función del tiempo. Por último, el fieltro grafitico fue aplicado en el tratamiento electroquímico de emulsiones sintéticas de ácido palmítico estabilizadas en medio acuoso, aplicando densidades de corriente en el rango de 5 - 20 mA/cm², logrando reducir significativamente los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) y de turbidez nefelométrica (NTU) en casi 75 % y 90 %, respectivamente, en unos 30 minutos.

Palabras clave: fieltro de grafito, modificación de electrodos, ácido palmítico.

ELECTROCHEMICAL TREATMENT OF AN AQUEOUS PALMITIC ACID EMULSION BY MEANS OF AN IRON MODIFIED GRAPHITE FELT ELECTRODE

ABSTRACT

In the present study we propose the use of graphitic felt anodes coated with iron to control electrochemically the amount of coagulating agent, in the form of the Fe(II)/Fe(III) pair, which is introduced into the aqueous phase. At the same time, this pair helps catalyze the electro-Fenton process while H_2O_2 is generated cathodically.

^a Departamento de Ciencias – Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP). Av. Universitaria 1801, Lima 32. Lima-Perú.

^b Área de Ciencias, Universidad Peruana de Ciencias Aplicadas (UPC). Av. La Marina 2810, Lima 32. Lima-Perú.

* mjkong@pucp.edu.pe .

Here are reported the conditions to modify cathodically the graphite felt surface, as well as its characterization by SEM-EDS microscopy and X-ray diffraction (XRD). This material is then used as an anode that acts as a source for the Fe(II)/Fe(III) pair, while an unmodified felt acts as a H₂O₂ generator. Under these conditions, by means of permanganometry, the H₂O₂ content produced in function of time is quantified. Finally, the graphite felt was applied in the electrochemical treatment of synthetic emulsions of palmitic acid stabilized in aqueous medium, applying current densities in the range of 5 - 20 mA/cm², achieving a significant reduction in the levels of chemical oxygen demand (COD)) and nephelometric turbidity (NTU) by almost 75% and 90%, respectively, in about 30 minutes.

Key words: graphite felt, electrode modification, palmitic acid.

INTRODUCCIÓN

Los procesos avanzados de oxidación (PAO) ofrecen métodos muy eficaces para degradar contaminantes en medios acuosos¹⁻⁷. Entre ellos, se destaca el método electro-Fenton, donde el peróxido de hidrógeno se genera catódicamente y luego se convierte catalíticamente por Fe(II) en radicales con alto poder oxidante^{2,5-7}. Varios estudios han demostrado la gran capacidad de estos radicales para degradar compuestos orgánicos como productos farmacéuticos, colorantes, pesticidas, compuestos aromáticos, fenoles, ácidos carboxílicos, etc., que son altamente resistentes al tratamiento con métodos convencionales^{2,5-7}. Entre los contaminantes presentes en las aguas residuales, el tratamiento de ácidos grasos provenientes de diferentes tipos de industria, como alimentos, acuicultura, pesca, etc., representan un serio problema ambiental⁸⁻¹⁰. En la presente investigación se propone estudiar la preparación y aplicación de electrodos de fieltro grafitico, modificados por deposición de hierro, para el tratamiento en medio acuoso de ácido palmítico¹¹. Esta especie servirá como una molécula de prueba para modelar el comportamiento de los ácidos grasos. El hierro presente en el fieltro influye tanto en la oxidación como en la coagulación del ácido palmítico disperso en la fase acuosa¹¹.

PARTE EXPERIMENTAL

Modificación y caracterización del fieltro grafitico

En este estudio se empleó fieltro grafitico a base de rayón (Carbopon-B22 de Sohim Innovativ Materials) de 3 mm de espesor. Mediante la deposición catódica de películas metálicas de hierro sobre fieltro grafitico se procedió a modificar 4 cm² de este sustrato, aplicando una densidad de corriente de 90 mA/cm² (fuente digital de voltaje Ledblink HY3003) durante 20 minutos, en contacto con una solución electrolítica de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (sal de Mohr 250 g/L, CDH 99 %) en medio acuoso y pH ajustado a 3 con H₂SO₄. En esta celda de electrodeposición se completó el circuito electroquímico con un ánodo de acero inoxidable C-304L de 2 mm de espesor.

De ahí se probó la estabilidad del fieltro gráfitico recién modificado catódicamente, al someterlo a ensayos de oxidación anódica durante 30 minutos (fuente Ledblink HY3003). Se determinó el contenido de Fe disuelto en la solución electrolítica al analizar sus alícuotas mediante absorción atómica a la llama (Perkin Elmer Pinaacle 900H). Este contenido fue identificado como una fracción o porcentaje respecto al total de Fe que recubre el fieltro modificado, y cuya cantidad fue determinada al someter todo el fieltro modificado a una digestión ácida prolongada. Aquí también se determinó el contenido de Fe oxidado y disuelto mediante espectroscopia de absorción atómica a la llama. Ambos resultados del contenido de hierro del recubrimiento sobre el fieltro, el total por digestión ácida y la cantidad parcial por oxidación anódica, son reportados en la tabla 1.

El electrodo modificado fue retirado de la celda de electrodeposición y, luego de unas semanas, fue caracterizado ex situ mediante microscopía SEM-EDS (FEI Quanta 650) así como difracción por rayos X (DRX, Bruker ECO ENDEAVOR). Los resultados de estas caracterizaciones se muestran en las figuras 3, 4 y 5, y en las tablas 2 y 3.

Ensayos de generación electrolítica de H_2O_2

Se estudió en función del tiempo la capacidad del fieltro gráfitico recién recubierto con hierro en contribuir como contra-electrodo (ánodo) en la generación electrolítica de H_2O_2 . En esta celda (figura 1), se tiene como electrodo de trabajo responsable directo de la generación catódica de H_2O_2 al fieltro gráfitico no modificado en contacto con Na_2SO_4 acuoso (0,10 mol/L, Merck 99,90 %) acidificado a pH 3 con H_2SO_4 , y donde se hizo burbujear permanente oxígeno medicinal (AGA 99,5 %) a flujo constante de 1/16 L/min.

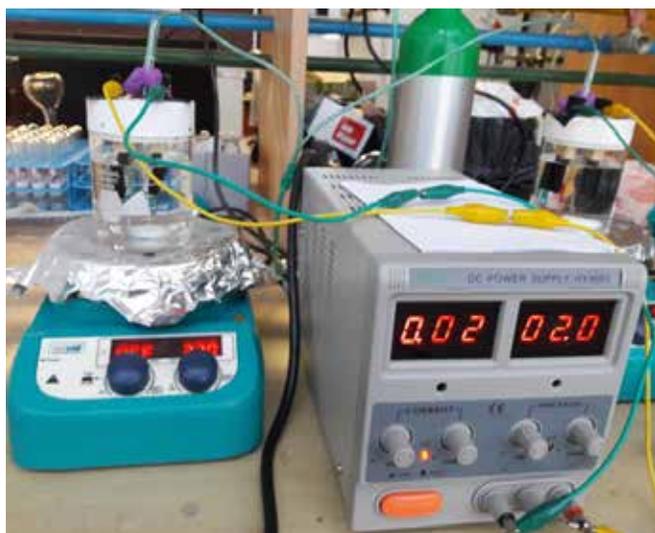


Figura 1. Celda de generación de peróxido de hidrógeno en funcionamiento.

La generación de H_2O_2 se realizó aplicando diferentes densidades de corriente: 5, 10, 15 y 20 mA/cm^2 (fuente Ledblink HY3003). El contenido de H_2O_2 generado en la celda se determinó mediante permanganimetría. Se tomó una alícuota de 5 mL de la celda electrolítica donde se generó H_2O_2 (figura 1), en intervalos de 30 minutos hasta completar 180 minutos, y se procedió a titular con una solución 0,02 mol/L de KMnO_4 (Merck, 99,80 %). El perfil de evolución de H_2O_2 en el tiempo está representado en la figura 7.

Tratamiento electroquímico de la emulsión acuosa de ácido palmítico

Como modelo en la aplicación del fieltro modificado en el tratamiento electrolítico de aceites y grasas en efluentes acuosos, se preparó una mezcla acuosa que contenía simultáneamente ácido palmítico (0,10 g/L, Merck 65 %) con Na_2SO_4 (0,10 mol/L, Merck 99,90 %) y Tritón X-100 (0,15915 g/L, Merck 99 %) como estabilizante de la emulsión. La mezcla fue primero agitada magnéticamente a 1400 rpm en una cocinilla (ISOLAB Laborgerate GmbH) a 80 °C hasta lograr la fusión del ácido palmítico, y luego se procedió a agitar la mezcla resultante en un equipo de ultrasonido (MRC Scientific Instruments) por una hora más a temperatura ambiente. Con ello se obtuvo una emulsión turbia y estable de ácido palmítico en agua (figura 2).



Figura 2. Muestra de ácido palmítico en forma de emulsión acuosa.

Tales muestras sintéticas fueron luego tratadas electroquímicamente en una celda similar a la usada para la generación de H_2O_2 , aplicando densidades de corriente de 5, 10, 15 y 20 mA/cm^2 (fuente Ledblink HY3003) entre un cátodo del fieltro grafitico no modificado y un ánodo del fieltro recubierto con hierro. Durante los tratamientos electroquímicos de la mezcla, se procedió a retirar alícuotas cada 10 minutos hasta completar 60 minutos de ensayo para ir cuantificando la turbidez nefelométrica (turbidímetro Lovibond Turbicheck) y demanda química de oxígeno (DQO) correspondientes a cada uno de estos tiempos. Estos resultados están registrados en las tablas 5 y 6, así como en las figuras 9 y 10. En la figura 8, se muestra el aspecto de algunas de estas muestras para tratamientos electroquímicos de 10 a 60 minutos para una densidad de corriente de 10 mA/cm^2 .

Para la determinación colorimétrica de la DQO en las muestras tratadas electroquímicamente, se tomaron alícuotas de 2,5 mL de la fase superior del contenido almacenado en los viales que contenían las muestras extraídas de la celda electrolítica, y se vertieron en tubos de ensayo con un exceso conocido de solución estándar de $K_2Cr_2O_7$ (JT Baker 99,00 %) en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Luego se colocaron en un digestor (NANOCOLOR VARIO C2) por 2 horas a 150 °C.

Puesto que la introducción de Tritón X-100 altera el valor total de DQO en la mezcla acuosa, ya que incluiría la cuantificación tanto del ácido palmítico como del surfactante, se tuvo que corregir esta determinación de DQO respecto a una mezcla en blanco de la solución acuosa de Na_2SO_4 con el surfactante, pero sin incluir ácido palmítico. Se prepararon varias muestras estándares de ácido palmítico bajo estas condiciones y, en todos los casos, se determinó el valor de DQO fotométricamente (espectrofotómetro UV/Vis Agilent 8453) midiendo la absorbancia visible a 610 nm, y restando la absorbancia correspondiente al blanco del surfactante sin el ácido palmítico.

En la tabla 6 y figura 10 se reportan los valores de DQO correspondientes a las muestras de ácido palmítico tratadas electroquímicamente a diferentes densidades de corriente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Modificación y caracterización del fieltro grafitico

En la micrografía SEM de la figura 3 se aprecia que, alrededor de la ramificación de fibras propias del fieltro grafitico, se han depositado láminas grises de hierro metálico que progresivamente se han ido oxidado al aire.

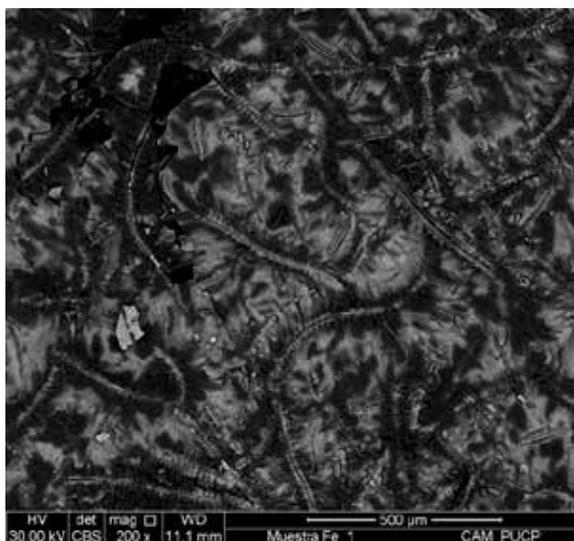


Figura 3. Micrografía SEM del recubrimiento del fieltro grafitico.

A continuación (tabla 1) se reporta el contenido de Fe determinado por absorción atómica a la llama, tanto del recubrimiento sometido a digestión ácida prolongada como del recubrimiento tratado mediante oxidación anódica.

Tabla 1. Resultados por absorción atómica para el hierro depositado sobre el fieltro de grafito y para el hierro liberado en la solución utilizando como ánodo el fieltro modificado.

Muestra	Absorbancia	Concentración Fe (mg/L) para la muestra diluida	Dilución	Concentración Fe (mg/L) para la muestra sin diluir	Masa del Fe (g)
Digestión ácida del fieltro	0,1677	1,927	200 μ L/100 mL	963,504	0,096
Fe liberado en la solución por el ánodo	0,0314	0,269	80 μ L/100 mL	336,071	0,034

Asumiendo que mediante la digestión ácida se remueve en su totalidad el recubrimiento de hierro (0,096 g), el porcentaje de hierro que queda sobre el fieltro luego de su remoción anódica al medio electrolítico (0,034 g) durante 30 minutos es de 64,58 %. Este es el porcentaje del recubrimiento de hierro sobre el fieltro que resiste a la oxidación anódica. El 35,41 % restante de hierro corresponde a la cantidad del metal que se oxida anódicamente y pasa a la solución electrolítica. Asumiendo que el hierro electrodepositado en este recubrimiento sigue la estructura correspondiente a la ferrita (α -Fe), se estima que bajo estas condiciones se logra electro-depositar láminas metálicas en una película con espesor del orden de 40 μ m.

El espectro EDS (figura 4) revela los elementos presentes en el recubrimiento formado al modificar catódicamente la superficie del fieltro grafitico.

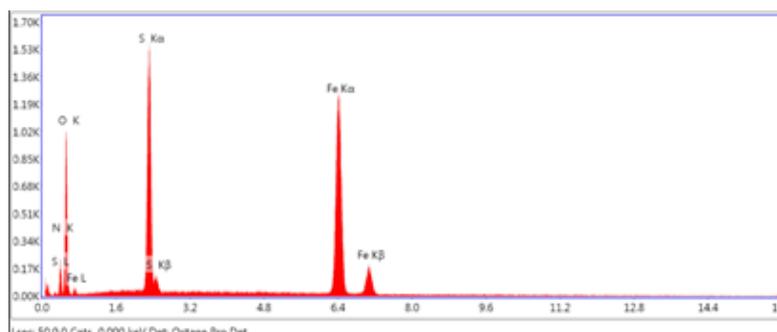


Figura 4. Espectro EDS para el recubrimiento depositado catódicamente sobre el fieltro grafitico.

En el espectro EDS (figura 4) para el recubrimiento depositado catódicamente se identifica la presencia de Fe, S, O y N. Las señales de S, N provendrían de la sal de Mohr utilizada como precursor para la electro-deposición del Fe depositado. La composición elemental determinada por EDS no permite identificar directamente los compuestos químicos que conforman el recubrimiento de hierro depositado catódicamente sobre el fieltro grafitico, por lo que se recurrió a los análisis por difracción de rayos X (DRX). De los análisis por EDS se logró determinar la composición elemental del recubrimiento sobre el fieltro grafitico (tabla 2).

Tabla 2. Elementos determinados por EDS en el recubrimiento del fieltro grafitico recubierto catódicamente.

Elemento	% en masa	% atómico	% de error (masa)
N	16,69	25,29	10,73
O	41,74	55,39	9,89
S	12,49	8,27	4,27
Fe	29,09	11,06	1,64

En la figura 5 se observa el difractograma correspondiente a una muestra en polvo del recubrimiento raspado del fieltro modificado por deposición catódica. Se aprecia que el recubrimiento contiene varias fases sólidas, principalmente a base de hierro, tales como goethita (α -FeO.OH), lepidocrocita (γ -FeO.OH), bernalita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3) y quenstedtita ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$), siendo la fase de goethita la predominante con casi 40 % de la composición en masa (tabla 3 y figura 6), seguida por casi 30 % de fases amorfas. Se observa también un alto contenido de nitrógeno debido a cationes de amonio, provenientes de la sal de Mohr empleada como precursor, atraídos hacia el fieltro durante la deposición catódica, estabilizados en las fases sólidas formadas, y que no pudieron ser retirados en la etapa de enjuague de este recubrimiento.

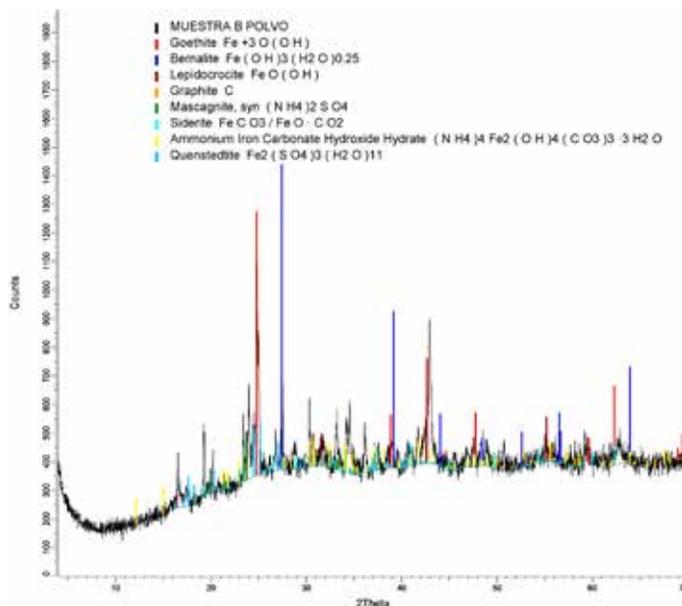


Figura 5. Difractograma en la identificación de los minerales presentes en el recubrimiento catódico raspado del fieltro grafitico.

Tabla 3. Composición porcentual del recubrimiento del fieltro grafitico.

	Fases identificadas	% en masa
Distribución de fases sólidas cristalinas	Goethita, α -FeO.OH	40,15
	Mascagnita, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	14,96
	Lepidocrocita, γ -FeO.OH	6,90
	Quenstedtita, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11(\text{H}_2\text{O})$	3,96
	Siderita, FeCO_3	1,61
	Carbono grafitico	1,06
	Bernalita, $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$	0,87
	Hidróxido-carbonato amoniacal de Fe(III) , $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$	0,73
	Distribución de fases amorfas	29,78
	Total	100,00

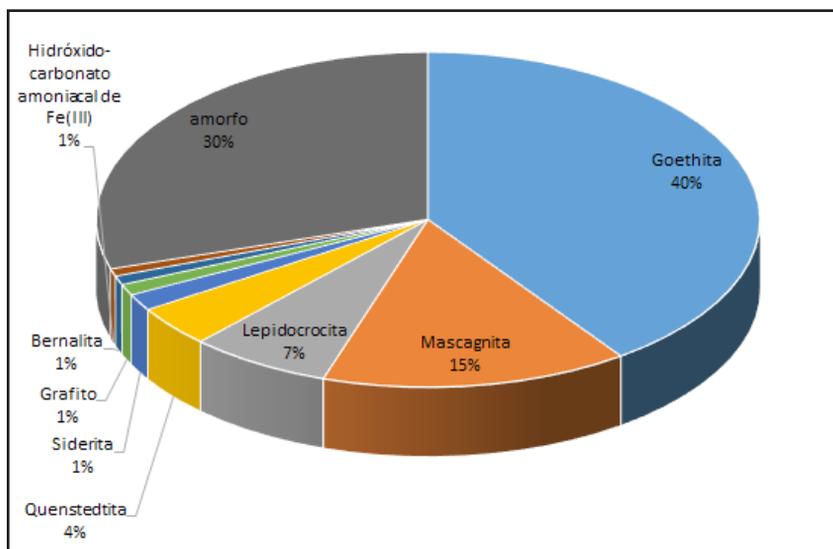


Figura 6. Representación gráfica de la composición porcentual del recubrimiento catódico de hierro sobre el fieltro grafitico.

Ensayos de generación electrolítica de H_2O_2 .

De ahí, se probó la estabilidad del fieltro grafitico modificado catódicamente, sometiendo este electrodo a ensayos de oxidación anódica durante 30 minutos. El hierro recubierto resiste su disolución en 64,6 %. El restante 35,4 % de hierro oxidado y disuelto al medio electrolítico mostraría luego tener la capacidad de actuar como coagulante y, a su vez, como catalizador de la reacción electro-Fenton.

Se estudió la capacidad del fieltro grafitico recién recubierto con hierro en generar H_2O_2 catódicamente en función del tiempo. Estos ensayos se llevaron a cabo en otra celda, provista de un ánodo del fieltro grafitico en contacto con Na_2SO_4 acuoso acidificado a pH 3. Las pruebas se realizaron a diferentes densidades de corriente (5, 10, 15, y 20 mA/cm^2). Bajo estas condiciones, el contenido de H_2O_2 logró aumentar inicialmente con la densidad de corriente aplicada, pero tiende a decaer luego de 120 minutos de aplicación (tabla 4 y figura 7).

Tabla 4. Resultados de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes densidades de corriente eléctrica (mA/cm^2) utilizando como ánodo fieltro de grafito recubierto catódicamente con hierro.

t(min)	[H ₂ O ₂] mM			
	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²	15 mA/cm ²	20 mA/cm ²
30	0,106	0,212	0,318	0,424
60	0,106	0,212	0,318	0,424
90	0,159	0,318	0,424	0,53
120	0,159	0,424	0,53	0,742
150	0,109	0,424	0,318	0,636
180	0,109	0,318	0,212	0,424

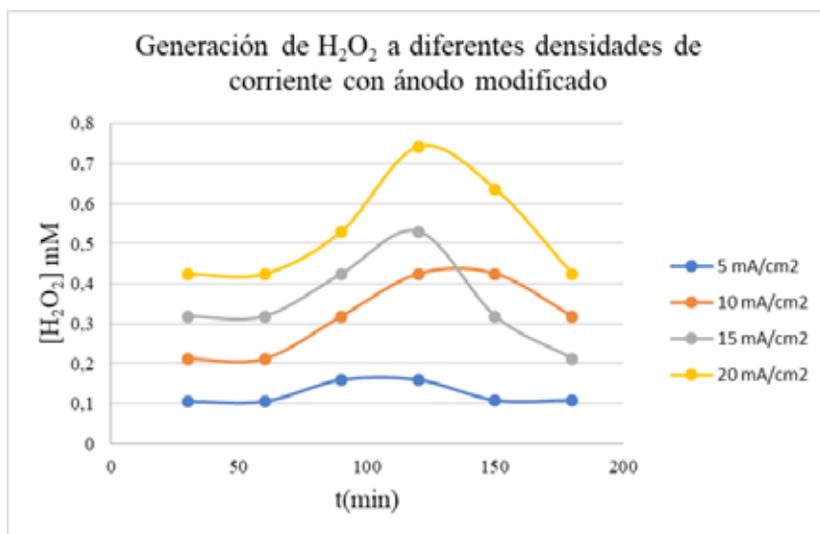


Figura 7. Comparación de la generación de peróxido de hidrógeno a diferentes densidades de corriente utilizando cátodo de fieltro de grafito sin recubrir y ánodo de fieltro de grafito recubierto catódicamente con hierro.

Tratamiento electroquímico de la emulsión acuosa de ácido palmítico

Como modelo en la aplicación del fieltro modificado en el tratamiento electrolítico de aceites y grasas en efluentes acuosos, se preparó una mezcla acuosa de ácido palmítico en forma de una emulsión estabilizada con Tritón X-100. Esta muestra sintética fue tratada electrolíticamente en una celda similar a la usada para la generación de H_2O_2 . Mediante este tratamiento electrolítico se redujo significativamente los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) y de turbidez nefelométrica (NTU) en tiempos relativamente cortos: casi 75 % de reducción de DQO y 90 % de reducción en unos 30 minutos. Estos resultados se justifican por una acción combinada del proceso electro-Fenton iniciado en el cátodo de fieltro grafitico, y de la electro-coagulación inducida por la oxidación y disolución de hierro desde el fieltro grafitico modificado con este metal.

En la figura 8, se muestra el aspecto de algunas de estas muestras para tratamientos electroquímicos de 10 a 60 minutos para una densidad de corriente aplicada de 10 mA/cm². Como se puede observar, para los tiempos menores de tratamiento electroquímico (a la izquierda de figura 8) las mezclas son más turbias y no se aprecian precipitados. Conforme aumenta el tiempo de tratamiento (a la derecha de figura 8) por acción de iones ferrosos provenientes del fieltro modificado, la fase líquida se va aclarando y se forman precipitados marrones al fondo de los viales.

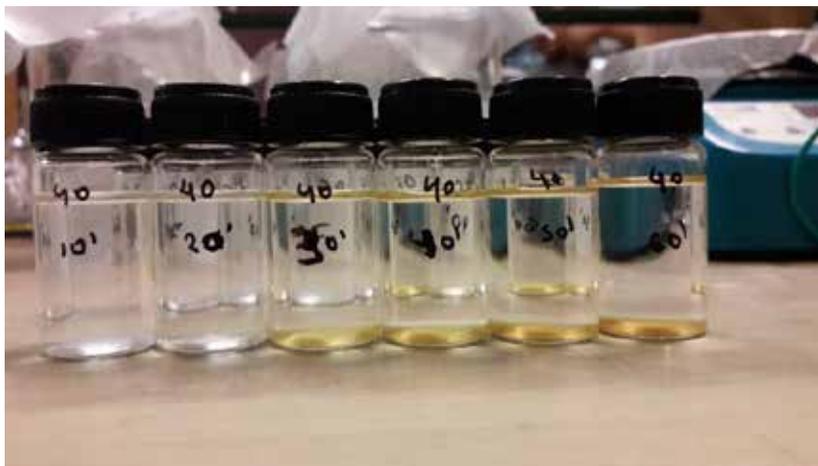
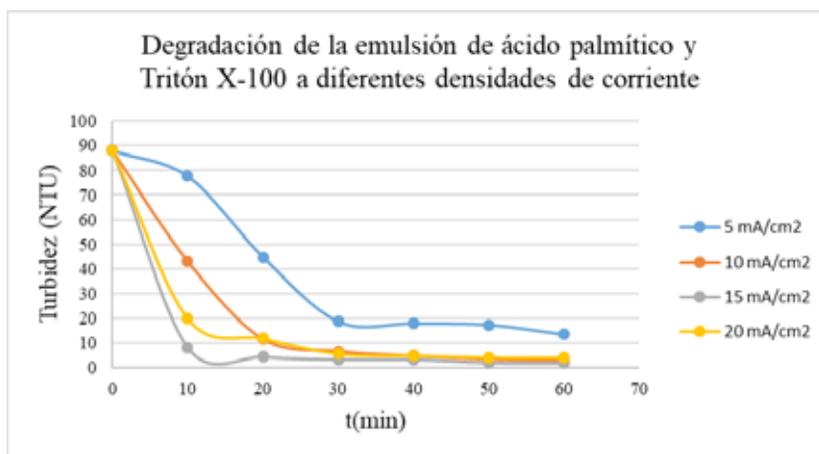


Figura 8. Viales con el producto del tratamiento electroquímico de la emulsión de ácido palmítico estabilizado con Tritón X-100.

La apreciación visual presentada en la figura 8 se confirma de modo cuantitativo al analizar los resultados de turbidez registrados en la tabla 5 y figura 9. Estos resultados indican que, para las cuatro densidades de corriente estudiadas, la turbidez decae rápidamente con el tiempo. Este decaimiento es significativo a partir de los 20 minutos de tratamiento electroquímico, y varía muy poco desde los 30 minutos de aplicación. Con el tratamiento de 15 mA/cm² el decaimiento de la turbidez fue mucho más rápido y eficiente que en los demás casos estudiados.

Tabla 5. Turbidez de la emulsión acuosa del ácido palmítico con Tritón X-100, luego de su tratamiento electroquímico, en función del tiempo y de las densidades de corriente.

t(min)	Turbidez (NTU)			
	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²	15 mA/cm ²	20 mA/cm ²
0	88	88	88	88
10	77,6	43	8,05	19,9
20	44,8	11,5	4,35	11,9
30	18,7	6,55	3,32	5,67
40	18	4,69	3,3	4,93
50	17,4	3,33	2,01	4,21
60	13,5	2,62	1,93	4,13

**Figura 9.** Comparación de la turbidez en la emulsión acuosa de ácido palmítico tratado electroquímicamente a diferentes densidades de corriente.

En la tabla 6 y figura 10 se reporta la evolución de la DQO en función del tiempo para diferentes densidades de corriente aplicadas. Si bien los valores de DQO disminuyen con el tiempo, al igual que en los estudios de variación de turbidez, el patrón y orden de decaimiento en DQO es totalmente distinto a los casos estudiados para la disminución de turbidez, siendo la densidad de corriente de 10 mA/cm² el más adecuado para reducir la DQO, y el de 20 mA/cm² es el menos indicado para ello.

Tabla 6. Comparación entre valores de DQO en emulsiones acuosas de ácido palmítico sujetos al tratamiento electroquímico para diferentes tiempos y densidades de corriente.

DQO (mg O ₂ /L) (emulsión de ácido palmítico con Tritón X-100)				
t(min)	5 mA/cm ²	10 mA/cm ²	15 mA/cm ²	20 mA/cm ²
0	724,17	717,27	725,83	731,83
10	370,30	288,23	185,70	234,40
20	206,20	113,87	170,30	203,63
30	139,07	95,93	155,23	188,23
40	119,03	85,70	144,10	170,30
50	113,90	67,73	136,93	162,60
60	106,20	62,60	131,83	157,47

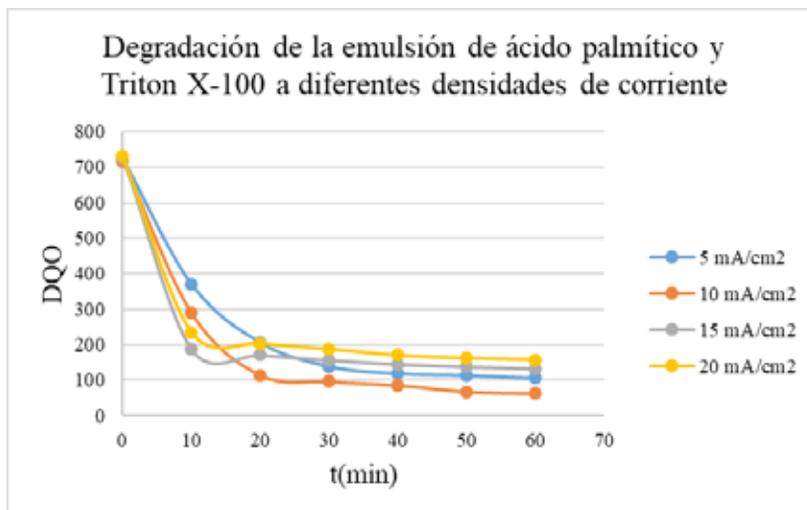


Figura 10. Comparación en la evolución de valores de DQO al tratar electroquímicamente las emulsiones de ácido palmítico con diferentes densidades de corriente.

Los perfiles de evolución o decaimiento en el tiempo de los parámetros de calidad del efluente, turbidez y DQO, contienen mucha información acerca de los mecanismos que participan en los complejos procesos de tratamiento electroquímico. Una propuesta posible que justifique por qué difieren los patrones de evolución de DQO y turbidez dentro de una misma celda es el hecho de tener dos procesos paralelos que se combinan y compiten entre sí en el tratamiento electroquímico estudiado: a) la generación catódica de H_2O_2 que debería ser mucho más activa en reducir los valores de DQO en el tiempo, y b) la oxidación y disolución de hierro presente en el recubrimiento del ánodo del fieltro, que favorecerían más bien disminución activa de la turbidez.

Los niveles de reducción de DQO y turbidez son significativos, alcanzando una disminución de casi 75 % en la demanda química de oxígeno (DQO) y de cerca de 90 % en la turbidez nefelométrica (NTU) en unos 30 minutos.

CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones experimentales adecuadas para llegar a recubrir el fieltro grafito mediante deposición catódica de películas metálicas de hierro sobre su superficie, empleando para ello una solución electrolítica de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ a pH cercano a 3. Se estima que la película de hierro metálico depositado sobre el fieltro tendría un espesor del orden de 40 μm y puede resistir la oxidación anódica durante 30 minutos en 64,6 %. El restante 35,4 % de hierro oxidado y disuelto al medio electrolítico mostraría luego tener la capacidad de actuar como coagulante y, a su vez, como catalizador de la reacción electro-Fenton.

Al retirar los electrodos modificados de la celda de electrodeposición, las caracterizaciones *ex situ* (SEM-EDS, DRX) realizadas posteriormente mostraron la oxidación progresiva de la superficie metálica, conduciendo predominantemente a la formación de goethita (α -FeO.OH, 40 % en masa).

Se estudió en función del tiempo la capacidad del fieltro grafito recién recubierto catódicamente con hierro en contribuir como contra-electrodo (ánodo) en la generación electrolítica de H_2O_2 . En esta celda, como electrodo de trabajo responsable de la generación catódica de H_2O_2 se usó fieltro grafito no modificado en contacto con Na_2SO_4 acuoso acidificado a pH 3. Las pruebas se realizaron a diferentes densidades de corriente (5, 10, 15, y 20 mA/cm²). Bajo estas condiciones, el contenido de H_2O_2 logró aumentar con la densidad de corriente aplicada, pero decae luego de 120 minutos.

Como modelo en la aplicación del fieltro modificado en el tratamiento electrolítico de aceites y grasas en efluentes acuosos, se preparó una mezcla acuosa de ácido palmítico en forma de una emulsión estabilizada con Tritón X-100. Esta muestra sintética fue tratada electrolíticamente en una celda similar a la usada para la generación de H_2O_2 . Mediante este tratamiento electrolítico se redujo significativamente los niveles de demanda química de oxígeno (DQO) y de turbidez nefelométrica (NTU) en tiempos relativamente cortos: casi 75 % de reducción para DQO y 90 % de NTU en unos 30 minutos. Tales resultados se

justifican por una acción combinada del proceso electro-Fenton iniciado en el cátodo de fieltro grafitico, y de la electro-coagulación inducida por la oxidación y disolución de hierro desde el fieltro grafitico modificado con este metal.

AGRADECIMIENTOS

El presente estudio fue posible gracias al apoyo dado por VRI-PUCP mediante el financiamiento del proyecto DGI 2014-0026, así como al CONCYTEC mediante el convenio 231-2015 FONDECYT.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Anglada A, Urriaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol.* 2009; 84(12): 1747-1753.
2. Zhang G, Yang F, Gao M, Liu L. Electrocatalytic Behavior of the Bare and the Anthraquinonedisulfonate/Polypyrrole Composite Film Modified Graphite Cathodes in the Electro-Fenton System. *J Phys Chem C.* 2008; 112(24): 8957-8962.
3. Cañizares P, García-Gómez J, Lobato L, Rodrigo M. Electrochemical Oxidation of Aqueous Carboxylic Acid Wastes Using Diamond Thin-Film Electrodes. *Ind Eng Chem Res.* 2003; 42(5): 956 -962.
4. Yi F, Chen S. Electrochemical treatment of alizarin red S dye wastewater using an activated carbon fiber as anode material. *J Porous Mater.* 2008; 15(5): 565-569.
5. Mert B, Yonar T, Kiliç M, Kestioğlu K. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *J Hazard Mater.* 2010; 174(1-3): 122-128.
6. Panizza M, Cerisola G, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. *Water Res.* 2001; 35(16): 3987-3992
7. Sklari S, Plakas K, Petsi P, Zaspalis V, Karabelas A. Toward the Development of a Novel Electro-Fenton System for Eliminating Toxic Organic Substances from Water. Part 2. Preparation, Characterization, and Evaluation of Iron-Impregnated Carbon Felts as Cathodic Electrodes. *Ind Eng Chem Res.* 2015; 54(7): 2059-2073.
8. Valto P, Knuutinen J, Alén R, Rantalankila M, Lehmonen J, Grönroos A, et al. Analysis of resin and fatty acids enriched in papermaking process waters. *Bio Resources.* 2010; 5(1): 172-186.
9. Rivas J, Prazeres A, Carvalho F, Beltrán F. Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation. *J Agric Food Chem.* 2010; 58: 7871-7877.
10. Rivas J, Prazeres A, Carvalho F. Aerobic Biodegradation of Precoagulated Cheese Whey Wastewater. *J Agric Food Chem.* 2011; 59: 2511-2517.
11. Castro Angulo AG. Degradación de ácido palmítico en medio acuoso mediante el uso de fieltros de grafito modificados. [tesis para optar el título de Magister] Lima: Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP); 2018.

TRATAMIENTO POR DECLORINACIÓN IN SITU DE BIFENILOS POLICLORADOS (PCBs), PARA CONTROL DE RIESGOS DE SALUD DE LOS TRABAJADORES Y EL MEDIO AMBIENTE EN EL SECTOR MINERO DEL DEPARTAMENTO DE PASCO

Jessica Muñoz Hermitaño*

RESUMEN

El estudio describe el manejo y la aplicación del tratamiento por declorinación de bifenilos policlorados, o más conocidos por sus siglas en inglés “*polychlorinated biphenyls*” (PCBs), detectándose en los aceites dieléctricos de los transformadores de tensión antiguos del lugar de estudio. El manejo inicia en la identificación y toma de muestras de las fuentes, considerando cuarenta y dos transformadores para el proyecto, luego se realizó la prueba de descarte, haciendo uso de los kits colorimétricos Clor-N-Oil 50, para detección de PCBs, resultando trece equipos como positivos, estos equipos se volvieron a muestrear y enviar las muestras para su análisis por cromatografía de gases en un laboratorio acreditado, para obtener resultados exactos de PCBs, resultando nueve transformadores con presencia de PCBs superior a 50 ppm, a los cuales se aplicó el tratamiento por declorinación, mediante un reactor de 1500 litros, en donde se genera la “reacción química de Wurtz”, entre el aceite dieléctrico y el sodio metálico, generándose reacciones de eliminación y sustitución del halógeno cloro presente en el aceite y convirtiéndose en cloruro de sodio, el cual es completamente inerte y no posee propiedades nocivas para la salud de las personas y el medio ambiente.

Palabras clave: Bifenilos policlorados (PCBs), tratamiento por declorinación, cloro.

* Unidad de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n cuadra 24, Lima - Perú. E-mail: jessicazaida1@gmail.com.

Dirección de la Facultad de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

TREATMENT FOR DECHLORINATION IN SITU OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs), FOR CONTROL OF HEALT RISKS FROM THE WORKERS AND THE ENVIRONMENT IN THE MINING SECTOR OF THE PASCO DEPARTMENT

ABSTRACT

The study describes the management and application of the treatment by dechlorination of polychlorinated biphenyls, or better known by its abbreviations (PCBs), detected in the dielectric oils of the old voltage transformers of the place of study. The management begins with the identification and sampling of the sources, considering forty-two transformers for the project, then the discard test was carried out, using the Clor-N-Oil 50 colorimetric kits, to detect PCBs, resulting in thirteen teams as positive, these devices were re-sampled and the samples sent for analysis by gas chromatography in an accredited laboratory, to obtain exact results of PCBs, resulting in nine transformers with PCBs greater than 50 ppm, which was applied the treatment by dechlorination, by means of a reactor of 1500 liters, where the "chemical reaction of Wurtz" is generated, between the dielectric oil and the metallic sodium, generating reactions of elimination and substitution of the chlorine halogen present in the oil and becoming sodium chloride, which is completely inert and has no harmful properties for the health of people and the environment ambient.

Key words: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dechlorination treatment, chlorine.

INTRODUCCIÓN

Los bifenilos policlorados son productos industriales derivados de la industria petroquímica (hidrocarburos aromáticos clorados) y de los que no se conocen fuentes naturales¹. Su fórmula general es $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ (n puede variar entre 1 a 10) (figura 1), su estructura química básicamente está formada de dos anillos bencénicos unidos entre sí dando lugar al bifenilo, que sería la estructura de la molécula base de los PCBs, esta molécula mediante la reacción química en presencia de un catalizador, se puede obtener diferentes grados de cloración². La familia de los PCBs está formada por 209 congéneres, los cuales varían de acuerdo al grado de cloración y la posición de sustitución en los anillos aromáticos³.

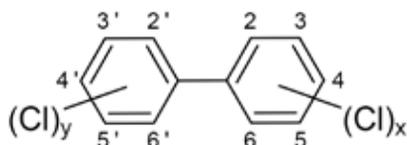


Figura 1. Fórmula general del PCB. Los números 2-6 y 2'-6' representan posibles posiciones del átomo de cloro dentro de cada anillo bencénico.

Los PCBs han sido aprovechados en numerosos usos industriales a partir del año 1929, empleándose como fluidos aislantes de transformadores y condensadores, plastificantes y fluidos hidráulicos por su característica de resistencia al calor⁴, hasta que la ley para el control de sustancias tóxicas (TSCA) de Estados Unidos y administrada por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, reguló la introducción de productos químicos nuevos o ya existentes, prohibió su producción de PCBs, debido a su extrema persistencia en el ambiente, su capacidad de bioacumulación y sus efectos adversos sobre la salud humana⁵. Debido a la presencia del cloro, se configuran en compuestos muy estables y resistentes a la degradación química, biológica, mecánica y térmica, tienen una baja presión de vapor y elevados puntos de inflamación; no son hidrolizables ni solubles en agua, pero sí en solventes orgánicos, como aceites y grasas vegetales o sintéticas; características por las cuales son clasificados como compuestos orgánicos persistentes (COPs)⁶.

Con el tiempo se fueron haciendo descubrimientos respecto a los efectos de contaminación que generaban los bifenilos policlorados, como problemas genéticos en aves, concentraciones significantes en lugares lejanos de las plantas productoras y epidemias humanas como las del Yusho (Japón) y Yu-Cheng (Taiwán), por inhalación y contacto de alta concentraciones de PCBs, hasta 1960 en que la comunidad científica mundial reconoció a los PCBs como una amenaza para el ambiente y la salud de las personas, debido a sus efectos nocivos, persistentes y bioacumulables en los tejidos grasos y demás órganos específicos⁷. Existen tres rutas de exposición a través de las cuales los PCB pueden ingresar al organismo: por inhalación por el sistema respiratorio, la ingestión por el sistema digestivo (consumo de alimentos, agua y leche materna proveniente de una madre contaminada) y la absorción a través de la piel durante labores y/o accidentes de trabajo⁸.

Es importante mencionar que en el Perú no se fabricaron estos compuestos, pero la importación de equipos y fluidos fue significativa en muchos sectores del país, siendo el sector minero como uno de los principales usuarios de equipos eléctricos desde hace muchos años. En la actualidad, aún existen empresas mineras del Perú que cuentan con transformadores con contenido de PCBs, siendo que las actividades de intervención a estos equipos tienen una importancia protagónica, ya que los trabajadores corren el riesgo de contacto ya sea por vía respiratoria, por ingesta o por el tacto, que podrían afectar su salud a un corto o largo plazo, también representan un riesgo para el medio ambiente por la liberación voluntaria e involuntaria a los medios receptores (agua, suelo y aire)⁹.

Ante al cumplimiento del tratado de Estocolmo, se idearon muchas tecnologías para el tratamiento de los PCBs, como las tecnologías destructivas, de incineración y hasta de aprovechamiento como es el tratamiento por dechlorinación¹⁰. El presente trabajo describe el manejo y la aplicación del tratamiento por dechlorinación, a los transformadores con contenido de PCBs superior a 50 ppm, desarrollándose por mucho tiempo e iniciando en la identificación de las fuentes con PCBs, luego se realizó la aplicación de descarte con el uso del kit de detección de PCBs Clor-N-Oil 50, para detectar concentraciones de PCB mayor a 50 ppm, una vez detectados los equipos positivos con PCBs, estos pasaron por el análisis por cromatografía de gases en un laboratorio acreditado, para obtener valores exactos de PCBs,

considerando aquellos transformadores con resultados mayor a 50 ppm, para el tratamiento por dechlorinación. Siendo este tratamiento uno de los métodos más utilizados en otros países, el cual consiste en la reacción entre el fluido dieléctrico y un metal alcalino como en este caso del sodio metálico, el cual reacciona con los átomos de cloro de los PCBs, generando sales de cloruro de sodio y otros productos residuales no halogenados, las sales inorgánicas producidas pueden ser removidas de la fracción orgánica por medio de las filtraciones¹¹.

En el Perú, las medidas adoptadas y actividades realizadas tanto por autoridades como por entidades del sector privado han tomado como referencia principal lo estipulado en los Convenios de Basilea y de Estocolmo, los mismos que forman parte de la normatividad nacional al haber sido ratificados¹². Respecto al marco legal nacional, el día 20/07/2018, mediante la Resolución Ministerial N° 683-2018/MINSA, se efectuó la publicación del proyecto de Reglamento Técnico para la Gestión Sanitaria y Ambiental de los bifenilos policlorados, en el portal institucional, el cual, una vez aprobado, fortalecerá la obligación para que aquellos propietarios de equipos con contenido de PCBs realicen una adecuada gestión de los bifenilos policlorados¹³.

PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación, de acuerdo a las características de las hipótesis formuladas y los objetivos propios de la investigación, ha sido enmarcada dentro del tipo explicativo - descriptivo, y el diseño es de investigación experimental.

La metodología planteada tiene por objetivo describir e indicar, a modo específico, todos los pasos seguidos para cumplir con el objetivo principal de este trabajo de investigación, “Tratamiento por dechlorinación *in situ* de los PCBs, para control de riesgos de salud de los trabajadores y el medio ambiente en el sector minero del Departamento de Pasco”, y poder dejar esta experiencia como un modelo de gestión del manejo de los bifenilos policlorados, para aquellas empresas propietarias de transformadores eléctricos con aceites dieléctricos con PCBs en el Perú.

En la figura 2 se observa el flujograma del desarrollo de la investigación, se describen a continuación cada uno de los procesos, para llegar a la parte final que es la interpretación de los resultados.

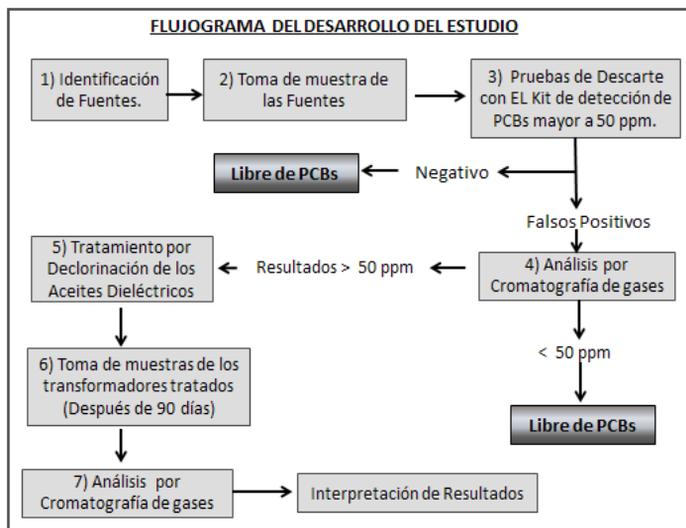


Figura 2. Flujoograma del desarrollo de la investigación.

Identificación de las fuentes

Esta parte es el inicio del trabajo de investigación, se refiere a determinar todas las fuentes posibles donde se encuentran los PCBs en la unidad de estudio, los PCBs se encontraron únicamente en los transformadores antiguos de tensión, solicitando el listado de ubicación al área de mantenimiento eléctrico de la unidad de estudio, tanto de interior mina como de superficie, considerándose un total de 42 transformadores.

Toma de muestras de aceites en las fuentes

Teniendo el listado de ubicación de los transformadores se inició con la ubicación y toma de muestras de los aceites dieléctricos de cada transformador, teniendo las siguientes consideraciones:

Antes de iniciar con la toma de muestras, usar los equipos de protección personal como es: overol, casco, lentes y guantes de nitrilo, para evitar cualquier contacto directo con los PCBs.

Identificar en los transformadores, la válvula que presente la mejor condición para la toma de las muestras (por lo general en la parte inferior).

Colocar un recipiente o bandeja en la parte inferior de la válvula para prevenir contaminación al suelo en caso de derrames.

Abrir suavemente la válvula del transformador, colocar el frasco cerca a la boca de la válvula hasta llenar la cantidad de (20 ml) y luego rotular los frascos con la ubicación correcta del transformador.

Al concluir la toma de muestras, dejar el lugar limpio y verificar el cierre correcto de las válvulas de los transformadores.

Prueba de descarte con el uso del kit de detección de PCBs Clor-N-Oil 50

Una vez realizada la toma de muestras de los 42 transformadores, todos estos pasaron por la prueba de descarte, mediante el uso del kit Clor-N-Oil 50 de marca DEXSIL, para la detección de PCBs en los aceites dieléctricos a concentraciones mayores a 50 ppm, diseñado para ser utilizado en el campo, es rápido y fácil de utilizar. Cada caja contiene todo lo necesario para realizar la prueba en menos de 10 minutos. Todos los agentes reactivos están contenidos en ampollas con las cantidades precisas para obtener resultados al instante. En las figuras 3 y 4, se muestra los resultados de las pruebas por el kit detector de PCBs Clor-N-Oil 50.



Figura 3. Resultados de las pruebas del kit colorimétrico; la vista del lado izquierdo, con resultado de color lila, representa aquellas muestras libres de PCBs y la vista del lado derecho del resultado de color crema amarillento, representa muestras con PCBs.

Análisis por cromatografía de gases

Luego de realizar el descarte con los kits de detección de PCBs a las 42 muestras de aceites, 13 muestras resultaron como falsos positivos y para conocer el contenido de concentración exacto de los PCBs, estas muestras se enviaron al laboratorio de la Dirección General de Saneamiento Ambiental (DIGESA), con acreditación del INDECOPI (0268.2014/SNA-INDECOPI) y Acreditación del Instituto Nacional de Calidad (INACAL) con Registro N° LE-080.

Tratamiento por dechlorinación

La tecnología desarrollada para el tratamiento de los PCBs fue impulsada por la empresa KIOSHI, una empresa Argentina, la cual trajo su tecnología al Perú, mediante la relación con el Ministerio del Ambiente, para ser aplicada en la unidad de estudio. El tratamiento de los aceites dieléctricos consta de dos partes; la primera y más importante es el proceso de la “dechlorinación” y la segunda es el proceso de “regeneración”.

Proceso de dechlorinación

Este proceso se inicia retirando el aceite dieléctrico con PCBs de los transformadores, para llenar con aceite el reactor hasta la capacidad de 1500 litros, el reactor consta de dos tanques internamente; un tanque ubicado en la parte central del reactor, el cual posee una resistencia

que aporta calor hacia la parte externa del tanque central, por esta razón el proceso controla dos registros de temperatura; tanto interna como externa del reactor, los cuales normalmente trabajan hasta 83 °C, el reactor funciona en condiciones estandarizadas de presión y temperatura, una vez caliente el aceite pasa por la válvula de ingreso del vaso de soporte, en donde se ubica el sodio metálico, luego el aceite sale por la válvula de salida del vaso de soporte, regresando al reactor, hasta que se concluya el pase de todo el aceite. Al momento, cuando el aceite caliente entra en contacto con el sodio metálico, se genera la “reacción química de Wurtz”, ya que este metal alcalino tiene fuerte afinidad con elementos halógenos, como es el cloro, descomponiendo los átomos de cloro presentes en las moléculas de los PCBs y generando nuevos compuestos orgánicos y dejando libre al cloro, en forma de cloruro inorgánico, el cual es completamente inerte y no posee propiedades nocivas, existiendo este en gran cantidad en la naturaleza¹⁴. En la figura 4 se observa la reacción de eliminación de los PCBs.

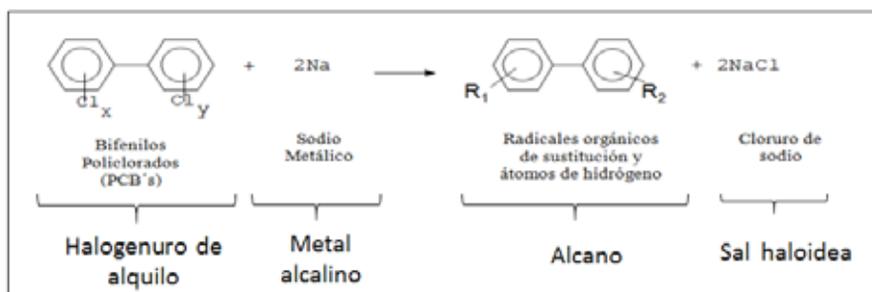


Figura 4. Reacción de eliminación de PCBs con sodio metálico.

Fuente: Kioshi (s.f.).

Una vez tratado el aceite, este se llena en las tolvas de decantación, sin embargo, el aceite tratado aún cuenta con impurezas (barro, sales inorgánicas, agua, vapores, etc), por eso se considera realizar el segundo proceso| de regeneración.

Procesos de regeneración

Este proceso se inicia pasando el aceite de las tolvas de decantación hacia el equipo de filtro prensa, para quitar las impurezas de barro y sales inorgánicas con el uso de tierras filtrantes, donde se optimizan las propiedades eléctricas del aceite, de tal forma recuperar las características aislantes del aceite, luego el aceite pasa a la secadora, ya que el aceite tratado puede contener un residual de humedad, el cual es eliminado en esta etapa por acción de la temperatura, porque la humedad afecta adversamente las características dieléctricas del aceite, concluyendo finalmente con el rellenado de los aceites tratados a los transformadores¹⁵.

En la figura 5 se muestra el proceso del tratamiento por declorinación y regeneración de los aceites dieléctricos contaminados con PCBs.



Figura 5. Proceso del tratamiento por dechlorinación y regeneración de PCBs, Inicia desde el equipo decolorinador, pasa a las tolvas de decantación, secadora, filtro de prensa y rellenado del aceite.

Toma de muestras y análisis por cromatografía de gases de aceites tratados

Luego de ejecutado el tratamiento por dechlorinación de los aceites dieléctricos de los nueve transformadores, se volvió a realizar la toma de muestras de los aceites, después de los 90 días del tratamiento, para asegurar la descontaminación interna de los transformadores, las muestras también fueron enviadas al laboratorio de DIGESA para el análisis por cromatografía de gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cada secuencia del estudio de investigación tuvo resultados:

Primero, se inicio obteniendo la ubicación de las fuentes de PCBs en la unidad de estudio.

Segundo, se realizó la toma de muestras de los aceites, aquellas registradas en la lista de ubicación de la unidad de estudio, las cuales fueron 42 muestras registradas.

Tercero, obtenidas las muestras de los 42 transformadores, se realizó las pruebas de descarte con el uso de los kits detectores de PCB Clor-N-Oil 50, para identificar aquellos transformadores con resultado superior a los 50 ppm de PCBs, y descartando aquellos transformadores sin PCBs, dando como resultado 13 muestras con resultados positivos, con esta prueba solo se llega a saber que se encuentran fuera del límite permitido, pero no se sabe con exactitud la cantidad exacta de PCBs, por esta razón las 13 muestras positivas pasaron por el análisis por cromatografía de gases, para obtener resultados exactos.

Cuarto, de las 13 muestras analizadas por cromatografía de gases, solo 9 registraron resultados superiores a 50 ppm, los cuales fueron considerados para el tratamiento por dechlorinación.

Quinto, los 9 transformadores con resultados mayor a 50 ppm, pasaron por el tratamiento por dechlorinación, que duró aproximadamente 30 días, tratando un total de 16250 litros de aceite, fue ejecutado por un profesional técnico perteneciente a la empresa Argentina KIOSHI, el cual se encargaba de todo el proceso del tratamiento por dechlorinación de PCBs.

Sexto, concluido el tratamiento por dechlorinación, se consideró esperar 90 días, esto por garantía de la empresa KIOSHI, después de concluido los 90 días se volvieron a realizar las tomas de muestras, y se enviaron al Laboratorio de DIGESA, para determinar si el tratamiento por dechlorinación es efectivo en cuanto a la reducción de los PCBs.

Sétimo, los resultados de las muestras de aceites tratados fueron enviados al laboratorio de DIGESA, donde se observan valores por debajo de los límites máximos permisibles (<50 ppm), esto quiere decir que el tratamiento por dechlorinación es muy eficiente, KIOSHI asegura que con este tipo de tratamiento se podría tratar aceites hasta con 10 000 ppm de PCBs.

En el cuadro 1, se muestran los resultados de laboratorio de DIGESA, donde se puede observar la diferencia de los resultados del antes y después del tratamiento por dechlorinación, observándose que los resultados de cuatro equipos se encuentran hasta por debajo del límite de detección del método de análisis que es de 1,6. En conclusión, todos los resultados después del tratamiento se observan por debajo de los 50 ppm o mg/L de PCBs, que es el límite máximo permisible de PCBs en aceites dieléctricos según la Environmental Protection Agency o Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos, esto significando que mayor a 50 ppm de PCB, presenta un riesgo para la salud de los trabajadores y el ambiente.

Cuadro 1. Resultados de los análisis del antes y después del tratamiento de los aceites

N°1	Lugar	Potencia (KVA)	Marca	Nro. de Serie	Antes tratamiento (ppm o mg/L)	Después Tratamiento (ppm/ mg/L)
1	SE Atacocha	500	General Electric	Banco A 8638809	190,57	1,6
2	SE Atacocha Nv 4000 Serie B 8638810	500	General Electric	Banco A8638810	361,783	3,1
3	SE Atacocha Nv 4000	500	General Electric	Banco A SN	214,93	1,6
4	SE Chicrin	561	General Electric	F958033A	570,47	1,6
5	SE Chicrin 8A	561	General Electric	F958033B	811,27	7,8
6	SE Chicrin 7A	561	General Electric	F958033C	820,45	8,9
7	SE Atacocha Nv 4000 N°8631051	500	General Electric	Banco C 8631051	134,02	2,4
8	SE Atacocha Nv 4000 N°8631052	500	General Electric	Banco C 8631052	96,57	2,8
9	SE Chicrin 7B	561	General Electric	Banco C SN	788,01	1,6

Fuente: Resultado de los análisis por el laboratorio DIGESA, para la declaración de los PCBs de la unidad de estudio.

CONCLUSIONES

- El desarrollo del tratamiento por dechlorinación demostró ser factible, redujo el contenido de PCBs en los aceites dieléctricos de los transformadores, la empresa KIOSHI asegura que mediante este método de tratamiento se pueden tratar los aceites que contengan hasta 10000 ppm de PCBs.
- El tratamiento por dechlorinación es un proceso químico, que ayuda a eliminar los átomos de cloro en los PCBs, ya que depende del grado de cloración los riesgos de toxicidad y acumulación de los PCBs en las personas y en el medio ambiente.
- Este método de tratamiento por dechlorinación representa una alternativa de gestión para aquellas empresas usuarias de equipos electrónicos, los cuales contienen PCBs, o puedan iniciar con los inventarios y pruebas de descarte, ya que los kits detectores de PCBs Declor-N-Oil 50 no son costosos y se pueden encontrar en el Perú.
- De acuerdo al resultado final, se concluye que el tratamiento por dechlorinación elimina el riesgo de salud a los trabajadores y al medio ambiente, al reducir la concentración de los PCBs en los transformadores eléctricos de la unidad de estudio.
- Los ministerios de Salud y del Ambiente, deben fortalecer alternativas de solución para el manejo de los PCBs a corto plazo, fomentar empresas reconocidas que brinden el servicio de tratamiento de los PCBs con certificación y, además, fortalecer la normativa para su obligación a que todas las empresas de todos los sectores del país realicen la declaración de PCBs e implementen su gestión para su eliminación y se cuente con un registro digital del inventario actualizado; el cual, desde el año 2006, no cuenta con información actualizada a disposición del público, como sí lo desarrollan en otros países de América, como es el caso de Colombia, Chile, Brasil y México.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica, por ofrecer las oportunidades de superación profesional.

A mi asesor, el Dr. Vidal Aramburú, por su apoyo y consejos en el desarrollo de esta investigación.

Al Ing. José Alcalá, por hacerme partícipe del proyecto del tratamiento por dechlorinación de bifenilos policlorados en la Cía Minera Atacocha SAA.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Suárez Montórfano R. Conociendo los bifenilos policlorados. Paraná, Argentina: Producciones educativas; 2006.
2. Astudillo Pillanga MA. Gestión de los transformadores eléctricos con bifenilos policlorados de la empresa Centrosur. [Tesis de posgrado]. Corrientes, Argentina: Universidad de la Cuenca del Plata; 2014.
3. Ospino I, Olivero J, Lans I, Vivas R. Modelo Qsar para la predicción de los tiempos de vida media de bifenilos policlorados en humanos. *Vitae*. 2005; 12(1): 45-53.
4. Crespo Ramírez M, Olano Goena I, Hernández Jorgez E. Caso 2: Situación de la gestión de los PCB, estado de las tecnologías de descontaminación y destrucción sin incineración. Madrid: Paralelo Edición, SA; 2005
5. Salud Pública de México. PCB no obsoletos, un segundo vistazo a los subproductos de la fabricación de pigmentos. [Internet] México; 2012. [Citado 10 oct 2017] Obtenido de <http://saludpublica.mx/index.php/spm/article/view/7218/9405>.
6. Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). Manual para la gestión integral de bifenilos policlorados - PCB. En Generalidades y conceptos básicos sobre bifenilos policlorados - PCB (pág. 8). Colombia. [Internet] Lima [Citado 23 set 2018] . Disponible en: HYPERLINK "http://quimicos.minambiente.gov.co/images/quimicos/Tomos_Manual/Tomo_1_generalidades_conceptos_pcb.pdf" http://quimicos.minambiente.gov.co/images/quimicos/Tomos_Manual/Tomo_1_generalidades_conceptos_pcb.pdf
7. Pfafflin J, Ziegler E. Effects of chemicals. En *Enciclopedia of Enviromental Science and Engineering* (pág 272). United Kingdom: Taylor and Francis Group; 2006
8. LaGreca M, Buckingham P, Evans J. Hazardous waste management. London, United Kingdom: McGraw-Hill; 1996.
9. Centro Regional para América del Sur - CRBAS, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), (2011). Herramientas para la toma de desiciones. En *Gestión de PCB en la Industria Minera* (pág. 19).
10. Wachong Solano LD. Análisis técnico de la implementación del proceso de declorinación, regeneración y recuperación del aceite dieléctrico contaminado con bifenilos policlorados. [Tesis de pregrado]. San José: Universidad de Costa Rica, Costa Rica; 2015
11. Ortiz A. Ministerio de Ambiente y Energía-Dirección General de Calidad Ambiental. Guía Técnica de PCBs en Costa Rica. San José, Costa Rica: Printea-Grupo Nación; 2015.
12. Aguirre J, Lopera E. Purificación de aceites aislantes contaminados con bifenilos policlorados (PCBs). *Dyna*. 2006; 150: 75-88.
13. Ministerio de Salud. Resolución Ministerial 683-2018. [Internet] Lima: Ministerio de Salud; 2018 [Citado 25 set 2018] . Disponible en: https://cdn.www.gob.pe/uploads/document/file/176509/RM_0683-2018-MINSA.pdf
14. Kioshi. Proceso de Declorinación de Aceites Dieléctricos Contaminados con PCB. [Internet]. Buenos Aires:Kioshi [Citado 29 de set 2018]. Disponible en:
15. Kioshi S.A. Regeneración de aceites dieléctricos de Transformadores. [DVD] Buenos Aires: Kioshi S.A.; 1998.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BASADOS EN VANADIL FOSFATOS DE Fe SOPORTADOS SOBRE γ - Al_2O_3 PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DEL ETANO

Iván Baldeón, Rosario Sun-Kou^b, Gino Picasso^{a*}

RESUMEN

Se han preparado catalizadores basados en vanadil fosfatos para la deshidrogenación oxidativa (ODH) de etano a etileno. Los catalizadores máscicos VOP ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$), FeVOP(1) ($Fe_{0.14}VO_{0.86}PO_4$) y FeVOP(2) ($Fe_{0.21}VO_{0.79}PO_4$) fueron sintetizados por el método de Ladwig que consiste en la preparación del vanadilfosfato en reflujo con el ácido fosfórico. Los catalizadores soportados sobre γ - Al_2O_3 (FeVOP-Al) fueron preparados mediante el método de impregnación húmeda incipiente. A partir de los resultados de XRD, los catalizadores máscicos presentaron estructuras cristalinas descritas por el ordenamiento de los tetraedros de PO_4 y de los octaédricos VO_6 . El análisis TPR reveló que la introducción del Fe a la estructura del VOP forma especies menos reducibles, y en el caso de los soportados, el incremento de la fase activa aumentó linealmente con el consumo de H_2 . La influencia del soporte de γ - Al_2O_3 en los catalizadores preparados basados en hierro vanadil fosfato permitió la formación de centros activos y selectivos a etileno en la reacción ODH del etano, como consecuencia de la formación de sitios ácidos débiles e intermedios y a interacciones catalizador-soporte. La actividad y selectividad a etileno en la mejor muestra soportada creció hasta 46,8 y 27,3 % frente a un valor de 9,8 y 21,4 % en la muestra máscica equivalente.

Palabras clave: FeVOP, ODH, etano, selectividad a etileno.

PREPARATION OF CATALYSTS BASED ON Fe VANADYL PHOSPHATES SUPPORTED ON γ - Al_2O_3 FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE

ABSTRACT

Catalysts based on vanadyl phosphates have been prepared for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane to ethylene. The bulk catalysts VOP ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$), FeVOP(1) ($Fe_{0.14}VO_{0.86}PO_4$) and FeVOP(2) ($Fe_{0.21}VO_{0.79}PO_4$) have been synthesized by the Ladwig method, which consists in the preparation of vanadyl phosphate under reflux with phosphoric

^a Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica (LABINFIS-UNI), Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú, *gpicasso@uni.edu.pe

^b Departamento de Ciencias - Sección Química. Pontificia Universidad Católica del Perú. Avenida Universitaria 1801 - Lima 32.

acid. The catalysts supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FeVOP-Al) were prepared by the wet impregnation method. From XRD, the bulk catalysts presented crystalline structures described by the arrangement of the tetrahedral of PO₄ and of the octahedral VO₆. The TPR analysis revealed that the introduction of Fe to the structure of the VOP forms less reducible species and in the case of the supported samples, the increase of the active phase linearly increased the consumption of H₂. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support to the iron-vanadyl-phosphate catalysts allowed the formation of ethylene and active centers in the ODH of ethane due to the formation of weak and intermediate acid sites and the catalyst-support interactions. The activity and selectivity of reaction to ethylene in the best supported sample increased up to 46,8 and 27,3% against the equivalent bulk catalyst that was 9,8% and 21,4 %.

Key word: FeVOP, ODH, ethane, selectivity to ethylene.

INTRODUCCIÓN

El etileno es una materia prima importante para la industria química, que tradicionalmente es producido por craqueo a vapor a partir de etano, que es el segundo hidrocarburo con mayor presencia en el gas natural después del metano¹. Sin embargo, el craqueo a vapor adolece muchas limitaciones como son las elevadas presiones y temperaturas de trabajo². Una alternativa prometedora a este proceso es la deshidrogenación oxidativa (ODH) del etano mediante catalizadores basados en óxidos metálicos, que permite minimizar los gastos de energía y presión³. La reacción catalítica de ODH de alcanos inferiores, tales como etano, propano y butano resulta atractiva debido al interés en la explotación eficiente de los alcanos.

Un factor clave en la preparación de catalizadores eficientes para la reacción ODH de alcanos es el aislamiento de los sitios activos; por lo tanto, la sustitución isomorfa de especies activas de metal, por ejemplo, vanadio, en materiales microporosos y mesoporosos es una estrategia atractiva para el diseño de nuevos catalizadores para esta reacción. El principal inconveniente de estos sistemas es que no siempre mantienen la estructura si se incorporan altos contenidos de metal; además, las especies vanadio incorporados a veces pueden ser retirados fácilmente de la estructura durante la reacción. En muchos casos, el catalizador se ha conseguido simplemente depositando la fase activa por impregnación sobre soportes con alta área superficial como γ -alúmina⁴.

Óxidos de vanadio-fósforo se emplean como catalizadores en varias reacciones de oxidación de hidrocarburos^{5,6}. Los nuevos materiales obtenidos por sustitución de grupos de ortofosfato de vanadio con metales trivalentes tales como Fe³⁺ tienen propiedades catalíticas interesantes, mejorando la actividad catalítica de los sistemas de VOP en reacciones de oxidación⁷. Las propiedades físico-químicas de los catalizadores también han sido investigadas con el fin de definir las características que determinan los mejores rendimientos catalíticos⁸.

Catalizadores de óxido de vanadio y fósforo han sido investigados para la deshidrogenación oxidativa parcial de hidrocarburos ligeros. Las especies juegan un papel importante en la

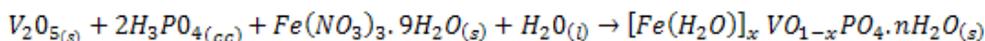
abstracción de átomos de alcanos. Sin embargo, fases de vanadil fosfato han recibido menos atención en la deshidrogenación oxidativa de alcanos. Algunos trabajos detallan información de la correlación entre las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica en la ODH de etano a etileno con el uso de catalizadores basados en vanadil fosfato (VOP)⁹.

Se han aplicado en trabajos anteriores catalizadores a base de vanadio para deshidrogenación oxidativa de etano¹⁰⁻¹³, que mostraron buena actividad y eficiencia. Este trabajo tiene como objetivo el desarrollo y la aplicación de catalizadores basados en hierro vanadil fosfato, soportados en γ -alúmina para la obtención de etileno a partir de la deshidrogenación oxidativa de etano. Este trabajo propone estudiar la influencia en la actividad y selectividad a etileno de la concentración de hierro y vanadio en el catalizador másico y de los porcentajes de carga metálica en el catalizador soportado en γ -alúmina. Con este objetivo, se usó un reactor de lecho fijo tubular en el cual se deposita el catalizador entre rellenos de lana de cuarzo para retener las partículas de catalizador. Esta configuración permitió obtener una tasa de permeabilidad alta, permitiendo controlar los flujos de gases a distintas velocidades, es decir, el tiempo de contacto del catalizador con los gases.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de catalizadores basados en vanadil fosfatos de hierro (FeVOP) másicos y soportados en γ - Al_2O_3 .

Los materiales de partida para la preparación de los catalizadores fueron óxido de vanadio, nitrato de hierro (III) nonahidratado, ácido ortofosfórico, óxido de aluminio (III), todos precedentes de SIGMA-ALDRICH y agua desionizada (MiliQ). El catalizador vanadil fosfato VOP ($VOPO_4 \cdot 2H_2O$) fue preparado por el método de Ladwig¹⁴. Los catalizadores vanadil fosfatos de hierro de diferente composición: FeVOP(1) ($Fe_{0,14}VO_{0,86}PO_4$) y FeVOP(2) ($Fe_{0,21}VO_{0,79}PO_4$) fueron sintetizados por el método de reflujo siguiendo un procedimiento modificado de síntesis propuesto por Ladwig que se fundamenta en la siguiente reacción:



Donde: $x_1 = 0,14$ y $x_2 = 0,21$ para FeVOP(1) y FeVOP(2), respectivamente.

La síntesis se realizó en un balón de reacción equipado con un condensador de bolas y una plancha de calentamiento. Se pesó 3,0 g de pentóxido de vanadio y se agregó al balón de reacción que contenía 37 mL de agua desionizada en agitación durante una hora; luego se agregó 16,5 mL de ácido fosfórico (85 % wt) y una cantidad de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ seguido de otra adición de 35 mL de agua desionizada y se puso a reflujo ($T \approx 150^\circ C$). Luego de 16 horas se interrumpió el reflujo y se filtró. El sólido obtenido se lavó con cuatro alícuotas de 100 mL de agua destilada, seguido por filtración a vacío.

El catalizador másico FeVOP(1) obtuvo en estudio previo un mejor rendimiento en la reacción ODH del etano, por eso fue soportado en distintas proporciones sobre γ - Al_2O_3 (con cargas de 5 %, 10 %, 15 %, 20 % y 25 % en peso de catalizador sobre el soporte) mediante

el método de impregnación húmeda incipiente y, luego, todos los catalizadores preparados fueron calcinados con una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta la temperatura de 550 °C por 4 h

Un resumen de la descripción de los reactivos utilizados en la preparación de los catalizadores se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en la preparación y soporte de los catalizadores.

N°	Sustancia	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
1	Óxido de Vanadio	V_2O_5	181,88	99,99	ALDRICH
2	Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	404,00	99,99	ALDRICH
3	Ácido Ortofosfórico	H_3PO_4 85 wt. % in H_2O	98,00	99,99	ALDRICH,
4	Óxido de aluminio (III)	$\gamma - Al_2O_3$ <50 nm (TEM)	101,96	99,99	ALDRICH

Un resumen de los catalizadores másicos y soportados sobre se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Catalizadores preparados basados en vanadil fosfatos de hierro másicos y soportados sobre $\gamma - Al_2O_3$

Tipo	Descripción	Catalizador
Másicos	$\gamma - Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$
	$\alpha - Fe_2O_3$	$\alpha - Fe_2O_3$
	V_2O_5	V_2O_5
	$(VO)PO_4$	VOP
	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4$	FeVOP(1)
	$[Fe(H_2O)]_{0,23}VO_{0,77}PO_4$	FeVOP(2)
Soportados	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (5% wt)	FeVOP - Al(1:05)
	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (10% wt)	FeVOP - Al(1:10)
	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (15% wt)	FeVOP - Al(1:15)
	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (20% wt)	FeVOP - Al(1:20)
	$[Fe(H_2O)]_{0,1}VO_{0,9}PO_4/\gamma - Al_2O_3$ (25% wt)	FeVOP - Al(1:25)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A.- Caracterización de los catalizadores

1.- Análisis por difracción de rayos X (XRD)

El análisis XRD se realizó en un difractómetro marca BRUKER, Modelo D8-FOCUS con detector PSD Lynxeye que opera con un tubo de Cu cuya radiación tiene una longitud de onda correspondiente a $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El rango de barrido 2θ se realizó entre $5\text{-}60^\circ$ con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de paso de 0,5 s. El generador de Rayos-X tiene un voltaje de salida del tubo de 40 kV con una corriente de 40 mA. Este equipo pertenece a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (Laboratorio de Difracción de Rayos-X). Adicionalmente, se determinó el tamaño de cristalita mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer y la distancia interplanar, a partir de la aplicación de la ecuación de la ley de Bragg.

Los difractogramas XRD del compuesto de partida V_2O_5 mostraron picos bien definidos con alto grado de cristalinidad, característicos de la fase ortorrómbica shcherbinaite, que es una forma común del óxido de vanadio (JCPDS 00-041-1426). La muestra VOP describió una estructura tetragonal en capas formada por tetraedros de PO_4 enlazadas a los grupos VO, que están dispuestas de tal manera como para crear "bolsas" en la región entre capas. Cada átomo de vanadio, siendo pentacoordinado con átomos de oxígeno, es capaz de unirse a una molécula básica, a modo de completar una coordinación octaédrica distorsionada¹⁵. Los difractogramas de los catalizadores FeVOP(1) y FeVOP(2) mostraron un perfil de sólidos cristalinos que presentaron un ensanchamiento de picos de difracción respecto al catalizador másico VOP¹⁶, debido a una disminución del tamaño de cristalita con el contenido de hierro en su estructura (tabla 3). Los picos de VOP son característicos de la especie $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDS 36-14729) cuyos picos en las posiciones angulares de $11,9^\circ$, $23,9^\circ$ y $28,7^\circ$ corresponden a los planos (001), (002) y (200), respectivamente; en esta fase hidratada la coordinación entre los átomos de las capas adyacentes se produce a través del enlace $V-OH_2$ ¹⁷. Este razonamiento también se puede realizar para los catalizadores FeVOP(1) y FeVOP(2) donde la inserción de Fe en la estructura presume la sustitución de sitios de $(V-O)^{+3}$ por cationes de Fe^{+3} , generándose nuevas fases que tienen además interesantes propiedades catalíticas.

La figura 1 muestra también que el pico en la posición $2\theta_1$ disminuye de intensidad en la muestra FeVOP(2) respecto al correspondiente a FeVOP(1), que puede explicarse tomando en cuenta que el catalizador FeVOP(2) posee una mayor cantidad de Fe en su estructura respecto al FeVOP(1), formando una nueva fase que algunos autores sugieren por la formación de $[Fe(H_2O)]_x(VO)_1-xPO_4$, identificada en la figura 1 como la fase @ perteneciente al vanadio vanadil fosfato $V_2(VO)(P_2O_7)_2$ (JCPDS 01-079-0041) con picos de difracción característicos en $12,5^\circ$, $21,2^\circ$, $24,7^\circ$, $29,8^\circ$, $35,5^\circ$, y $43,0^\circ$. La proximidad de picos característicos en $2\theta = 12,31$ y $2\theta = 24,7^\circ$ hace que la especie con menor intensidad de pico forme un hombro. La presencia de esta fase justifica la aparición de picos en $2\theta = 24,7^\circ$, $29,8^\circ$, $35,5^\circ$, y $43,0^\circ$ en los difractogramas de los catalizadores FeVOP(1) y el FeVOP(2).

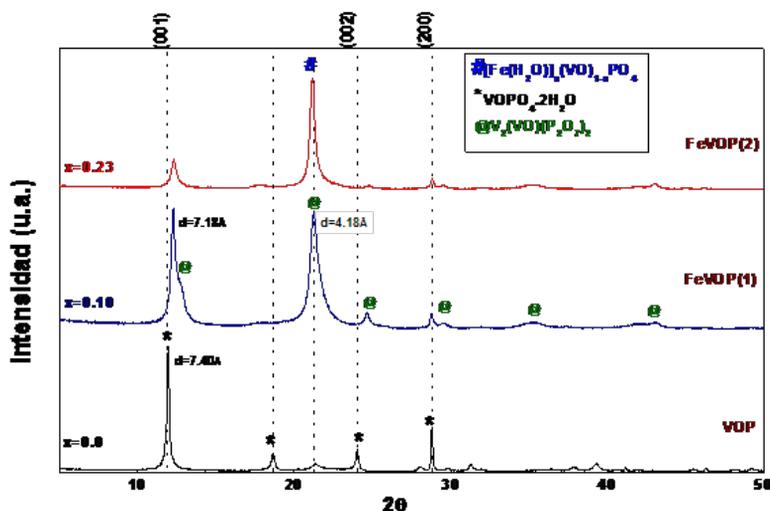


Figura 1. Difractogramas de los catalizadores máscicos VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2).

2.- Sorción de N₂ (método BET)

Para la medición de la superficie específica se usó el equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t ubicado en el Laboratorio de Investigación de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias (UNI), que permite el registro de la isoterma de adsorción en todo el rango de presiones parciales P/P₀. Se utilizó N₂ como gas de análisis (gas N₂, 99% LINDE) y nitrógeno líquido (TECNOGAS) con punto de ebullición a -195,79 °C como refrigerante para la condensación del N₂. El área BET se calculó en el rango de presiones P/P₀ entre < 0,05 a 0,33 > correspondiente a la adsorción de una monocapa. Los puntos de equilibrio se midieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total de 50 puntos y con un tiempo de equilibrio en cada punto de 7 s. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C con el propósito de eliminar la humedad y las impurezas superficiales. El tamaño de poro fue calculado por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

Las isotermas de sorción de N₂ de las muestras V₂O₅, FeVOP(1), FeVOP(2) y del soporte de la figura 2 son del tipo IV, característicos de sólidos micro-mesoporosos con bucle de histéresis tipo H1 correspondiente a poros cilíndricos. La tabla 2 muestra una diferencia considerable entre los valores de la superficie específica entre los catalizadores máscicos (<10 m²/g) respecto al soporte catalítico y a los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ (S_{BET} ~140 m²/g). Los catalizadores soportados presentan mayor superficie mesoporosa con tamaño de poros uniformes (<15-16> nm).

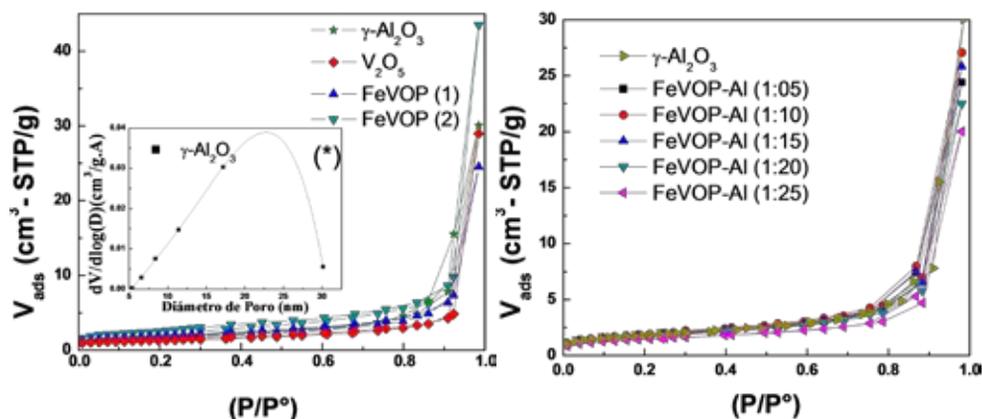


Figura 2. Isotermas de sorción de N_2 de los catalizadores máscicos FeVOP(1) y FeVOP (2) (izquierda) y soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (soportados).

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores máscicos basados en vanadil fosfatos y soportados $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

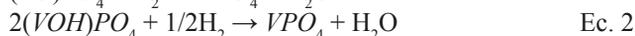
Tipo	Catalizadores	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	Tamaño poro BJH (nm)	Tamaño Cristalita (nm)
Máscicos	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	27	7	22	-
	V_2O_5	5	0	-	11,49
	VOP	7	0	-	7,61
	FeVOP(1)	7	0	-	2,44
	FeVOP(2)	9	0	-	3,12
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	142	29	21	-
Soportados	FeVOP-Al(1:05)	137	13	15	
	FeVOP-Al(1:10)	148	12	15	
	FeVOP-Al(1:15)	139	14	15	
	FeVOP-Al(1:20)	134	10	16	
	FeVOP-Al(1:25)	113	10	16	

3.- Reducción a temperatura programada (TPR)

Para la identificación de las especies reducidas se usó la técnica de reducción a temperatura programada. El instrumento usado fue el equipo Micromeritics-Chemisorb 2720. Los experimentos fueron realizados en un reactor usando 40 mg de muestra bajo atmósfera reductora (10 % H_2 en N_2) y con un calentamiento de 25 a 700 °C a 10 °C por minuto. Previo a los tests, las muestras fueron desgasificadas al vacío durante 2 h a 250 °C para eliminar las impurezas. Para los cálculos cuantitativos se ha usado una muestra estándar de Ag_2O .

Como se observa en la figura 3a, la muestra VOP se reduce a temperaturas mayores a 600 °C, atribuido a la reducción superficial de las especies de V^{+5} y V^{+4} , que pasan a ser reducidas a V^{+3} ($(VO)_2P_2O_7$), como se muestran en las ecuaciones 1 y 2. Por los consumos de hidrógeno,

el pico en la posición a $\sim 650^\circ\text{C}$ es atribuido posiblemente a la reducción de las especies de V^{+4} a V^{+3} según la ecuación 2 y el pico a 894°C , a la reducción de las especies de V^{+5} a V^{+3} , según la ecuación 1¹⁸⁻²¹. Las especies de V^{+3} se reducen a temperaturas más elevadas que 900°C ¹⁶.



Para todos los catalizadores, la relación H/V sale menor que 2 (tabla 4), que indica la presencia simultánea de las especies de V^{+4} y V^{+5} ²². La muestra FeVOP resultó ser más reducible que el VOP, probablemente debido a la alta porosidad del FeVOP que facilita la difusión del H_2 en la muestra²². Los catalizadores soportados fueron más reducibles y esto muestra el efecto dispersor del soporte, que por interacción con la fase activa influye en las propiedades redox de la fase activa²². Como se observa en la tabla 4, el consumo de hidrógeno (mol de H por g de catalizador) para la muestra soportada FeVOP-Al(1:10) es aproximadamente 4 veces mayor que las máscas, sugiriendo una fuerte interacción de la fase activa con el soporte. En el caso de los catalizadores soportados (figura 3b), el perfil TPR sugiere que la reducción se realiza en 2 pasos con un perfil similar en todos los catalizadores con un corrimiento ligero de los picos de reducción hacia bajas temperaturas con el aumento de la composición del componente activo. El pico de reducción mayoritario se encuentra alrededor de 500°C y el otro, a 572°C .

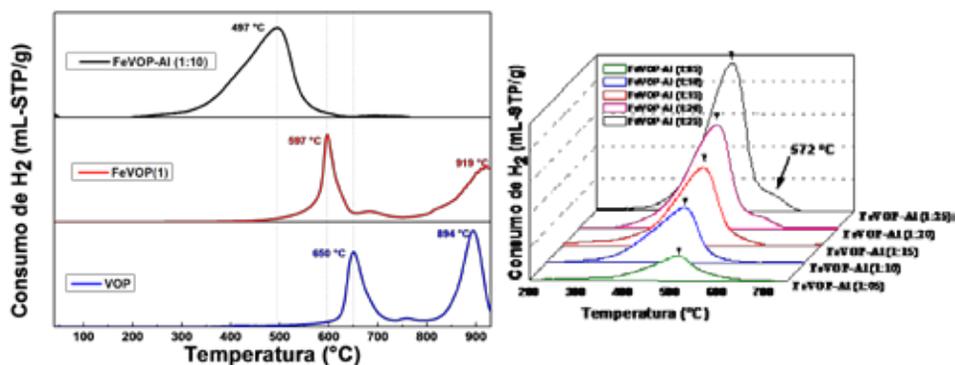


Figura 3. TPR- H_2 de los catalizadores máscas soportados en $\gamma - Al_2O_3$ de la serie FeVOP(1).

Tabla 4. Propiedades reductoras de los catalizadores máscas y soportados.

Catalizador	especies de V	H/V (mol/mol)	O/V (mol/g)	H_2 (mol/g)
VOP	V^{+5} , V^{+4}	1,96	4,68	1,2
FeVOP(1)	V^{+5} , V^{+4}	1,11	2,81	1,3
FeVOP-Al (1:10)	V^{+5} , V^{+4}	1,07	2,20	4,1

4.- Espectroscopia Láser Raman (LRS)

Los espectros Raman de las muestras másicas se realizaron en un equipo de la marca Horiba modelo Yvon XPLORA, usando una cámara CCD como detector, un objetivo con un aumento de 50X, las ranuras de difracción de 1800l/mm y la apertura a la difracción de 500 μm . Cada ranura de difracción tuvo una extensión de 100 μm y se usó un filtro D1. Se utilizó láser verde con longitud de onda 532 nm sobre un rango de 100-1700 cm^{-1} . La potencia del láser fue de 10mW para los catalizadores VOP, FeVOP (1) y FeVOP(2) y una potencia de 50 mW para el V2O5. Este equipo pertenece al Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Los espectros Raman de los catalizadores VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2), mostrados en la figura 4, tienen picos y bandas Raman similares; donde los picos ubicados alrededor de 540 son asignados a las vibraciones por tensión del enlace $O - P - O$ mientras que los picos en 928 y 951 cm^{-1} se les atribuye a la vibración por flexión del enlace $O - P - O$ en PO_4 . La banda a 1035 cm^{-1} se ha asignado a la tensión del enlace doble $V = O$ de la especie de vanadilo que posee un enlace corto $V = O$ y tres enlaces puente $V - O$ que tienen su modo de vibración por tensión en 688 cm^{-1} ²³.

El pico característico en 989 cm^{-1} , perteneciente al pentóxido de vanadio, puede ser observado en los espectros de los catalizadores másicos VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2), esto hace suponer la existencia en los catalizadores másicos de la especie V_2O_5 , que tienen enlaces cortos $V - O$ con modos vibracionales en 989 cm^{-1} sin reaccionar, sin embargo, la proporción en la que se encuentran estas especies son lo suficientemente pequeñas que no muestran picos intensos en sus respectivos espectros Raman, por ejemplo, en el espectro Raman del FeVOP(2), este pico es casi imperceptible. La inserción de Fe^{+3} en la estructura, trae como consecuencia la disminución en la cristalinidad de los catalizadores másicos, lo que presumiblemente genera un cambio de frecuencias de vibración, este hecho queda comprobado en los espectros Raman, donde se observa que con la adición de Fe, los picos Raman sufren un ligero corrimiento a menores energías; este desplazamiento a frecuencias más bajas genera bandas más débiles y anchas, lo que explica la desaparición por traslape de los dos picos del espectro Raman del VOP (928 y 951 cm^{-1}) formándose una sola banda ancha con pico máximo en $\sim 928 \text{ cm}^{-1}$ para los espectros de los catalizadores FeVOP(1) y FeVOP(2), que puede ser atribuido a la especie $VO(H_2PO_4)_2$ formado con mayor grado durante la preparación del catalizador⁹. El pico a 1035 probablemente sea atribuido a la especie $[Fe(H_2O)]x(VO)_{1-x}PO_4$ como también lo detectó el análisis XRD¹⁶.

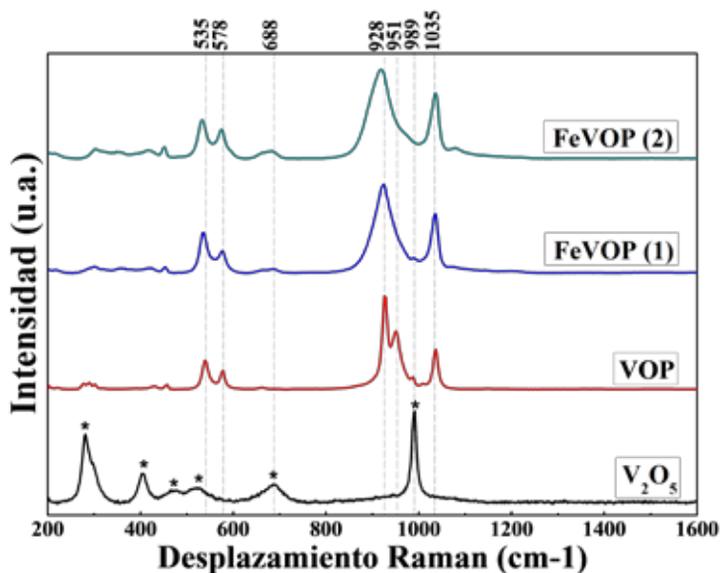


Figura 4. Espectros Raman de los catalizadores FeVOP(1), FeVOP(2) y FeVOP (1:10) en comparación con los catalizadores VOP y V_2O_5 .

5.- Desorción a temperatura programada con NH_3 (TPD- NH_3).

La acidez de las muestras se midió mediante una desorción programada de la temperatura de NH_3 (TPD- NH_3). Las muestras se cargaron en un tubo de cuarzo en forma de U (50 mg). El pretratamiento de los 50 mg de muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: se realizó una purga con helio durante una hora a 100 °C. Posteriormente, se inyectó gas amoníaco para dar paso a la adsorción durante 30 minutos a la misma temperatura y, finalmente, otra purga se fabricó con helio durante una hora para eliminar las moléculas de amoníaco que no fueron adsorbidas por la muestra. La desorción procedió a calentar el horno con una rampa de 15 °C / min de 100 °C a 500 °C bajo flujo de He y se mantuvo a la temperatura final durante media hora hasta que la señal regresó a la línea de base. La cantidad desorbida de NH_3 se controló mediante un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando el software V1.03 TPX ChemiSoft

En la figura 5 se observan picos en tres zonas de desorción entre 100-250°C (sitios ácidos débiles), de 250 – 400°C (sitios ácidos medios) y de 400-500°C para los sitios ácidos fuertes que se le atribuyen a la quimisorción de NH_3 , entre los cuales no es posible discriminar entre la acidez de Bronsted y Lewis²⁴. Los catalizadores máscicos presentan una baja adsorción de NH_3 comparadas con el catalizador soportado FeVOP-Al (1:10) en el que se aumenta considerablemente la cantidad de sitios ácidos medios y débiles. La actividad catalítica de los catalizadores en la ODH de etano depende en gran medida de la cantidad de sitios ácidos y la fuerza de estos sitios. Los perfiles de TDP - NH_3 muestran que el catalizador soportado FeVOP-Al (1:10) posee mayor cantidad de sitios ácidos débiles y medios, respecto a los otros catalizadores y que el soporte catalítico γ - Al_2O_3 aumenta considerablemente la cantidad

de sitios ácidos. Esta característica del catalizador soportado será crucial para la formación de sitios selectivos a la oxidación parcial a etileno en la reacción ODH del etano, como se muestra en el siguiente acápite.

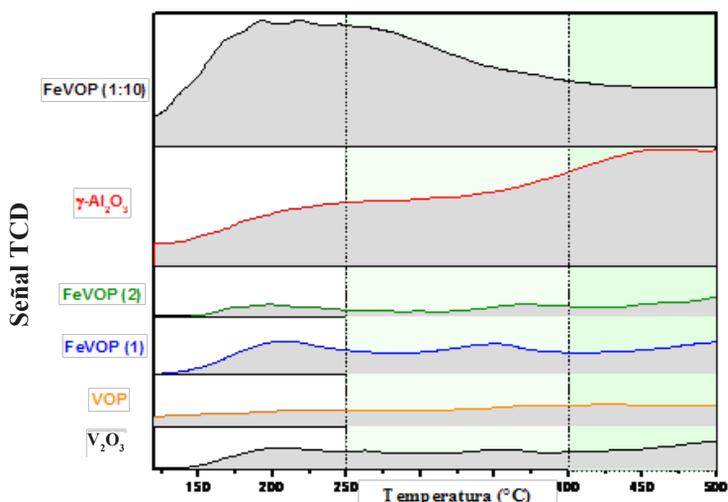


Figura 5. Perfiles de $TPD - \text{NH}_3$ de los catalizadores másicos, del soporte catalítico ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y del catalizador soportado FeVOP-Al (1:10).

B.- Evaluación catalítica del sistema de reacción para la deshidrogenación oxidativa del etano de los óxidos simples puros y mixtos

Actividad catalítica obtenida en la deshidrogenación oxidativa del etano (ODH)

Los catalizadores sintetizados fueron estudiados a temperaturas entre 350 °C y 550 °C. Los resultados obtenidos muestran que la actividad de los catalizadores másicos es influenciada por las propiedades ácidas debido, probablemente, a la presencia de grupos VO, que actúan como sitios de ácido de Lewis. La presencia de estos sitios ácidos se hace evidente al considerar la estructura de fosfato de vanadilo $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VOP) que tiene una estructura tetragonal formada por tetraedros vinculados a los grupos de VO. Las muestras másicas FeVOP(1) y FeVOP(2) fueron más activas que su contraparte VOP (figura 6a).

Como se indicó en la caracterización por Raman, la inserción de Fe^{+3} en la estructura VOP generó una disminución en la cristalinidad de los catalizadores másicos, verificado por un cambio de frecuencias de vibración. La distorsión manifiesta en el catalizador por la presencia del Fe es clara, por lo que su influencia en la actividad en la ODH de etano es una manifestación de la interacción sinérgica de los componentes estructurales del catalizador. La figura 6a muestra además que la conversión de etano aumenta con la temperatura, que es de esperar considerando la influencia de la acidez superficial, como normalmente ocurre en el caso de la combustión de compuestos orgánicos volátiles. La estabilidad química de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se evidencia en la figura 6a donde se observa que a elevadas temperaturas ($\sim 550^\circ\text{C}$) apenas supera el 2 % de conversión de etano.

Los resultados muestran también que la adición de Fe^{+3} a la estructura VOP mejora las propiedades catalíticas en el Fe VOP (1) respecto al catalizador VOP. Esto podría explicarse a la gran labilidad de oxígenos que tienen los óxidos de hierro, y que la disposición del metal en la superficie del catalizador le brinda propiedades reductoras; con esto, la combinación en un catalizador de óxidos de vanadio y hierro nos brinda un efecto sinérgico cuya actividad catalítica puede ser controlada por la cantidad de hierro contenido en el catalizador.

Respecto a la selectividad, la introducción del Fe a la estructura compacta del VOP mejoró la selectividad a etileno hasta un 30 % (figura 6b). La adición controlada de hierro causa un efecto positivo en la actividad catalítica, y se puede observar tanto en la conversión como en la selectividad del catalizador másico FeVOP(1) respecto a los otros catalizadores másicos. Para la reacción de ODH se deben considerar varios aspectos: por ejemplo, la fuerza de unión entre el oxígeno y el catalizador aumenta la conversión de etano pero disminuye la selectividad; por eso un aumento en composición del Fe^{3+} con mayor capacidad de retención del oxígeno hace menos selectiva la oxidación a etileno (figura 6b).

Los catalizadores másicos estudiados tuvieron baja conversión (<10%) debido probablemente a los pocos sitios ácidos débiles e intermedios (figura 5) y áreas superficiales pequeñas (entre 7 y 9 m^2/g), que no permitió el desarrollo de sitios activos para la reacción de deshidrogenación oxidativa del etano. Con el objetivo de mejorar la superficie y la dispersión metálica, los catalizadores FeVOP(1) (másico con mejor actividad catalítica) fueron soportados en a distintas proporciones e investigados respecto a su actividad catalítica y selectividad. El aumento de la carga de FeVOP en el soporte (del 1 al 10 %) mejoró la conversión para luego disminuir con el aumento de carga (figura 7). Lo mismo ocurrió con la selectividad hasta obtener selectividades del orden de 40 % con 35 % de conversión. Se postula un cambio en la composición superficial del V con el aumento de carga que se verificará con el XPS. El rendimiento a etileno de los catalizadores soportados al 10 y 15 % fue también el más alto, como se observa en la tabla 5.

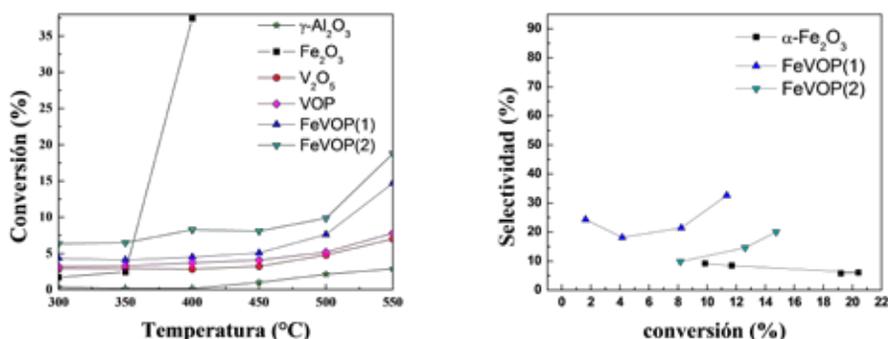


Figura 6. a: conversión de etano en función de la temperatura de $\gamma-Al_2O_3$, Fe_2O_3 , V_2O_5 , VOP, FeVOP(1) y FeVOP(2) (condiciones de reacción: Rango de T: 300-550 °C, $C_2H_6/O_2 = 1/1$ y $W/F=0,60$ g.s/ml constante), b; Selectividad del etano en función de la conversión de: $\alpha-Fe_2O_3$, V_2O_5 , FeVOP(1) y FeVOP(2) (condiciones de reacción: Rango de T: 500 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y Rango de $W/F=1,00 - 0,24$ g.s/mL).

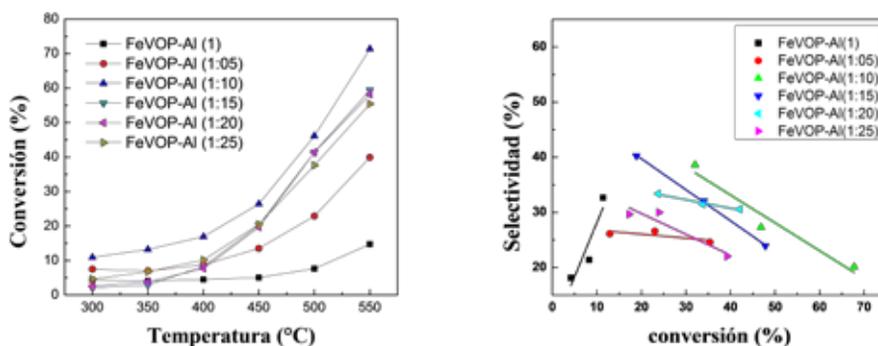


Figura 7. a: Conversión de etano en función de la temperatura de los catalizadores soportados sobre γ - Al_2O_3 (condiciones de reacción: Rango de T: 300-550 °C =1/1 y $\gamma=0,60$ constante). b: Selectividad del etano en función de la conversión de los catalizadores soportados sobre γ - Al_2O_3 (condiciones de reacción: Rango de T: 500 °C, $C_2H_6/O_2=1/1$ y Rango de $W/F=1,00 - 0,24$ g.s/mL).

Tabla 5. Comportamiento de los catalizadores máscicos y soportados a 500 °C. (Condiciones de reacción: $C_2H_6/O_2=1/1$ y $W/F=0,60$ g.s/mL).

500 °C					
Máscicos			Soportados		
Catalizadores	C(%)	S(%)	Catalizadores	C(%)	S(%)
$\gamma - Al_2O_3$	2,13	-	FeVOP (1:05)	22,99	26,62
$\alpha - Fe_2O_3$	>37	<6	FeVOP (1:10)	46,82	27,32
V_2O_5	4,79	46,07	FeVOP (1:15)	34,08	32,09
VOP	7,64	17,21	FeVOP (1:20)	33,72	31,50
FeVOP(1)	9,88	21,43	FeVOP (1:25)	23,92	30,01
FeVOP(2)	5,2	14,60			

% C; conversión, % S: selectividad

Una característica importante en el soporte de los catalizadores máscicos para la reacción de deshidrogenación oxidativa es el incremento en el número y fuerza de sitios ácidos intermedios y débiles de Lewis; según los resultados de la desorción de NH_3 , el soporte catalítico utilizado, gamma alúmina, tiene más cantidad de sitios ácidos que cualquiera de los catalizadores máscicos investigados, y que esta cantidad de sitios ácidos débiles y medios se incrementó a más del doble cuando el FeVOP(1) es soportado sobre la γ - Al_2O_3 (figura 5). El aumento de la fase activa sobre el soporte estuvo acompañado de un aumento lineal del consumo de H_2 (relacionada con los procesos de difusión de H_2 sobre la superficie del catalizador) pero disminuyó la relación H/V (tabla 4) por lo que algunos autores⁹ sugieren que hay un cambio en la composición de las concentraciones de V^{+4} y V^{+5} , especies que se detectaron por XRD y análisis Raman. Se estipula que el enriquecimiento de las especies iónicas V^{+4} y V^{+5} , en la fase activa, son las responsables de la selectividad a etileno en la hidrogenación ODH del

etano^{9,18,22}, como se comprobó en este trabajo aumentando drásticamente la conversión y selectividad a etileno en la muestra másica FeVOP(1) de 9,8 y 21,4 % a un valor de 46,8 y 27,3 % en la muestra soportada equivalente FeVOP (1:10) (tabla 5).

CONCLUSIONES

1. Se prepararon catalizadores de vanadil fosfato y hierro vanadil fosfato mediante el método Ladwig modificado, que permitió la formación de centros activos y selectivos como consecuencia de la formación de sitios ácidos débiles e intermedios.
2. La alta dispersión de la fase activa permitió la concentración de sitios ácidos débiles e intermedios que fue crucial en la mejora de la selectividad a etileno. Además, la mayor carga de la fase activa en el soporte significó la formación de especies reducibles a temperaturas intermedias que son las responsables de fomentar la formación de oxígenos nucleofílicos.
3. Las muestras de hierro vanadil fosfato soportadas sobre γ -alúmina mejoraron drásticamente en actividad y selectividad a etileno con relación a los catalizadores másicos debido a una disminución de la relación H/V, relacionada probablemente con un aumento en la composición superficial de las especies V+4 y V+5 en la fase activa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Fondo de Innovación de Ciencia y Tecnología (Proyecto N° 229-INNOVATE PERÚ), a la Oficina de Gestión de la Investigación (OGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico concedido para la realización de este trabajo durante el año 2018.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gartner C, Van Veen A, Lercher J. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Common Principles and Mechanistic Aspects. *ChemCatChem*. 2013; 5:1–23.
2. Bañares M. Supported metal oxide and other catalysts for ethane conversion: a review. *Catal Today*. 1999, 51: 319-348.
3. McFarland EW, Metiu H. Catalysis by Doped Oxides. *Chem Rev*. 2013; 113(6): 4391-4427.
4. Bakare I, Mohamed S, Al-Ghamdi S, Rassak S, Hossain M, De Lasa H. Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over VOx-MOx/ γ -Al₂O₃ catalyst: Desorption kinetics and catalytic activity. *Chem Eng J*. 2015; 278: 207–216.
5. Chen X, Dang D, An H, Chu B, Cheng Y. MnOx promoted phase-pure M1 MoVNbTe oxide for ethane oxidative dehydrogenation. *J Taiwan Inst Chem E*. 2018. doi: 10.1016/j.jtice.2018.10.004.

6. Khan MY, Al-Ghamdi S, Razzak SA, Hossain MM, De Lasa H. Fluidized bed oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over $\text{VO}_x/\text{Ce-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Reduction kinetics and catalyst activity. *Mol Catal.* 2017; 443: 78-91.
7. Bagnasco G, Benes L, Galli P, Massucci MA, Patrono P, Turco M, et al. TG/DTA, XRD and NH_3 -TPD Characterization of Layered $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its Fe^{3+} -Substituted Compound. *J Therm Anal*, 1998; 52: 615-630.
8. Casaletto MP, Lisi L, Mattogno G, Patrono P, Ruoppolo G. An XPS study of titania-supported vanadyl phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Appl Catal A.* 2004; 267: 157-164.
9. Ivars-Barceló F, Hutchings GJ, Bartley JK, Taylor SH, Sutter P, Amorós P, et al. Relationship between bulk phase, near surface and outermost atomic layer of VPO catalysts and their catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of ethane. *J Catal.* 2017, 354: 236–24.
10. Martínez-Huerta MV, Gao X, Tian H, Wachs IE, Fierro JLG, Bañares MA. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over alumina-supported vanadium oxide catalysts: Relationship between molecular structures and chemical. *Catal Today.* 2006; 118: 279-287.
11. Solsona B, Dejoz A, García T, Concepcion P, López Nieto JM, Vázquez MI, et al. Molybdenum-vanadium supported on mesoporous alumina catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal Today.* 2006; 117: 228-233.
12. Lisi L, Ruoppolo G, Casaletto MP, Galli P, Massucci MA, Patrono P, et al. Vanadium-metal (IV) phosphates as catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *J Mol Catal A.* 2005; 232: 127-134.
13. Heracleous E, Machli M, Lemonidou AA, Vasalos IA. Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane over Vanadia and Molybdena Supported Catalysts. *J Mol Catal A.* 2005; 232: 29-39.
14. Ladwig G. Über die Konstitution des $\text{VPO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Anorg Allg Chem.* 1965; 338: 266-178.
15. Wade Jr LG, Química orgánica Volumen 2. Séptima edición, México D.F.: Pearson; 2012. pp. 668-670.
16. Borah P, Ramesh A, Datta A. Dispersion of $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on different supports through exfoliation and their catalytic activity for the selective oxidation of cyclohexane. *Catal Comm.* 2010; 12: 110-115.
17. Vuurman M, Stufkens D, Goutam Deob A, Wachs I. Combined Raman and IR study of $\text{MO}_x\text{-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MO}_x = \text{MoO}_3, \text{WO}_3, \text{NiO}, \text{COO}$) catalysts under dehydrated conditions. *J Chem Soc., Faraday Trans.* 1996; 92(17): 3259-3265.
18. Casaletto MP, Lisi L, Mattogno G, Patrono P, Ruoppolo G, Russo G. Oxidative dehydrogenation of ethane on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported vanadyl and iron vanadyl phosphates: Physico-chemical characterisation and catalytic activity. *Appl Catal A.* 2002, 226(1-2): 41-48.
19. Zhu Y, Li J, Fan Xie X. Effect of different VOPO_4 phase catalysts on oxidative dehydrogenation of cyclohexane in acetic acid. *J Molec Catal A.* 2006; 246: 185-189.
20. Chen Z, Chen Q, Wang H, Zhang R, Zhou H, Chen L, et al. A $\beta\text{-VOPO}_4/\epsilon\text{-VOPO}_4$ composite Li-ion battery cathode. *Electroch Comm.* 2014; 46: 67-70.

21. Azmi M, Ishihara T, Nishiguchi H. Vanadyl phosphates of VOPO_4 as a cathode of Li-ion rechargeable batteries. *J Power Sources*. 2003; 119-121: 273-277.
22. Ciambelli P, Lisi L, Patrono P, Ruoppolo G, Russo G. $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{VO})_{1-x}\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ supported on TiO_2 as catalysts for oxidative hydrogenation of ethane. *Catal Lett*. 2002; 82(3-4):243-247.
23. Royer S, Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *ChemCatChem*. 2011; 3: 24 – 65.
24. Hardcastle FD, Wachs IE. Determination of Vanadium-Oxygen Bond Distances and Bond Orders by Raman Spectroscopy. *J Phys Chem*. 1991; 95(13): 5031-5041.

OPTIMIZACIÓN DE LA REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE NITRATO, NITRITO, AMONIO Y FOSFATO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES

Jerson Chuquimboques Marrero^a, Jorge Vergara Rojas^a, Jorge Mendoza Bobadilla^{a, b}

RESUMEN

El presente estudio evalúa la capacidad de remoción del biochar de bagazo de caña de azúcar para nitrato, nitrito, amonio y fosfato presentes en aguas residuales municipales; asimismo, se determinó la dosis óptima (mg/ml) de biochar en la remoción sinérgica de estos contaminantes dentro de la matriz estudiada, para aquello se han desarrollado 10 tratamientos experimentales a niveles de dosis de biochar 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 y 4,0 mg/ml y a tiempos de contactos de 2h y 4h, los cuales se corrieron por triplicado y los porcentajes de remoción fueron presentados a través de su media y error estándar. Adicionalmente a la evaluación del efecto individual de la dosis de biochar y el tiempo de contacto, se realizó un ajuste de efectos bivariados a través de método de superficie respuesta y superposiciones de imágenes de contorno, donde se determinó que la zona de remoción máxima de 95,7 %; 94,6 %; 72,0 % y 57,0 % para NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- y NO_3^- , respectivamente; se encuentra entre tiempo de contacto de 3,50 – 3,75 h y dosis de biochar 1,25 – 1,75 mg/ml. Finalmente la validación de las correlaciones se realizó a un nivel de significancia de 95 %, mostrando R^2 de 93,01; 96,12; 96,15 y 57,59 % para el ajuste de modelos de remoción bivariada para NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- y NO_3^- , respectivamente.

Palabras clave: biochar, bagazo de caña, remoción simultánea, contaminantes de nitrógeno y fósforo, aguas residuales municipales.

^a Laboratorio de Investigación en Aguas, Escuela de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Trujillo. Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

^b Departamento Académico de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo. Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú

* Autor correspondiente a: Laboratorio de Investigación en Aguas, Escuela de Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de Trujillo. Av. Juan Pablo II s/n – Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú
E-mail address: jlmb76@hotmail.com (J. Mendoza)

OPTIMIZATION SIMULTANEOUS REMOVAL OF NITRATE, NITRITE, AMMONIUM AND PHOSPHATE IN SEWAGE

ABSTRACT

The present study evaluates the removal capacity of sugarcane bagasse biochar for nitrate, nitrite, ammonium and phosphate present in sewage; likewise, the optimum dose (mg/ml) of biochar was determined for the synergic elimination of these contaminants within the matrix studied, for which 10 experimental treatments have been developed at biochar dose levels of 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 and 4,0 mg/ml and contact times of 2h and 4h, which were performed in triplicate and the elimination percentages were presented through their mean and standard error. In addition to the evaluation of the individual effect of the biochar dose and the contact time, an adjustment of the bivariate effects was made through response superficies method and overlays of contour images, where it was determined that the maximum elimination zone was 95,7 %; 94,6 %; 72,0 % and 57,0 % for NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- y NO_3^- , respectively; it is between the contact time of 3,50 – 3,75 h and the dose of biochar 1,25 – 1,75 mg/ml. Finally, the validation of the correlations was performed at a level of significance of 95 %, showing an R2 of 93,01; 96,12; 96,15 and 57,59 % for the adjustment of the bivariate elimination models for NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- y NO_3^- , respectively.

Key words: biochar, sugarcane bagasse, simultaneous removal, nitrogen and phosphorus contaminants, seawater.

INTRODUCCIÓN

La contaminación de las matrices de aguas por compuestos derivados del nitrógeno y fósforo se ha visto incrementada en los últimos años, a consecuencia de un tratamiento inadecuado en la eliminación y la falta de instrumentos ambientales que permitan reducir el impacto de las descargas de las aguas residuales domésticas que llevan estos contaminantes hacia los cuerpos de aguas. Por estas razones, la eliminación de los compuestos derivados de nitrógeno (N) y fósforo (P) de las aguas residuales se deben realizar para asegurar y garantizar la salud humana y el desarrollo sostenible.

El fósforo es considerado un elemento de suma importancia para la agricultura y la industria, pero su liberación excesiva en forma de fosfatos a los cuerpos de agua genera un proceso denominado eutrofización, el cual impone riesgos a los sistemas acuáticos y por ende genera pérdidas económicas. Hasta el momento, se han desarrollado métodos para la eliminación y recuperación de fosfatos que incluyen tratamiento biológico, precipitación química, adsorción, en la línea de líquidos y procesos termoquímicos en la línea de lodos. Para las técnicas de eliminación, la adsorción es considerada más útil y económica, especialmente para matrices de baja concentración de fosfatos como por ejemplo las aguas residuales domésticas^{1,2,3}.

La contaminación de los recursos hídricos por nitrógeno a través de sus formas iónicas (nitrato, nitrito y amonio) se ha convertido en un problema importante a nivel mundial en las últimas décadas, sin embargo el nitrógeno como recurso renovable es de gran importancia para el crecimiento de los organismos porque se puede ver que los principales compuestos nitrogenados involucrados en el ciclo del N incluyen nitrógeno gas (N_2), ion amonio (NH_4^+), nitrógeno orgánico, nitrato (NO_3^-) y nitrito (NO_2^-). Se han presentado varios métodos que sirven para reducir estos compuestos del agua desde las técnicas biológicas que parece ser la más prometedora en el tratamiento de altas concentraciones, pero difícil para mantener sus condiciones óptimas. Sin embargo, la adsorción es un proceso muy factible para el tratamiento in situ de aguas subterráneas y superficiales, principalmente debido a su facilidad de aplicación, expresada en costos^{4,5}.

El biochar, carbón vegetal producido a partir de la pirolisis de la biomasa, tiene una estructura única de poros y una superficie específica alta, que ha recibido mucha atención por la mejora del suelo, la gestión de residuos, la mitigación del cambio climático y la producción de energía^{5,6,8}. El bagazo de caña de azúcar es el primer recurso de biomasa generado en la región La Libertad, como residuo de la fabricación del azúcar de caña; lo que se está evaluando su capacidad de remoción de contaminantes tales como orgánicos, metales pesados y otros de los cuerpos de agua. Este material adsorbente de bajo costo, producido a partir de los residuos de cultivos, por lo general tiene una menor capacidad de adsorción que las zeolitas y carbón activado; las investigaciones en los últimos años se han centrado en buscar materiales adsorbentes de diversos contaminantes en aguas de elevada eficiencia y rentables, optimizando sus variables de obtención del biochar y operación, por lo que se está buscando adsorbentes rentables para mejorar la eliminación de contaminantes como NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} de las matrices de aguas contaminadas^{5,8}.

El objetivo de este estudio fue optimizar las variables de adsorción simultánea de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} en biochar obtenido de bagazo de caña; evaluando la correlación de la dosis de biochar y tiempo de contacto. Obteniendo la región donde la remoción simultánea de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} es máxima, a través de modelos de optimización de procesos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materias primas

Las muestras de agua residual fueron tomadas de los colectores principales de la Universidad Nacional de Trujillo (Facultad de Enfermería y a la llegada de la futura Planta de Tratamiento de Aguas), las cuales son producto de las actividades propias de la institución como son aguas sanitarias, los comedores y los generados por las actividades en los laboratorios tanto de investigación como de enseñanza. Respecto a la caracterización de las muestras se analizaron el pH, conductividad eléctrica (uS/cm), y turbidez (NTU), siendo analizados a través del multiparámetro Termo Fisher Scientific; la concentración inicial de iones NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} se determinaron mediante tests colorimétricos Visocolor Eco y Fotómetro PF-12 Macherey Nagel en el Laboratorio de Investigación de Aguas (LIA) de la Universidad Nacional de Trujillo.

En la elaboración de biochar se utilizó pulpa de bagazo de caña, considerado un residuo de biomasa⁶, procedente de la compactación del tallo de caña de azúcar en la extracción de guarapo (jugo de caña de azúcar). Se recolectaron muestras de bagazo de caña en los alrededores del Mercado Zonal Palermo de Trujillo, La Libertad, Perú.

Pre-tratamiento de las materias primas

En el punto de monitoreo se tomaron muestras de 5 litros cada hora desde las 8:00 am hasta las 4:00 p.m., conformando una muestra compuesta. Dejando sedimentar por espacio de 24 horas.

El bagazo de caña (biomasa) recolectado se cortó a tamaños < 40 cm, lavados con agua desionizada y secados a condiciones naturales (corriente de aire y bajo sombra); posteriormente se trituró a tamaños < 8 cm, secados en estufa a 105°C durante 24 h^{7,8}.

La biomasa fue llevada a pirolisis bajo condiciones de oxígeno limitado en una cápsula de acero acoplada a un horno mufla, a una temperatura de 350°C, durante un tiempo de calcinación de 3 horas (tratamiento térmico)⁸⁻¹⁰.

El biochar obtenido fue sometido a proceso de molienda hasta tamaños < 2 mm, teniendo como consecuencia un aumento del área superficial¹⁰.

Ensayos de adsorción en sistema batch

Se utilizaron dosis de biochar de: 0,025; 0,050; 0,100; 0,150 y 0,200 g, en 50 ml de muestra de agua residual, mediante agitación constante a 150 rpm a temperatura ambiente $22 \pm 0,5$ °C. Durante el proceso de adsorción de iones, se tomaron muestras a 2 y 4 horas de contacto, previo a los respectivos análisis de iones las muestras se filtraron.

Todos los análisis de adsorción se realizaron por triplicado, mostrando en los resultados el promedio de las réplicas.

Análisis estadístico

La caracterización fisicoquímica de las materias primas y los experimentos de remoción se realizaron por triplicado, y el error estándar se obtuvo mediante estadística descriptiva en ORIGIN PRO 9.1, al igual que el ajuste de los gráficos. Los modelos lineales y cuadráticos de optimización se ajustaron utilizando MATLAB 2018b, y se utilizaron los valores de R2 para comparar el rendimiento de los modelos. Las correlaciones se analizaron con la prueba de Pearson (bivariada) en $p = 0,05$ por INFOSTAT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las aguas residuales

En la tabla 1 se presentan los valores de los parámetros analizados en la caracterización fisicoquímica de las muestras sedimentadas. Si bien el fósforo es uno de los nutrientes fundamentales para el desarrollo biológico, concentraciones elevadas de fosfatos en medios acuáticos provoca un fenómeno conocido como eutrofización, por ende, la concentración máxima de PO_4^{3-} permitido en efluentes debe encontrarse en rangos de 2,0 a 0,1 ppm, en general, su alta concentración es vinculada con el uso frecuente de detergentes¹¹, utilizados habitualmente en variadas formas de limpieza (materiales de laboratorio, ambientes de estudio, áreas de trabajo, entre otras) como se observa en la tabla 1, la concentración de PO_4^{3-} se encuentra 20 veces por encima de los rangos anteriormente mencionados.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de las muestras de experimentación

Parámetros	Facultad Enfermería (AE)	Futura PTAR (AP)	Agua para experimentación ^a 1 (AE) : 1 (AP)
pH	8,00	8,15	8,06 ± 0,036
Turbiedad (NTU)	1,46	2,63	1,97 ± 0,036
Conductividad (mS.cm ⁻¹)	2,86	3,14	3,13 ± 0,059
Cianuro (mg.L ⁻¹)	0,01	< 0,01	0,01 ± 0,000
Nitrito (mg.L ⁻¹)	0,50	0,40	0,35 ± 0,007
Nitrato (mg.L ⁻¹)	9,00	40,00	27,00 ± 0,943
Fosfato (mg.L ⁻¹)	30,00	7,50	40,00 ± 0,377
Amonio (mg.L ⁻¹)	83,50	130,00	117,5 ± 0,094

^a Valores son promedios ± error estándar ($n=3$).

En cuanto a los compuestos nitrogenados, se encuentran presentes dentro de un proceso de nitrificación, iniciando con el ion NH_4^+ , considerado como evidencia de reciente contaminación, su origen se debe principalmente a la materia orgánica presente en los desechos sanitarios cuya salida conecta directamente a la red de alcantarillado, donde se encuentran compuestos de nitrógeno presentes en la materia orgánica, respecto a los iones NO_2^- y NO_3^- , se forman mediante la transformación del ion amonio, donde los desechos con presencia de nitrógeno orgánico se degradan formando amoniaco, el cual en medios acuosos reacciona con iones hidronio transformándose en iones amonio posteriormente, mediante bacterias autótrofas aerobias, son oxidados formando iones nitritos, los cuales al oxidarse nuevamente dan origen a iones nitratos finalizando el proceso de nitrificación¹².

Efecto de la dosis de biochar y el tiempo de contacto

En la figura 1 se presentan los valores de los porcentajes de remoción de los iones en estudio, en función de la dosificación y tiempo de contacto para cada tratamiento.

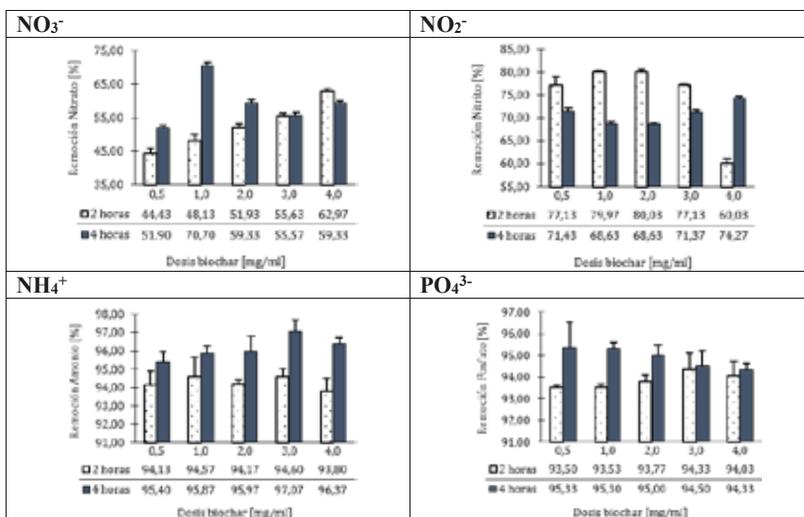


Figura 1. Evaluación de la dosis de biochar [mg/ml] en el porcentaje de remoción de NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y PO₄³⁻.

En la figura 1 se observa que los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron en un tiempo de contacto (TC) de 4 horas con la excepción del ión NO₂⁻, lográndose una remoción mayor al 90 % para PO₄³⁻ y NH₄⁺; puesto que se ha demostrado que estos iones presentan una mejor eficiencia en su remoción en comparación con otros^{13,14}. La figura 2 demuestra que la capacidad de remoción de PO₄³⁻ y NH₄⁺ no se ve influenciada por la dosis de biochar ni por el TC en los rangos estudiados; puesto que al aumentar la dosis de biochar y el TC no hubo una mejora significativa en la remoción de iones. El NH₄⁺ logra alcanzar su mayor porcentaje de remoción en un TC de 1h utilizando Biochar producido a partir de aserrín de roble¹³.

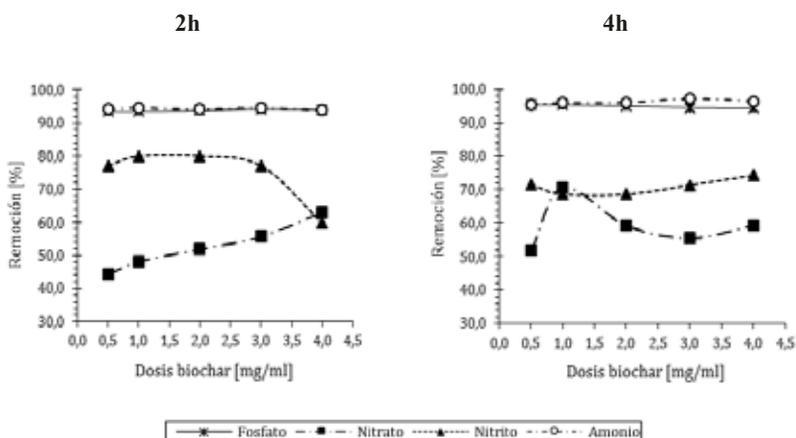
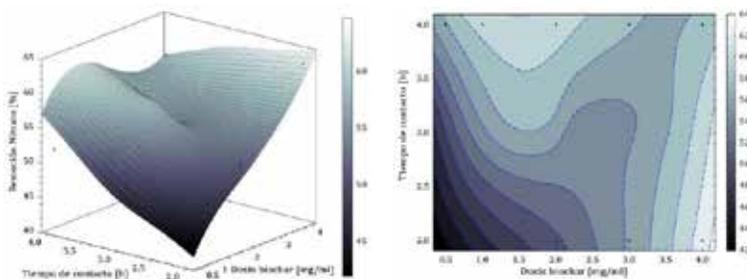
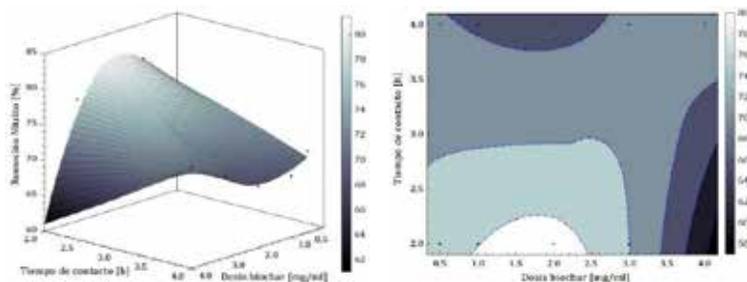


Figura 2. Análisis comparativo del porcentaje de remoción de NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ y PO₄³⁻ a tiempos de contacto de 2h y 4h.

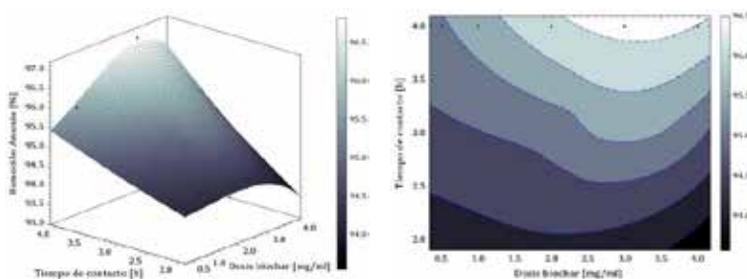
A



B



C



D

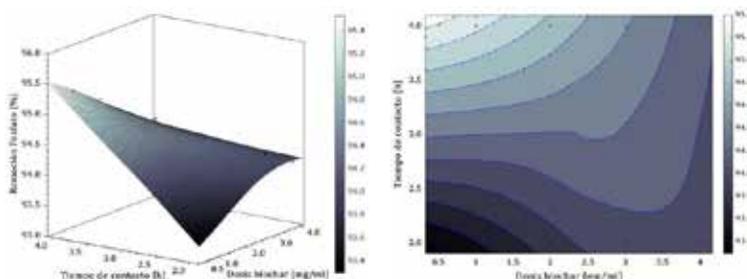


Figura 3. Gráficos de superficie 3D y contorno 2D para remoción de (a) NO_3^- ; (b) NO_2^- ; (c) NH_4^+ y (d) PO_4^{3-} a diferente dosificación de biochar y tiempo de contacto.

Analizando la figura 3, se observa que los mejores porcentajes de remoción del ión nitrato NO_3^- , se obtienen a dosis altas de biochar en TC bajos y a dosis bajas necesitan TC altos, debido a la baja concentración inicial que presentan estos tipos de aguas residuales.

Respecto al ion NO_2^- se observa una mejor remoción a TC cortos, debido a las bajas concentraciones presentes en la muestra de ARD de esta manera; a tiempos < 3h y dosificaciones inferiores a 3,0 mg/ml se obtienen los mejores resultados; sin embargo, al aumentar el TC se observa una disminución del porcentaje de remoción, lo que se debe a la oxidación de NH_4^+ generando iones nitritos, provocando un aumento en su concentración.

Para el PO_4^{3-} y NH_4^+ se observa que los mejores porcentajes de remoción se presentan en tiempos de contacto mayores a 3 horas y dosis de biochar superiores a 1 mg/ml para el NH_4^+ y menores a 2,5 mg/ml para el PO_4^{3-} ; como se muestra en la tabla 1, el NH_4^+ es el ion de mayor concentración que presenta las aguas residuales, por tal motivo necesita mayores concentraciones para una mejor remoción.

La tabla 2 presenta las soluciones de la predicción de respuesta múltiple para la remoción de los iones, donde se evaluó cinco posibles soluciones y se verificó que el mejor tiempo de contacto para obtener los mejores porcentajes de remoción es de 4h; sin embargo, se encontró que 1 mg/ml es la mejor dosis de biochar obteniendo una deseabilidad compuesta del 71,9 % de la remoción de los iones estudiados; también se encontró que 4 mg/ml de dosis de biochar a 4h de tiempo de contacto nos da una deseabilidad compuesta del 61,5 % de remoción; pero en términos de rentabilidad para la aplicación de biochar en la remoción de iones, las condiciones de la solución 1 son las deseables para esta aplicación¹⁵.

Tabla 2. Soluciones de la predicción de respuesta múltiple para la remoción de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} .

Solución	Tiempo de contacto [h]	Dosis biochar [mg/ml]	Remoción [%]				Deseabilidad compuesta
			NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	
1	4	1	95,87	68,63	70,70	95,30	0,71933
2	4	4	96,37	74,27	59,33	94,33	0,61596
3	4	2	95,97	68,63	59,33	95,00	0,60351
4	4	3	97,07	71,37	55,57	94,50	0,60206
5	4	0,5	95,40	71,43	51,90	95,33	0,53067

La figura 4 presenta la región óptima de remoción de los iones por superposición de gráficas de contornos, siendo la región estimada en un tiempo de contacto entre 3,5 – 3,8 h y dosis de biochar 1,25 – 1,75 mg/ml.

Por lo tanto, en base a los resultados de este estudio, se recomienda una dosis de adsorción de 1,5 mg/ml durante un tiempo de contacto de 3,6 h para experimentos de remoción múltiple. Con la dosificación y tiempo de contacto mencionado, se encontrará un equilibrio en la remoción de los iones del 95,7 %; 94,6 %; 72,0 % y 57,0 % para NH_4^+ , PO_4^{3-} , NO_2^- y NO_3^- , respectivamente.

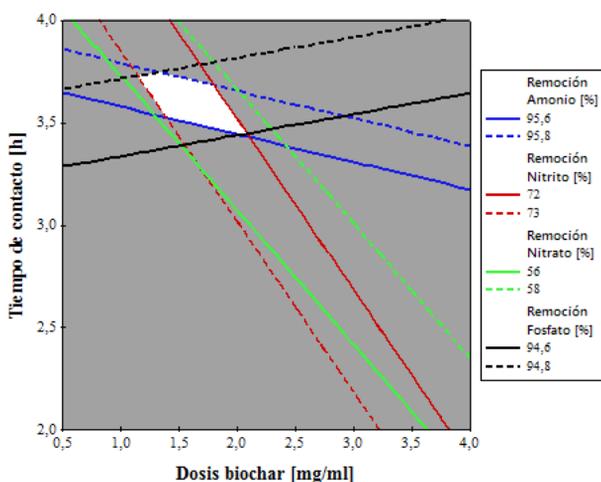


Figura 4. Superposición de gráficas de contornos 2D de regiones con alto potencial de remoción para NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} .

Análisis del ajuste de los efectos lineales y cuadráticos sobre la remoción

Se ha realizado un ajuste de modelos con efecto lineal y cuadrático sobre las variables de estudios (dosis de biochar y el tiempo de contacto) para poder optimizar la remoción de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} . La tabla 3 presenta el resumen estadístico del ajuste de modelos, se muestra solamente que el modelo depende del tiempo de contacto sobre la remoción de fosfato y amonio su ajuste explica el 64,11 % y 78,90 % de la variación total en los datos sobre el promedio, respectivamente. Asimismo, estos modelos son estadísticamente significativos a nivel de probabilidad de 95 %, mostrando un $p = 0,003$ para fosfato y un $p = 0,000$ para amonio. Por lo tanto, se interpreta que el aumento del tiempo de contacto tiene efectos crecientes sobre la remoción de estos contaminantes. Adicionalmente, para mejorar y optimizar la remoción simultánea de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} , se ajustaron modelos cuadráticos que expliquen la mejora de las interacciones bivariadas sobre la remoción; se demostró que el ajuste de los modelos sobre la remoción mejora cuando se estudian efectos bivariados, porque explican alrededor del 95 % de la variación de la data. El nitrito, fosfato y amonio presentan un R^2 de 96,15 %, 96,12 % y 93,01 % que explica la validación del modelo para la optimización del modelo; sin embargo, el modelo del nitrito es solo explicado por un 57,59 % de la variación total de la data.

Tabla 3. S Resumen estadístico del ajuste de regresión lineal y cuadrática para la optimización de la remoción de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} .

Fosfato (PO_4^{3-})								
Efecto	GL	SC Ajust.	MSE	Valor F	Valor p	Resumen del modelo		
						RMSE	R-cuad.	R-cuad Ajust.
A	1	0,00028	0,00028	17,08	0,003*	0,00406	68,10%	64,11%
B	4	0,00001	0,00000	0,03	0,997	0,00897	2,42%	0,00%
A : B	6	4,03543	0,01785			0,13360	97,41%	96,12%
Nitrato (NO_3^-)								
Efecto	GL	SC Ajust.	MSE	Valor F	Valor p	Resumen del modelo		
						RMSE	R-cuad.	R-cuad Ajust.
A	1	0,01142	0,01142	2,26	0,171	0,07102	22,06%	12,32%
B	4	0,02000	0,00500	0,79	0,580	0,07972	38,64%	0,00%
A : B	6	370,23123	24,32619			4,93216	71,72%	57,59%
Nitrito (NO_2^-)								
Efecto	GL	SC Ajust.	MSE	Valor F	Valor p	Resumen del modelo		
						RMSE	R-cuad.	R-cuad Ajust.
A	1	0,00396	0,00396	1,03	0,339	0,06188	11,45%	0,38%
B	4	0,00812	0,00203	0,38	0,813	0,07276	23,48%	0,00%
A : B	6	336,12423	1,47599			1,21490	97,43%	96,15%
Amonio (NH_4^+)								
Efecto	GL	SC Ajust.	MSE	Valor F	Valor p	Resumen del modelo		
						RMSE	R-cuad.	R-cuad Ajust.
A	1	0,00090	0,00090	34,64	0,000*	0,00510	81,24%	78,90%
B	4	0,00013	0,00003	0,16	0,947	0,01401	11,65%	0,0%
A : B	6	10,34009	0,08422			0,29021	95,34%	93,01%

* Significativo en el nivel de probabilidad 0,05

Nota. A: Tiempo de contacto, B: Dosis biochar

CONCLUSIONES

El biochar de bagazo de caña de azúcar es un adsorbente verde y de bajo costo en el campo de la remediación ambiental, demostrando gran potencial en la remoción de contaminantes de las aguas residuales municipales, principalmente en NH_4^+ y PO_4^{3-} , obteniéndose porcentajes de remoción mayores al 90 %; el uso de biochar como adsorbente proporciona un medio económicamente viable para tratar la biomasa residual.

Las condiciones óptimas de remoción simultánea de NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} de las aguas residuales municipales utilizando biochar a partir de bagazo de caña de azúcar se encuentra en un tiempo de contacto entre 3,5 – 3,8 h y dosis de biochar entre 1,25 – 1,75 mg/ml.

AGRADECIMIENTO

Al Laboratorio de Investigación en Aguas “LIA” de la Escuela de Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de Trujillo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ye Y, Ngo HH, Guo W, Liu Y, Li J, Liu Y, et al. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Sci Total Environ*. 2017; 576: 159-171.
2. Cui X, Dai X, Khan KY, Li T, Yang X, He Z. Removal of phosphate from aqueous solution using magnesium-alginate/chitosan modified biochar microspheres derived from *Thalia dealbata*. *Bioresour Technol*. 2016; 218:1123-1132.
3. Yu P, Xue Y, Gao F, Liu Z, Cheng X, Yang K. Phosphorus Removal from Aqueous Solution by Pre- or Post-Modified Biochars Derived from Agricultural Residues. *Water Air Soil Pollut*. 2016; 227:370. doi: 10.1007/s11270-016-3066-x
4. Mizuta K, Matsumoto T, Hatate Y, Nishihara K, Nakanishi T. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresour Technol*. 2004; 95 (3): 255-257.
5. Ye Y, Huo Hao N, Guo W, Liu Y, Chang SW, Dinh Duc N, et al. A critical review on ammonium recovery from wastewater for sustainable wastewater management. *Bioresour Technol*. 2018; 268: 749-758.
6. Hafshejani LD, Hooshmand A, Naseri AA, Mohammadi AS, Abbasi F, Bhatnagar A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecol Eng*. 2016, 95: 101-111.
7. Rice EW, Baird RB, Eaton AD, Clesceri LS. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd Edition ed. Washington: American Water Works Association, Water Environment Federation: 2012; p 1496.
8. Kameyama K, Miyamoto T, Shiono T, Shinogi Y. Influence of Sugarcane Bagasse-derived Biochar Application on Nitrate Leaching in Calcaric Dark Red Soil. *J Environ Qual*. 2012; 41 (4): 1131-1137.
9. Jung K-W, Jeong T-U, Kang H-J, Chang J-S, Ahn K-H. Preparation of modified-biochar from *Laminaria japonica*: Simultaneous optimization of aluminum electrode-based electro-modification and pyrolysis processes and its application for phosphate removal. *Bioresour Technol*. 2016; 214: 548-557.
10. Lou K, Rajapaksha AU, Ok YS, Chang SX. Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions. *Chem Spec Bioavailab*. 2016; 28(1-4): 42-50.
11. Rueda R, De los Santos A, Fuentes A, Gutiérrez G. Toxicidad letal y subletal del fosfato de sodio dibásico y efectos en branquias y conducta de las crías del pez goodeido *Skiffia multipunctata*. *Hidrobiología*. 2014; 24 (3): 207-214.
12. Sardiñas O, Pérez A. Determinación de nitrógeno amoniacal y total en aguas de consumo y residuales por el método del fenato. [Internet]. *Rev Cubana Hig Epidemiol*. 2004; 42 (2). [Citado 12 set 2018] Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-30032004000200002
13. Wang Z, Guo H, Shen F, Yang G, Zhang Y, Zeng Y, et al. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La)-involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH₄⁺), nitrate (NO₃⁻), and phosphate (PO₄³⁻). *Chemosphere*. 2015; 119: 646-653.

14. Bock E, Smith N, Rogers M, Coleman B, Reiter M, Benham, B. et al. Enhanced Nitrate and Phosphate Removal in a Denitrifying Bioreactor with Biochar. *J Environ Qual.* 2015; 44(2): 605-613.
15. Yin Q, Wang R, Zhao Z. Application of Mg-Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *J Clean Prod.* 2018; 176: 230-240.

LIXIVIACIÓN DE PLATA A TEMPERATURAS ALTAS EN MINERAL COMPLEJO DE PIRITA

Américo Suazo Ramos Hurtado*

RESUMEN

El estudio de investigación se llevó a cabo de una muestra de relave pirita-plata que facilitó la Empresa Administradora Cerro S.A.C. ubicada en el distrito Simón Bolívar, provincia y región de Pasco. La importancia de los aportes de investigación para su mejor tratamiento a este material obedece a que tiene como stock un millón de toneladas con un promedio de ley de 5,14 ozAg/t y otros dos millones con ley entre 5 a 6 ozAg/t. Estas últimas no han tenido ningún tratamiento previo, por lo tanto, se espera determinar el método adecuado para optimizar la recuperación de plata en este mineral complejo de pirita-plata.

La recuperación de plata en este mineral complejo por el método de flotación alcanzó 20 %, conllevando a definirlo como un mineral refractario a este proceso, por lo tanto, es materia de investigación otros procesos como lo de la lixiviación.

De la evaluación de resultados de las pruebas de lixiviación, haciendo uso de la matriz de un diseño experimental hexagonal, donde se extrapola resultados para determinar el óptimo, se determina que se puede lograr una recuperación de plata de 50,06 % (variable dependiente) con un consumo de NaCN de 4,8 kg/t (variable independiente) a una temperatura de 40 ° C (variable independiente).

El tratamiento de este mineral es refractario a la flotación, a través de lixiviación se logra recuperar no a niveles de minerales no complejos, sin embargo, los procedimientos con temperaturas altas requiere de más evaluaciones a nivel laboratorio y a nivel piloto.

Palabras clave: caracterización, lixiviación, temperatura, recuperación, plata, diseño

LIXIVIATION OF SILVER AT HIGH TEMPERATURES IN COMPLEX MINERAL

ABSTRACT

The research study was conducted on a sample of pyrite-silver tailings provided by the Administrative Company Cerro S.A.C. located in the Simón Bolívar district, province and region of Pasco. The importance of research contributions for its best treatment of this material is due to the fact that it has a stock of one million tons with an average grade of 5,14 ozAg / t and another two million with a grade between 5 to 6 ozAg / t. The latter have not had any previous treatment, therefore, it is expected to determine the appropriate method to optimize the recovery of silver in this pyrite-silver complex mineral.

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Centro del Perú, Junín, Perú
a_ramos_h@hotmail.com

The recovery of silver in this complex mineral by the flotation method reached 20 %, leading to define it as a refractory mineral to this process, therefore, it is a matter of investigation other processes such as leaching.

From the evaluation of the results of the leaching tests, making use of the matrix of a hexagonal experimental design, where results are extrapolated to determine the optimum, it is determined that a silver recovery of 50,06 % can be achieved (dependent variable) with a NaCN consumption of 4,8 kg / t (independent variable) at a temperature of 40 ° C (independent variable).

The treatment of this mineral is refractory to flotation, through leaching it is recovered not at levels of non-complex minerals, however, the procedures with high temperatures require more evaluations at the laboratory level and at the pilot level.

Key words: characterization, leaching, temperature, recovery, silver, design

INTRODUCCIÓN

La muestra en estudio es un relave de mineral pirita-plata almacenado, cuyo tratamiento por el método de flotación en los años 2011 y 2012 alcanzó sólo el 20 % de recuperación de plata de una cabeza de 6,4 oz/t. Se tiene almacenado este tipo de relave aproximadamente 1 000 000 de toneladas con ley de 5,14 oz/t.

Por la complejidad del mineral y tener un comportamiento refractario a la flotación, se optó por llevar a cabo trabajos de investigación mediante el proceso de lixiviación.

Teniendo como precedente los resultados de investigación para este mineral, tanto lo ejecutado por la misma empresa, por el Dr. Luis E. Calzada y los resultados de las pruebas preliminares de esta investigación, para poder investigar los efectos sobre la recuperación de plata a diferentes condiciones se procedió a aplicar un diseño hexagonal (Castro Ch. J; 2005: 38), tomando como las variables independientes la variación del agente lixivante (NaCN) y la variación de la temperatura.

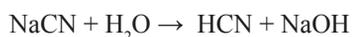
La rapidez de disolución de la plata se incrementa linealmente con el aumento en la concentración de cianuro hasta que se alcanza un máximo, más allá del cual un incremento en la concentración no proporciona una disolución del oro y de la plata, sino por el contrario tiene un efecto retardante (Combi L; 1958: 29).

Se han propuesto las siguientes fórmulas para la disolución de la Ag en soluciones de cianuro diluidas:

- 1) $4\text{Ag} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 4\text{NaOH}$
A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Elsner.
- 2) $2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
Esta ecuación fue sugerida por Janin.
- 3) $2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$
El peróxido de hidrógeno se utiliza en la siguiente ecuación:
- 4) $2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH}$

Estas dos últimas ecuaciones fueron sugeridas por Boldaender. Sin embargo, la mayoría de las ecuaciones son muy semejantes a las propuestas por Elsner. La ecuación de Elsner procederá hasta que todo el cianuro se haya consumido o hasta que todo el metal haya pasado a solución.

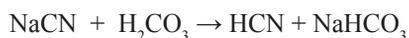
Una solución acuosa de cianuro alcalino se hidroliza de la siguiente manera:



El desarrollo de esta ecuación depende de la cantidad del álcali presente en el cianuro que se encuentra libre, si es considerable entonces la descomposición del cianuro se puede considerar despreciable, teniendo un resultado contrario si la cantidad de álcali es insuficiente.

La adición de cal a la pulpa de cianuro es prácticamente universal, no sólo para impedir la pérdida de cianuro por hidrólisis sino también para neutralizar cualquier constituyente ácido del mineral, el cual liberaría ácido cianhídrico.

En presencia de ácido carbónico se descomponen las soluciones de cianuro alcalinas de la siguiente manera:



La reacción anterior también se puede impedir por el uso de cal o de otros álcalis.

Influencia de la concentración de cianuro: Julian y Smart (1903), citado por Oyarce y Lescano (2015), opinan que los cianuros de sodio, potasio, amonio, calcio, estroncio y bario tienen el mismo poder disolvente por radical cianuro para el oro y la plata. La velocidad de reacción en la disolución de la plata se incrementa linealmente conforme aumenta la concentración de cianuro hasta alcanzar un máximo, más allá del cual un incremento en la concentración no proporciona mayor disolución del oro ni de la plata, sino por el contrario tiene un efecto retardante, tal como indica la tendencia de la figura 1.

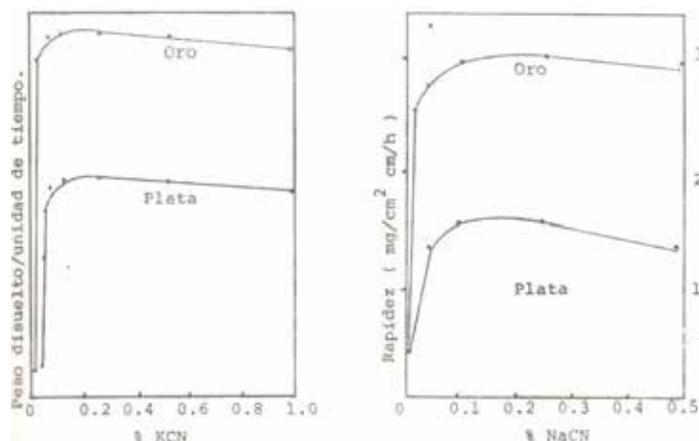


Figura 1. Efecto de la concentración de cianuro sobre la rapidez de disolución del oro y la plata.

La aplicación del calor a una solución de cianuro que contenga plata metálica presenta dos factores opuestos que afectan la rapidez de la disolución. El aumento en la temperatura incrementa la actividad de la solución y por lo tanto, la rapidez de la disolución de los valores metálicos (Julian y Smart 1903 – citado por Oyarce y Lescano - 2015). Al mismo tiempo, la cantidad de oxígeno de la solución disminuye debido a que la solubilidad de los gases decrece con el aumento de la temperatura. El efecto de incrementar la temperatura sobre la rapidez de disolución del oro y la plata se ha investigado por muchos científicos, quienes además pudieron calcular las energías de activación del proceso. La tabla 1 muestra un resumen de los resultados disponibles. La energía de activación de la plata cae en un rango de 2 a 5 kcal/mol.

Tabla 1. Energía de activación para la reacción de disolución de plata en soluciones de cianuro, Julian y Smart (Fuente: Oyarce y Lescano - 2015)

	Temp °C	PO ₂ (kPa)	Conc.% KCN	Conc.% NaCN	(KOH) g-mol/l	r.p.m	Energía de Activación (kcal/mol)	Investigador
Ag	15-25	0,21	0,043	0	10 ⁻¹	0	3,20	Lund
Ag	24- 110	3,40	0	0,18	0	895	2,40	Deitz y Halpern
Ag	15-50	1,00	0,05	0	10 ⁻³	1100	3,47	Kakovskii y Kholmanskikh

El uso del oxígeno o de un agente oxidante es esencial para la disolución del oro y la plata bajo condiciones normales de cianuración. Tales agentes oxidantes, como el peróxido de sodio, permanganato de potasio, bromo, cloro, entre otros, se han utilizado con más o menos éxito en épocas anteriores; pero debido al costo elevado que presentan estos reactivos y al manejo de los mismos ya han caído en desuso. Pero como ya se tiene un mayor entendimiento de las reacciones involucradas en el proceso de cianuración y mejor conocimiento de la función que

desempeñan los constituyentes no deseables en el mineral, han mostrado que una adecuada aereación en condiciones correctas da tan buenos resultados como con el uso de los agentes oxidantes..

Los rendimientos de extracción de plata mediante el proceso de lixiviación ácido-clorurante son sensibles a la granulometría del mineral y la temperatura. Un P80 de 18 μm y una temperatura de 60 oC permiten obtener un rendimiento máximo de plata del orden de 55 %. Es importante remarcar el menor tiempo (2 h) de lixiviación para alcanzar este porcentaje (Calzado Luis E: 2012: 4-12).

PARTE EXPERIMENTAL

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en el laboratorio metalúrgico de la Empresa Administradora Cerro S.A.C.

La muestra a lixiviar fue relave pirita-plata con una ley de 5.14 oz/t y una granulometría de P80 de 54 μm .

Equipos utilizados:

- Reactor de 2 litros para temperaturas altas
- Dosificadores de reactivos
- Estufa universal Memmert
- Potenciómetro digital
- Balanza analítica
- Tamizadora Ro – tap-

Análisis mineralógico de la muestra

La caracterización de la muestra fue realizada por un microscopio óptico, equipo de difracción de rayos X y un microscopio electrónico de barrido (scanning electron microscope, SEM). Los resultados de tales caracterizaciones indican que existen limitantes que impiden una extracción total de la plata, como elemento valioso de la muestra. El principal obstáculo es que la plata se encuentra en un tamaño muy pequeño e incluido dentro de la matriz de la pirita. Esta morfología añadida a la contextura compacta de la pirita (mínimo de porosidad) hace que la exposición del elemento valioso a la solución lixivante se limite y traiga como consecuencia una disminución a su extracción en la solución impregnada.

El análisis por SEM fue realizado utilizando dos programas de análisis distintos - una específica para fases reducidas (elementos nativos, sulfuros, sulfosales, etc.) y otra específica para fases oxidadas (óxidos, carbonatos, sulfatos y silicatos), de esta manera una serie de granos fueron estudiados cuantitativamente, las que se detallan en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Composición mineralógica aproximada del mineral

Pirita	70 – 75 % peso
Cuarzo	17 – 19 % peso
Hinsdalita	0,9 – 1,0 % peso
Cobre gris + sulfoantimoniuro de Cu/Pb	0,4 – 0,6 % peso
Galena + sulfato de plomo	0,6 – 0,8 % peso
Blenda	0,1 – 0,3 % peso

Tabla 3. Textura mineralógica del mineral compuesto

Nombre	Forma	Abundancia Relativa	Tamaño de Grano (µm)
Pirita	Libre	I	20 - 200
	Asociado al cuarzo	I	200
	Asociado a la galena	III	30
	Presenta inclusiones de chalcopirita	III	< 5
	Presenta inclusiones de cobre gris	III	< 5
	Presenta inclusiones de sulfosal rico en bismuto	III	< 5
	Asociada a la blenda	III	< 20
Cuarzo	Libre	I	100 - 300
	Asociado a la pirita	I	200
	Asociado al Al, S, P, Pb, Ba, Ca	II	15 - 20
Galena	Libre	III	10 - 70
	Asociada a la pirita	III	< 30
Blenda	Libre	III	< 80
	Asociada a la pirita	III	< 20
Tenantita	Libre	III	30 - 100
	Inclusiones en la pirita	III	< 5
	Asociado a la pirita	III	< 5
	Presenta enriquecimiento puntual de plata	II	< 3
Tetrahedrita	Libre	III	30 - 100
	Inclusiones en la pirita	III	< 5
	Presenta enriquecimiento puntual de plata		< 3
Proustita	Libre	III	< 12
	Mixta con la pirita	III	
Hinsdalita	Libre	III	> 300
Covelita	Libre	III	< 5
Cuprita	Libre	III	< 5
Freibergita	Libre	III	< 5
Sulfoantimoniuro de Fe y Ag	Libre	III	< 5
Sulfosal rico en Bismuto	Inclusiones en la pirita	III	6
Sulfuro de Plata	Libre	III	< 12
Sulfuro de Ag, Cu, Fe	Libre	III	< 12
Sulfoarseniuro de Ag, Cu, Fe	Libre	III	< 12
Oxidos de Fierro	Libre	III	

Donde I = Contenido alto, II = Contenido medio y III = Contenido bajo

Pruebas de lixiviación

Las pruebas preliminares se llevaron a cabo considerando los parámetros descritos en la tabla 4 y tabla 5, donde la tabla 4 describe el estándar de lixiviación utilizado en la Empresa Administradora Cerro SAC.

Tabla 4. Variables fijas en la lixiviación

VARIABLES FIJAS	VALOR
Peso de relave	0,50 kg
Peso de solución	0,61 kg
P ₈₀	54 μm
Tiempo de oxidación	8 horas
pH	10,8
H ₂ O ₂ al 50 %	9,2 kg/TM
Porcentaje de sólidos	45 %
Dilución (L/S)	1,22

Tabla 5. Variables de estudio en la lixiviación

VARIABLES DE ESTUDIO	VALOR
NaCN	3 600 ppm, 5 500 ppm y 7 000 ppm
Período de cianuración	12 h, 24 h, 48 h y 72 h

Los resultados se muestran en la tabla 6, donde se determina que con una concentración de 5 500 ppm de NaCN en un período de cianuración de 48 horas, se obtiene la mejor recuperación de plata (47,2 %).

Tabla 6. Balance de plata

(NaCN) ppm	Cab. E.	Cab. C.	Cola	Ext. 12 h	Ext. 24 h	Ext. 48 h	Ext. 72 h
	oz/t	oz/t	oz/t	%	%	%	%
3 600	5,1	5,0	2,8	40,6	41,6	44,5	43,8
5 500	5,1	5,4	2,9	43,9	45,9	47,2	44,7
7 000	5,1	5,3	2,9	41,7	43,6	45,5	43,1

Las pruebas finales se llevaron a cabo a través de un diseño hexagonal, donde los detalles se muestran en las tablas 7, 8 y 9. La tabla 7 muestra el período de cianuración óptimo obtenido en sus experimentos del Dr. L. Calzada, donde sólo se utiliza 2 hr de período de cianuración para obtener la más alta recuperación a temperaturas altas, mientras que en la tabla 8 definimos los rangos de evaluación de las dos variables independientes que influyen con mayor relevancia para obtener la variable dependiente (% de recuperación de Ag).

Tabla 7. Variables fijas en la lixiviación

VARIABLES FIJAS	VALOR
Peso de relave	0,50 kg
Peso de solución	0,61 kg
P80	54 μm
Tiempo de oxidación	8 horas
Período cianuración	2 horas
pH	10,8
H ₂ O ₂ al 50%:	9,2 kg/t
Porcentaje de sólidos	45 %
Dilución (L/S)	1,22

Tabla 8. Variables de estudio en la lixiviación

VARIABLES DE ESTUDIO	VALOR
NaCN (X ₁)	3 - 6 kg/t
Temperatura (X ₂)	20 - 60 °C

Haciendo uso del diseño hexagonal para pruebas experimentales determinaremos un modelo de segundo orden a fin de procesar e identificar los valores que conllevan a determinar la recuperación óptima de plata en los rangos de evaluación de las variables de estudio de la tabla 8, considerando sus rangos mínimos y máximos para cada uno de ellos.

Para ello se llevará a cabo nueve pruebas, seis puntos experimentales correspondientes a un hexágono y tres puntos replicados en el centro de un plano cartesiano de -1 a 1 y es descrito apropiadamente mediante un modelo matemático de segundo orden y una superficie de respuesta que represente la región óptima de recuperación.

Tabla 9. Valores de variables independientes para las pruebas a nivel experimental.

PRUEBAS	NIVEL DE DISEÑO HEXAGONAL		NIVEL EXPERIMENTAL NaCN, kg/t Temperatura, °C	
	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂
1	1	0	6	40,00
2	0,5	0,866	5,25	57,32
3	-0,5	0,866	3,75	57,32
4	-1	0	3	40,00
5	-0,5	0,866	3,75	22,68
6	0,5	0,866	5,25	22,68
7	0	0	4,5	40,00
8	0	0	4,5	40,00
9	0	0	4,5	40,00

Determinación de resultados:

Correspondiendo para el diseño una fórmula cuadrática parabolode elíptico, según Castro Ch. J; 2005: 38:

$$Y = B_0 + B_1 * X_1 + B_2 * X_2 + B_{11} * X_{12} + B_{22} * X_{22} + B_{12} * X_1 * X_2 \dots\dots(Ecuación 1)$$

Tabla 10. Constantes de ajuste en la ecuación 1

CONSTANTES	VALOR
B ₀	0,23094688
B ₁	0,7
B ₂	-0,05773672
B ₁₁	-1,21666667
B ₁₂	0,23094688
B ₂₂	-0,95005574

Con un nivel de significación de 0,05 el modelo matemático obtenido en el diseño hexagonal es significativo, teniendo como resultado $R^2 = 0,9845$.

Tabla 11. Respuestas según experimento y modelo matemático de la ecuación 1.

PRUEBA	% RECUPERACIÓN	% RECUPERACIÓN
	POR EXPERIMENTO	POR ECUACIÓN
1	49,50	49,45
2	49,30	49,35
3	48,50	48,45
4	48,00	48,05
5	48,80	48,75
6	49,20	49,25
7	50,00	49,97
8	49,80	49,97
9	50,10	49,97

Tabla 12. Recuperaciones de plata (%) por modelamiento matemático según ecuación (1).

NaCN	°C	20,00	24,00	28,00	32,00	36,00	40,00	44,00	48,00	52,00	56,00	60,00
Kg/t	$X_1 \setminus X_2$	-1	-0,8	-0,6	-0,4	-0,2	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
3	-1	47,39	47,67	47,88	48,01	48,07	48,05	47,95	47,78	47,53	47,21	46,81
3,3	-0,8	47,92	48,21	48,43	48,57	48,64	48,63	48,54	48,38	48,14	47,83	47,44
3,6	-0,6	48,35	48,66	48,88	49,04	49,11	49,11	49,03	48,88	48,65	48,34	47,96
3,9	-0,4	48,69	49,00	49,24	49,40	49,48	49,49	49,42	49,28	49,06	48,76	48,39
4,2	-0,2	48,93	49,25	49,50	49,67	49,76	49,78	49,72	49,58	49,37	49,09	48,72
4,5	0	49,07	49,40	49,66	49,84	49,94	49,97	49,92	49,79	49,59	49,31	48,96
4,8	0,2	49,12	49,46	49,72	49,91	50,02	50,06	50,02	49,90	49,71	49,44	49,10
5,1	0,4	49,07	49,42	49,69	49,89	50,01	50,05	50,02	49,91	49,73	49,47	49,14
5,4	0,6	48,92	49,28	49,56	49,76	49,89	49,95	49,93	49,83	49,66	49,41	49,08
5,7	0,8	48,67	49,04	49,33	49,55	49,68	49,75	49,74	49,65	49,48	49,24	48,92
6	1	48,33	48,70	49,00	49,23	49,38	49,45	49,45	49,37	49,21	48,98	48,67

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las pruebas preliminares de lixiviación con el mineral en estudio a una granulometría de 54 μm (relave del proceso de flotación), se determina que el NaCN a una concentración de 5 500 ppm ofrece la mejor recuperación de plata por el método de lixiviación (47,2 %), siendo el consumo de NaCN de 4,77 kg/t (tabla 6). Por lo tanto, consideramos la influencia del consumo de cianuro muy determinante para la recuperación de plata. También considerando la relevancia de la temperatura de sólo 2 horas de lixiviación en los experimentos de L. Calzada, para lograr una optimización a través del diseño de experimentos hexagonal, consideramos al consumo de NaCN y la temperatura como nuestras variables independientes (tabla 8) y la variable dependiente al % de recuperación de Ag.

En función a la matriz del diseño hexagonal y los rangos establecidos para los experimentos (tabla 9), se ejecuta la pruebas y los resultados de recuperación se nombra en la tabla 11, donde también figura los resultados obtenidos al calcular haciendo uso de la ecuación matemática (1). Con un nivel de significación de 0,05 el modelo matemático obtenido en el diseño hexagonal es significativo, teniendo como resultado $R^2 = 0,9845$. Por lo tanto, es un modelo matemático confiable para proyectar resultados.

Construyendo una tabla de resultados haciendo uso de la ecuación (1) determinamos que el óptimo bajo los rangos de estudio de las variables dependientes, se puede obtener una recuperación de 50,06 % de Ag con un consumo de NaCN de 4,8 kg/t y 40 °C de temperatura (tabla 12).

Las variables del proceso de lixiviación para lograr una máxima recuperación de plata proyectada se detalla en la tabla 13.

Tabla 13. Variables de proceso de lixiviación óptimo.

VARIABLES	VALOR
Peso de relave	0,50 kg
Peso de solución	0,61 kg
P80	54 μm
Tiempo	de 8 horas
Tiempo	de 2 horas
pH	10,8
H ₂ O ₂ al 50 %:	9,2 kg/t
Porcentaje de dilución (L/S)	45 %
NaCN (5500 ppm)	1,22
Temperatura	4,8 kg/t
	40 °C

CONCLUSIONES

- Es viable la recuperación de plata de los relaves pirita-plata a través del proceso de lixiviación, logrando alcanzar 50,06 % de recuperación de plata (tabla 12) haciendo uso como agente lixivante el cianuro de sodio con un consumo de NaCN de 4,8 kg/t y 40 °C de temperatura.
- El cianuro de sodio aplicado a este mineral tiene mejor lixiviación a una concentración de 5 500 ppm (tabla 6).

AGRADECIMIENTO

A la Empresa Administradora Cerro S.A.C. por haberme permitido llevar a cabo las pruebas de investigación y al Ing. Marco Coronel Soto, responsable del laboratorio metalúrgico, por la información emitida y el apoyo en las pruebas experimentales.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cambi L. Cyanidation of gold and analogous metals by hydrocyanic acid and oxygen; Att, Accad, nazl Lincei, Rend. Classes sci. fis. 1958; 24: 20-56.
2. Julian H, Smart E. Cyaniding gold and silver ores. London: Charles Griffin and Company Ltd.; 1904.
3. Calzado LE. Estudio del comportamiento a la lixiviación de la pirita de Cerro de Pasco con contenido de plata. Cerro de Pasco: Empresa Administradora Cerro S.A.C.; 2012.
4. Parga JR, Carrillo FR. Avances en los métodos de recuperación de oro y plata de minerales refractarios. Rev Met Madrid. 1996; 32(4): 254-266.
5. Canseco DE. Metalurgia del oro y plata. Lima: Editorial UNI; 1978, pp 44- 147.
6. Meza L. Aspectos fundamentales de los procesos hidrometalúrgicos de los metales preciosos. Medellín-Colombia; 1981. p. 1-80.
7. Temolada J. Optimización del Proceso de Recuperación de Oro por Cianuración Mediante Variantes Hidrometalúrgicas en el Tratamiento de Concentrados Piritosos Refractarios. II Simposio de Geología, Minas y Metalurgia del Oro; junio-julio 1993; Lima-Perú.
8. Castro ChJ. Optimización del proceso de flotación de concentrado de zinc en la Compañía Minera “Yauliyacu” S.A. mediante diseños experimentales. [Tesis]. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2005.

ANÁLISIS PROXIMAL Y CUANTIFICACIÓN DE ANTOCIANINAS TOTALES EN *Zea mays* VARIEDAD MORADA SOMETIDO A DIFERENTES PROCESOS DE SECADO

Valle Campos Manuel^a, García Ceccarelli Jorge^a, Laos Anchante Doris^a,
Yarasca Carlos Eliades^b, Loyola Gonzales Eddie^a, Surco-Laos Felipe^{a*}

RESUMEN

El *Zea mays*, variedad morada, es una planta oriunda de América que tiene el grano y la coronta de color morado, gracias a las antocianinas que son los pigmentos que le confieren este color. El presente trabajo tuvo como objetivo analizar la influencia de los diversos procedimientos de secado del maíz morado que ejecutan los productores del valle de Ica, sobre la composición química proximal y el contenido de antocianinas totales. Se aplicó 5 procedimientos de secado, los que se codificaron de T1 a T5 y se analizó las corontas y los granos por separado; se observa que los diferentes tratamientos no afectan significativamente la composición química proximal de la coronta ni del grano; sin embargo, los tratamientos 3 y 4 preservaron un mayor contenido de antocianinas en la coronta (1513 y 1516 mg/100g), mientras que el tratamiento 2 preservó un mayor contenido de antocianina en el grano (907,1 mg/100g).

Palabras clave: *Zea mays*, secado, antocianinas, composición proximal

PROXIMAL ANALYSIS AND QUANTIFICATION OF TOTAL ANTHOCYANES IN *Zea mays* VARIETY DWELLED SUBMITTED TO DIFFERENT DRYING PROCESSES

ABSTRACT

The *Zea mays* purple variety is a plant native to America that has purple grain and crown, thanks to the anthocyanins that are the pigments that give this color. The objective of this work was to analyze the influence of the various drying procedures of the purple maize carried out by the producers of the Ica valley, on the proximal chemical composition and the content of total anthocyanins. 5 drying procedures were applied, which were coded from T1 to T5 and the coronas and grains were analyzed separately; it is observed that the different treatments do not significantly affect the chemical composition of the crown

^a Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica

* Felipesurco@gmail.com

or the grain; however, treatments 3 and 4 preserved a higher content of anthocyanins in the crown (1513 and 1516 mg / 100g), while treatment 2 preserved a higher content of anthocyanin in the grain (907,1 mg / 100g).

Key words: *Zea mays*, dried, anthocyanins, proximal composition

INTRODUCCIÓN

Zea mays L. es una planta oriunda de América, se cultiva en las costas de casi todo el continente americano hasta las tierras altas de alrededor de 4000 msnm en los Andes; se siembra en las regiones secas con una precipitación media inferior a 400 mm y en regiones con precipitación superior a 4000 mm. Constituyó uno de los principales alimentos de las numerosas tribus indígenas en la época precolombina, a la variedad morada (maíz morado) se le atribuyen diversas propiedades medicinales^{1,2}. En el Perú su consumo es popular y masivo en forma de chicha morada y mazamorra morada³.

La coloración morada que presentan las plantas, las corontas y el pericarpio de los granos, son el resultado de un complejo trabajo de muchos genes ubicados en diferente cromosomas, lo que da como resultado la formación de pigmentos antocianicos de diferentes colores⁴.

En los últimos años se han descrito muchas propiedades benéficas del *Zea mays* L, entre las que se encuentra su capacidad antihipertensiva, hipolipemiente, hipoglicemiante y antioxidante. Todas estas propiedades se atribuyen a su alto contenido de antocianinas, en especial cianidina-3-glicósido, la antocianina que el *Zea mays* L. variedad morado tiene en mayor cantidad y que le otorga su color característico^{5,6}.

El distrito de Santiago es uno de los distritos de la provincia de Ica, en donde los pequeños agricultores se dedican al cultivo del maíz morado y utilizan diferentes tratamientos de secado de las mazorcas de maíz, estos tratamientos son realizados basados en conocimientos ancestrales transmitidos de padres a hijos durante generaciones, lo que ha ocasionado que estos agricultores tengan una agronomía de subsistencia, es decir lo que cultivan solo les alcanza para solventar sus necesidades básicas. El desconocimiento de cuál de los procesos de secado es más productivo en el rendimiento de fitonutrientes hace que los productores no puedan obtener mayores beneficios económicos⁴.

El presente trabajo tuvo como objetivo analizar la influencia de los diversos procedimientos de secado del maíz morado que ejecutan los productores del valle de Ica, sobre la composición química proximal y el contenido de antocianinas totales: en busca de establecer un sistema estandarizado de tratamiento de secado en base a estudios químicos, de forma tal que el agricultor con este conocimiento pueda obtener un mayor beneficio económico.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras. Se tomaron cinco plantas de maíz morado para cada tratamiento, el maíz fue cultivado en el distrito de Santiago, provincia y región de Ica. Las muestras fueron unidades aleatorias de una misma parcela sometidas a los diferentes tratamientos de secado (grano y mazorca).

Preparación de la muestra. Se separa los granos de la coronta manualmente y luego se muelen, se tamizan a través de una malla N° 20 y se guarda en frascos oscuros tapados herméticamente hasta su análisis⁷.

Métodos. Para el análisis químico proximal se utilizaron los siguientes métodos oficiales: Cenizas: AOAC 923.03 Ash⁷, Grasa cruda o Extracto etéreo: AOAC 920.39C⁷, Proteína: AOAC 070.09 Kjeldahl Method⁷, Carbohidratos: Por Diferencia según Collazos 1992⁸, Antocianinas totales método por diferencia de pH⁹.

La evaluación estadística de los resultados promedios del análisis químico proximal y antocianinas encontrados en cada tratamiento de la muestra fueron sujetos a parámetros descriptivos como la media aritmética, desviación estándar, así como a un ensayo T- student, Duncan con un nivel de probabilidad del 95 % ($\alpha = 0,05$)¹⁰.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se describe los cinco tratamientos que refieren usan los agricultores del valle de Ica para el secado de sus cosechas de maíz morado, y como se refiere anteriormente todas las muestras se obtuvieron de una misma parcela para evitar el efecto que podría atribuirse a condiciones de cultivo.

Tabla 1. Tratamientos de secados de maíz morado

Tratamiento de secado	Descripción
T ₁	Secado de la mazorca en la planta al sol por cuatro meses
T ₂	Secado de la mazorca en la planta al sol por cuatro meses y un mes libre de la planta
T ₃	Secado de la mazorca en la planta al sol por cinco meses
T ₄	Secado de la mazorca en la planta al sol por seis meses
T ₅	Secado de la mazorca en la planta al sol por seis meses y un mes libre de la planta

En la bibliografía analizada en el presente estudio no pudimos encontrar indicación alguna sobre diferentes procesos de secado. Como se puede apreciar existen dos posibles variables que son: el tiempo de secado y la permanencia de la mazorca en la planta. Para realización de los posteriores análisis se separó el grano de la mazorca.

En la tabla 2 podemos apreciar los resultados del análisis químico proximal de las corontas (chuzas) de los cinco tratamientos de secados empleados, se puede observar que, el de menor tiempo de secado (4 meses) es el que contiene un mayor porcentaje de humedad, lo que justificaría el menor contenido de proteína y carbohidratos, guardando correlación con el proceso mismo, mientras que en los otros tratamientos las diferencias no son significativas.

Tabla 2. Análisis químico proximal de corontas según tratamientos

Tratamientos	Análisis Proximal (g/100g)				
	Humedad	Ceniza	Proteína	Grasa	C.H.
T1	9,30 ± 0,23	3,37±0,09	6,02±0,18	0,045±0,011	81,27
T2	4,80 ± 0,37	2,05±0,11	7,56±0,22	0,050±0,013	85,54
T3	5,40 ± 0,42	2,82±0,21	7,15±0,27	0,028±0,011	84,60
T4	5,33 ± 0,34	3,42±0,05	7,19±0,23	0,050±0,008	84,01
T5	4,78 ± 0,45	3,07±0,16	7,81±0,08	0,046±0,011	84,29

Los resultados son el promedio de tres determinaciones y su desviación estándar

C.H. carbohidratos: los valores son la diferencia de los promedios según Collazos⁶.

En cuanto al análisis químico proximal de las corontas, lo que queda claro es que cuando se separa la mazorca de la planta se logra un mayor secado (T1→T2 y T4→T5). El contenido relativo de proteína lo hace un ingrediente adecuado en la preparación de alimentos balanceados para animales de invernadero.

El análisis estadístico solo presentó diferencia significativa en humedad T1, en cenizas T2, en proteína T1 y en grasa T3.

En la tabla 3, de contenido de antocianinas, podemos observar dos aspectos relevantes:

- Primero: que los tratamientos T3 y T4 son los de mayor contenido de antocianinas, lo que podría ser manifiesto que los procesos fisiológicos en la planta continúan y estos principios activos se siguen transfiriendo de tallos y las brácteas hacia la mazorca⁴, siendo el tiempo máximo de cinco meses, puesto que ambos tratamientos tienen el mismo contenido, aunque en diferentes condiciones.
- Segundo: luego de separar las mazorcas del tallo y proseguir el proceso de secado se pierde las antocianinas (T1 a T2 y T4 a T5).

Tabla 3. Contenido de antocianinas totales en corontas según tratamiento

Tratamientos	Contenido de antocianinas totales (mg/100g)	
	Base Normal	Base seca
T1	1 345 ± 84	1 430 ± 92 ^c
T2	885 ± 76	930 ± 90 ^a
T3	1 432 ± 139	1 513 ± 147 ^d
T4	1 436 ± 143	1 516 ± 151 ^d
T5	1 005 ± 103	1 056 ± 108 ^b

Letras iguales no hay diferencia estadística significativa

Por lo tanto, si es de aprovechar el contenido de antocianinas en la mazorca, el mejor tratamiento estaría representado por el T3 (5 meses); sin embargo, el tratamiento T2 presenta contenido ligeramente menor de antocianinas pero es un tiempo de secado menor (4 meses).

En tabla 4, en cuanto al contenido del análisis químico proximal del grano, como se observa de una manera general, podemos indicar que no hay diferencia estadística significativa entre los diferentes tratamientos, salvo en el caso de la determinación de grasa para el tratamiento T3 y en proteína para los tratamientos T4 y T5 cuyos valores son ligeramente superiores a los otros.

Tabla 4. Análisis químico proximal de granos según tratamientos

Tratamientos	Análisis Proximal (g/100g)				C.H.
	Humedad	Ceniza	Proteína	Grasa	
T1	10,13±0,27	2,80±0,13	9,47±0,17	4,16± 0,22	73,44
T2	10,36±0,11	2,71±0,17	9,0±0,34	4,48±0,17	73,45
T3	10,22±0,23	2,25±0,13	9,86±0,13	5,17±0,26	72,50
T4	10,5±0,09	2,29±0,13	10,32±0,09	4,16±0,29	72,73
T5	10,13±0,15	2,09±0,29	10,46±0,010	4,33±0,18	72,99

C.H. Los valores son la diferencia de los promedios según Collazos⁸.

En cuanto al contenido del análisis químico proximal del grano, como se observa en la tabla 4, de una manera general, podemos indicar que no hay diferencia estadística significativa entre los diferentes tratamientos, salvo en el caso de la determinación de grasa para el tratamiento T3 y en proteína para los tratamientos T4 y T5 cuyos valores son ligeramente superiores a los otros.

Por lo tanto, podemos afirmar, de manera general, que los distintos procesos de secado no afectan la calidad nutricional del grano del maíz morado, si bien los valores de proteína son mayores que los reportados en otras variedades de maíz^{11,12}, son coincidentes con reportes de Cabieses³.

En la tabla 5, respecto al contenido de antocianinas totales en grano de los diferentes tratamientos, podemos observar que expresados en base seca, el tratamiento que presenta un mayor contenido de antocianinas totales es T2, en el cual la muestra fue secada en la planta durante cuatro meses. A mayores meses la mazorca en la planta no contribuye a un mayor proceso de transferencia de antocianinas desde la planta al grano; muy por el contrario disminuye T3 y T4, lo que indicaría que el proceso fisiológico acabaría (muerte celular).

Sin embargo, al separar la mazorca de la planta, en una primera etapa pareciera continuar la transferencia de antocianinas desde las brácteas (panca) al grano, que luego a mayores meses disminuye.

Tabla 5. Contenido de antocianinas totales en granos según tratamiento

Tratamientos	Contenido de antocianinas totales (mg/100g)	
	Base Normal	Base seca
T1	682,1 ± 69	758,9 ± 76 ^b
T2	813,1 ± 83	907,1 ± 89 ^c
T3	622,8 ± 66	740,6 ± 70 ^b
T4	459,5 ± 54	694,7 ± 57 ^a
T5	553,6 ± 61	616,0 ± 64 ^a

Letras iguales no hay diferencias estadísticas significativas

Por lo tanto, podemos afirmar que los diferentes procesos de secado sí afecta considerablemente el contenido de antocianinas en el grano del maíz, otros estudios han reportado diferentes concentraciones de antocianinas y que varían con la variedad^{13,14}.

CONCLUSIONES

Los agricultores del valle de Ica aplican cinco diferentes tratamientos para el secado del maíz morado. La composición química proximal no se ve afectada por los distintos tratamientos de secados. Los tratamientos 3 y 4 preservan un mayor contenido de antocianinas en la coronta. El tratamiento 2 preserva mayor contenido de antocianina en el grano.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Palacios V. Plantas medicinales nativas del Perú. Lima: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología; 1997.
2. Fernández Pola J. Recetario de plantas medicinales. Barcelona: Ediciones Omega SA; 1992.
3. Cabieses F. Cien siglos de pan: 10,000 años de alimentación en el Perú. Lima: Universidad de San Martín de Porres; 2004.
4. Salgado J, Menguan E. Determinación de compuestos fenólicos en estilos, estigmas, estambres y brácteas en la especie vegetal *Zea mays* L. variedad morada. [Tesis de Bachiller]. Lima: Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos; 2000.
5. Nakatani N, Fukuda H, Fuwa H. Major anthocyanin of Bolivian purple corn (*Zea mays* L.). *Agric Biol Chem Tokyo*. 1979; 43: 389-91.
6. Pedreschi R, Cisneros-Zevallos L. Phenolic profiles of Andean purple corn (*Zea mays* L.). *Food Chem*. 2007; 100(3): 956-63.
7. AOAC. Official Methods of Analysis 19th Edition. Rockville, Maryland, USA: AOAC International; 2012.
8. CENAN. Tabla Peruana de Composición de los Alimentos. Lima: MINSA; 2009
9. Fossen T, Slimestad R, Andersen Ø. Anthocyanins from maize (*Zea mays*) and reed canarygrass (*Phalaris arundinacea*). *J Agric Food Chem*. 2001; 49: 2318–2321.
10. Glantz S. Bioestadística. 6º Ed. México: Ed. Mc. Graw-Hill/Interamericana Editores, S.A de C.V.; 2005. 73-81.
11. Mendoza MG. Las antocianinas del maíz: su distribución en la planta y producción. [Internet]. 2008 [citado 12 abril 2017]. Disponible en: http://www.lareferencia.info/vufind/Record/MX_8e3387f92494a9ddc7b2057dd5e5
12. Kirk R, Sawyer R. Composición y Análisis de los Alimentos de Pearson. 2da edición. México D.F.: Editorial Patria; 2011.
13. Montilla C, Hillebrand S, Antezana A, Winterhalter P. Soluble and bound phenolic compounds in different Bolivian purple corn (*Zea mays* L.) cultivars. *J Agric Food Chem*. 2011; 59: 7068–7074.
14. Salinas M, Soto M, Martínez F, González V, Ortega R. Análisis de antocianinas en maíces de grano azul y rojo provenientes de cuatro razas. *Rev Fitotec Mex*. 1999; 22: 161–174.

INFORMACIONES

En el 2019 se conmemora el 150 aniversario de la Tabla Periódica, por lo tanto, ha sido proclamado "Año Internacional de la Tabla Periódica de Elementos Químicos (AIT2019)" por la Asamblea General de las Naciones Unidas y la UNESCO.

Por otra parte, el Año Internacional de la Tabla Periódica de los Elementos Químicos coincidirá con el Centenario de la IUPAC, IUPAC100, (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada). De esta forma, los eventos de IUPAC100 y de IYPT contribuirán a mejorar la comprensión y valoración de la Tabla Periódica y de la química en su conjunto.

La Sociedad Química del Perú fue una de las 150 instituciones de 44 países de todo el mundo que participó en el Desayuno Global de Mujeres propiciado por la IUPAC.

Las mujeres han hecho enormes contribuciones al avance de la química en los últimos 100 años, pero rara vez se toman el tiempo para celebrar estos logros. Por este motivo, la Sociedad Química del Perú y la ACS Perú Chapter organizaron el Desayuno Global de Mujeres, bajo el lema "Empoderando a las mujeres de las áreas químicas: un evento de redes globales" y se conectaron ese día con otros grupos de todo el mundo como una forma de fortalecer los vínculos entre las mujeres que trabajan en las áreas químicas. La reunión se desarrolló el 12 de febrero del presente año, en el salón "Los Libertadores" del Lima Sheraton a las 10.00 am. En este evento se contó con la presencia de distinguidas investigadoras como la Dra. Olga Lock, conocida por trabajar en el área de productos naturales y de la Vice Rectora de Investigación de la USIL, Dra. Ana María Muñoz, también de destacadas profesionales que compartieron sus experiencias e ideas para alcanzar sus metas.

Obituario

Cumplimos con comunicar el fallecimiento de nuestra socia, **Quím. Ena Hortensia Cárcamo Aranda**, sobrina de uno de los fundadores de la SQP Dr. Víctor Cárcamo Márquez. Ella fue miembro del Consejo Directivo, como vocal, los años 1992, 1993, 2007-2009. Nuestras más sentidas condolencias para sus familiares.

