

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 81 N° 1
ENERO - MARZO - 2015



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

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

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

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

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

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN 1810 - 634X

Revista Trimestral

Comité Editor

Presidenta : Ana María Muñoz Jáuregui

Editor en Jefe : Luis Valles Fernández

Miembros : Ana Valderrama Negrón

Julio Santiago Contreras

Comité Consultivo

Beyer, Lothar

Universidad de Leipzig - Alemania

Calvo Buendía,

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Guija Poma, Emilio

Universidad Científica del Sur - Perú

Muñoz Jáuregui, Ana

Universidad San Martín de Porres

Lock Sing, Olga

Pontificia Universidad Católica del Perú

Santiago Contreras, Julio

Facultad de Quím. e Ing. Quím.

UNMSM - Perú

Valderrama Negrón, Ana

Univ. Nac. de Ingeniería, Perú

Angulo Cornejo, Jorge

Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú

Picasso, Gino

Universidad Nacional de Ingeniería - Perú

Rueda Sánchez, Juan Carlos

Pontificia Universidad Católica del Perú

Rabinovich Jaitin, Daniel

University of N. Carolina, USA

Troncoso Corzo, Luzmila

Facultad de Medicina UNMSM - Perú

Gutiérrez Correa, Marcel

Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú

Guzmán Duxtán, Aldo

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

Alarcón Cavero, Hugo Arturo

Facultad de Ciencias. UNI - Perú

Cjuno Huanca, Jesús

UNMSM - Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

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

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 81

ENERO - MARZO 2015

N°1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 81 – N° 1 – 2015)

Editorial.....	1
Trabajos Originales	
- Preconcentración de plomo en muestras sintéticas por extracción con tritón X-114 en el punto de nube, y análisis por absorción atómica (EAAF), por Marixa Zegarra Pisconti y Jesús Cjuno Huanca.....	3
- Evaluación teórica de nuevos derivados nitratoxicarbono de tetraedrano, por Luis G. Calvo y Rodolfo Pumachagua	14
- Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados sulfurados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante, por Sergio Zamorano y Juan Camus	24
- Caracterización fisicoquímica y evaluación de la actividad antioxidante del aceite de <i>Euterpe precatoria</i> Mart, obtenido por diferentes métodos de extracción, por Ortega Romero, Elizabeth; Jurado Teixeira, Bertha; Ramos Llica, Eva; Zamudio Malpartida, Karin; Aparicio Aquisé, Elvira	33
- Extracción y caracterización del almidón de tres variedades de quinua (<i>Chenopodium quinoa</i> Willd) negra collama, pasankalla roja y blanca Junín, por Doyla Arzapalo Quinto, Katty Huamán Córdor, Miguel Quispe Solano y Clara Espinoza Silva	44
- Evaluación de la eficiencia de un neutralizador de glicol e inhibidor de corrosión para acero al carbono en sistema de glicol, por Esteban Castellanos, e Isabel Díaz.-Tang	55
- Vitamina C y parámetros fisicoquímicos durante la maduración de <i>Berberis Lobbiana</i> “Untusha”, por Dyana Daysi Rosales Laguna ^a , Gladys Arias Arroyo ^b .	63
INFORMACIONES	76

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 Arbitros 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 dólares 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.

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

La Sociedad Química del Perú y sus paradigmas

En sus más de ochenta años de existencia, la SQP ha tenido la oportunidad de acumular una serie de experiencias y realizaciones que de por sí le confieren una riqueza invaluable, tanto por las actividades que desarrolló en ese tiempo cuanto por lo que dejó en evidencia. En ese sentido, la Sociedad Química del Perú ha brindado a las profesiones vinculadas a la Química, a los estudiantes, al Perú y al mundo científico, una serie de eventos como congresos nacionales e internacionales, cursos locales, conferencias, conversatorios, jornadas y otros, que se caracterizaron por su elevado nivel científico. Asimismo, edita una Revista (con el nombre inicial de Boletín de la SQP) con un alto contenido científico, constituyéndose en la revista científica, de publicación ininterrumpida, más antigua del Perú.

Esto no habría sido posible, si dentro de nuestra institución no hubiera convergido un grupo de profesionales, en su mayoría académicos universitarios, que hicieron posible todos estos logros; pero que sobre todo, se convirtieron en paradigmas de la institución, brindándole gran parte de su tiempo, de su ciencia, con grandes esfuerzos y sapiencia, pero con desprendimiento y cariño; es decir representaron la energía que se necesitaba para mantener activa la organización y, por supuesto que lo lograron. Excelentes científicos como Ángel Maldonado, Fortunato Carranza, Gastón Pons Muzzo, Gonzalo Gurmendi, Leonidas Unzueta, Dionisio Ugaz, Olga Lock y nuestro insigne e inolvidable Maestro Juan de Dios Guevara.

Hoy, quienes estamos al frente de la institución, tenemos un gran desafío, no sólo para mantener el ritmo adecuado de actividad científica, sino también para seguir en la continuidad de la Revista y sobre todo darle nuevos impulsos a la Sociedad Química del Perú, enriquecerla con nuevos socios, impulsar en nuestros estudiantes el amor por la Química y seguir siendo la institución científica tutelar del mundo científico peruano.

Dr. José R. Juárez Eyzaguirre

PRECONCENTRACIÓN DE PLOMO EN MUESTRAS SINTÉTICAS POR EXTRACCIÓN CON TRITÓN X-114 EN EL PUNTO DE NUBE Y ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA (EAAF)

Marixa Zegarra Pisconti^{1*} y Jesús Cjuno Huanca²

RESUMEN

Se desarrolló una metodología de preconcentración de plomo en muestras de agua sobre las que se adicionó ditionona como agente complejante previamente disuelto en el surfactante no iónico Tritón X-114 hasta la formación de la concentración micelar crítica y en la temperatura del punto de nube. El centrifugado del sistema dio un precipitado con alta concentración de Pb(II) la misma que fue cuantificada por espectroscopía de absorción atómica con flama (EAAF). El procedimiento ha demostrado ser viable para ser implementado como un método de preconcentración y análisis de Pb en muestras acuosas con concentraciones menores a 1 ppm. Se evaluó diversos parámetros obteniéndose un porcentaje de recuperación del 89,8%.

Palabras clave: Preconcentración, surfactante, ditionona, concentración micelar crítica (CMC), temperatura de punto de nube, Tritón X-114, EAAF, recuperación.

LEAD PRECONCENTRATION IN SYNTHETIC SAMPLES WITH TRITON X-114 IN THE CLOUD POINT EXTRACTION AND ANALYSIS BY ATOMIC ABSORPTION (EAAF)

ABSTRACT

A methodology was developed about lead preconcentration in water samples that were added dithizone as complexing agent, previously dissolved in the nonionic surfactant Triton X-114, until the formation of the critical micelle concentration and the cloud point temperature. The centrifuged system gave a precipitate with high concentrations of Pb (II) that was measured by atomic absorption spectroscopy with flame (EAAF). The method has proved feasible to be implemented as a method of preconcentration and analysis of Pb in aqueous samples with concentrations less than 1 ppm. Several parameters were evaluated to obtain a percentage recovery of 89.8%.

Key words: Preconcentration, surfactant, dithizone, critical micelle concentration (CMC), cloud point temperature, Triton X-114, EAAF, recovery.

INTRODUCCIÓN

El plomo es un metal que se encuentra en la corteza de la tierra en forma de minerales (galena, cerusita, anglesita). Las actividades humanas relacionadas con liberación del plomo en el ambiente son la minería, fundición, refinación y reciclaje informal del plomo, el uso de gasolina con plomo, la producción y el reciclaje de baterías de plomo-ácido y pinturas,

^{1*} UPG, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Av. Universitaria /Av. Germán Amézaga s/n Lima-1, Perú. marixa_zegarra@yahoo.com

² Departamento Académico de Fisicoquímica, FQIQ, UNMSM.

soldadura, fábrica de cerámica, residuos electrónicos y el uso de plomo en tuberías (antiguas) de agua. En el ambiente, el plomo se puede encontrar en forma de partículas en suspensión en la atmósfera, el agua, el suelo y la biota en general. El plomo se reconoce como un elemento tóxico a nivel mundial.

Los análisis del Pb se realizan a partir de diversas matrices, como son las provenientes de medios ambientales, biológicos, alimentos, etc.

En el agua, los estándares nacionales de calidad ambiental (ECA - agua) establecen que el nivel máximo permisible para el plomo sea de 0,01 mg/l¹, referencias que exigen equipos muy sensibles, no siempre accesibles a todos los laboratorios. Una alternativa a estos inconvenientes son los métodos de preconcentración y separación como por ejemplo las técnicas de intercambio iónico realizadas por los mismos autores en artículos anteriores^{2,3}, las de coprecipitación, extracción líquido-líquido, extracción en fase sólida o como en los últimos años la preconcentración y extracción con surfactantes acondicionado a su punto de nube^{4,5,6,7}

La separación y preconcentración basada en la extracción con tritón X-114 en el punto de nube (CPE siglas del inglés cloud point extraction), tema del presente artículo, ha llegado a ser una aplicación práctica e importante en el uso de surfactantes en química analítica^{8,9,10}. El principio, ventajas y aplicaciones de la técnica han sido bien establecidos en los últimos años^{11,12}.

Los surfactantes o sustancias anfífilas se pueden representar esquemáticamente por la fórmula L – H. La parte lipofílica de la molécula (L) es en general un radical hidrocarbonado como el dodecibenceno, por ejemplo. Por otra parte, H representa la parte hidrofílica o polar de la molécula, que es en general un grupo oxigenado.

Existen numerosos tipos de surfactantes no iónicos, siendo los más comunes los surfactantes etoxilados. En la figura 1 se muestra la estructura del Tritón X-114 (4-octil fenoletoxilato), donde “n” indica el número promedio de unidades de óxido de etileno a un lado de la cadena. Estos son compuestos en los que el grupo hidrofílico es una cadena de poli-oxietileno fijada por la función hidroxilo o amina¹³.

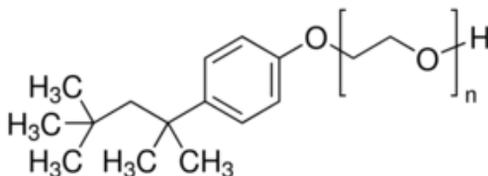


Figura 1. Tritón X-114, n = 7-8

Tabla 1. Propiedades del Tritón X-114*

Estado	Líquido
Unidades promedio de óxido de etileno	7 - 8
% de ingrediente activo	100%
Color, APHA	100
Gravedad Específica, 25°/25°C	1.054 g/ml
Densidad, lb/gal	8.8
Viscosidad, Brookfield ⁽¹⁾ , a 25°C, cP	260
Punto de nube, 1% solución acuosa, °C	22
Concentración Crítica Micelar (CMC)	0.2 mM

(1) Husillo #2 a 12 rpm

* Fuente: [http://www4.mpbio.com/ecom/docs/proddata.nsf/\(webtds2\)/194854](http://www4.mpbio.com/ecom/docs/proddata.nsf/(webtds2)/194854)**Tabla 2.** Solubilidades del Tritón X-114 a temperatura ambiente

Solvente	Tritón X-114
Agua	D
Soluciones de sales inorgánicas	D
Ácidos minerales	S ⁽²⁾
Solventes orgánicos polares (alcoholes, glicoles, éteres, cetonas, etc.)	M
Hidrocarburos aromáticos	M
Hidrocarburos alifáticos	I

I = Insoluble; D = Dispersable; M = Miscible en todas las proporciones; S = Soluble

El Tritón X-114 es soluble en soluciones diluidas de ácido clorhídrico, fosfórico y sulfúrico

En vista de su dualidad polar-apolar, una molécula de surfactante no puede satisfacer su doble afinidad ni en un solvente polar, ni en un solvente orgánico. Cuando una molécula de surfactante se coloca en una interfase agua-aire o agua-aceite, ella puede orientarse de manera que el grupo polar esté en el agua, mientras que el grupo apolar se ubica “fuera” del agua, en el aire o en el aceite. Desde un punto de vista energético, se puede decir que la energía libre de una molécula de surfactante a la interfase es inferior a la de una molécula solubilizada en el seno de una fase acuosa. La transferencia desde el seno de una fase acuosa a la interfase, llamada **adsorción** es por lo tanto espontánea¹⁴.

La explicación de M. Fernanda S. *et al*¹¹, en relación a lo dicho anteriormente, es como sigue: “La micela no es más que una zona de exclusión donde aquellas sustancias que no son compatibles con el solvente pueden entrar espontáneamente, esto se conoce como solubilización micelar.

Se conocen 4 tipos de solubilizaciones: (1) en el corazón de la micela, (2) la cosolubilización, (3) en la superficie de la micela y (4) la solubilización por cadenas de poli-oxietileno. El último tipo de solubilización es característico de las micelas de surfactantes no iónicos, como el Tritón X-114, cuyo hidrófilo consiste en una cadena de polioxietileno. Al parecer, ciertos compuestos orgánicos (como la ditizona) pueden ser secuestrados por estas cadenas hidrofílicas y actúan, por lo tanto, como agentes pseudo-quelantes. Estos agentes pseudo-quelantes, pueden formar complejos con determinados tipos de iones metálicos¹⁵.

Después, la temperatura se eleva (sobre la temperatura de punto de nube) para que ocurra la separación de las fases. La explicación es la siguiente: Cada molécula de surfactante es rodeada por una red de moléculas de agua a través de enlace de puente de hidrógeno en los grupos polares. Cuando la temperatura se eleva, esta red es destruida por la entropía; las débiles fuerzas de Van der Waals prevalecen entre las moléculas del surfactante, originando la separación de fases. Por lo tanto, la separación de las fases resulta de la competencia entre la entropía, la cual favorece la miscibilidad de las micelas en el agua, y la entalpía, la cual favorece la separación de las micelas del agua. El mecanismo por el cual la separación de fases ocurre, se atribuye al rápido incremento del número de agregación de las micelas del surfactante, como resultado del incremento de la temperatura. Los segmentos de óxido de etileno en la micela se repelen entre sí a bajas temperaturas, cuando están hidratadas, y se atraen conforme la temperatura se eleva debido a la deshidratación. Este efecto causa una disminución del área efectiva ocupada por el grupo polar en la superficie de la micela, incrementando el tamaño de la misma que puede ser considerada infinita en el punto de nube, resultando en la separación de las fases.

La turbidez en el sistema surge por la presencia de surfactantes agregados que dispersan la luz visible que pasa a través de la solución.

Finalmente, el paso siguiente es la separación de la fase rica en surfactante, que se ve facilitada por la diferencia de densidades de ambas fases.

Ditizona:

La ditizona (difeniltiocarbazona) es un reactivo orgánico cuya fórmula molecular es $C_6H_5(NH)_2CS(N)_2C_6H_5$; generalmente se le abrevia como H_2Dz . Tiene una masa molecular de 256,33 (g/mol) y tiene la apariencia de cristales color púrpura oscuro.

Se representa como un ácido débil, HL, que pierde un protón cuando se une a un ion metálico a través del azufre y el nitrógeno¹⁶, tal como se aprecia en la figura 2.

El equilibrio de la ditizona es¹⁷:



La ditizona es un reactivo utilizado en la determinación de metales debido a que forma complejos coloreados con muchos de ellos. En la figura 2 se muestra la estructura del ditizonato de plomo; se ha demostrado por estudios de rayos X, que la molécula está conformada por dos ligandos bidentados de ditizona coordinados tetraédricamente al ion metálico, tal como se aprecia en la figura 2.

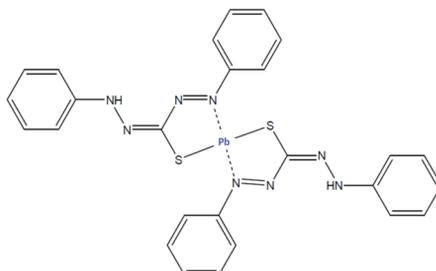
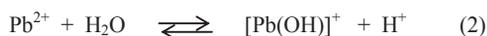


Figura 2. Ditizonato de plomo

La reacción también se puede representar como:



Por la especie química predominante de acuerdo al diagrama de pourbaix del Pb^{18} .

En el presente artículo presentamos los resultados de aplicar la CPE para la extracción del plomo en agua, utilizando como agente acomplejante la ditizona (1,5 difeniltiocarbazona) y posterior determinación por espectrofotometría de absorción atómica con flama (EAAF).

PARTE EXPERIMENTAL

Todos los trabajos fueron realizados en el periodo de 2013 al 2014, en el laboratorio de análisis instrumental del Departamento de Minería y Procesos Químico-Metalúrgico Tecsup Nro. 1, concluyéndose en septiembre del 2014.

Equipos:

- Centrífuga: Fisher, modelo 228
- Conductímetro: Marca: Hanna instruments (resolución = 0,01 $\mu\text{S cm}^{-1}$)
- pH-metro: Marca: Thermo Scientific-Orion 5 Star (resolución= 0,01 pH)
- Plancha de calentamiento eléctrica con agitador magnético (60-1200 rpm), Wisestir-MSH-20D
- Balanza analítica, Mettler Toledo, capacidad 220 g, d=0,1 mg
- Espectrofotómetro de absorción atómica con flama, Perkin Elmer, Analyst-100. Software: winlab 32
- Espectrofotómetro de absorción molecular Thermospectronic, Genesys 10UV

Reactivos:

- Fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), Q.P.
- Hidróxido de sodio (NaOH), Q.P.
- Ditizona $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN:NC}_6\text{H}_5$, PM= 256,32, Spectrum
- Tritón X-114, (Polyethylene glycol tert-octylphenyl ether) Sigma-Aldrich
- Solución estándar de plomo de 1000 ppm. Merck
- Ácido nítrico, 65 – 70 %, J.T. Baker
- Agua desionizada (pH=5,50, CE= 2,00 $\mu\text{S cm}^{-1}$)

Procedimiento

El procedimiento experimental se ha esquematizado en la figura 3

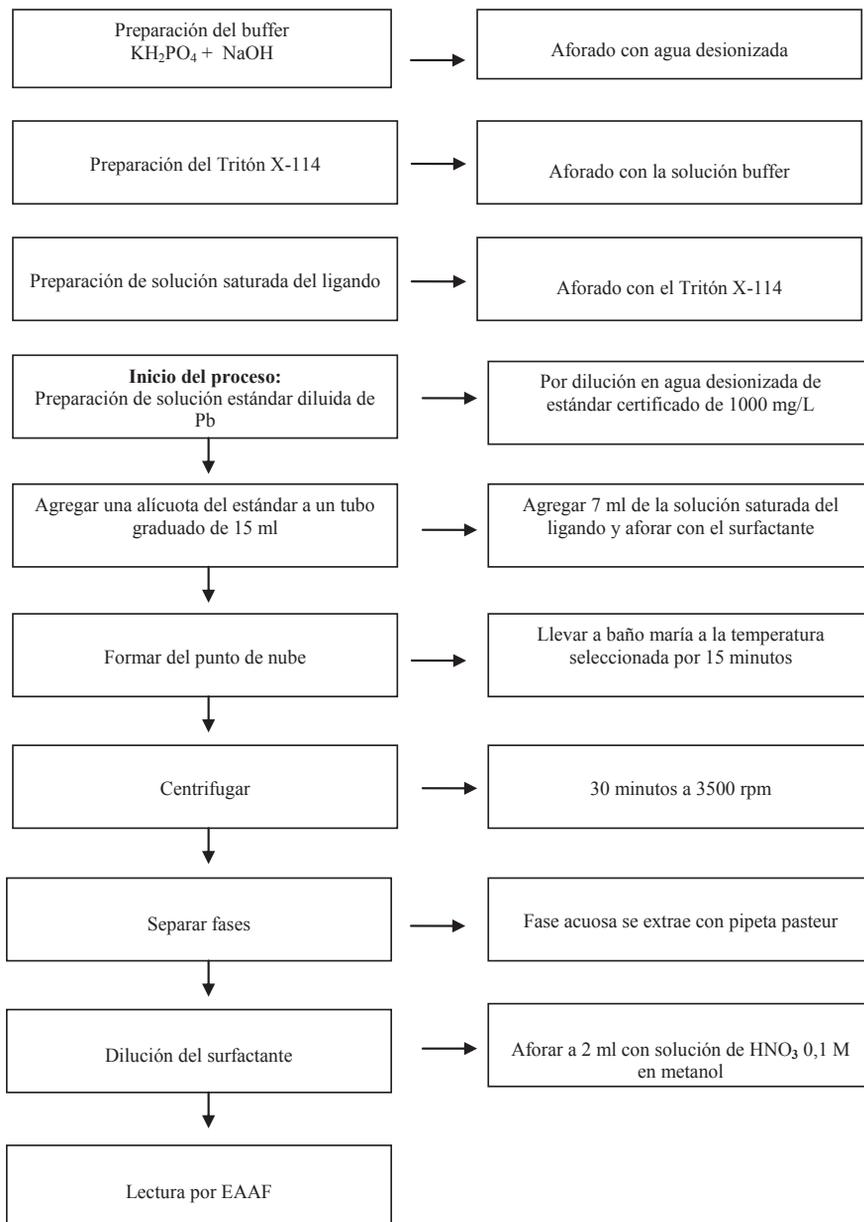


Figura 3. Procedimiento general de la extracción por punto de nube

Preparación de reactivos:

- Se preparó buffer fosfato/ NaOH de pH=6, 7 y 8
- Preparación del Tritón X-114 0,2 % a pH 7: para 100 ml de solución de Tritón X-114 se preparó pesando 0,2000 g de Tritón X-114 y aforando a 100 ml con el buffer de pH=7. Las demás soluciones de surfactante a diferentes porcentajes de Tritón X-114 y pH, se prepararon, cambiando en cada caso, el peso del surfactante y aforando con el buffer de pH deseado.
- Preparación de la solución saturada de ditizona en el Tritón X-114 al pH deseado: se pesó 0,0100 g de ditizona y se disolvió en 50 ml de Tritón X-114 al 0,2%; se agitó por 10 minutos y se filtró con papel whatman Nro. 42
- Preparación del estándar de Pb de 10 ppm, se preparó por dilución a partir del estándar de 1000 ppm.

Preparación de la muestra:

En tubo de prueba graduado de 15 ml se colocó 1 ml del estándar de Pb de 10 ppm, se añadió 7 ml de la solución saturada de ditizona y se aforó con el Tritón X-114 al pH 7 (caso óptimo). Se homogenizó manualmente. Las determinaciones se realizaron por triplicado para evaluar cada variable.

Formación de la micela y separación de fases:

- Se colocó inmediatamente en baño maría por 15 minutos a 40 °C +/- 1 °C
- Se llevó a la centrifuga a 3500 rpm por 30 minutos
- Se colocó en la refrigeradora por 10 minutos y después de eliminó la fase acuosa.

Disolución del surfactante y lectura por EAA:

La muestra se aforó a 2 ml con HNO₃ 0,1 M en metanol, se homogenizó y se realizó la lectura por EAAF. Los parámetros instrumentales fueron constantes para todas las lecturas realizadas: longitud de onda= 283,3 nm, rendija = 0,7 nm, llama oxidante de aire/C₂H₂ con flujos (4:2), cabezal de 10 cm. Se analizó, además, con lámpara de cátodo hueco y nebulizador de alta sensibilidad. Se prepararon estándares de 0, 2, 5 y 10 mg/l en medio de HNO₃ 0,1 M en metanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 4 a la 6 se muestra el porcentaje de recuperación cuando se ha variado las condiciones de pH, concentración del surfactante y temperatura. En todos los casos se añadió 1 ml de solución estándar de Pb de 10ppm.

1. pH:

En la figura 4 se muestra el resultado del porcentaje de recuperación del plomo añadido a diferentes soluciones amortiguadas de pH. Los análisis se realizaron por triplicado.

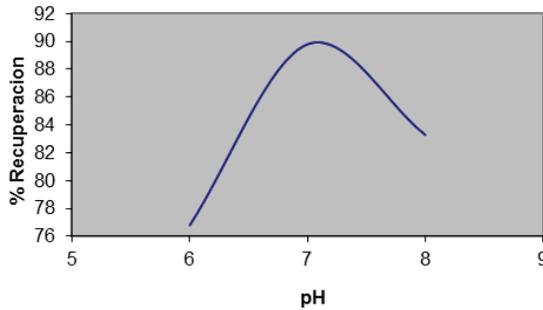


Figura 4. Porcentaje de recuperación a diferentes medidas de pH

Se obtuvo un máximo porcentaje de recuperación a pH=7,00, a pH menores a 7 se aprecia una disminución del porcentaje de recuperación (76,8%) debido al desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia la izquierda, lo que desestabiliza el complejo (ecuación 3).

2. Porcentaje de Tritón X-114:

En la figura 5 se muestra el resultado del porcentaje de recuperación del plomo añadido a soluciones con diferente concentración de surfactante. Los análisis se realizaron por triplicado.

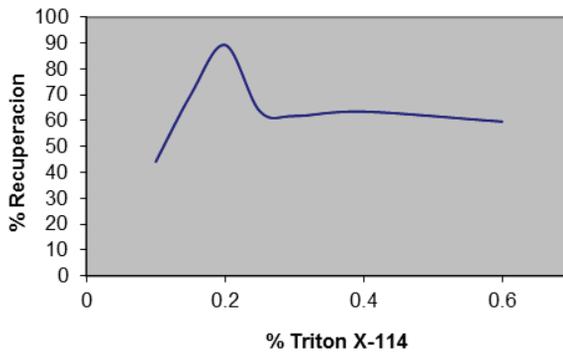


Figura 5. Porcentaje de recuperación a diferentes % del surfactante

Como se observa en la figura 5, se obtiene una recuperación máxima con una concentración de Tritón X-114 del 0,2%; a concentraciones inferiores el porcentaje de recuperación disminuye; es decir, la eficiencia de preconcentración del complejo baja debido, probablemente, a la inhabilidad de atrapar el complejo hidrofóbico, ya que no hay cantidad suficiente de micelas para “atrapar” al complejo. A concentraciones superiores de surfactante hay un incremento del volumen de la fase rica en surfactante. Algunos autores consideran¹⁹ que la viscosidad de esta fase origina bajas recuperaciones.

3. Temperatura:

En la figura 6 se muestra el resultado del porcentaje de recuperación del plomo añadido a soluciones con diferentes temperaturas. Los análisis se realizaron por triplicado.

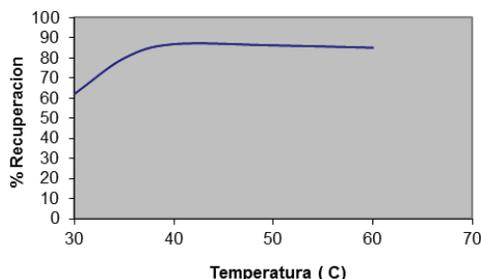


Figura 6. Porcentaje de recuperación a diferentes temperaturas

En la figura 6 se observa que hay un incremento moderado en la solubilización hasta los 40 °C; presumiblemente esto refleje un incremento en la agitación térmica de las moléculas del surfactante en las micelas. Esto tiende a incrementar el número de agregación y/o tamaño de las micelas. Luego disminuye la cantidad de analito solubilizado conforme se va elevando la temperatura; esto, como lo mencionan algunas publicaciones^{15,20}, causa un incremento de la deshidratación del oxietileno en el grupo hidrofílico; o lo que es lo mismo, la desolvatación de las cadenas de polióxido de etileno y como consecuencia la reducción del carácter hidrofílico del surfactante y las cadenas del surfactante que se unen dejando poco espacio disponible en las capas.

En todos los casos se trabajó con solución saturada de H₂Dz para asegurar un acomplejamiento completo del metal. En este trabajo se encontró que la solubilidad de la ditizona en TX-114 al 0,2% a pH=7 fue de 0,018 g/l, cuyo valor fue hallado experimentalmente siguiendo el procedimiento seguido por Rajesh P. Paradakar y Ron R. Williams²¹

En las pruebas de recuperación los mayores valores se obtuvieron centrifugando a una velocidad de 3500 rpm por 30 minutos.

En todas las pruebas la separación de fases se vio favorecida por refrigeración a 4 °C por 15 minutos.

Para las lecturas por EAAF, al complejo extraído en el Tritón X-114 se le añadió HNO₃ 0,1 M en metanol, obteniendo un volumen final de 2 ml.

Los parámetros instrumentales del equipo de absorción atómica, se eligieron, para cada curva de calibración, para mantener la linealidad de las mismas²².

El cálculo del porcentaje de recuperación del plomo añadido al surfactante, se obtuvo multiplicando la concentración hallada por lectura directa de las soluciones de plomo en la solución metanólica, dividiendo entre la concentración añadida y multiplicando por 100. El porcentaje del plomo recuperado del surfactante se calculó de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rec} = \frac{(C_2 \times F_c \times F_d)}{C_1} 100$$

$$\% \text{ Rec} = \frac{(4,463 \text{ mg/l} \times 0,2) 100}{(1 \text{ mg/l})} = 89,26 \%$$

C₂ (concentración hallada del promedio de tres lecturas directas en la solución metanólica) = 4,463 mg/l

F_c (factor de concentración) = 0,2

CONCLUSIONES

La extracción en el punto de nube ofrece ciertas ventajas sobre la extracción tradicional con solventes. Un pequeño volumen de fase rica en surfactante permite no sólo preconcentrar y extraer el analito en un solo paso sino también alcanzar porcentajes de recuperación considerables, como en este caso, cercanos al 90%.

La preconcentración basada en CPE ha mostrado ser una alternativa a los sistemas de extracción tradicionales, permitiendo el diseño de procedimientos de preconcentración accesibles a cualquier laboratorio básico. Es relevante considerar que esta técnica asegura una baja toxicidad por su medio acuoso, comparada con sistemas que utilizan solventes orgánicos en la etapa de preconcentración.

AGRADECIMIENTO

Al Ing. Qco. Hernán Zapata Gamarra por elaborar el diagrama de pourbaix del plomo y proporcionar la información correspondiente.

BIBLIOGRAFÍA

1. DS-N°002-2008-MINAM. Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Agua
2. J. Cjuno, M. Zegarra. Preconcentración de Zn(II) con el intercambiador catiónico PS-DVB-SO₃H con monitoreo de pH y análisis de recuperación de los eluidos por absorción atómica (EAAF). *Rev.Per.Quím.Ing.Quím.* 2012; 15(1):15-20
3. M. Zegarra, J. Cjuno. Preconcentración de Cu(II) con el intercambiador catiónico PS-DVB-SO₃H en un proceso por lotes y análisis de la recuperación por absorción atómica (EAAF). *Rev.Per.Quím.Ing.Quím.* 2013; 16(1):33-38.
4. Maria das Grac, A. Korna, Jailson B. de Andrade A, Djane S. de Jesus. Procedimientos de separación y preconcentración del plomo usando técnicas espectrométricas. *Talanta* 2006;69:16-24
5. <http://www.intechopen.com/books/atomic-absorptionspectroscopy/microextraction-techniques-as-a-sample-preparation-step-for-metal-analysis> (último acceso 8 de septiembre del 2014).
6. Faheem Shah, Tasneem Gul Kazi, Naeem Ullah. Determination of lead in biological samples of children with different physiological Consequences using cloud point extraction method. *Biol Trace Elem Res* 2013; 153: 134-140
7. Xiadong Wen, Qingwen Deng, Shoulian Ji, Shengchun Yan, Li Peng. Design of rapidly synergistic cloud point extraction of ultra-trace lead combined with flame atomic absorption spectrometry determination. *Microchemical journal* 2012; 100: 31-35
8. N. Dallali_, M.M. Zahedi and Y. Yamini. Simultaneous cloud point extraction and determination of Zn, Co, Ni and Pb by flame atomic absorption spectrometry, using 2-guanidinobenzimidazole as the complexing agent. *Scientia Iranica*, 2007; 14(4): 291-296.
9. Daniel L. Gallindo B., Márcia A. Mesquita S., Vera L. Azzolin F., Bernhard Welz and Adilson J. Curtius. Cloud-point extraction for the determination of Cd, Pb and Pd in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry, using Ir or Ru as permanent modifiers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003; 18: 501–507.
10. Mohammad-Hadi Givianrad, Kambiz Larijani, y otros. Assesment of heavy metals by

- ligand-less cloud point extraction in sediment and *Holothuria parva* (Echinodermata, Holothuroidea). *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*. 2014; 43(5): 825-830
11. María Fernanda Silva, Estela Soledad Cerutti, Luis Martínez. Coupling Cloud Point Extraction to Instrumental Detection Systems for Metal Analysis. *Microchim Acta*. 2006; 155: 349-364
 12. Constantine D. Stalikas. Micelle-Mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. 2002; 21(5): 343 – 355
 13. Jean-Louis Salager. Cuaderno FIRP S201-A, Surfactantes en solución acuosa. Mérida-Venezuela. Versión # 2 (1993)
 14. Jean-Louis Salager. Cuaderno FIRP S311-A, El Mundo de los Surfactantes. Mérida-Venezuela. Versión # 01 (1992)
 15. Rita M. Avila-Gomez- José L. Burguera-Jean-Louis Salager-Carlos L. Bracho. La Micelas en Química Analítica, aplicaciones en la espectroscopía de absorción atómica. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química*. 2003; 26(2): 23-31.
 16. Daniel C. Harris. “Análisis químico cuantitativo”, tercera edición, Editorial Reverté, Barcelona, España, 2007, 551.
 17. E. B. Sandell “Colorimetric Determination of Traces of Metals”, tercera edición, Editorial Interscience Publisher, 1959, 144.
 18. Outokumpu HSC Chemistry for Windows Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database [Programa informático] versión 6.0 [Finland, 2006]
 19. Farshid Ahmadi, Azadeh Khanmohammadi. Micelle mediated methodology for the determination of heavy metals in real samples by flame atomic absorption spectrometry. *Kuwait J.SCI.Eng.* 2010; 37(1A): 85-98,
 20. Rosen, Milton. Surfactants and Interfacial phenomena, Editorial John Wiley & Son, New York, 2004, 189
 21. Rajesh P. Paradakar y Ron R. Williams. Micellar Colorimetric Determination of Dithizone metal Chelates. *Anal. Chem.* 1994; 66: 2752-2756.
 22. APHA-3111-B- 2012. American Public Health Association

EVALUACION TEÓRICA DE NUEVOS DERIVADOS NITRATOXICARBONO DE TETRAEDRANO

Luis G. Calvo¹, Rodolfo Pumachagua^{1*}

RESUMEN

Se ha realizado el estudio teórico de derivados nitratoxicarbono de tetraedrano empleando los métodos: *Hartree-Fock* y la Teoría del funcional de la densidad. Determinamos la estructura, las propiedades electrónicas y el perfil energético; así también el análisis poblacional de *Mulliken* para mostrar que el incremento de grupos nitratoxicarbono disminuye las cargas de los oxígenos del grupo sustituyente.

Palabras clave: Nitratoxicarbono, tetraedrano, hidrocarburo platónico, B3LYP.

THEORETICAL EVALUATION OF NEW DERIVATIVES OF THE TETRAHEDRANE NITRATOXYCARBON

ABSTRACT

We calculated the properties of nitratoxycarbon tetrahedrane derivatives using the methods: *Hartree-Fock* and density functional theory. We assessed structure, the electronic properties and energy profile to show *Mulliken* population analysis that the increase of nitratoxycarbon groups reduce the burdens of the oxygen's of the group substituent.

Key words: Nitratoxycarbon, tetrahedrane, platonic hydrocarbon, B3LYP.

INTRODUCCIÓN

El tetraedrano^{1, 2} (figura 1) es un hidrocarburo platónico con cuatro átomos de carbono formando los vértices de un sistema tetraédrico. El esqueleto de carbono encierra una cavidad en forma de jaula, el ángulo de 60 grados permite almacenar una gran cantidad de energía en estos enlaces. Es interesante por al menos cuatro razones: es un hidrocarburo platónico, es una prueba del límite estructural en la química orgánica, constituye un desafío para la síntesis y es un ejemplo de química exótica^{3, 4}.

Los materiales con alta capacidad energética son los compuestos en forma de jaula con alta tensión angular y torsional; al sustituir sus hidrógenos por grupos nitrados obtienen propiedades explosivas⁵ muy potentes, como el tetranitrocubano⁶⁻⁹ o el trinitrotolueno. Por tanto, es importante conocer las propiedades electrónicas y estructurales previas a la síntesis¹⁰.

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

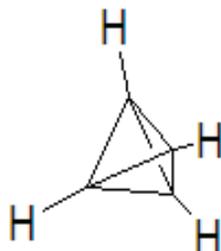


Figura 1. Tetraedrano

Diversos derivados nitro sobre el tetraedrano han sido estudiados¹¹. El grupo nitroxicarbono¹² mostrado en la figura 2 ha sido planteado recientemente¹³. Por otro lado, el grupo nitroxicarbono y los grupos nitro presentan características similares: el intercambio electrónico en los átomos de nitrógeno y oxígeno puede ser un factor estabilizante en los sistemas donde ellos participan; así también, cuando se incrementa el número de los sustituyentes (figura 3).

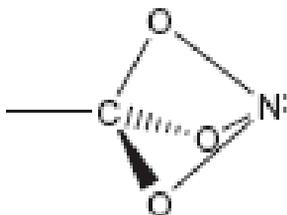


Figura 2. Grupo nitroxicarbono

El interés en estos sistemas es la presencia del grupo nitroxicarbono dentro de la molécula tetraedrano, las dimensiones del enlace, así como el perfil energético de la molécula y las frecuencias vibratorias permitirán plantear su estabilidad. Reportamos los resultados empleando los métodos *Hartree-Fock* (HF) y la de la Teoría del funcional de la densidad (DFT) empleando la función base 6-31G.

ASPECTO COMPUTACIONAL

Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa GAUSSIAN 09 usando la función base 6-31G con los métodos: *Hartree-Fock* y DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP. Las frecuencias vibratorias se calcularon para cada molécula con ambos métodos para obtener estructuras estables.

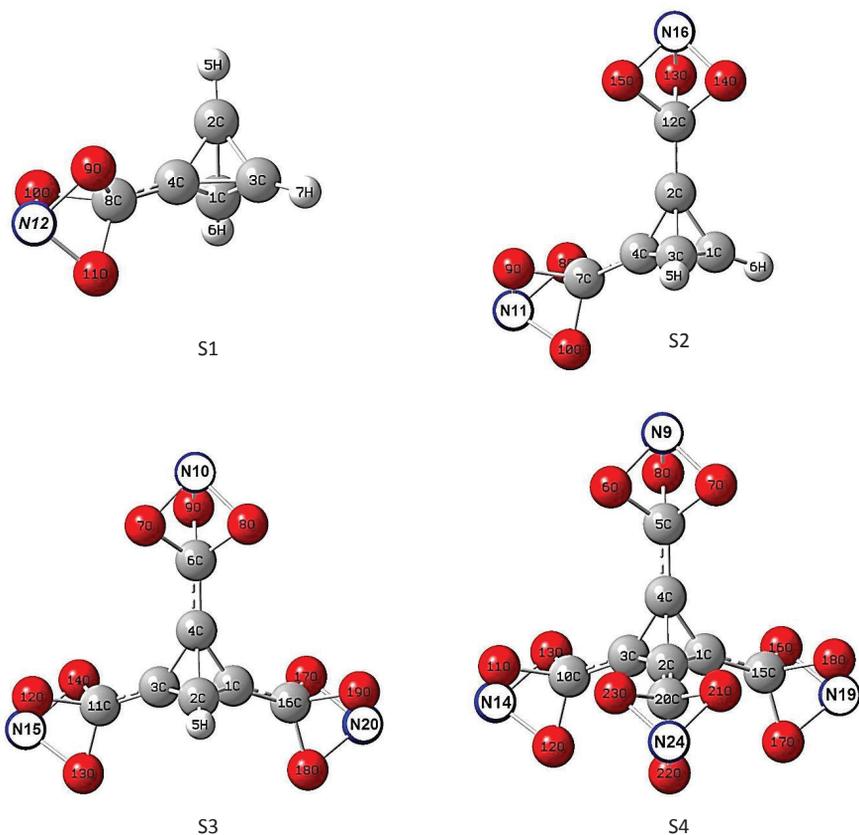


Figura 3. Estructuras de los derivados nitroxicarbono de tetraedrano: S1, S2, S3 y S4.

Perfil energético

Tabla 1. Energía total por los métodos HF y B3LYP de los sistemas: S1, S2, S3 y S4.

Moléculas en estudio	Energía	
	HF/6-31G	B3LYP/6-31G
Nitroxicarbono tetraedrano (S1)	-469,352	-472,120
Dinitroxicarbono tetraedrano (S2)	-785,182	-789,652
Trinitroxicarbono tetraedrano (S3)	-1 101,000	-1 107,176
Tetranitroxicarbono tetraedrano (S4)	-1 416,811	-1 424,694

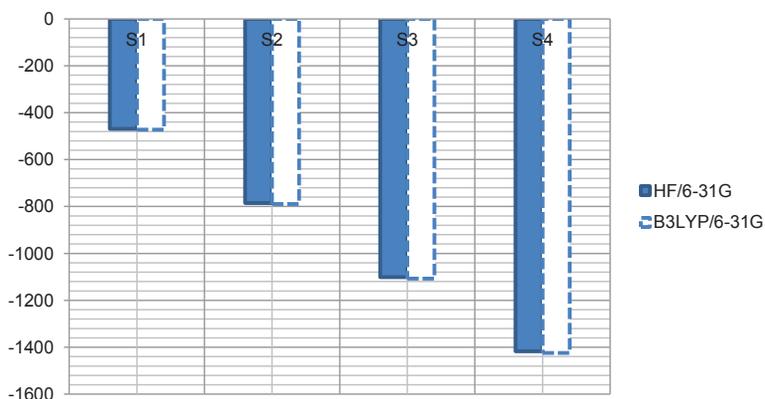


Figura 4. Perfil energético por los métodos HF y B3LYP de los sistemas: S1, S2, S3 y S4.

Análisis poblacional de Mulliken

Tabla 2. Cargas promedio de oxígeno, carbono y nitrógeno en el grupo nitroxicarbono por los métodos HF y B3LYP.

	HF/6-31G			B3LYP/6-31 G		
	Oxígeno	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Carbono	Nitrógeno
(S1)	-0,364	0,584	0,342	-0,253	0,260	0,216
(S2)	-0,355	0,574	0,327	-0,241	0,251	0,238
(S3)	-0,343	0,561	0,310	-0,231	0,240	0,255
(S4)	-0,335	0,547	0,288	-0,224	0,228	0,269

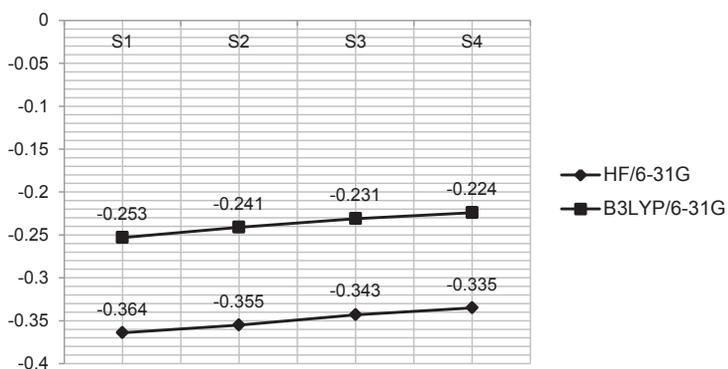


Figura 5. Carga promedio de oxígeno por los métodos HF y B3LYP versus cantidad de grupo sustituyente nitroxicarbono.

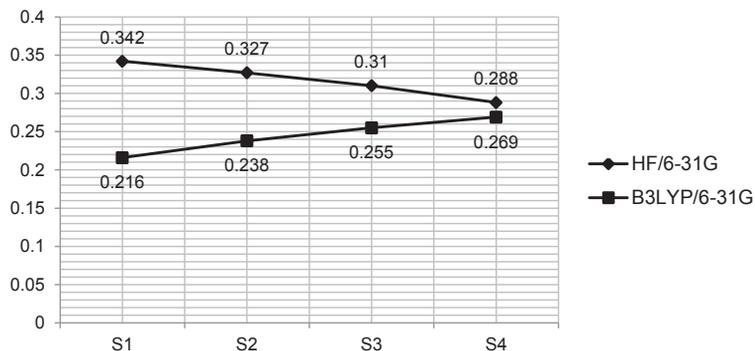


Figura 6. Carga promedio de nitrógeno por los métodos HF y B3LYP versus cantidad de grupo sustituyente nitratocarbono.

Propiedades estructurales

Tabla 3. Longitud de enlace C-C por los métodos HF y B3LYP de los sistemas: S1, S2, S3 y S4.

	HF/6-31G			
	S1	S2	S3	S4
C1-C2	1,47721	1,48460	1,47771	1,47915
C1-C3	1,47715	1,46766	1,48205	1,47914
C1-C4	1,48838	1,48461	1,48221	1,47914
C2-C3	1,47720	1,48461	1,47772	1,47914
C2-C4	1,48832	1,48107	1,47754	1,47912
C3-C4	1,48838	1,48460	1,48220	1,47913

Tabla 4. Longitud de enlace C-C por los métodos HF y B3LYP de los sistemas: S1, S2, S3 y S4.

	B3LYP/6-31G			
	S1	S2	S3	S4
C1-C2	1,49250	1,50156	1,49524	1,49926
C1-C3	1,49247	1,48349	1,50228	1,49931
C1-C4	1,50480	1,50156	1,50229	1,49928
C2-C3	1,49252	1,50156	1,49514	1,49937
C2-C4	1,50474	1,50086	1,49519	1,49929
C3-C4	1,50479	1,50156	1,50239	1,49937

Tabla 5. Longitud de enlace promedio C-C del sustituyente nitratocarbono y tetraedrano por los métodos HF y B3LYP

	HF/6-31G	B3LYP/6-31G
S1	1,40918	1,40971
S2	1,41812	1,42028
S3	1,42508	1,42822
S4	1,43063	1,43362

Propiedades electrónicas

Tabla 6. Propiedades electrónicas por los métodos HF y B3LYP de los sistemas: **S1, S2, S3 y S4.**

	HF/6-31G			
	S1	S2	S3	S4
E (HOMO)	-0,39559	-0,43878	-0,47998	-0,51156
E (LUMO)	0,16391	0,1128	0,07997	0,06094
Energía gap	0,5595	0,55158	0,55995	0,5725
Potencial ionización (I)	0,39559	0,43878	0,47998	0,51156
Afinidad electrónica (A)	-0,16391	-0,1128	-0,07997	-0,06094
Dureza global (η)	0,27975	0,27579	0,279975	0,28625
Potencial químico (μ)	-0,11584	-0,16299	-0,20001	-0,22531
Electrofilia global (ω)	0,024	0,0482	0,07144	0,0887

	B3LYP/6-31G			
	S1	S2	S3	S4
E (HOMO)	-0,28119	-0,3099	-0,3263	-0,33893
E (LUMO)	-0,05095	-0,08134	-0,10113	-0,11537
Energía gap	0,23024	0,22856	0,22517	0,22356
Potencial ionización (I)	0,28119	0,3099	0,3263	0,33893
Afinidad electrónica (A)	0,05095	0,08134	0,10113	0,11537
Dureza global (η)	0,11512	0,11428	0,112585	0,11178
Potencial químico (μ)	-0,16607	-0,19562	-0,213715	-0,2272
Electrofilia global (ω)	0,1198	0,1674	0,2028	0,2308

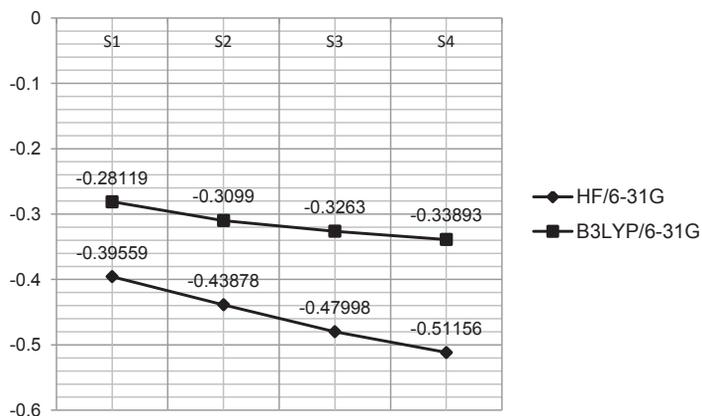


Figura 7. Energía del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) por los métodos HF y B3LYP

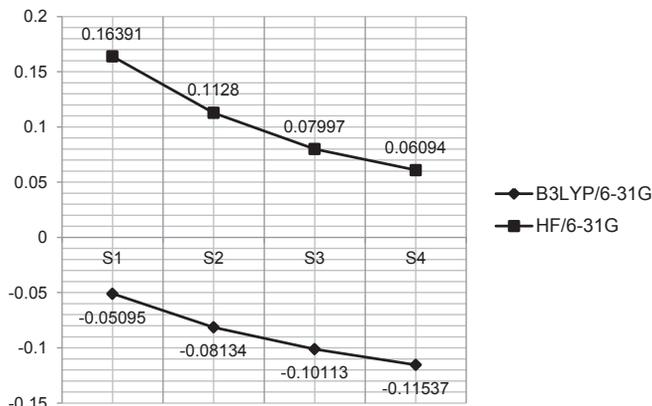


Figura 8. Energía del orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) por los métodos HF y B3LYP

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Perfil energético

La geometría de equilibrio de las moléculas viene definido por una serie de coordenadas de los núcleos que permiten alcanzar un mínimo energético. Los sistemas derivados nitratoxicarbono del tetraedrano **S1**, **S2**, **S3** y **S4** en la tabla 1 muestran un descenso considerable de energía; la energía del **S4** es la más baja de todos; observamos que mientras mayor es la cantidad de sustituyentes, la energía disminuye en ambos métodos de cálculo. Los valores más bajos son determinados por la teoría del funcional de la densidad.

Análisis poblacional de Mulliken

El análisis poblacional de *Mulliken* es un esquema arbitrario para asignar cargas de los átomos que forman una molécula. De la tabla 2 observamos una ligera disminución de carga negativa en los átomos de oxígeno conforme aumenta el número de sustituyentes nitratoxicarbono en el tetraedrano. El método *Hartree-Fock* presenta los valores de carga más bajos para el átomo de oxígeno. La pérdida de carga negativa en el oxígeno reduce las repulsiones electrostáticas entre ellos, dentro del sistema tetraédrico estableciendo las conformaciones más estables de los distintos sistemas.

El átomo de nitrógeno muestra un comportamiento distinto. El método *Hartree-Fock* presenta una disminución de carga, ocasionando un ligero desequilibrio en las atracciones electrostáticas, porque tanto el oxígeno como el nitrógeno están perdiendo carga. Sin embargo, en DFT hay un incremento en la carga del nitrógeno que no afectaría en gran medida a las atracciones electrostáticas nitrógeno-oxígeno por una redistribución de la carga. El átomo de carbono une el sistema tetraédrico y el sustituyente muestra un comportamiento igual que los átomos de oxígeno en los dos métodos de cálculo.

Propiedades estructurales

La geometría molecular es un indicador de las interacciones intra e inter-moleculares de

cualquiera estructura química. En las tablas 3 y 4 observamos que al aumentar los grupos sustituyentes nitroxicarbono hay un equilibrio significativo en las longitudes de enlaces del tetraedrano; dicho comportamiento se puede observar con cada sustitución.

En la tabla 5 se observa que el enlace carbono-carbono entre sustituyente y el sistema tetraedrano se va alargando conforme aumenta el número de sustituciones. Este comportamiento se confirma por ambos métodos de cálculo, desde la longitud de 1,40971 Å a 1,43362 Å con el funcional híbrido B3LYP y de 1,40918 Å a 1,43063 Å con el método *Hartree-Fock*.

Las longitudes de enlace carbono-carbono obtenidas en los derivados nitroxicarbono del tetraedrano mantienen valores muy cercanos, a diferencia de los valores obtenidos sobre la geometría molecular del tetranitrotetraedrano reportado en la literatura¹¹. La introducción de los grupos nitro debilita los enlaces en el tetraedrano, incrementando la longitud en algunos enlaces carbono-carbono, llegando a medir 1,773 Å y 1,770 Å, ocasionando la ruptura de los enlaces.

Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas en sistemas orgánicos e inorgánicos dependen de los orbitales de frontera HOMO y LUMO. Los orbitales moleculares se extienden entre todos los átomos de una molécula y son combinaciones lineales de orbitales atómicos, los orbitales moleculares que interactúan son generalmente el de más alta energía ocupado HOMO y el de más baja energía desocupado LUMO. La tabla 6 muestra que la brecha de energía HOMO-LUMO denominado energía gap muestra una ligera disminución en relación al incremento de las sustituciones del grupo nitroxicarbono desde 0,23024 en el sistema **S1** a 0,22356 en **S4** dentro del contexto del método DFT; en el método de *Hartree-Fock* sucede de forma contraria; el sistema **S1** muestra 0,5595 y el **S4** 0,5725. La energía gap refleja la estabilidad cinética, la reactividad química, la polarizabilidad molecular y la dureza o blandura¹⁴. Los métodos de correlación electrónica mejoran los valores sobre los obtenidos por el método de *Hartree-Fock*.

El potencial de ionización (**I**) expresado como $I = -E_{HOMO}$ es superior dentro del método *Hartree-Fock* con 0,51156 y empleando el funcional B3LYP obtenemos un valor de 0,33893, con una diferencia de 0,17263 en ambos métodos.

La afinidad electrónica (**A**) expresada como $A = -E_{LUMO}$ muestra valores altos, característico en sistemas que pueden acomodar fácilmente un exceso de electrones provenientes de los alrededores. Los mejores valores de energía del orbital molecular desocupado más bajo LUMO son obtenidos en la teoría DFT.

La dureza química (**η**) expresado como $\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ es una propiedad global del sistema y mide la resistencia impuesta por éste al cambio en su distribución electrónica. En este contexto la dureza es un descriptor de la reactividad mostrando valores mayores en el método *Hartree-Fock*.

El potencial químico (**μ**) expresado como $\mu = \frac{1}{2}(E_{HOMO} - E_{LUMO})$ es una propiedad donde los electrones tienden a fluir de regiones de baja hacia alta electronegatividad (de regiones de alto potencial químico a regiones de bajo potencial químico). Observamos en la tabla 6 una tendencia que se va acentuando hasta llegar a sustituir todos los hidrógenos por grupos nitroxicarbono, obteniendo así -0,225 y -0,227 en el método *Hartree-Fock* y B3LYP

respectivamente, siendo el sistema **S4** el que presenta el menor potencial químico. En cuanto a la electrofilia global (ω) expresado como $\omega = \mu/2\eta$, el sistema **S4** entrega un valor de 0,2308 en la teoría del funcional de la densidad siendo el más representativo en esta serie.

CONCLUSIONES

El tetraedrano y sus derivados nitratoxicarbono son teóricamente estudiados a un nivel de cálculo HF/6-31G y B3LYP/6-31G.

El incremento de grupos sustituyentes nitratoxicarbono en el tetraedrano contribuye a la estabilidad de la molécula.

El grupo nitratoxicarbono presenta menor redistribución de carga en los átomos de oxígeno, respecto a los grupos nitro.

AGRADECIMIENTO

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

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Greenberg & J. F. Liebman, Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 38: Strained Organic Molecules, H. H. Wasserman (editor), Academic Press, Inc., U.S.A., 1978, 85-90.
2. G. Maier, Tetrahedrane and Cyclobutadiene. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988; **27**: 309-332.
3. E. G. Lewars, Modeling Marvels, Computational Anticipation of Novel Molecules, Springer Science+Business Media B.V., 2008, 81-104.
4. B. A. Hess, Jr. & L. J. Schaad, Ab Initio Second-Order *Møller-Plesset* Calculation of the Vibrational Spectrum of Tetrahedrane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985; **107**: 865-866.
5. J. Akhavan, the Chemistry of Explosives (RSC Paperbacks), The Royal Society of Chemistry, 1998, 18-43.
6. G. W. Griffin & A. P. Marchand, Synthesis and Chemistry of Cubanes. *Chem. Rev.*, 1989; **89**: 997-1010.
7. P. E. Eaton, R. L. Gilardi & M.-X. Zhang, Polynitrocubanes: Advanced High-Density, High-Energy Materials. *Adv. Mater.*, 2000; **12**: 1143-1148.
8. R. M. Richard & D. W. Ball, B3LYP Calculations on the Thermodynamic Properties of a Series of Nitroxycubanes Having the Formula $C_8H_{8-x}(NO_2)_x$ ($x=1-8$), *Journal of Hazardous Materials*. 2009; **164**: 1595-1600.
9. D. A. Hrovat, W. T. Borden, P. E. Eaton & B. Kahr, A Computational Study of the Interactions Among the Nitro Groups in Octanitrocubane. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001; **123**: 1289-1293.
10. A. Nemirowski, H. P. Reisenauer & P. R. Schreiner, Tetrahedrane – Dossier of an Unknown. *Chem. Eur. J.*, 2006; **12**: 7411-7420.
11. G. Zhou, J.-L. Zhang, N.-B. Wong & A. Tian, Computational Studies on a Kind of Novel Energetic Materials Tetrahedrane and Nitro Derivatives. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 2004; **668**: 189-195.

12. R. W. Zoellner, C. L. Lazen & K. M. Boehr, A Computational Study of Novel Nitratocarbon, Nitritocarbonyl, and Nitrate Compounds and their Potential as High Energy Materials. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012; **979**: 33-37.
13. R. J. Buszek, C. M. Lindsay & J. A. Boatz, Tetrakis (nitratocarbon) Methane (Née CLL-1) as a Potential Explosive Ingredient: a Theoretical Study. *Propellants Explos. Pyrotech.*, 2010; **35**: 1-5.
14. D. Pegu & N. B. Singh, Quantum Chemical Calculations of Molecular Structure, Electronic, Thermodynamic and Non-linear optical properties of 2-amino-3nitro-6-methyl pyridine. *International Journal of Advanced Research*, 2013; **1**: 531-538.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN RMN 1D Y 2D DE DERIVADOS SULFURADOS DE LA 1-FENIL-3-METIL-2-PIRAZOLÍN-5-ONA Y SU POTENCIAL CAPACIDAD LIGANTE

Sergio Zamorano^{1*}, Juan Camus¹

RESUMEN

En este trabajo se presenta el resultado de la síntesis del 4-ditiocarboxilato de hexil-1-fenil-3-metil-2-pirazolin-5-ona (PirC₆) y del 4-ditiocarboxilato de dodecil-1-fenil-3-metil-2-pirazolin-5-ona (PirC₁₂). Se caracterizan los productos obtenidos usando el microanálisis, la espectroscopía infrarroja, la espectroscopía RMN de H¹ y C¹³ y la RMN en dos dimensiones (HSQC y HMBC) para determinar sus estructuras. Se estudia su potencial capacidad ligante en la formación de compuestos de coordinación con el UO₂²⁺.

Palabras clave: Derivados de la pirazolona, espectroscopía RMN 1D y 2D

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION NMR 1D AND 2D OF THE SULPHURATED DERIVATIVES OF THE 1-PHENYL-3-METHYL-2-PIRAZOLINE-5-ONA AND THEIR LIGAND POTENCIAL CAPACITY

ABSTRACT

In this work the result of the synthesis of the 4-hexyl-dithiocarboxylate-1-phenyl-3-methyl-2-pirazolin-5-ona (PirC₆), and 4-dithiocarboxylate of dodecil-1-phenyl-3-methyl-2-pirazolin-5-ona (PirC₁₂), is presented and the products are characterized, using the microanalysis, the infrared spectroscopy, the spectroscopy of NMR of H¹ and C¹³ and the NMR in two dimensions (HSQC and HMBC), in order to determine their structures. In addition, the ligand potential capacity of these products are studied in order to produce coordination compounds with the uranyl (UO₂²⁺).

Key words: Pyrazoline derivatives, 1D and 2D NMR spectroscopy

INTRODUCCIÓN

En publicaciones anteriores expusimos la síntesis y caracterización de moléculas orgánicas y bases de Schiff; aplicamos una variedad de experimentos de la RMN 1D y 2D, para determinar la estructura de las moléculas orgánicas sintetizadas¹⁻². Diversos investigadores han extendido el empleo de estas técnicas a la investigación estructural de las moléculas organometálicas³. Específicamente, existe una importante contribución en el campo de la química de los compuestos de coordinación de derivados de la pirazolona que son bases de Schiff, y actúan como agentes secuestrantes del uranilo, en la formación de complejos dioxouranio (VI), octacoordinados mono- y binucleares⁴. El uranio, en su estado de oxidación +6, presente en el ion uranilo (UO₂²⁺), tiene una gran afinidad para formar complejos estables con una variedad de ligandos que contienen átomos donores de oxígeno, nitrógeno y azufre⁵.

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Playa Ancha, Carvallo N°270, Playa Ancha, Valparaíso, Chile

La RMN 1D y 2D ha resultado ser una herramienta muy útil en el estudio de las pirazolonas, permitiendo determinar la estructura de diversos derivados de este compuesto⁶⁻¹⁰.

Desde el punto de vista de la síntesis para obtener los derivados sulfurados de la pirazolona, esta se hace reaccionar con CS₂ y luego con un halogenuro de alquilo, en medio alcalino-alcohólico⁶ para reemplazar un hidrógeno del carbono 4, por una cadena carbonatada alifática, de acuerdo con la reacción presentada en la figura 1.

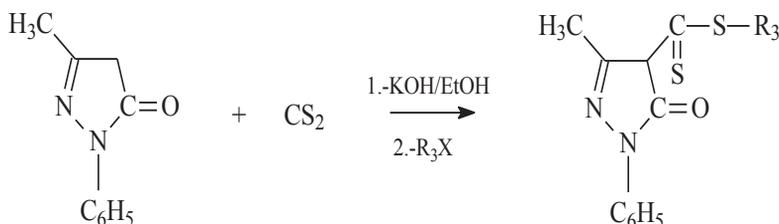


Figura 1. Síntesis de derivados sulfurados de la pirazolona

Al sustituir R mediante la adición del 1-bromododecano se obtiene el PirC₁₂, con el 1-bromohexano el PirC₆, con el cloroformiato de butilo el PirC₄ y con el cloroformiato de fenilo⁷ el Pir-fenil. La RMN 1D y 2D nos permitió elucidar las estructuras^{8,9} de cada uno de los productos sintetizados, siguiendo las pautas de la bibliografía especializada¹⁰:

- Estudio de espectro previo de ¹H que permite descartar la existencia de impurezas que provocan superposiciones en el espectro.
- Determinación del solvente más adecuado, para seleccionar la mejor solubilidad posible y evitar interacciones o interferencias con el solvente.
- Determinación de los desplazamientos químicos de ¹³C.
- Clasificación de las zonas espectrales (aromáticas, dobles enlaces, alifáticas, etc.).
- Determinación previa de carbonos cuaternarios (con experimentos DEPT y/o con HSQC).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Síntesis del PirC₆

En 200 ml de etanol se disuelve 20 mmol (3,48 g) de 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona. A la solución resultante se agrega una solución de 11 mmol (0,62 g) de KOH en 50 ml de etanol. Se deja a reflujo durante 1 hora. La solución resultante es de color amarilla; se deja enfriar y se agrega 4 ml de CS₂. Posteriormente se somete a reflujo durante 8 horas. Se agregan 22 mmol (3,62 g) de 1-bromohexano y se somete a reflujo otras 8 horas. La solución resultante tiene un color amarillo-anaranjado. Se enfría la solución resultante en refrigerador a 5°C durante una semana. Se obtiene cristales de color amarillo.

Síntesis del PirC₁₂

En 200 ml de etanol se disuelve 20 mmol (3,48 g) 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona, luego se agrega una solución de 11 mmol (0,62) de KOH en 50 ml de etanol. Se somete a reflujo

durante 1 hora. Se enfría la solución resultante y se agrega 1 ml de CS₂. La solución obtenida es de color amarillo pálido la que se somete a reflujo durante 1 hora. Posteriormente, se agregan 22 mmol(5,46g) de 1-bromododecano y se deja a reflujo otras 8 horas. Se obtienen cristales de color amarillo-naranja

Síntesis del complejo [UO₂(PirC₆)]

Se disuelven 100 mg de PirC₆ en 50 ml de alcohol metílico absoluto. A la solución resultante se agrega 63,5 mg de acetato de uranilo, disueltos en 50 ml de metanol. La solución resultante se deja a reflujo durante 2 horas. Se obtiene una solución anaranjada, que se deja reposar en el refrigerador a 5°C durante una semana. Se obtienen cristales de color naranja oscuro.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El resultado del análisis químico elemental se obtuvo usando un equipo Fison EA-1108 (CHNS-O).

En el caso del PirC₆, se tiene que los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, teórico/experimental son: 61,12/60,42; 6,59/6,66 ; 8,45/8,36; 19,20/19,84, respectivamente.

En el caso del complejo UO₂⁺⁺ con PirC₆, se tiene que los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, teórico/experimental son: 43,60/42,24; 4,50/4,70; 6,08/5,88 y 13,70/13,96, respectivamente.

En el caso del PirC₁₂, se tiene que los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, teórico/experimental son: 65,84/64,12; 8,13/8,07; 6,69/6,84 y 15,54/15,90, respectivamente. Los resultados de la espectroscopía IR, registrados en un espectrofotómetro IR-Brucker FT-IR con ventanas de KBr en rango 4000-200 cm⁻¹, son los siguientes:

En el caso del PirC₁₂: Las bandas más importantes se encuentran agrupadas en el anillo del pirazol que aparecen a los 1551,4 cm⁻¹, la parte aromática aparece a los 3061,8 y 753,2 cm⁻¹. La parte alifática aparece a los 2922 y 2852 cm⁻¹. La parte sulfurada aparece en dos bandas a los 1599,7 y 1064,7 cm⁻¹. La banda OH- se encuentra a 3448,2 cm⁻¹.

En el caso del PirC₆: Las bandas más importantes se encuentran agrupadas en el anillo del pirazol que aparecen a los 1556,1 cm⁻¹, la parte aromática aparece a los 3064,1 y 755,5 cm⁻¹. La parte alifática aparece a los 2954,2; 2927,9 cm⁻¹ y 2853,7 cm⁻¹. La parte sulfurada aparece a los 1057,8 cm⁻¹ La banda del OH- aparece a los 3458,8 cm⁻¹.

Los espectros en una dimensión de RMN ¹H y RMN ¹³C del PirC₆ y del PirC₁₂ muestran las siguientes señales:

PirC₆: RMN ¹H (ppm,400 Mhz,CDCl₃): δ 0,88 (3H,m); 1,27 (4H,m); 1,48 (2H,m); 1,80 (2H,m); 2,67(3H,s); 3,39(2H,m); 7,33(1H,m); 7,47 (2H,m); 7,82(2H,m); 12,56(1H,s)

PirC₁₂: RMN ¹H (ppm,400 Mhz,CDCl₃): δ 0,88 (3H,m); 1,27 (24H,m); 1,48 (2H,m); 1,80 (2H,m); 2,67(3H,s); 3,39(2H,m); 7,31(1H,m); 7,47 (2H,m); 7,80(2H,m); 13,72(1H,s)

PirC₆: RMN ¹³C (ppm,400 Mhz,CDCl₃): 14,31(1C,s); 18,26 (1C,s); 22,66(1C,s); 27,98(1C,s); 29,03(1C,s); 31,66(1C,s); 33,77(1C,s); 111,40(1C,s,q); 121,68(2C,s); 126,91(1C,s); 129,32(2C,s); 137,06(1C,s,q); 146,89(1C,s,q); 157,75(1C,s,q); 213,80(1C,s,q)

PirC₁₂: RMN ¹³C (ppm,400 Mhz,CDCl₃): 14,14(1C,s); 18,31 (1C,s); 28,10(1C,s); 29,15(1C,s); 29,31-29,85(6C,s); 32,29(1C,s); 34,10(1C,s); 111,48(1C,s,q); 122,00(2C,s); 127,04(1C,s); 129,13(2C,s); 137,32(1C,s,q); 147,02(1C,s,q); 157,83(1C,s,q); 214,10(1C,s,q)

De los espectros RMN C^{13} y DEPT 135 se deduce cuál carbono de las moléculas PirC₆ y PirC₁₂ es cuaternario, ya que las diferencias entre las señales producidas en los espectros DEPT 135 y RMN C^{13} son las señales de los carbonos cuaternarios, las cuales no se presenta en el espectro DEPT 135; de aquí determinamos la presencia de cinco señales correspondientes a carbonos de este tipo que no se enlazan directamente al hidrógeno; tienen los siguientes desplazamientos: 157,75; 146,89; 137,21; 213,75; 111,67 ppm en PirC₆. En el caso del PirC₁₂ se presenta las señales 214,03; 157,84; 146,95; 137,41; 111,49 ppm.

De acuerdo a los espectros RMN H^1 , RMN C^{13} , experimento DEPT 135 y espectros bidimensionales se realizó la asignación para cada uno de los núcleos de carbono e hidrógeno de la estructura.

Para el PirC₆ los carbonos se marcan de manera correlativa con números del 1 al 17 y los hidrógenos se designan con letras minúsculas de “a” a la “l”; en cambio, para el PirC₁₂ los carbonos se rotulan del 1 al 23 y los hidrógenos de “a” a “r”, como se muestra en la figura 2. El espectro bidimensional HSQC que correlaciona hidrógenos con carbono que se encuentran enlazados directamente, en el caso del PirC₆, se presenta en la figura 3. El espectro HMBC muestra correlaciones entre hidrógenos y carbono situados a una distancia de 2 o más enlaces..

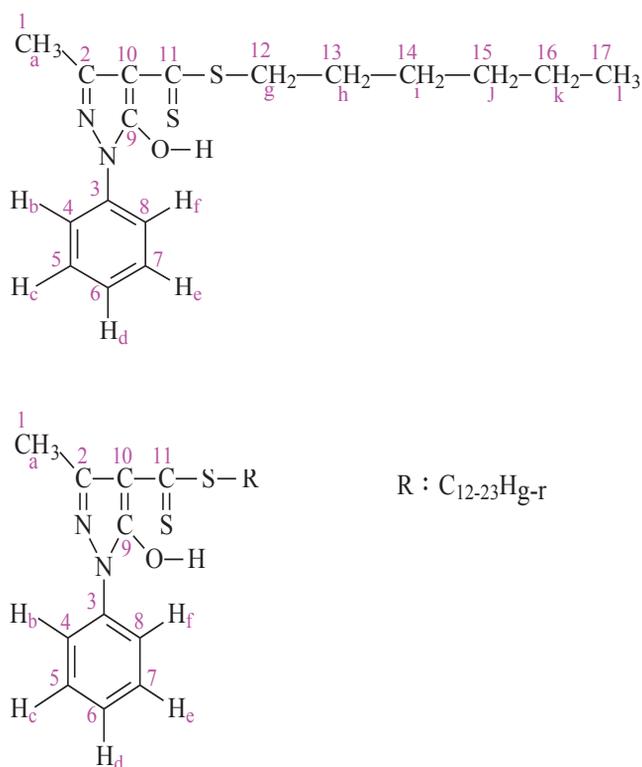


Figura 2. Estructura y numeración de los derivados sulfurados de la pirazolina PirC₆ y PirC₁₂

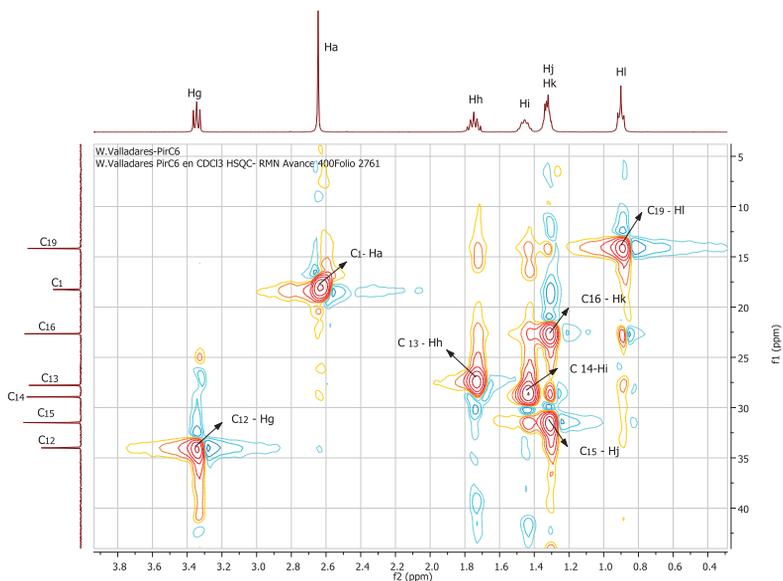


Figura 3. Diagrama de contorno HSQC del PirC₆

El espectro HMBC, que se muestra en las figuras 4 y 5, pone en evidencia la relación entre carbonos y protones que se encuentran a 2 ó 3 enlaces de distancia.

La figura 4 muestra aquellas señales que corresponden a las interacciones entre los carbonos 1,12, 13, 14,15 y 16 con los protones **a, h, g, j y l**.

La señal para C₁ y H_a indica acoplamiento de estos, así también, la señal para C₁₂ y H_g indica acoplamiento entre ellos.

Para el C¹³ y el H_g la señal también indica acoplamiento, y además, se observa que el mismo protón posee una interacción con el carbono 12.

La figura 5 muestra la ampliación del espectro HMBC de la zona aromática. Las señales correspondientes para el C₄, C₈ y H_b, H_f indican el acoplamiento entre los carbonos y los protones; además de una interacción entre los protones y los carbonos opuestos; es decir, que el protón b interactúa con el carbono 8 y el protón f con el carbono 4. El C₃ también interactúa con este mismo par de protones.

Para los protones H_c y H_e existe una señal de acoplamiento con los carbonos C₅ y C₇, y otra que muestra la interacción de los protones con los carbonos alternos. Además, se encuentran las señales de interacción entre los protones antes nombrados con los carbonos C₄, C₈ y C₃, los que se encuentran a 2 y 3 enlaces de distancia, respectivamente.

Por último, la figura 5 muestra el acoplamiento del C₆ con el H_b y H_f, que se encuentra a 3 enlaces de distancia y la interacción del protón H_d con C₄ y C₈. Además, muestra las interacciones del carbono C₃ con los protones H_c y H_e, que se encuentran a 3 enlaces de distancia y con los protones vecinos H_b y H_f.

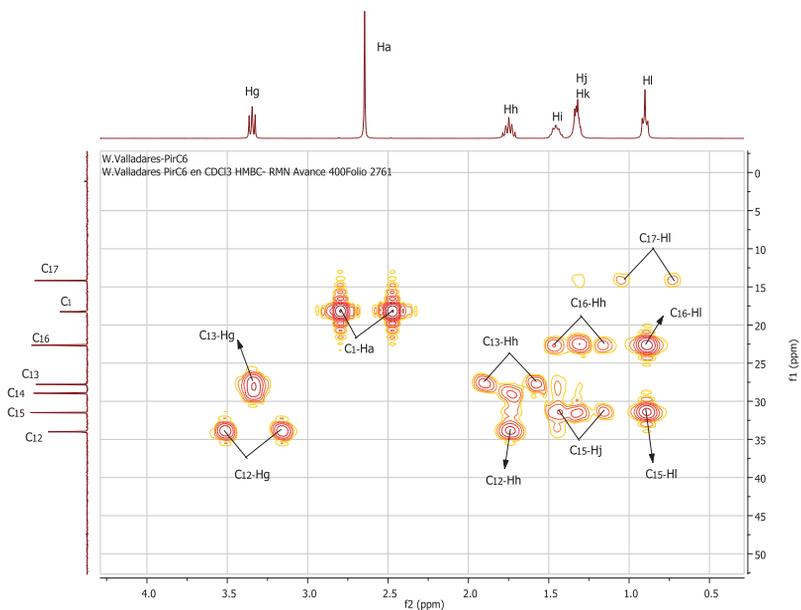


Figura 4. Diagrama de contorno HMBC del PirC₆

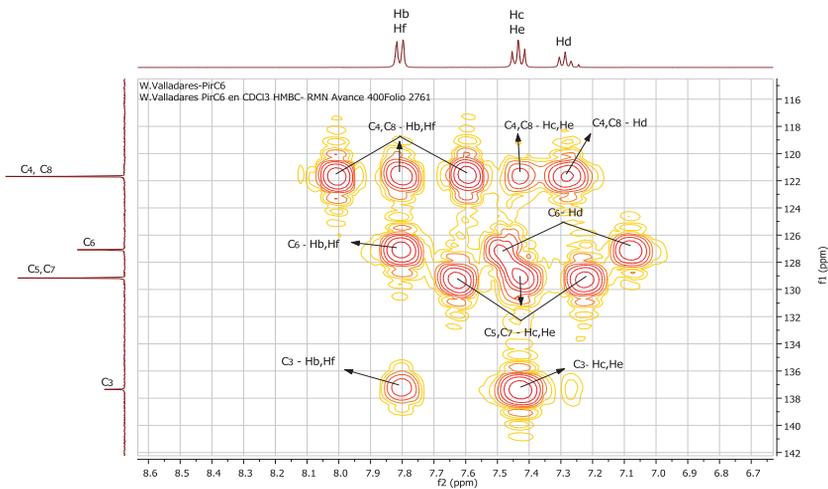


Figura 5. Diagrama de contorno HMBC del PirC₆, zona aromática.

La tabla 1 muestra aquellas señales que corresponden a las interacciones entre los carbonos 18 al 23 de la cadena alifática en PirC₁₂, con los protones **k**, **l**, **m**, **n**, **o**, **p** y **q**. Se observa que la interacción a dos o tres enlaces en todos los casos se produce a 1,270 ppm. Así, por ejemplo, la señal para C₁₈ y los protones H_k, H_l, H_n y H_o indica acoplamiento de estos a 1,270 ppm.

Tabla1. Señales de RMN bidimensional H-C, directo (H_d) y HMBC (interacción a dos y tres enlaces, H_i) para Pir C₁₂

C	ppm	H _d , ppm	H _i , ppm
18	29,785	(m)1,270	(k,l,n,o) 1,270
19	29,555	(n) 1,270	(l,m,o,p) 1,270
20	29,674	(o) 1,270	(m,n,p,q) 1,270
21	32,135	(p) 1,270	(n,o,q,r) 1,270
22	22,897	(q) 1,270	(o,p,r) 1,270
23	14,304	(r) 0,882	(q,p) 1,270

En base a los resultados de la espectroscopía IR, donde se observa que en el espectro del UO₂ (PirC-6)₂ aparece un pico fuerte a los 926,6 cm⁻¹ correspondiente al U=O y el surgimiento de la banda pequeña a los 507,0 cm⁻¹, atribuida al enlace entre el ligando y el uranilo U-O. De los resultados del análisis químico elemental, postulamos la formación de un compuesto de coordinación de tipo UO₂ (PirC-6) cuya estructura podría esquematizarse de acuerdo a la figura 6.

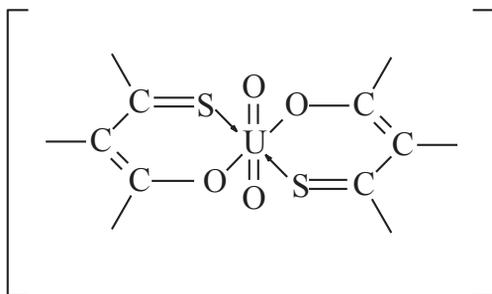
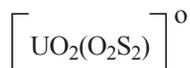


Figura 6. Coordinación del uranilo con ligandos oxígeno-sulfurados de la pirazolona

No se pudo realizar el espectro de RMN ni de H¹ ni de C¹³ por la baja solubilidad del complejo en los solventes disponibles.

CONCLUSIONES

Se sintetizó dos compuestos orgánicos derivados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolin-5-ona, los que fueron caracterizados mediante los espectros IR y de RMN mono y bidimensionales, además de la caracterización mediante el análisis químico elemental. Se sintetizó, además, un compuesto de coordinación al que se propuso una estructura tipo quelato, el que pudiera participar en reacciones con transferencia de electrones, por su especial configuración de tipo



BIBLIOGRAFÍA

1. S. Zamorano, J. Camus, A. Orellana, M.I Osorio. Caracterización de bases de Schiff derivadas de 2-aminofenol, usando RMN 1D y 2D. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2010; 76 (2):187-193.
2. S. Zamorano, J. Camus. Determinación de la Estructura de Bases de Schiff derivadas 2-aminofenol nitro y fluor sustituidas, utilizando la RMN 1D y 2D. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2011; 77 (1):27-34 (2011).
3. E. Gaggelli, N. Gaggelli y G. Valensin. 2D NMR Methods for Structural Delineation of Copper(II) Complexes of Penicillin and Pilocarpine. *Metal-Based Drugs. Volume 1* (1994), Issue 2-3, Pages 279-287 doi:10.1155/MBD.1994.279
4. R.C. Maurya *et al.* Coordination chemistry of pyrazolone based Schiff bases relevant to uranyl sequestering agent: Synthesis, characterization and 3D molecular modeling of some octa-coordinate mono- and binuclear-dioxouranium(VI) complexes. *Arabian Journal of Chemistry*. Disponible online 5 February 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbr.2011.03.031>
5. R.C. Maurya, *et al.* Synthesis and characterization of Mixed-Ligand Complexes of Cu (II), Ni (II), Co (II), Zn (II), Sm (III), and U (VI) O₂, with a Schiff Base Derived from the Sulfá Drug Sulfamerazine and 2, 2'-Bipyridine. *Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry*, 2003; 33(5): 801-816.
6. V. Berrueta, J. Cáceres y L. Cerda. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile. Universidad de Playa Ancha. 2009.
7. P. González. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile. Universidad de Playa Ancha. 2009.
8. C. Soto. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile. Universidad de Playa Ancha. 2010.
9. A. Osorio. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile. Universidad de Playa Ancha. 2009.
10. A. Castillo, X. Muñoz. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile Universidad de Playa Ancha. 1996.
11. H. Friebolin "Basic one-and two-dimensional NMR spectroscopy" Wiley-VCH, 1998.

12. H. Dudderck, W. Dietrich y G. Toth” Elucidación Estructural por RMN” Ed. Springer. 3ra.ed. 2000.
13. M. Feliz y A. Molins. Determinación estructural. Utilización combinada de experimentos RMN. Universitat de Barcelona. Serveis Científic Tècnics. Unitat de RMN.
http://www.rmn.ub.es/cat/cursos/material/docs/altres/dossier_estructral-Quinina.pdf
<http://ebookbrowse.net/curso-rmn-pdf-d394184844>.

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL ACEITE DE *Euterpe precatoria* Mart. OBTENIDO POR DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Ortega Romero Elizabeth^a, Jurado Teixeira Bertha^b, Ramos Llica, Eva^b, Zamudio Malpatida Karin^c, Aparicio Aquis Elvira^b.

RESUMEN

Se investigó los frutos de *Euterpe precatoria* Mart. (asaí) de Yurimaguas del Departamento de Loreto, según sus caracteres morfológicos y análisis proximal; se obtuvo aceite a través diferentes métodos, evaluándose el rendimiento de extracción, propiedades fisicoquímicas y actividad antioxidante. Los resultados morfológicos indican longitudes, diámetros y peso de frutos iguales a 1,324 cm 1,425 cm y 1,797g, respectivamente. El análisis químico proximal se realizó a la pulpa seca, la cual fue utilizada para la extracción del aceite. El contenido de cenizas, fue similar a lo reportado para la especie de *Euterpe oleraceae* Mart. El contenido de lípidos totales fue superior a lo descrito de un contenido de lípidos de 11,5% en pulpa sin tratamiento, pero menor a lo reportado (37%) en otros estudios. El rendimiento por prensado y pre tratamiento enzimático-prensado fue 31,9% y 35,3%, respectivamente. Sin embargo, no se determinó una diferencia de rendimiento estadísticamente significativa al compararlos. El rendimiento por extracción con solventes fue 42,6% y se observó diferencias en la intensidad de color y el IC 50. El IC 50 del aceite obtenido por prensado y pre tratamiento enzimático fue 6,97 mg/mL y 3,61% mg/mL, respectivamente; el mejor resultado fue la extracción por solventes IC 50 1,82 mg/mL; sin embargo, ninguno de los extractos mostró mayor actividad que el Trolox (IC 50 0,001 mg/mL). El contenido de fenoles totales de los aceites obtenidos fue superior a los resultados reportados para *E. oleracea*, observándose una mayor presencia de compuestos fenólicos en la especie *E. precatoria*. Confirmando lo reportado respecto al predominio de compuestos fenólicos en *E. precatoria*, en comparación a *E. oleraceae*.

Palabras clave: Asaí, *Euterpe precatoria* Mart., extracción de aceites, capacidad antioxidante.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY OF OIL FROM *Euterpe precatoria* Mart. OBTAINED BY DIFFERENT METHODS OF EXTRACTION

ABSTRACT

The fruits of *Euterpe precatoria* Mart.(acaí) were investigated from Yurimaguas-Loreto

^a Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Jr. Puno 1002, Lima, Perú, elizabeth.ortega16@gmail.com

^b Instituto de Investigación en Recursos Naturales y Terapéuticos "Juan de Dios Guevara" Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Jr. Puno 1002, Lima, Perú.

^c Amazon Andes Export S.A.C, Cal. Ruy Diaz Nro. 239, Lima, Perú

Department, according to their morphological and proximate analysis; oil was obtained through different methods, evaluating the extraction yield, physicochemical properties and antioxidant activity. The morphological results indicate lengths, diameters and fruit weight equal to 1,324 cm and 1,425 cm and 1,797 g, respectively. The proximate analysis was performed to dry pulp, which was used to extract the oil. The ash content was similar to that reported for the species *Euterpe oleracea* Mart. The total lipid content was higher than that described a lipid content of 11,5% in untreated pulp, but lower than that reported (37%) in other studies. Yield by enzymatic pre-pressing and pressing treatment was 31,9% and 35,3% respectively. However, a statistically significant difference when compared yield was not determined. The solvent extraction yield was 42,6% and was observed differences in color intensity and IC50. The IC50 of the oil obtained by pressing and enzymatic pretreatment was 6,97 mg/mL and 3,61 mg/mL, respectively; the best result was solvent extraction IC50 1,82 mg/mL; however, none of the extracts showed greater activity than Trolox (IC 500,001 mg/mL). The total phenolic content of oils obtained was higher than the results reported *E. oleracea* Mart, with a greater presence of phenolic compounds in the species *E. precatoria*. Confirming reported to prevalence of phenolic compounds in *E. precatoria* compared to *E. oleracea*.

Key words: Acai, *Euterpe precatoria* Mart., extraction of oils, antioxidant capacity.

INTRODUCCIÓN

Euterpe precatoria Mart. es una palmera nativa de Sudamérica, localizada principalmente en la Amazonía peruana, boliviana y brasileña, conocida comúnmente como palmito, manaca, chonta, asaí de la selva o huasaí¹⁻⁴. Su consumo data de tiempos precolombinos y es un alimento muy importante en la dieta amazónica ya que sus frutos y derivados son altamente oleaginosos y de sabor agradable⁵⁻¹⁰. Bajo el nombre común de asaí se comercializa dos especies diferentes: *Euterpe oleracea* Mart. y *Euterpe precatoria* Mart. Se diferencian entre sí a nivel morfológico y en la composición fitoquímica, reflejada en la mayor capacidad antioxidante de *E. precatoria*.¹¹ En relación al perfil de ácidos grasos, *Euterpe oleracea* que reporta alta cantidad de ácidos grasos poliinsaturados (71% del total de lípidos), destacándose el alto contenido de ácido oleico (18:1), seguido de linoleico (18:2) y α -linolénico (18:3), siendo los valores en ácido oleico comparables a lo aportado por el aceite de oliva y canola (77,0 y 61,5%, respectivamente)¹²⁻¹⁴. Este aceite reconocido como un producto exótico cuyos componentes están asociados al efecto antienvjecimiento, antioxidante y regenerador de la piel; de ahí su aplicación cosmética y dermatológica. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el rendimiento en aceite a través de diferentes métodos de extracción, caracterizar el aceite a nivel fisicoquímico y evaluar la actividad antioxidante.

PARTE EXPERIMENTAL

Material biológico

Los frutos de *Euterpe precatoria* Mart. utilizados en la investigación fueron recolectados en la comunidad San Francisco - río Amazonas y comunidades aledañas a la altura de la carretera Iquitos- Nauta (kilómetros 10 al 60), en la provincia de Maynas, Loreto - Perú. Todos los reactivos y solventes utilizados fueron de grado analítico de las marcas Sigma Aldrich Chemical Co. y Merck.

Métodos

Evaluación morfológica de los frutos: Muestras representativas de 30 frutos de un lote de producción fueron utilizados para medir la longitud de fruto desde la base hasta el ápice (cm), diámetro de fruto en la parte central (cm), peso de fruto (g), peso de cáscara (g) y peso de pulpa (g).

Análisis químico proximal de pulpa: Humedad (AOAC 925.40 - Moisture in Nuts and Nut Products), grasa (AOAC 948,22 Fat (crude) in nuts and nut products.), cenizas (AOAC 950,49-Ash of Nuts and Nut Products), fibra cruda (AOAC 935,53- Fiber (Crude) in Nuts and Nut Products), proteínas (AOAC 950,48-Protein (crude) in nuts and nut products) y carbohidratos (por diferencia); fueron determinados por métodos oficiales de la AOAC¹⁵.

Análisis del aceite crudo: Índice de acidez (940,28), índice de yodo (920,159), índice de peróxido (965,33), índice de refracción (921,08) y densidad (920,212); fueron determinados por métodos oficiales de la AOAC¹⁵.

Análisis de la actividad antioxidante: A partir de cada extracto de aceite; se pesó 1 gramo y se agregó 3 mL de mezcla solvente (metanol: agua (80:20) v/v) (Parry *et al.*, 2005)¹⁶; se agitó en vortex y centrifugó a 35000 rpm por 15 min; el sobrenadante fue colectado; la extracción se realizó por triplicado y los tres sobrenadantes fueron mezclados. El volumen final fue completado a 10 mL con la mezcla solvente y fueron conservados en refrigeración y protegidos de la luz.

Para la evaluación de la inhibición de radicales libres se empleó el método DPPH (1,1-difenil-2-picril-hidrazilo) modificado por Brand William *et al.*, 1995¹⁷. En la evaluación de fenoles totales se aplicó el método de Folin-Ciocalteu, modificado por Chaovanalikit y Wrolstad (2004)¹⁸. Se tomó 0,1mL del extracto del aceite, fue mezclado con 0,5 mL de 2N Folin-Ciocalteu y 7,9 mL de agua desionizada. La mezcla se conservó a temperatura ambiente por 10 min. Luego se agregó 1,5 mL de una solución de carbonato de sodio al 20%. La mezcla fue llevada a reposo por 2 horas y la absorbancia fue leída a 765 nm. La cuantificación de fenólicos totales fue realizada usando una curva de calibración de ácido gálico (100-2000 ppm) y los resultados fueron expresados como equivalentes de ácido gálico (EAG) mg/100g de aceite.

Análisis estadístico: Todos los resultados fueron analizados en el software estadístico IBM SPSS Statistics22. Para la comparación de la eficiencia de métodos de extracción se aplicó la prueba de homogeneidad de varianzas (estadístico de Levene) y se realizaron comparaciones múltiples entre los métodos de extracción con las pruebas T3 de Dunnett, C de Dunnett, Scheffé y Games-Howell. Para los resultados de análisis físico químico y actividad antioxidante de los aceites obtenidos a través de los métodos de extracción en estudio, se aplicó la prueba de homogeneidad de varianzas (estadístico de Levene) y comparaciones múltiples con las pruebas HSD de Tukey y el test de Scheffé.

Procedimiento experimental para la extracción del aceite

Para el prensado en frío se utilizó una prensa hidráulica. Se pesó de 500 a 650 g de pulpa (humedad 12%). Para la digestión enzimática se utilizó el complejo enzimático Pectinex® Ultra SPL - Sigma Aldrich (solución acuosa de pectinasa de *Aspergillus aculeatus*, $\geq 3,800$ units/mL); se realizó en marmita con agitador en hélice de acero inoxidable; la pulpa digestada se secó hasta 12% de humedad y se prensó. En la extracción por solventes se

utilizó el equipo de la planta piloto de extracción sólido-líquido © ElettronicaVeneta S.p.A. del Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad Nacional del Callao. El aceite obtenido fue calculado gravimétricamente. Los parámetros de extracción, de cada método en estudio, se muestran en la figura 1.

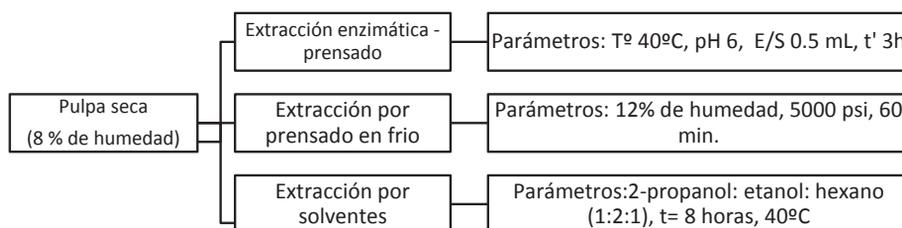


Figura 1. Métodos de extracción y parámetros aplicados en la obtención del aceite de *Euterpe precatória* Mart

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra las características morfológicas del fruto de *Euterpe precatória* Mart. gran parte del peso del fruto es semilla; el exocarpo y mesocarpo que envuelven la semilla representa sólo el 23% del peso aproximadamente. Se evaluó 30 frutos de *Euterpe precatória* Mart.; el color de la cáscara del fruto es púrpura oscuro, interiormente la coloración varía de verde a naranja oscuro. El exocarpo es muy fino, de color púrpura violeta y el mesocarpo posee sólo 1 a 2 mm de espesor; el exocarpo y mesocarpo constituyen la parte comestible de la fruta, denominada “pulpa”. La semilla de *Euterpe precatória* constituye el 83% de la fruta y está formado por un pequeño endospermo sólido, unido a una cubierta de la semilla en la madurez; estos resultados se aproximan mucho a lo descrito por Barriera y Rogez¹⁷, y el Serviço Florestal Brasileiro⁴, los que señalan un peso promedio del fruto de 0,8 a 2,3 g, 17% de pulpa y diámetro de 1-2 cm (figura 2).

Tabla 1. Evaluación morfológica de los frutos de *Euterpe precatória**

Longitud (cm)	1,324± 0,103
Diámetro (cm)	1,425± 0,069
Fruto (g)	1,797±0,266
Pulpa (exocarpo y mesocarpo) (g)	0,412± 0,081
Semilla (g)	1,385± 0,215
Pulpa (%)	22,966± 3,227

*Promedio± desviación estándar

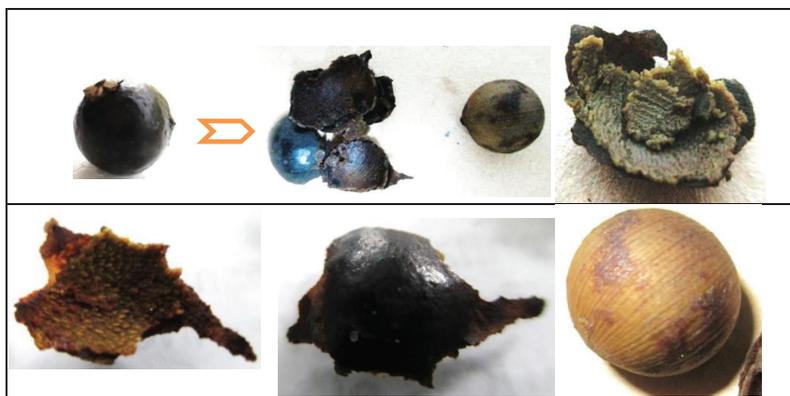


Figura 2. Fruto de *Euterpe precatoria* Mart. se observa exocarpo, mesocarpo y semilla

El despulpado de *Euterpe precatoria* presentó dificultades debido a la poca proporción de pulpa en la fruta (22,97%) y la poca hidratación lo que dificultó la separación del exospermo y endospermo de las semillas. La pulpa obtenida se congeló a -10°C y se almacenó para su uso. En la tabla 2 se observa el rendimiento de despulpado. Para la aplicación de los métodos de extracción, fue necesario descongelar y secar la muestra; esto se realizó en estufa de aire circulante a 45°C por 18 horas.

Tabla 2. Evaluación de rendimiento en la obtención de pulpa de *E. precatoria* Mart.

Fruta fresca	100 kg
Pulpa congelada (-10°C)	20 kg
Pulpa seca (8% humedad)	10,225 kg
Rendimiento {Fruta fresca/Pulpa seca}	10,375%
Rendimiento {Pulpa teórico/Pulpa seca}	45,1%

El análisis químico proximal de la pulpa seca (tabla 3), que fue utilizada directamente para la extracción de aceite, fue realizado por triplicado. El contenido de cenizas, referida a la presencia de sales minerales, fue similar a lo reportado para la especie de *Euterpe oleraceae* Mart. por Rojano¹⁹ y Rufino²⁰ (2-7%). Además, coincide por lo reportado por Castillo (2012)¹² que señala valores de porcentaje de ceniza de 1,5 a 4% para *E. precatoria*. El contenido de lípidos totales fue superior a lo descrito por Castillo¹² que reporta un contenido de lípidos de 11,5% en pulpa sin tratamiento, pero menor al 37% reportado por Peña *et al*¹⁴ y el 49,4% obtenido para *E. oleracea* por Sanabria²¹. Es importante tener en cuenta que los lípidos del fruto se pierden en el proceso de acondicionado (selección y lavado). En esta investigación se analizó la pulpa acondicionada para la extracción de aceite, la cual pasó por un riguroso proceso de selección, lavado y desinfección. Por otro lado, el contenido de proteína hallado sobrepasó lo mencionado por Castillo¹², aunque la pulpa de esta especie no puede ser considerada como un alimento fuente de proteínas. El contenido de carbohidratos fue similar a lo reportado por Sanabria²¹, para la especie *E. oleraceae*, pero inferior a lo reportado por Castillo¹².

Tabla 3. Composición proximal de la pulpa de *E. precatória* Mart.

Componentes	Base seca (BS)*	Base húmeda(BH)
Humedad	8,5334±0,005	7,805
Lípidos totales	27,2809 ±0,01	24,952
Proteínas	2,3567±0,1010	2,155
Fibras	0,3220±0,0006	0,295
Carbohidratos	56,6990±0,099	51,863
Cenizas	5,1301 ± 0,00095	4,692

* Promedio± desviación estándar ($\bar{X}\pm S$)

El rendimiento de los métodos de extracción, aplicados para la obtención de aceite de los frutos de *Euterpe precatória* Mart., se calculó en función del peso de aceite obtenido y del contenido de aceite en la muestra deducido en base al porcentaje de lípidos, hallado en el análisis químico proximal como recomienda Gomes²². El rendimiento de extracción por prensado en frío fue de 31,9%, con la ventaja de obtener aceite de manera directa; es decir, sin necesidad de un tratamiento posterior para su separación; además, se buscó preservar los compuestos antioxidantes del aceite y minimizar el impacto medioambiental en comparación con los métodos convencionales de extracción. Respecto a la extracción con pre tratamiento enzimático-prensado en frío, el rendimiento fue 35,3%; este proceso permitió evaluar el efecto de la incorporación de enzimas sobre el rendimiento de extracción de aceite por prensado en frío. La extracción por prensado con el uso de enzimas es la operación extractiva menos estudiada, a pesar de que presenta ventajas medioambientales frente al uso de hexano y de productividad frente a la extracción acuosa; el rendimiento de extracción del aceite fue 35,28%. Sin embargo, no hay diferencia de rendimiento estadísticamente significativa al comparar ambos métodos de extracción.

El método con mayor rendimiento de extracción fue el de extracción con solventes (42,6%); esto debido a la afinidad de los lípidos por los solventes utilizados 2-propanol: etanol: hexano (1:2:1) y el tiempo de contacto (8 horas). Sin embargo, la capacidad de la pulpa de absorber solvente al inicio del proceso es un punto crítico ya que significa la inversión de mayor cantidad de solventes, haciendo el proceso costoso; además de la necesidad de incluir una operación de separación en el proceso para eliminar y evitar solventes residuales en el aceite. Este resultado está próximo a lo reportado por Ligia *et al.*²³, que mencionan valores de porcentaje de recuperación del aceite de 30-48%; este método presentó una diferencia de rendimiento estadísticamente significativa al compararlo con los métodos de prensado y pre tratamiento enzimático-prensado.

Como se observa en la tabla 4, la refracción y densidad relativa de los aceites obtenidos por los métodos de prensado, pre tratamiento enzimático y solventes, no presentaron diferencias significativas entre los valores reportados; estos estuvieron dentro de rango de los valores indicados para aceites cosméticos de así 0,800-0,950 e índice de refracción 1,35-1,47²⁴.

El índice de acidez de los aceites obtenidos fue alto, lo que indica que desde el proceso de obtención de pulpa y extracción del aceite se inició el proceso hidrolítico. Por otro lado, el índice de acidez puede incrementarse en el caso de aceites extraídos por prensado por la presencia de pigmentos y compuestos antioxidantes, como clorofila y carotenoides que contiene el aceite. En el caso de aceite extraído por solventes el índice es mucho mayor, presentando una diferencia estadísticamente significativa con los valores reportados por los aceites por prensado y pre tratamiento enzimático-prensado, esto debido al mayor tiempo de extracción y a los procesos de separación del solvente y el aceite posterior a la obtención del extracto, además del contacto prolongado y la aplicación de temperatura (40°C) en el proceso. Los valores de acidez antes descritos son aceptables para los aceites de uso cosmético, tomando como referencia la ficha técnica de aceite de asaí de la especie *Euterpe oleraceae*, que indica un índice de acidez máximo de 10 mg KOH /g²⁴. El índice de peróxido para los aceites obtenidos por los métodos en estudio fueron menores a 3,1 meq O₂/kg de aceite, aunque para aceites con fines alimenticios el valor es alto, en el caso de aceites de uso cosmético el valor máximo aceptado es de 5 meq O₂/kg de aceite²⁴. Sin embargo, más allá de los atributos de calidad de los aceites obtenidos a través del prensado y el método de pre tratamiento enzimático-prensado, el contenido de ácido graso libre y color fueron menos intensos que del aceite extraído por solventes. Los valores de yodo y saponificación se encontraron dentro de rango de lo indicado para el aceite cosmético de asaí que indica valores de índice de yodo de 118-145g I₂/100g y valores máximos para el índice de saponificación de 200 mg de KOH / g²⁴.

Tabla 4. Características fisicoquímicas de los aceites obtenidos por los métodos de extracción en estudio.*

Parámetros	prensado	enzimático	solvente
Índice de refracción a 20°C	1,4689±0,0002	1,4687± 0,0006	1,4660±0,001
Densidad relativa a 22°C	0,915±0,0001	0,916± 0,0002	0,906±0,0004
Índice de acidez (mg de KOH/g)	5,14±0,29	4,91±0,34	9,08±0,62
Índice de peróxidos (meqO ₂ / Kg)	2,08±0,09	3,16±0,02	4,25±0,01
Índice de saponificación (mg de KOH/g)	265,39±0,02	285,46±0,09	250,49±0,16
Índice de yodo (g yodo /100 g método de Wijs)	133,561±0,003	138,523±0,021	136,563±0,017

*Las evaluaciones se realizaron por triplicado ± desviación estándar.

La capacidad de inhibición de radicales libres de los extractos fue dependiente de la concentración (tabla 5); es importante señalar que las concentraciones utilizadas para los ensayos de DPPH y fenoles totales en el extracto de prensado y pre tratamiento enzimático-prensado fueron 10 veces más que la concentración utilizada para el de solventes; aunque los extractos en todos los casos fueron obtenidos por una mezcla metanol: agua (8:2), se observó diferencias en la intensidad de color de los mismos y a nivel de IC 50 se reportó diferencias entre los resultados de los aceites obtenidos por cada método de extracción; el menor valor (6,97 mg/mL) lo mostró el aceite obtenido por prensado debido, probablemente,

a la extracción de compuestos fenólicos polares; sigue el aceite obtenido con pre tratamiento enzimático-prensado (3,61% mg/mL), donde el pre tratamiento enzimático previo contribuyó al incremento de extracción de compuestos antioxidantes, lo que se evidenció en la reducción de IC 50 a la mitad del valor mostrado para el aceite obtenido por prensado. Se observó el mejor resultado en el aceite obtenido por extracción por solventes que reportó un IC 50 de 1,82 mg/mL; esta variación puede deberse a la afinidad de los componentes antioxidantes al solvente utilizado en la extracción. En relación a ello, Rufino²⁰ ha reportado en el estudio de aceite de asaí obtenido de la variedad *Euterpe oleraceae*-BRS Pará, donde sugiere que la mayor capacidad antioxidante en el aceite de asaí lo presentan los antioxidantes de naturaleza apolar y que la separación de esta fracción puede ser un modo de concentrar los extractos antioxidantes del aceite. Comparando los resultados de esta investigación, en relación al IC 50 de extractos de aceites de *E. precatoria* con los reportados por Kang et al.¹¹ (0,167mg/mL) para extractos de pulpa de *E. precatoria*, se observa que el valor es superior a lo reportado en esta investigación, debido probablemente a la reducción de la concentración de compuestos antioxidantes que logran transferirse a los aceites al momento de su extracción. Sin embargo, ninguno de los extractos mostró mayor actividad que el Trolox utilizado como estándar, que reportó un IC 50 de 0,001 mg/mL.

Tabla 5. Capacidad de inhibición de radicales libres en los aceites obtenido por los diferentes métodos de extracción

	conc (mg/ml)	promedio	Desviación estándar	% Inhibición de radicales libres	IC 50 mg/mL
PRENSADO	4	0,404	0,001	45,61	6,97
	8	0,373	0,001	52,85	
	16	0,340	0,047	61,57	
	32	0,311	0,005	66,30	
ENZIMÁTICO	4	0,322	0,001	53,29	3,61
	8	0,287	0,001	59,29	
	16	0,244	0,004	69,21	
	32	0,158	0,003	77,39	
SOLVENTE	0,4	0,332	0,001	53,76	1,82
	0,8	0,250	0,001	64,13	
	1,6	0,200	0,001	76,59	
	3,2	0,116	0,001	100,00	
Estándar (Trolox)					0,001

El contenido de fenoles totales de los aceites obtenidos por los diferentes métodos de extracción (tabla 6) fue superior a los resultados reportados por Gordon *et al.*²⁶, que reportó valores de $73,0 \pm 4,8$ y $31,2 \pm 2,6$ mg ácido gálico/g de peso seco de extracto de las variedades *E. precatoria* y *E. oleracea*, observándose una mayor presencia de compuestos fenólicos en la especie en estudio. Confirmando lo reportado por Kang *et al.*¹¹, respecto al predominio de compuestos fenólicos en *E. precatoria*, en comparación a *E. oleraceae*.

Tabla 6. Compuestos fenólicos en aceite expresados en equivalencia de ppm de ácido gálico (AG)

	mg/ml	absorbancia promedio	ppm AG	mg AG/100g de aceite
Prensado	32	0,348±0,001	336,554	1 050
Enzima	32	0,127±0,002	122,383	381,25
Solvente	3,2	0,365±0,001	352,335	11010,5

CONCLUSIONES

- El método de extracción con mayor rendimiento fue con solventes ($42,58 \pm 1,76$). Entre los rendimientos de extracción de los métodos de prensado y pretratamiento enzimático-prensado, no hubo diferencia estadísticamente significativa de los rendimientos de extracción.
- Las características fisicoquímicas del aceite son similares en las muestras obtenidas por prensado y extracción con pretratamiento enzimático-prensado, siendo estadísticamente significativa la diferencia entre éstos y el aceite obtenido por extracción por solventes el cual reportó una menor calidad.
- La capacidad antioxidante más alta (IC 50 = 1,82 mg/mL) y la mayor proporción de compuestos fenólicos totales (11010,5 mg AG/100g) la reportó el aceite extraído por solventes.

AGRADECIMIENTO

Se agradece a la Dra. Arilmí Gorriti G. por el apoyo incondicional en calidad de asesora en el desarrollo de esta investigación como parte de la tesis para obtener el grado académico de Magister en Productos Naturales y Biocomercio - UNMSM

BIBLIOGRAFÍA

1. Balick MJ. Amazonian oil palms of promise: a survey. *Econ Bot.* 1979;33(1):11–28.
2. Balslev H, Grandez C, Zambrana NYP, Møller AL, Hansen SL, Biología RP De, *et al.* Palmas (Arecaceae) útiles en los alrededores de Iquitos, Amazonía Peruana. *Rev Perú Biol.* 2008;15 (Supl.1:121–32.
3. Zambrana NYP, Byg A, Svenning J-C, Moraes M, Grandez C, Balslev H. Diversity of palm uses in the western Amazon. *Biodivers Conserv* [Internet]. 2007 [cited 2013 Dec 13];16(10):2771–87. Available from: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10531-007-9218-y>
4. Serviço Florestal Brasileiro. Açai - *Euterpe precatoria* Guia da Espécies [Internet]. Brasília - DF; 2001. Available from: <http://www.florestal.gov.br/guia-de-especies-pfnm/view-category>
5. Kahn F. Palms as key swamp forest resources in Amazonia. *For Ecol Manage* [Internet]. 1991 [cited 2013 Dec 11];38(3):133–42.
6. Daisy A. Pereira Gomes-Silva. Palm trees and diverse other species [Internet]. 2010 p. 191–6. Available from: www.fao.org/docrep/015/i2360e/i2360e04.pdf

7. Mesa L, Galeano G. Usos de las palmas en la amazonia Colombiana. 2013;35(2):351–69.
8. Escriche I, Restrepo J. Composition and nutritive value of Amazonian palm fruits. *Food Nutr* [Internet]. 1999[cited 2014 Nov 10]; Available from: <http://www.ingentaconnect.com/content/nsinf/fnb/1999/00000020/00000003/art00014>
9. Wadt LH de O, Rigamonte - Azevedo OC, Linhares Ferreyra E JL, Brasil da Cunha Cartaxo CB da C. Manejo de açaí solteiro (*Euterpe precatoria* Mart.) para produção de frutos. 2007.
10. Sosnowska J, Balslev H, Redalyc. American palms used for medicine, in the ethnobotanical and pharmacological publications. *Rev Peru Biol*. 2008;15 (supl.1):143–6.
11. Kang J, Thakali KM, Xie C, Kondo M, Tong Y, Ou B, et al. Bioactivities of açaí (*Euterpe precatoria* Mart.) fruit pulp, superior antioxidant and anti-inflammatory properties to *Euterpe oleracea* Mart. *Food Chem* [Internet]. 2012 Aug [cited 2014 Nov 10];133(3):671–7. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612000817>
12. Castillo Q. YM, Lares A. M, Hernandez G. Ms. Caracterización Bromatológica y Fisicoquímica del Fruto Amazónico Asaí (*Euterpe Precatoria* Mart). *Vitae* [Internet]. Enero-Abril 2012 [cited 2014Nov10];19(1):309-11. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169823914095>
13. Pacheco-Palencia L a., Duncan CE, Talcott ST. Phytochemical composition and thermal stability of two commercial açaí species, *Euterpe oleracea* and *Euterpe precatoria*. *Food Chem* [Internet]. Elsevier Ltd; 2009 Aug [cited 2012 Nov 7];115(4):1199–205. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0308814609000715>
14. Peña L, Barrera G J, Hernández G. M. Obtención de Pulpa de Asaí (*Euterpe Precatoria* Mart.) en la amazonía norte colombiana. *Vitae*. 2012;19(1):147–9.
15. AOAC. Official Methods of Analysis. 19 th. Dr. George W. Latimer J, editor. 2012.
16. Parry, J., L. SU, M. Luther, K. Zhou, M. P. Yurawecz, P. Whittaker, and L. YU.. Fatty acid composition and antioxidant properties of cold-pressed marionberry, boysenberry, red raspberry, and blueberry seed oils. *J Agr Food Chem* 2005; 53: 566-573
17. Brand-William, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C.. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LebensmWiss Technol* 1995; 28: 25–30.
18. Chaovanalikit, A., Wrolstad, R. E. Total anthocyanins and total phenolics of fresh and processed cherries and their antioxidant properties *J Food Scien* 2004., 69 (1): 67-72.
19. Rojano, B.A.; Vahos, I.C.Z.; Arbeláez, A.F.A.; Martínez, A.J.M.; Correa, F.B.C.; Carvajal, L.G. Polifenoles y actividad antioxidante del fruto liofilizado de palma naidi (açaí colombiano) (*Euterpe oleracea* Mart). *Rev.Fac.Nal.Agr.Medellín*. 2011, 64: 6213-6220.
20. Rufino M, Pérez-Jiménez J. Açaí (*Euterpe oleraceae*)'BRS Pará': A tropical fruit source of antioxidant dietary fiber and high antioxidant capacity oil. *Food Res*[Internet]. 2011 [cited 2014 Nov 10];44:2100–6. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996910003194>
21. Sanabria N, Sangronis E. Caracterización del acai o manaca (*Euterpe oleracea* Mart.): un fruto del Amazonas. *Arch Latinoam Nutr*. 2007;57(1):94–8.

22. Gomes De Brito Mariano R, Couri S, Freitas Pereira S. Enzymatic technology to improve oil extraction from *Caryocar brasiliense* camb. (Pequi) Pulp. *Rev Bras Frutic* [Internet]. 2009 Sep;31(3):637–43. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452009000300003&lng=en&nrm=iso&tlng=en
23. Ligia I, Rodriguez L, Hasbleidy Ramirez. Potencial de recuperación de aceite a partir de pulpa de açaí (*Euterpe oleracea* Mart .) producido en el pacífico colombiano. Bogotá, Colombia; 2012 p. 40–53.
24. Natural Sourcing LLC. INCI: Acai (*Euterpe oleracea*) Pulp Oil [Internet]. Acai Berry Oil. 2013 [cited 2014 Nov 10]. Available from: <http://www.pdfio.net/k-5036486.html>
25. Gonçalves GMS, Santos NP, Srebernich SM. Atividades antioxidante e antimicrobiana dos extratos de própolis e açaí (*Euterpe oleracea* Mart). *Rev Ciencias Farm Basica e Apl* [Internet]. 2011;32(3):349–56. Available from: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84860860300&partnerID=tZOtx3y1>
26. Gordon A, Cruz APG, Cabral LMC, de Freitas SC, Taxi CMAD, Donangelo CM, et al. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (*Euterpe oleraceae* Mart.) during ripening. *Food Chem* [Internet]. 2012 Jul [cited 2014 Nov 6];133(2):256–63. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814612000179>

EXTRACCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL ALMIDÓN DE TRES VARIETADES DE QUINUA (*Chenopodium quinoa* Willd) NEGRA COLLANA, PASANKALLA ROJA Y BLANCA JUNÍN

Doyle Arzapalo Quinto^a, Katty Huamán Cóndor^a, Miguel Quispe Solano^{*a},
Clara Espinoza Silva^b

RESUMEN

Se obtuvo y caracterizó química, fisicoquímica y funcionalmente, el almidón de tres variedades de quinua: negra Collana (VC), Pasankalla roja (VP) y blanca Junín (VB). Los análisis químicos proximales para grano y almidón de quinua se realizaron por el método AOAC (2000); la extracción de almidón se realizó a escala de laboratorio; el mayor rendimiento es 30,62% en la VB, seguida por VP con 26,71%; mientras VC obtuvo el mínimo 18,95%, existe diferencia significativa en ($p < 0,05$) entre las variedades. Para las propiedades funcionales, las muestras de almidón presentan una baja solubilidad de 5% y restringido poder de hinchamiento de 0,7%, por lo que no existen diferencias significativas en ($p > 0,05$), comprobando que sus gránulos tienen fuerzas o enlaces de unión muy fuertes, se mostró un alto rango de temperatura de gelatinización (66 - 69°C) donde no hay diferencia significativa ($p > 0,05$); además, se observó un ligero pico de viscosidad de 2006 cp para VC, 1521VB y un mínimo de 1009 cp en VP. Teniendo como resultado una extrema estabilidad al descongelamiento de 4,9VC; 1,3VP; 1,3VB y una baja retrogradación (41,4VC; 70,7VP y 72,3VB); para ambos se encontraron diferencias significativas en ($p < 0,05$), sugiriendo su uso en productos sometidos a estos procesos.

Palabras clave: Almidón, quinua, caracterización, propiedades funcionales, retrogradación.

EXTRACTION AND CHARACTERIZED STARCH THREE VARIETIES OF QUINOA (*Chenopodium quinoa* Willd) BLACK COLLANA, RED PASANKALLA AND WHITE JUNÍN

ABSTRACT

We have obtained and characterized chemical, physicochemical and functional starch quinoa three varieties: black Collana (VC), red pasankalla (VP) and white Junín (VB). Proximal chemical analysis and grain quinoa starch were performed by the AOAC method (2000), starch extraction was performed in laboratory scale; the highest yield is 30.62% in the VB followed by VP with 26.71 %, while VC won at least 18.95%; there is significant difference at ($p < 0.05$) between varieties. For functional properties of starch samples have low solubility of 5% and restricted swelling power of 0.7% so that there are no significant differences ($p > 0.05$) granules are finding that their forces or links very strong union; a high gelatinization temperature range (66-69°C) which showed no significant difference ($p > 0.05$); plus a slight peak viscosity of 2006cp to VC, 1521VB and minimum VP 1009 cp. Resulting in extreme

^a Facultad de Ciencias Aplicadas, Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional del Centro del Perú, quispe_miguelangel@hotmail.com

^b Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, cespinoza@hotmail.com

stability 4.9VC thawing; 1.3VP; 1.3VB and low retrogradation (41.4VC; 70.7VP and 72.3VB); to two significant differences were found ($p < 0.05$), suggesting its use in products subject to these processes.

Key words: Starch, quinoa, characterization, functional properties, retrogradation.

INTRODUCCIÓN

El polisacárido más utilizado en la industria alimentaria como ingrediente esencial, por su gran versatilidad y su costo relativamente bajo, es el almidón. Debido a sus propiedades fisicoquímicas y funcionales los almidones se emplean como: agentes espesantes para incrementar la viscosidad de salsas y potajes, como agentes estabilizantes de geles o emulsificantes, como elementos ligantes y agentes de relleno¹.

La extracción y caracterización del almidón nativo proveniente de diferentes fuentes no convencionales, como la quinua, puede proveer materias primas con propiedades especiales para usos específicos en la industria.

La quinua, es un grano cultivado en el Perú desde épocas prehispánicas; este cultivo ha sido considerado por la FAO como uno de los alimentos del futuro a nivel mundial por su gran capacidad de adaptación agronómica. Existen alrededor de 100 cultivares de quinua, cuyos granos son preparados de diversas maneras para su consumo directo y transformados en múltiples derivados; entre ellos, las variedades: Collana negra, Pasankalla roja y blanca Junín².

Los carbohidratos de la semilla de la quinua contienen entre 58 a 68% de almidón; se encuentran localizados en el perisperma en gránulos pequeños (2 μm), siendo más pequeños que los granos comunes; son parcialmente cristalinos e insolubles en agua a temperatura ambiente; los tamaños y formas dependen de la fuente biológica; es altamente digerible³.

El almidón de la quinua ha sido estudiado muy poco. Sería importante estudiar sus propiedades funcionales. El almidón de quinua tiene una excelente estabilidad frente al congelamiento y la retrogradación⁴. Estos almidones podrían ofrecer una alternativa interesante para sustituir almidones modificados químicamente⁵. La variación genética del tamaño de gránulo de almidón de la colección boliviana de quinua fluctuó entre 1 a 28 μm , permitiendo esta variable dar una orientación agroindustrial⁶.

PARTE EXPERIMENTAL

La presente investigación es de tipo aplicada porque se utilizó métodos, técnicas y procedimientos, para solucionar problemas y producir resultados de utilidad práctica ya estudiados.

Tiene alcance de nivel descriptivo-explicativo porque se describe el fenómeno, su situación y su contexto; además, especifica las propiedades y características del objeto de estudio.

Materiales y reactivos

Se trabajó con tres variedades de quinua (Collana negra, Pasankalla roja y blanca Junín) provenientes de las principales zonas de producción de quinua (Ayacucho, Puno y Junín). Se utilizó 9 kg de almidón de quinua; siendo 3 kg de muestra de cada variedad.

Etapa 1: Obtención de las muestras o unidades experimentales

Se realizó mediante una técnica de muestreo, los proveedores fueron ubicados de las principales zonas de producción de quinua a nivel nacional (Ayacucho, Puno y Junín).

Etapa 2: Evaluación de la materia prima y extracción del almidón

Se realizó el análisis químico proximal y fisicoquímico para materia prima, y se obtuvo el rendimiento de almidón. Se determinó (humedad y materia seca, proteína, grasa, fibra, ceniza, carbohidratos, pH, acidez y rendimiento de almidón).

El flujograma de proceso de operaciones para la obtención de almidón se detalla en la figura 1.

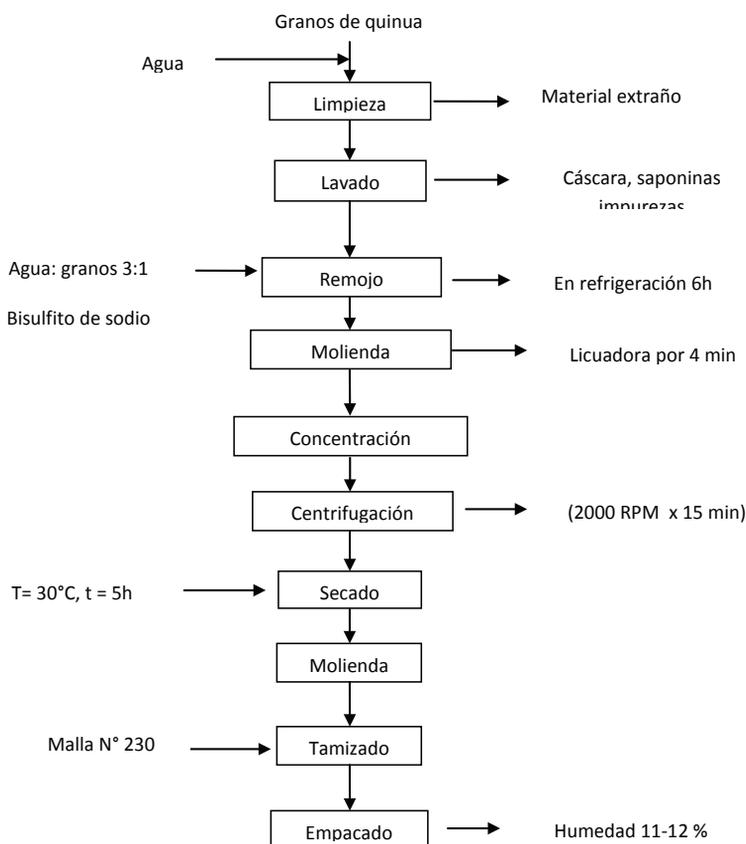


Figura 1. Flujograma de obtención de almidón de quinua.

Etapa 3: Evaluación de la calidad del almidón

Se evaluó las características químicas, fisicoquímicas, propiedades físicas y funcionales de las tres variedades de almidón.

Análisis químico-proximal y fisicoquímico. Se determinó (humedad y materia seca, proteína, grasa, fibra, ceniza, carbohidratos, pH, acidez y rendimiento de almidón).

Análisis de propiedades físicas

Índice de finura - granulometría⁷

Colorimetría - Determinación del color en el sistema CIELAB⁷

Análisis de propiedades funcionalesViscosidad⁷Temperatura de gelatinización⁸Índice de solubilidad de agua⁹Índice de absorción de agua⁹Poder de hinchamiento⁹Retrogradación¹⁰Estabilidad al descongelamiento¹¹**Parámetros de calidad de almidón**Anhídrido sulfuroso¹²Material no amiláceo¹³**Análisis estadístico**

Para la evaluación estadística se utilizó un DCA; el análisis de varianza se trabajó con 0,05 de significancia; al encontrar diferencia significativa se procedió a realizar la prueba de comparaciones de medias Tukey a un nivel de $\alpha=0,05$. Los datos fueron procesados con la ayuda de los programas estadísticos SPSS v_19, y la hoja de cálculo Microsoft Excel 2010.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN**Caracterización químico proximal y fisicoquímico de las tres variedades de quinua.****Químico proximal**

Se desarrolló, según lo detallado en la metodología mediante tablas simples; los resultados se reportan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición químico proximal de las tres variedades de quinua.

COMPONENTES	VC		VP		VB	
	Base húmeda	Base seca	Base húmeda	Base seca	Base húmeda	Base seca
Humedad	11,50 ± 0,45ns	-----	11,66 ± 0,04 ns	-----	11,34 ± 0,01 ns	-----
Proteína	9,90 ± 0,00 c	11,19	11,21 ± 0,00 b	12,68	12,11 ± 0,00 a	13,64
Lípidos	4,67 ± 0,00 c	5,31	5,21 ± 0,00 b	5,89	6,32 ± 0,00 a	7,10
Fibra	3,21 ± 0,02 c	3,6	3,52 ± 0,00 b	3,96	4,28 ± 0,00 a	4,84
Ceniza	2,62 ± 0,01 c	2,94	3,12 ± 0,47 b	3,5	3,86 ± 0,09 a	4,40
Carbohidratos	71,30 ± 0,46 a	80,56	68,79 ± 0,45 b	77,92	66,37 ± 0,11 c	74,85
Energía	367,12	-----	366,84	-----	370,71	-----

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significativa*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

Nota: los datos obtenidos se realizaron en función en normas establecidas por AOAC (2000).

Leyenda: VC = variedad Collana negra; VP = variedad Pasankalla roja; VB = variedad blanca Junín

En la tabla 1 se reportó los resultados del análisis químico proximal de las tres variedades de quinua; en cuanto al porcentaje de humedad se puede apreciar que no existe diferencia con ($p>0,05$); al respecto, MINAG² indica que el porcentaje de humedad para la quinua debe ser como un máximo 12%, por lo tanto, las tres variedades se encuentran dentro del parámetro establecido. Para los carbohidratos, el mayor porcentaje lo obtuvo la variedad negra Collana con un 71,30%, seguido de la variedad roja Pasankalla con 68,79% y la de menor porcentaje 66,37% la variedad blanca Junín. Estos valores son mayores a los reportados por otros autores, haciendo de esta una mejor opción para la obtención de almidón. La quinua contiene de 58,1-64,2 % de almidón, encontrándose en forma de gránulos¹⁶. Para Ahamed *et al.*⁴ el almidón de quinua de las variedades, rojo, amarillo y blanco, es de 59, 58 y 64 %, respectivamente. Con respecto a la proteína existe diferencia significativa con ($p<0,05$). Al realizar una comparación con la papa y el camote, que son fuentes importantes de almidón, los valores son (2% y 1,4%), respectivamente; por lo tanto, este componente es más alto en la quinua, por lo que la extracción del almidón debería ser más exhaustiva con el fin de reducir al mínimo estos componentes, ya que pueden interferir en las propiedades del almidón.

Análisis fisicoquímico

Tabla 2. Análisis de pH y acidez de las tres variedades de quinua.

	VC	VP	VB
Acidez (meq de ácido sulfúrico /g)	0,12± 0,00 a	0,12 ± 0,00 c	0,14 ± 0,00 b
pH (20°C)	6,45 ± 0,07 ns	6,20 ± 0,14 ns	6,70 ± 0,14 ns

*, ns: Indican significancia a $p<0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p<0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

La tabla 2 muestra los resultados del análisis de acidez para las tres variedades de quinua; están expresados en meq. de ácido sulfúrico /g; estas se encuentran dentro de los rangos establecidos para almidones, en general. Con respecto al análisis de pH de las tres variedades de quinua los valores fueron (6,70; 6,20 y 6,45). Se realizó el ANOVA cuyo resultado nos da a conocer que no existe diferencia significativa entre las muestras ($p>0,05$).

Rendimiento del almidón

El rendimiento del almidón, es la fracción (%) que resulta después de cada operación unitaria; iniciándose con la recepción de la materia prima al 100%; los resultados se reportan en la tabla 3.

Tabla 3. Rendimiento del almidón de tres variedades de quinua.

	VC	VP	VB *
Rendimiento (%)	18,95 ± 0,05 c	26,71 ± 0,15 b	30,62 ± 0,03 a

*, ns: Indican significancia a $p<0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p<0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

De la tabla 3 se puede observar que hay diferencia significativa con ($p < 0,05$) entre el porcentaje de rendimiento de almidón de las tres variedades. Matos y Sánchez³ determinaron el rendimiento del almidón de tres variedades de quinua, Pasankalla, Salcedo INIA y Kancolla, el mayor rendimiento es de 47,39 % para Salcedo INIA; seguido de la variedad Kancolla, de 38,46 %; mientras que el menor rendimiento es de 18,25% para la variedad Pasankalla. Cabe destacar que estos valores superan al porcentaje de fuentes importantes de almidón como la papa, camote, yuca y maíz (7-18%). Esta diferencia, comparada con los resultados obtenidos, se debe a las variedades en estudio y a las condiciones climatológicas en las que se desarrollan. Ello está corroborado por Singh *et al.*¹⁴ donde la relación amilosa/amilopectina en los almidones varía de acuerdo al origen botánico, al clima y tipo de suelo, al proceso de obtención y purificación, así como de las condiciones de almacenamiento.

Caracterización de la composición químico proximal y fisicoquímico del almidón. Análisis químico proximal

Tabla 4. Análisis químico proximal del almidón obtenido de las variedades quinua.

COMPONENTES	VC		VP		VB	
	Base húmeda	Base seca	Base húmeda	Base seca	Base húmeda	Base seca
Humedad	11,12 ± 0,29 ns	-----	11,22 ± 0,94 ns	-----	11,10 ± 0,04 ns	-----
Proteína	0,20 ± 0,00 c	0,23	0,24 ± 0,00 b	0,27	0,28 ± 0,00 a	0,31
Lípidos	3,71 ± 0,00 c	4,18	4,22 ± 0,00 b	4,78	5,01 ± 0,00 a	5,66
Fibra	1,74 ± 0,02 c	1,96	1,80 ± 0,03 b	2,04	2,77 ± 0,03 a	3,13
Ceniza	0,27 ± 0,01 c	0,30	0,41 ± 0,02 a	0,46	0,35 ± 0,00 b	0,40
Carbohidratos	80,98 ± 0,27 a	93,53	75,19 ± 0,93 b	93,00	73,78 ± 0,04 c	90,96
Energía	366,03	-----	367,42	-----	368,19	-----

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

Nota: los datos obtenidos se realizaron en función en normas establecidas por AOAC (2000)

De la tabla 4 se puede observar que no hay diferencia significativa con ($p > 0,05$) entre el porcentaje de humedad de las tres variedades de almidón de quinua. El contenido de humedad en los gránulos de almidón va de un 10 al 12% en cereales y de 14 a 19% en almidones de tubérculos y raíces. Para lípidos hay diferencia significativa con ($p < 0,05$). Guizar¹⁵ menciona que los lípidos en almidones de tubérculos, como la papa, el camote y la tapioca es muy bajo ($< 0,1\%$) comparado con los almidones provenientes de cereales (maíz, trigo, arroz, cebada y sorgo), los cuales contienen de 0,6 a 1,0% de lípidos; nuestros resultados para quinua son superiores. Para la fibra, Raygada¹⁶, en su investigación, determinó valores inferiores comparados a los nuestros, estos son 0,10 y 0,11% para almidón de quinua Chullpi y Kancolla; concluye que aún estos son valores muy altos; otros autores afirman también que el almidón de quinua no debería presentar fibra.

Con respecto a la proteína, existe diferencia significativa con ($p < 0,05$). Raygada¹⁶, en su investigación, reporta que el almidón de quinua de las variedades Kancolla y Chullpi contiene (0,45 y 0,30 %) de proteína total, respectivamente. En nuestra investigación la proteína está en un rango de 0,20 – 0,28%.

Análisis fisicoquímico

Tabla 5. Análisis de pH y acidez de almidón de las tres variedades de quinua.

	VC	VP	VB
Acidez (meq de ácido sulfúrico /g)	0,03 ± 0,00 b	0,03 ± 0,00 a	0,02 ± 0,00 c
pH (20°C)	6,07 ± 0,17 ns	6,20 ± 0,05 ns	6,49 ± 0,05 ns

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

En la tabla 5 se reporta los valores de pH; no existe diferencia significativa con ($p > 0,05$). Según ISI17 el pH a 20°C en el almidón nativo debe estar entre 6,0 – 6,5; las muestras analizadas están dentro de este rango. Los valores de la evaluación de acidez nos permite interpretar que no existe diferencia significativa. Según ISI¹⁷, la acidez titulable debe estar 0,02 y 0,05 meq de ácido sulfúrico/g en caso de almidones.

Caracterización de las propiedades físicas y funcionales del almidón obtenido de las tres variedades de quinua, mediante evaluaciones estadísticas.

Propiedades físicas

Tabla 6. Evaluación de índice de finura y colorimetría del almidón de quinua.

	VC	VP	VB
Índice de finura (%)	1,35 ± 0,05 ns	1,25 ± 0,02 ns	1,11 ± 0,11 ns
Colorimetría (L*)	42,29 ± 2,72 c	66,11 ± 4,21 b	80,89 ± 1,30 a

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

Según la tabla 6, no hay diferencia significativa con ($p > 0,05$) entre el porcentaje de índice de finura de almidón de las tres variedades de quinua. En nuestro estudio se utilizó la malla número 100; por lo tanto, están dentro de los parámetros aceptables para almidones⁷.

Los resultados de la evaluación del color en las tres variedades de quinua nos indican que existe diferencia significativa con ($p < 0,05$). ICONTEC¹⁷ menciona que la medida del color servirá como una medida de la calidad homogénea, en tanto que L* indica la luminosidad de la muestra; esta va de 0 (negro) a 100 (blanco) lo que generalmente se utiliza para evaluar el color del almidón; el centro del diagrama es acromático; esto quiere decir que; conforme

se incrementan los valores, va aumentando la saturación del color, encontrando así que el almidón que presenta mejores características de calidad en cuanto al color es procedente de la variedad blanca Junín, seguido por Pasankalla roja y por último Collana negra.

Propiedades funcionales

Tabla 7. Evaluación de las propiedades funcionales del almidón.

PROPIEDADES FUNCIONALES	VC	VP	VB
Viscosidad (cp)	2006,50 ± 2,12 a	1009,00 ± 1,41 b	1521,50 ± 9,19 c
Gelatinización (°C)	65,50 ± 0,71 ns	68,00 ± 1,41 ns	68,50 ± 0,71 ns
Solubilidad (%)	5,03 ± 0,01 ns	4,94 ± 0,12 ns	4,97 ± 0,08 ns
Absorción de agua (%)	4,66 ± 0,00 b	4,82 ± 0,13 a	4,33 ± 0,10 c
Hinchamiento (%)	0,70 ± 0,00 ns	0,74 ± 0,04 ns	0,66 ± 0,03 ns
Retrogradación (%)	41,36 ± 0,19 a	70,71 ± 0,21 b	72,34 ± 0,46 c
Estabilidad al descongelamiento (%)	4,10 ± 1,18 c	1,32 ± 0,32 a	1,29 ± 0,71 b

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

La tabla 7 muestra las propiedades funcionales del almidón de las variedades de quinua, las muestras de almidón presentan una baja solubilidad de 5% y restringido poder de hinchamiento de 0,7% con ($p > 0,05$) estadísticamente, comprobando que sus gránulos tienen fuerzas o enlaces de unión muy fuertes¹⁶; se mostró un alto rango de temperatura de gelatinización (66 - 69° C) con ($p > 0,05$) entre las variedades. La mayor temperatura de gelatinización es a 65° C y la menor a 55° C; en cambio, el mayor tiempo de gelatinización es a 10 minutos y el menor a 5 minutos, o sea, el proceso de gelatinización guarda una relación directa entre temperatura, tiempo y variedad de quinua¹⁹. Además, presenta un ligero pico de viscosidad de 2006,50VC; 1521,50VB y un mínimo de 1009,00 cP para VP. De la Rosa²⁰ menciona que esta propiedad está relacionada con la distribución de cadenas de las moléculas de amilopectina. Por lo que desde el punto de vista de la viscosidad, la amilopectina con una mayor masa molar genera pastas más viscosas a altas temperaturas. Mientras que la amilosa es la responsable de altas viscosidades cuando la pasta se enfría. Teniendo como resultado una extrema estabilidad al descongelamiento de 4,10VC; 1,32VP; 1,29VB y una baja retrogradación de 41,36VC; 70,71VP y 72,34VB; para ambos una ($p < 0,05$); sugiriendo su aplicación en productos sometidos a estos procesos.

Caracterización de los parámetros de calidad

Tabla 8. Evaluación de anhídrido sulfuroso del almidón de quinua.

	VC	VP	VB
Anhídrido sulfuroso (ppm)	11,52 ± 1,81 ns	12,16 ± 0,91 ns	12,80 ± 0,00 ns
Material no amiláceo (%)	2,00 ± 0,00 ns	1,00 ± 0,00 ns	1,00 ± 0,00 ns

*, ns: Indican significancia a $p < 0,05$ y *no significante*. Valores con diferentes letras dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tu key ($p < 0,05$), valores promedio de 2 repeticiones ± desviación estándar.

LEYENDA PARA MATERIAL NO AMILÁCEO (ITINTEC 209.070)

Material no amiláceo "A" = 3 (sedimento cubre un área no mayor del 15%)

Material no amiláceo "B" = 2 (sedimento cubre un área no mayor del 30%)

Material no amiláceo "C" = 1 (sedimento cubre un área no mayor del 50%)

De la tabla 8 se puede observar que no existe diferencia significativa entre los porcentajes de anhídrido sulfuroso de las tres variedades de almidón de quinua. ITINTEC¹² indica que para almidones no modificados, deberá cumplir un límite máximo de anhídrido sulfuroso a 60 ppm; los resultados obtenidos cumplen con lo indicado en la norma. Para interpretar los resultados de material no amiláceo citamos la Norma ITINTEC¹³ para almidones y féculas; el material no amiláceo son las impurezas o residuos que no tienen la estructura amilácea de los almidones que se detectan al sedimentar; el valor óptimo debe ser 1 y sólo lo obtienen la variedad Pasankalla y Junín, mientras que la variedad Collana obtiene 2. Entonces esta última contiene mayores impurezas y residuos.

CONCLUSIONES

- Se obtuvo y determinó el rendimiento de almidón de quinua a nivel de laboratorio, encontrándose que la variedad blanca tiene rendimiento de 30,64 %, seguido por la Pasankalla roja con 26,82% y la Collana negra con 18,90%. Existen diferencias significativas entre muestras y también entre especies si comparamos con los tubérculos, estos valores son considerados altos y muy rentables.
- Se caracterizó las propiedades funcionales del almidón extraído de tres variedades de quinua; con respecto a la viscosidad la variedad negra Collana genera pastas más viscosas; al evaluar Índice de solubilidad no se encontró diferencias.
- La evaluación de Índice de absorción de agua a las muestras, presentan valores mínimos, debido al reducido tamaño de partícula característico del almidón de quinua. El almidón de la variedad Collana es menos estable comparada a almidón de la variedad Junín y Pasankalla que tienen mayor estabilidad al procesos de descongelación.
- La información obtenida es importante para el procesamiento de las tres variedades de quinua, ya sea para la preparación de productos u otro tipo de uso, así como para predecir las características funcionales o nutricionales de los productos durante su almacenamiento.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresamos nuestro agradecimiento al Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias y Facultad de Ciencias Aplicadas de la Universidad Nacional del Centro.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ruales, J. & B. Nair. "Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) an important Andean food crop. Arch". Latinoamer. Nutr, 1992; 42:232 – 241.
2. Ministerio de Agricultura. Variedades de quinua. Perú. 2013.
3. Matos, A., y Sánchez, F. "Determinación del rendimiento de almidón a partir en tres accesiones de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd), Pasankalla, Salcedo INIA y Kancolla". Universidad Peruana Unión, Tercer encuentro de Investigación Universitaria, Lima-Perú, 2011.
4. Ahamed, N., Singhal, R., Kulkarni, P. y Pal, M. "Physicochemical and functional properties of *Chenopodium quinoa* starch". Botanical Research Institute, Lucknow. India, 1996.
5. Repo-Carrasco, R.; Espinoza, C.; Jacobsen, S. E. "Nutritional value and use of the Andean crops quinoa (*Chenopodium quinoa*) and kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*)". In: *Food Review International*, 2003.
6. Rojas, W., M. Pinto, J.L. Soto y E. "Granos Andinos: Avances, logros y experiencias desarrolladas en quinua, cañahua y amaranto en Bolivia" Biodiversity International, Roma-Italia, 2010.
7. Official Methods of analysis of the Association of official Analytic Chemical of Official Analytical Chemists. USA. Editorial Boord. 2000.
8. Grace, M. "Elaboración de la yuca". Método para determinar temperatura de gelatinización. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). 1977, Roma. 116 pp.
9. Anderson, R., Conway, H.F., Pheiser, V.F. y Griffin, E.L. "Gelatinisation of corn grits by roll and extrusion cooking". Método para determinar poder de hinchamiento, índice de absorción de agua e índice de solubilidad. *Cereal Science Today*, 1969; 14: 4-1.
10. Lovedeep, K., Narpinder, S., Navdeep, S. "Some properties of potatoes y their starches". Método para determinar retrogradación. II Morphological, thermal y rheological properties of starches. *Food Chemistry*, 2002; 79: 183 - 192.
11. Sánchez, H., Solorza, J., Mendez, M. G., Paredes, L. O, Bello, P. L. "Isolation and partial characterization of *Okenia* (*Okenia hypogaea*) starch". Método para determinar estabilidad al descongelamiento. *Starch*, 2002; 54: 193-197.
12. ITINTEC. "Almidones y féculas". Método para determinar anhídrido sulfuroso. NTN 209.068. Instituto de Investigación Tecnológica Industrial y de Normas Técnicas (ITINTEC). Perú, 1997.
13. ITINTEC. "Almidones y féculas". Método para determinar material no amiláceo. NTN 209.070. Instituto de Investigación Tecnológica Industrial y de Normas Técnicas (ITINTEC). Perú, 1997.

14. Singh, S., Singh, J., Kaur, L., Sodhi, S. y Gill, S. “Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources A review”. *Food Chemistry*, 2003; 81: 219–231.
15. Guizar, A. “Obtención y caracterización física y química del almidón de camote de cerro”. Tesis para obtener maestría en ciencias de producción agrícola sustentable. Instituto Politécnico Nacional de Michoacán. 2009, México. 70pp.
16. Raygada, M. “Caracterización del almidón de dos variedades de quinua (*Chenopodium quinoa* Willd): Kancolla y Chullpi”. Tesis para obtener el grado de Magister Scientiae. Universidad Nacional Agraria La Molina. 2001, Lima-Perú. 93pp.
17. ISI. “Determination of starch size distribution by screening”. ISI 32-1e. In: Laboratory methods. Science Park, Aarhus, Dinamarca, International Starch Institute (ISI), 2000.
18. ICONTEC. “Alimentos para animales”. Determinación del contenido de fósforo. Método espectrofotométrico. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). 2001, Bogotá. NTC 4981.
19. Ortega, M. “Propiedades viscoelásticas y reológicas estacionarias de suspensiones de almidón nativo de quinua”. Tesis para optar al grado de magister en ciencia de los alimentos. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile. 2008, Chile. 39pp.
20. De la Rosa. J. “Análisis fisicoquímico, estructural y molecular de almidones de diferentes variedades de maíz azul”. Tesis para obtener el grado de maestría en ciencias en desarrollo de productos bióticos. 2009, México. 86pp.

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE UN NEUTRALIZADOR DE GLICOL E INHIBIDOR DE CORROSIÓN PARA ACERO AL CARBONO EN SISTEMA DE GLICOL

Esteban Castellanos^{1*}, Isabel Díaz-Tang²

RESUMEN

Se realizó una caracterización fisicoquímica a muestras de trietilenglicol rico (en contacto con gas natural y humedad), trietilenglicol pobre TEGP (sin humedad) y agua de condensación tomadas del sistema de trietilenglicol ACT de una unidad criogénica. Se realizaron pruebas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y curvas de polarización Tafel para determinar la velocidad de corrosión del TEGP, TEGP Y ACT y la eficiencia del inhibidor de corrosión (Coastal 1755) en diferentes concentraciones para condiciones estáticas. Para la evaluación se utilizó un electrodo de anillo rotatorio acoplado a un potencióstato galvanostato Autolab/PGSTAT 302N, utilizando procedimientos de acuerdo con la norma ASTM G-170- 01, "Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory".

Se caracterizó el depósito de corrosión extraído del sistema de drenaje mediante espectrometría de emisión Jarrell Ash y difracción de rayos X, marca Phillips.

La velocidad de corrosión del agua de proceso sin inyección de inhibidor está en el orden de 4 mpy (0,114 mm/año) y para las mezclas de trietilenglicol se consideran despreciables, por lo tanto el inhibidor Coastal 1755-C está neutralizando la acidez y controlando la corrosión en el sistema.

Palabras clave: Neutralizador de glicol, inhibidor de corrosión, trietilenglicol, azufre.

EVALUATING A GLYCOL NEUTRALIZER AND CORROSION INHIBITOR EFFICIENCY FOR CARBON STEEL IN A GLYCOL SYSTEM

ABSTRACT

A physicochemical characterization was conducted for samples of rich triethylenglycol RTEG (contacted with natural gas and moisture), poor glycol PTEG (without moisture) and water of condensation taken from a cryogenic unit TWC. Tests of linear polarization resistance (LPR) and Tafel polarization curves were performed to determine the corrosion rate of RTEG, PTEG and TWR (Teg water removed) and the corrosion inhibitor (Coastal 1755) efficiency at different concentrations for static conditions. One rotating ring electrode coupled to a potentiostat galvanostat Autolab/PGSTAT 302N was used for evaluation, using procedures in accordance with ASTM G-170- 01, "Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory".

The corrosion deposit extracted from the drainage system was characterized by an emission spectrometer, brand Jarrell Ash and x-ray diffraction brand Phillips.

¹*Planta de Gas de Malvinas. Pluspetrol. Echarate, La Convención, Cuzco, Perú. E-mail: ecastell@pluspetrol.net

² Instituto de Corrosión y Protección. Pontificia Universidad Católica del Perú, Av.Universitaria 1801, Lima 32, Perú.

Corrosion rate of process water without inhibitor injection is in the order of 4 mpy (0.114 mm / year) and for mixtures of triethylenglycol are considered negligible therefore Coastal 1755-C inhibitor is neutralizing acidity and controlling corrosion in the system.

Keywords: Glycol neutralizer, corrosion inhibitor, triethylenglycol, sulfur.

INTRODUCCIÓN

En el Perú se ha establecido las siguientes plantas de procesamiento de gas natural¹:

- a. Aguaytía Energy del Perú S.R.L. - Planta de Procesamiento y Fraccionamiento de Gas Natural.
- b. Graña y Montero Petrolera - Planta de Gas Natural Verdún y Pariñas. (Piura).
- c. Pluspetrol Perú Corporation S.A. - Planta de Separación de Gas Natural, Las Malvinas y Planta de Fraccionamiento de Líquidos de Gas Natural, Pisco.
- d. Procesadora de Gas Pariñas S.A.C. - Planta Criogénica de Gas Natural.

En la unidad criogénica la corriente de gas es deshidratada hasta los valores de normativas internacionales, cercanas a 4 lb/MMSCF (libras por millón de pies cúbicos estándar por día), mediante el proceso de deshidratación con trietilenglicol (TEG) y con tamices moleculares.

La unidad incluye el sistema de separación y filtración del gas a la entrada, un sistema de deshidratación que está constituido por la deshidratación con TEG que elimina una gran parte del vapor de agua, acompañado por un sistema de regeneración y deshidratación final mediante tamices moleculares. La unidad tiene un sistema de recuperación de líquidos condensables (NGL) y un sistema de compresión de gas seco.

Antes de la unidad criogénica se puede usar filtros de carbón activado impregnado de sulfuro lo que puede hacer disminuir el pH en el sistema de glicol, dependiendo de las condiciones de operación, lo que puede incrementar el riesgo de corrosión interna en equipos y líneas. Aparte de evidenciar la caída de pH (3,90- 4,00) se detectan compuestos sulfurados en el gas después del paso por el tamiz. Debido a la caída de pH se procedió a la adición de un neutralizante-inhibidor que promoviera el incremento del pH hasta un valor de 7,16, aproximadamente, con la finalidad de restablecer el equilibrio al sistema.

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterización fisicoquímica de las muestras de ACT; TEGP y TEGR:

- Mediciones de pH y de conductividad eléctrica usando un equipo pH-Meter marca Hach 330i para pH y un equipo Hach Sension 5 para conductividad.
- Determinación de: Cloruros (ppm), hierro (ppm), sulfatos, calcio y bario fueron realizados por métodos de colorimetría, titulación y espectrofotometría (espectrofotómetro Hach DR 2500).
- Determinación de sólidos disueltos (TSD) se realizó por el método de gravimetría.
- Determinación de H₂S (sulfuro de hidrógeno) se llevó a cabo utilizando un kit colorimétrico marca CHEMETRICS.

Evaluación electroquímica del inhibidor²:

- Se realizó pruebas de resistencia a la polarización lineal (LPR) y curvas de polarización de Tafel para determinar la velocidad de corrosión del GN, TEGP, TEGR y ART y la eficiencia del inhibidor de corrosión (Coastal 1755) en diferentes concentraciones, para

condiciones estáticas. Para la evaluación se utilizó un electrodo de anillo rotatorio acoplado a un potenciostato galvanostato Autolab/PGSTAT 302N, utilizando procedimientos de acuerdo con la norma ASTM G-170-01³.

Caracterización de una muestra de productos de corrosión:

- Se caracterizó una muestra de los depósitos de corrosión extraída del sistema de drenaje de la unidad criogénica mediante espectrometría de emisión (equipo Jarell Ash) y difracción de rayos X (equipo marca Phillips).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica del agua condensada (ACT).

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación fisicoquímica del ACT.

Tabla 1. Resultados de los análisis del agua condensada del TEG.

Dureza total * Ca CO ₃	Cloruros * Cl ⁻	Hierro * Fe	Alcalinidad * Ca CO ₃	Sulfatos * SO ₄ ⁻²	Sólidos disueltos *	Conductividad pH µS/cm
14,6	35,0	2,80	20,0		0 7,03	6,95 13,1

* mg/L

Los valores reportados de conductividad de 13,1 micro-siemens por centímetro y el contenido de sólidos disueltos de 7,03 ppm corresponden a valores aceptables para el agua removida ya que a partir de 500 ppm de sólidos disueltos se considera un agua ligeramente corrosiva. El contenido de hierro reportado de 2,80 ppm confirma que el agua presenta bajo nivel de corrosividad para los aceros al carbono del proceso.

Los análisis para determinar ácido sulfhídrico (H₂S) en el agua no mostraron presencia de este compuesto.

Caracterización de depósitos adheridos al tubo de drenaje del agua de proceso.



Figura 1. Medición de pH por el método del papel en la muestra extraída del drenaje de agua. El valor estimado del pH es de 5.

Tabla 3. Resultados de la caracterización fisicoquímica del TEG rico y pobre.

	Hierro (ppm)	pH	Agua (%)	Sólidos disueltos mg/L	Tendencia a formar Cloruros (Espuma) ¹
TEG rico ²	1,70	8,58	5,10	0,860	750 a = 0, t = 0
TEG pobre ³	0,27	8,54	2,07	0,720	575 a = 0, t = 0
Especificaciones	<15	6,5-7,5	TEG p < 1,5	< 200	a < 300 ml, t < 15s

¹ a = altura de espuma, t = tiempo de ruptura de la espuma.

² TEG rico = trietilenglicol con agua absorbida.

³ TEG pobre = trietilenglicol sin agua.

Los resultados obtenidos de las muestras evaluadas de TEG rico y pobre indican lo siguiente:

- pH: Los valores encontrados de pH (8,58 y 8,54) indican que puede haber una tendencia a la formación de espuma y de emulsiones estables en el sistema del TEG rico y pobre. Este valor puede ser atribuido al uso del inhibidor en base aminas en exceso. El valor ideal de pH para este tipo de mezclas es de 6,5-7,5.
- Cloruros: El contenido de iones de cloruro para el TEG rico está por encima del límite permitido, aumentando la probabilidad de deposición de sales en los tubos del Reboiler, causando la reducción de la eficiencia térmica y originando posibles puntos calientes en el sistema.
- Agua: El contenido de agua en el TEG pobre es superior a lo especificado en la literatura, lo cual puede indicar que el proceso de regeneración no está siendo eficiente. Sin embargo, se obtiene la relación de agua entre el TEG rico y pobre entre el 2-5 %.
- Hierro: Los valores obtenidos en el glicol rico y pobre son inferiores al límite establecido, lo cual indica que no hay degradación por corrosión generalizada en el sistema.

Ensayos electroquímicos de polarización lineal

Se realizó ensayos electroquímicos de corrosión en probetas de acero al carbono en medios de agua removida y muestras de TEG utilizando la técnica de Resistencia a la Polarización (LPR o Linear Polarization Resistance) y la curva de Tafel⁴ para determinar las velocidades de corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de las velocidades de corrosión obtenidos por las técnicas electroquímicas LPR y Tafel.

Muestra	ba	bc	vc (mpy)
TEG sin uso	743,5 e-3	224,4 e-3	62,87 e-3
TEG pobre	742,3 e-3	136,9 e-3	48,45 e-3
TEG rico	858,8 e-3	174,0 e-3	122,6 e-3
TEG nuevo + agua	3374,7 e-3	188,3 e-3	13,38 e-3
Agua condensada de TEG	322,1 e-3	372,0 e-3	4,496

ba = Constante anódica de Tafel, bc = Constante catódica de Tafel

vc = Velocidad de corrosión

Se observa el comportamiento electroquímico en corrosión acuosa de los diferentes sistemas para las muestras de TEG. Los resultados evidencian unas tasas de corrosión despreciables para el caso de los glicoles nuevo, pobre y rico y una tasa de corrosión de 4 mpy (milésimas de pulgada por año que equivale a 0,10 mm por año) para el agua removida del proceso.

Evaluación del inhibidor de corrosión con el agua del proceso

Con el fin de evaluar el inhibidor de corrosión Coastal 1755-C⁵ utilizado en el sistema para neutralizar la acidez y controlar la corrosión, se realizó ensayos de corrosión con glicol nuevo y con el agua removida del sistema de deshidratación utilizando dosificaciones de 10,20 y 30 ppm; los resultados obtenidos se presentan en las tablas 5 y 6

Tabla 5. Resultados de las velocidades de corrosión encontradas en glicol nuevo.Tafel.

Dosificación del inhibidor	ba	bc	vc (mpy)
TEG sin uso + 10 ppm inhibidor	431,2 e-3	202,1 e-3	41,57 e-3
TEG sin uso + 20 ppm inhibidor	444,0 e-3	156,1 e-3	48,45 e-3
TEG sin uso + 30 ppm inhibidor	3,03 e-1	244,4 e-3	1,44 e-3

ba = Constante anódica de Tafel, bc = Constante catódica de Tafel

vc = Velocidad de corrosión

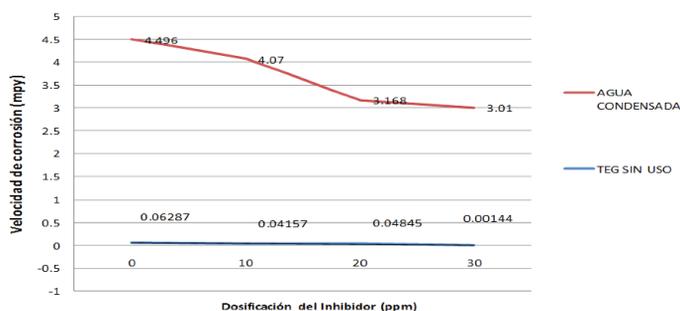
Tabla 6. Resultados de las velocidades de corrosión encontradas en agua removida del TGE.

Dosificación del inhibidor	ba	bc	vc (mpy)	Eficiencia de inhibición
Agua condensada + 10 ppm inhibidor	318.6 e-3	0.411 e-3	4.07	9.5
Agua condensada + 20 ppm inhibidor	269.3 e-3	337.8 e-3	3.168	29.5
Agua condensada + 30 ppm inhibidor	207.0 e-1	269.2 e-3	3.01	33.1

ba = Constante anódica de Tafel, bc = Constante catódica de Tafel

vc = Velocidad de corrosión

Figura 3. Ensayos de corrosión usando dosificaciones del inhibidor a 10, 20 y 30ppm.



Los resultados de estos ensayos muestran que la velocidad de corrosión del agua de proceso sin inyección de inhibidor está en el orden de 4,5 mpy (0,114 mm/año) y se reduce hasta un valor de 3 mpy (0,076 mm) con inyección de 30 ppm en tanto que se registró valores despreciables de corrosión en el glicol en todos los casos (Fig. 3).

De los resultados de estos ensayos se deduce que con la inyección de inhibidor en el sistema las velocidades de corrosión no exceden de un valor de 4 mpy en el peor de los casos (0,10 mm/año).

La velocidad de corrosión es un parámetro que mide la pérdida de espesor de material por año, variable que no está normalizada sino que está en función del diseño del componente para el cual se considera una tolerancia de corrosión en función de la vida útil estimada. Por ejemplo, en un equipo cuya tolerancia de corrosión tenga por diseño un valor de 1/8 de pulgada (3,175 mm), una tasa de corrosión de 4mpy resultaría en una vida útil que excede los 30 años por lo cual esta velocidad de corrosión se considera de baja magnitud⁶.

Caracterización por TTIR del TEGN, TEGR y TEGP

De los espectros obtenidos se puede corroborar que no se presenta degradación química del TEG rico y pobre con respecto al TEG nuevo (TEGN) ya que no se evidencia formación de compuestos de ácidos orgánicos como fórmicos o acéticos producto de la descomposición del trietilenglicol.

CONCLUSIONES

De las evaluaciones realizadas en las muestras de agua removida y del trietilenglicol se deduce que:

- El agua removida presenta parámetros de calidad aceptables para el servicio, considerándose un agua no corrosiva.
- La presencia del elemento azufre en el sistema de drenaje, como compuestos de sulfato de hierro en los depósitos, es un indicativo de contaminación del sistema aguas arriba en el proceso.
- Los valores reportados en los análisis para el TEG rico indican que la mezcla se encuentra entre los parámetros establecidos.
- No se evidenció compuestos de degradación del TEG rico y pobre.
- La velocidad de corrosión del agua de proceso sin inyección de inhibidor está en el orden de 4 mpy (0,114 mm/Año) y para las mezclas de trietilenglicol se consideran despreciables; por lo tanto, el inhibidor Coastal 1755-C está neutralizando la acidez y controlando la corrosión en el sistema.
- Se recomienda usar un filtro inerte a los gases y líquidos.

AGRADECIMIENTO

Este estudio fue realizado con la coordinación del autor y de la empresa Brenntag distribuidora del aditivo Coastal 1755-C a la que agradecemos por su ayuda.

BIBLIOGRAFÍA

1. Leyla Maritza Solano Guerrero. El gas natural en el Perú. Disponible en <http://www.monografias.com/trabajos58>
2. Corredor, L., Hidalgo M. Informe Productec PPS-003-13-01. Noviembre 2013.
3. ASTM G-170- 01. Standard Guide for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors in the Laboratory.
4. Alvarado Cortés, J. Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. [Tesis de grado]. Hidalgo. México: Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. 2006, p. 20-25.
5. Coastal 1755-C Product Information. From <http://www.coastalchem.com>
6. NACE Standard RP0775-2005. Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations.

VITAMINA C Y PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DURANTE LA MADURACIÓN DE *Berberis lobbiana* “UNTUSHA”

Dyana Daysi Rosales Laguna^a, Gladys Arias Arroyo^b

RESUMEN

Berberis lobbiana es un arbusto andino que produce varios compuestos nutritivos y bioactivos. Esta investigación se realizó para desarrollar el conocimiento relacionado a la vitamina C y parámetros fisicoquímicos durante la maduración. Las muestras fueron obtenidas de la flora silvestre de La Unión, Huánuco y analizado usando técnicas estándar. El contenido de vitamina C mostró una amplia variación con diferencias significativas en frutos ($p < 0,05$), y el estado maduro presentó el mayor contenido ($181,86 \pm 4,45$ mg/100 g de fruto). Los parámetros fisicoquímicos presentaron una amplia variación muy marcada en los frutos maduros ($p < 0,05$). Asimismo, se registró correlaciones positivas en el contenido de vitamina C, pH, sólidos solubles, glucosa pero negativa en densidad de fruto y acidez titulable. En conclusión, *B. lobbiana* presenta una amplia variación en el contenido de vitamina C y en los parámetros fisicoquímicos de sus frutos, principalmente por la influencia de factores genéticos, propios de la maduración.

Palabras clave: *Berberis lobbiana*, vitamina C.

VITAMIN C AND PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS IN THE MATURATION OF *Berberis lobbiana* “UNTUSHA”

ABSTRACT

Berberis lobbiana is an Andean shrub that produces various nutritional and bioactive compounds. This research conducted to expand our knowledge about vitamin C and physicochemical parameters in the maturation. The samples were obtained from the wild flora of La Unión, Huánuco and analyzed using standard techniques The vitamin C content showed a wide variation with significant differences in the fruit ($p < 0.05$), and the mature state presented the higher content (181.86 ± 4.45 mg/100 g of fruit). The physicochemical parameters presented a wide variation very marked in ripe fruits ($p < 0.05$). We also found positive correlations in the vitamin C content, pH, soluble solids, glucose but negative to density of fruit and treatable acidity. In conclusion, *B. lobbiana* has a wide variation in vitamin C and y in the physicochemical parameters of it fruits, mainly due to the influence of genetic factors, own of the maturation.

Key words: *Berberis lobbiana*, vitamin C.

INTRODUCCIÓN

Berberis lobbiana, “untusha”, crece en las laderas de los cerros y alrededor de los campos de cultivo a manera de protección, debido a sus espinas grandes y filudas, sus frutos son morados y tienen un sabor agradable. En la región Huánuco este fruto se encuentra en forma

^a Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional Hermilio Valdizán, Huánuco. Av. Universitaria Nro. 601-607 Cayhuayna - Pillcomarca / Teléfono: 062-591060 dyanar18@gmail.com

^b Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Huancavelica.

silvestre, abundante y no se le da un valor comercial; por ello el interés de realizar el estudio de vitamina C y sus parámetros fisicoquímicos en la maduración.

Las especies del género *Berberis*^{1,2} tienen diversos usos; los productores de la región patagónica han manifestado un creciente interés por el uso frutícola, ya que los frutos violáceos pueden ser consumidos frescos o en mermeladas.

Además, la mayoría de estas especies son una importante fuente de alcaloides del tipo de las berberinas y antocianinas (uso medicinal y tintóreo, respectivamente)^{3,4,5,6}.

Existen unos pocos antecedentes bibliográficos sobre la producción de frutos de *Berberis*^{6,7,8}.

Una importante *Berberis* y muy bien estudiada se encuentra en Irán, la *Berberis vulgaris*; se utiliza para reforzar el corazón y el hígado, como un analgésico para el estómago y anticoagulante y sus hojas se utilizan en las afecciones resultante de la falta de vitamina C, para tratar la úlcera gástrica, tratamiento de la diarrea, edema, y tratar el escorbuto. La mayoría de las propiedades médicas de esta *Berberis* están relacionados con los diferentes alcaloides existentes en las diferentes partes de esta planta⁹.

El ácido ascórbico o vitamina C, es una estructura eno-diol, en los carbonos 2 y 3. Es un compuesto muy inestable y se oxida fácilmente a ácido dehidroascórbico. La falta de ácido ascórbico en la dieta de la especie humana ocasiona una enfermedad carencial denominada “escorbuto”¹⁰.

En las plantas, la vitamina C cumple roles fundamentales. Es un factor esencial en las interacciones de las plantas con su ambiente; frecuentemente sirven como la primera línea de defensa contra los radicales libres, la radiación ultravioleta y el ataque de patógenos¹¹.

Además, en el caso de la vitamina C se ha^{12,13} demostrado que es importante para la división y diferenciación celular. Consecuentemente, la vitamina C es una molécula multifuncional muy importante porque da soporte al normal funcionamiento, el crecimiento y desarrollo de las plantas.

En humanos, la vitamina C funciona como un antioxidante y juega un rol importante en la función inmune. Es esencial para la síntesis de colágeno, uno de los mayores componentes del tejido conectivo y la carnitina. Además, la vitamina C ha demostrado tener efecto antiviral y antibacterial *in vitro*; juega un rol en la reacción de hidroxilación microsomal que cataliza el metabolismo del colesterol y detoxificación de xenobióticos químicos, y está involucrada en el metabolismo de neurotransmisores¹⁴.

El contenido de ácido ascórbico de los frutos de *Berberis lobbiana*, en diferentes períodos de cosecha, podría variar ampliamente, debido en gran parte a la influencia de factores genéticos y ambientales; es así como se torna importante monitorear el contenido de ácido ascórbico para responder a varias de estas preguntas básicas y ampliar el conocimiento científico de este importante frutal andino.

PARTE EXPERIMENTAL

Colecta y transporte del material botánico

Los frutos verdes y frutos maduros de *B. lobbiana* fueron obtenidos en estado silvestre, del distrito de Ripán, provincia Dos de Mayo, región Huánuco. Las muestras obtenidas en los estados de madurez: verde, pintón, maduro y sobre maduro, fueron transportadas en condiciones de refrigeración al Centro de Investigación y Transferencia Tecnológica Agroindustrial (CITTA) de la Universidad Nacional Hermilio Valdizán, las que posteriormente

fueron procesadas para determinar su contenido de vitamina C y parámetros fisicoquímicos.

Medición de densidad del fruto

La medición de la densidad aparente de la untusha fue por desplazamiento de volumen empleando una probeta con agua a 20°C¹⁵.

Medición de pH

La medición de pH se realizó con un potenciómetro electrónico, marca HANDYLAB, modelo pH 11/SET, según se describe en el método A.O.A.C.¹⁶.

Determinación de acidez titulable (AT)

Se tomó una muestra de 1 mL de jugo preparado, y aforó con 10 mL de agua destilada, Esta solución se tituló con una solución de NaOH 0,1 N, hasta que alcanzara un valor de pH de $8,1 \pm 0,2$, según el método A.O.A.C.¹⁶.

Medición de sólidos solubles (SS)

Los sólidos solubles se midieron en un refractómetro ABBE SCHMIDT + HAENSECH, con compensación automática a los cambios en temperatura, como porcentaje de grados brix en incrementos de 0,1%. Se puso una gota de muestra en el refractómetro, según se describe en el método A.O.A.C.¹⁶.

Relación sólidos solubles-acidez titulable. Se obtiene un indicador que es el cociente entre sólidos solubles (%SS o °Brix) y acidez titulable (AT)¹⁷. Se aplicó la siguiente ecuación:

$$\frac{SS}{AT} = \frac{°Brix}{\text{acidez titulable}}$$

Donde:

SS/AT = relación sólidos solubles/acidez titulable

°Brix = grados brix del jugo de *B. lobbiana*

Acidez titulable = expresada en ácido cítrico.

Determinación de glucosa

En la reacción de Trinder¹⁸, la glucosa es oxidada a D-gluconato por la glucosa oxidasa (GOD), con formación de peróxido de hidrógeno. En presencia de peroxidasa (POD), el fenol y la 4-aminoantipirina (4-AA) se condensan por acción del peróxido de hidrógeno, formando una quinonaimina roja proporcional a la concentración de glucosa en la muestra. Se realizó primero equilibrando reactivos y muestras a temperatura ambiente. Se pipeteó en tubos rotulados, luego se mezcló y dejó reposar los tubos 10 minutos a temperatura ambiente o 5 minutos a 37°C. Finalmente se leyó la absorbancia (A) de la muestra y el patrón a 500 nm frente al blanco de reactivo. El color debe ser estable 2 horas protegido de la luz. Se calculó en contenido de glucosa con la siguiente fórmula:

$$\text{mg glucosa/dL} = \frac{A \text{ muestra}}{A \text{ patrón}} \cdot C_{\text{patrón}}$$

Por conveniencia se convirtió a unidades de mg glucosa/g.

Determinación de vitamina C por espectrofotometría

En una licuadora se trituró 25 g de la muestra con 175mL de ácido oxálico al 0.4%. El homogenizado se filtró dos veces con papel filtro Wathman N° 42; la muestra filtrada se transfirió 1 mL más 9 mL de agua destilada al tubo de ensayo III (muestra blanco) y 1 mL

más 9 mL de 2,6 diclorofenol al 0,0012% al tubo de ensayo IV, el tubo I estaba constituido de 10 mL de agua destilada y el tubo II de 1 mL de ácido oxálico al 0,4% más 9 mL de 2,6 diclorofenol al 0,0012%. La temperatura fue mantenida a 22°C y las lecturas se hicieron a 520 nm en el espectrofotómetro marca GENESYS, modelo G 10S UV-Vis. La cuantificación de la vitamina C se realizó en base a la ecuación de la curva estándar preparada $Y = a + bx$; donde y = absorbancia ($L1 - L2$) y X = mg de ácido ascórbico/ 100 mL de ácido oxálico ¹⁹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descripción de atributos físicos

El fruto de untusha (*Berberis lobbiana*), obtenido en sus diferentes estados de maduración, fue caracterizado y descrito en función a sus características físicas más resaltantes (tabla 1) como son su color y su textura. Se determinó 4 estados de maduración: verde (1), pintón (2), maduro (3) y sobre maduro (4).

Aspectos fenológicos

La producción del fruto de untusha es exclusiva de la región Huánuco a 3224 msnm. Es una planta estacional; es decir, sólo se produce una vez al año. La floración comienza entre el 1 y 15 de diciembre, y durante 30 días, aproximadamente, comienza la producción del fruto; sin embargo, entre el 25 de enero y el 15 de marzo empieza la cosecha de frutos en su estado de madurez fisiológica. Desde la época de la floración hasta la cosecha, coincide con las lluvias en la región.

Tabla 1. Descripción de atributos físicos empleados para definir los estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estados de Maduración	Color de la cáscara	Consistencia del fruto	Fotografía
1 (Verde)	0 – 25% de Pigmentación rojiza	Rígida y dura	
2 (Pintón)	26 – 50% de Pigmentación rojiza	Rígida	
3 (Maduro)	75 – 100% de Pigmentación negra	Rígida	
4 (Sobre maduro)	100% de Pigmentación negra	Frágil	

Parámetros fisicoquímicos

Densidad del fruto

La densidad del fruto de untusha en la tabla 2, tiende a disminuir del estado verde (1) hasta el estado sobre maduro (4), probablemente explicado por un aumento notable en el volumen del fruto, mayor al aumento en peso. En el grado de madurez 1, tiene el más alto valor ($8,08 \pm 1,16$ g/cm³). El coeficiente de variación hallado es muy regular (>15%), indicando que las medidas de densidad fueron muy dispersas.

Tabla 2. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación de la densidad (g/cm^3) a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	N	Promedio (g/cm^3)	Desviación estándar (g/cm^3)	Mínimo (g/cm^3)	Máximo (g/cm^3)	Coefficiente de variación
Verde	5	8,08	1,16	6,71	9,81	14,41%
Pintón	5	7,09	1,40	5,07	8,36	19,79%
Maduro	5	5,72	1,07	4,11	7,02	18,78%
Sobre maduro	5	4,77	0,83	3,77	5,81	17,38%

Acidez titulable (AT)

El ácido cítrico es el más frecuente y abundante en tejidos de plantas comestibles. En la mayoría de las frutas, el contenido de ácidos orgánicos disminuye durante y después del proceso de maduración 20; esto se evidencia en la tabla 3. El coeficiente de variación es muy bueno (<10%), indicando que las medidas de AT fueron correctamente tomadas.

Tabla 3. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación de la acidez titulable (AT % de ácido cítrico) a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de Maduración	n	Promedio (%)	Desviación Estándar (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)	Coefficiente de variación
Verde	5	1,98	0,06	1,91	2,06	2,95%
Pintón	5	1,88	0,06	1,79	1,94	3,17%
Maduro	5	1,56	0,06	1,49	1,63	3,66%
Sobre maduro	5	1,49	0,13	1,38	1,72	8,77%

pH

El descenso de la concentración de ácido cítrico, mostrado en la tabla anterior explica el comportamiento ascendente del pH (tabla 4). El coeficiente de variación es bajísimo y muy bueno (<10%), indicando que las medidas de AT fueron correctamente hechas.

Tabla 4. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación del pH a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	n	Promedio	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Coefficiente de variación
Verde	5	2,22	0,02	2,19	2,23	0,76%
Pintón	5	2,80	0,03	2,76	2,84	1,13%
Maduro	5	3,37	0,03	3,33	3,40	0,86%
Sobre maduro	5	3,47	0,07	3,41	3,58	1,95%

Sólidos solubles (SS)

Los hidratos de carbono, como se muestra en la tabla 5, sufren cambios bioquímicos durante la maduración. La degradación de los polisacáridos de las membranas celulares, ejercen una contribución importante sobre el aumento en contenido de azúcares ²¹; azúcares que influyen en la medida de sólidos solubles. El coeficiente de variación es muy bueno (<10%), indicando que las medidas de SS fueron correctamente ejecutadas.

Tabla 5. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación del contenido de sólidos solubles (°Bx) a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	n	Promedio (°Bx)	Desviación estándar (°Bx)	Mínimo (°Bx)	Máximo (°Bx)	Coefficiente de variación
Verde	5	5,81	0,36	5,50	6,30	6,24%
Pintón	5	7,44	0,23	7,21	7,82	3,12%
Maduro	5	10,82	0,25	10,61	11,12	2,27%
Sobre maduro	5	9,08	0,45	8,49	9,71	4,93%

Relación de sólidos solubles/acidez titulable (SS/AT)

Una baja relación de sólidos solubles/acidez titulable (SS/AT) está asociada con una buena calidad de la fruta, la cual está asociada con días nublados, excesos de radiación, temperatura y transpiración de los frutos ^{22,23}.

Una SS/AT de 6,5 o menos se encuentra en la pulpa del fruto cuando éste tiene un color negro siendo un buen momento para seleccionar untusha; la relación sólidos solubles acidez titulable es un parámetro que determina la resistencia del fruto para desprenderse de la planta, siempre y cuando no se tome esta característica en horas de mayor exceso de temperatura o intensidad luminosa ²⁴. En la tabla 6 se observa que esta característica corresponde al estado maduro.

Una adecuada relación de sólidos solubles acidez titulable, es una medida preponderante que está íntimamente relacionada con la calidad de la fruta para ser transportado a grandes distancias ²⁵.

Algunos investigadores han sugerido que la SS/AT es importante para definir las diferencias de calidad entre cultivares, otros indican que la calidad de los frutos puede ser mejorado incrementando el contenido total de azúcares y ácidos. La mejor condición para determinar el índice de madurez en una fruta es estimando la relación sólidos solubles, acidez titulable, este parámetro indica el contenido de azúcares en relación con la menor cantidad de acidez presente en la fruta ²⁶.

Según datos de ^{17, 22, 25, 27}, indican que esta relación puede utilizarse para poder clasificar los frutos como destructibles e indestructibles que tiene eco hasta en el almacenamiento postcosecha. El coeficiente de variación hallado es muy bueno (<10%), indicando que las medidas de SS/AT fueron correctamente hechas.

Tabla 6. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación de la relación sólidos solubles/acidez titulable a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	n	Promedio	Desviación estándar	Mínimo	Máximo	Coefficiente de variación
Verde	5	2,93	0,20	2,72	3,23	6,97%
Pintón	5	3,96	0,21	3,72	4,18	5,25%
Maduro	5	6,92	0,28	6,53	7,2	4,02%
Sobre maduro	5	6,11	0,52	5,30	6,61	8,58%

Contenido de glucosa

El contenido de glucosa en la tabla 7, figura 4, muestra un incremento significativo del estado verde (1) hasta el estado sobre maduro (4). En el grado de madurez 4, tiene el más alto contenido de glucosa ($344,26 \pm 1,00$ mg/g) en el fruto de untusha. El coeficiente de variación hallado es excelente (<5%), ya que esta técnica es muy precisa.

Tabla 7. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación del contenido de glucosa (mg /g) a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	n	Promedio (mg / g)	Desviación estándar (mg / g)	Mínimo (mg /g)	Máximo (mg /g)	Coefficiente de variación
Verde	5	62,27	0,90	61,45	63,69	1,44%
Pintón	5	131,63	0,65	130,87	132,40	0,49%
Maduro	5	235,20	1,97	231,82	236,78	0,84%
Sobre maduro	5	344,26	1,00	342,85	345,27	0,29%

Contenido de vitamina C

El contenido de vitamina C en la tabla 8, figuras 1 y 2, tiende a aumentar del estado verde (1) hasta el estado maduro (3), y posteriormente disminuye en el estado sobre maduro (4). En el grado de madurez 3, tiene el más alto contenido de vitamina C ($181,86 \pm 4,45$ mg/100 g) en el fruto de untusha. El coeficiente de variación hallado es muy bueno (<10%), indicando que las medidas de vitamina C fueron correctamente realizadas.

Tabla 8. Comportamiento promedio, mínimo, máximo y coeficiente de variación del contenido de vitamina C (mg /100 g) a diferentes estados de maduración de fruto *B. lobbiana*.

Estado de maduración	n	Promedio (mg /100 g)	Desviación estándar (mg /100 g)	Mínimo (mg /100 g)	Máximo (mg /100 g)	Coefficiente de variación
Verde	5	70,14	3,75	66,87	76,01	5,34%
Pintón	5	114,50	9,83	102,47	127,97	8,59%
Maduro	5	181,86	4,45	177,53	187,63	2,45%
Sobre maduro	5	169,25	6,55	158,28	174,64	3,87%

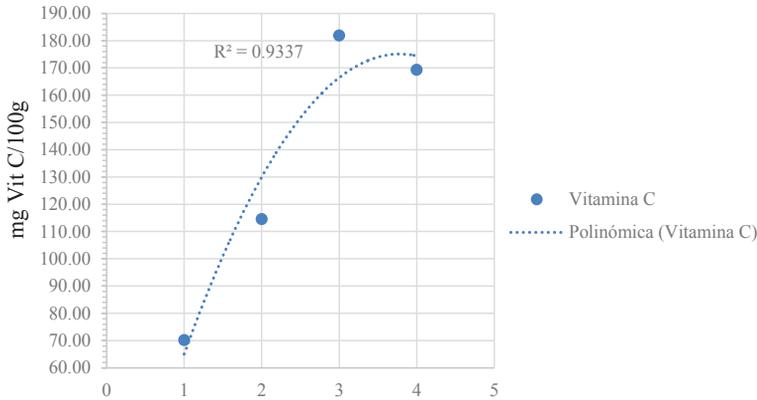


Figura 1. Comportamiento del contenido de vitamina C durante la maduración del fruto de untusha (*Berberis lobbiana*).

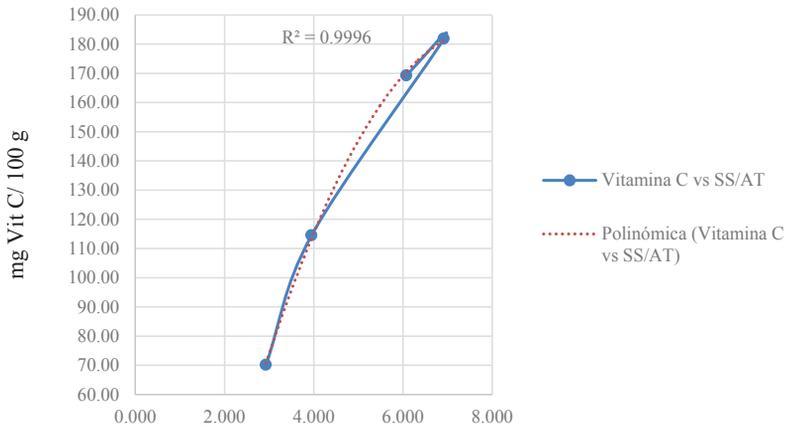


Figura 2. Regresión del contenido de vitamina C con respecto a la relación sólidos solubles/ acidez titulable (SS/AT) del fruto de untusha (*Berberis lobbiana*).

Asimismo, en la figura 3, se muestra que existe correlación positiva en el pH, contenido de sólidos solubles y relación sólidos solubles /acidez titulable, hasta que alcanzan el estado maduro; pero al pasar del estadio maduro a sobre maduro descienden, excepto en el pH. Después de la cosecha de frutas y hortalizas sufren cambios bioquímicos como los carbohidratos, pigmentos, vitaminas, minerales, proteínas, sabor, textura, aroma, apariencia¹⁷. En el caso de la acidez titulable la correlación es negativa. Los cambios, principalmente el incremento en la cantidad de sólidos solubles durante la madurez, son debidos a un incremento en la glucosa y la fructosa, que provoca un descenso del ácido cítrico²⁶.

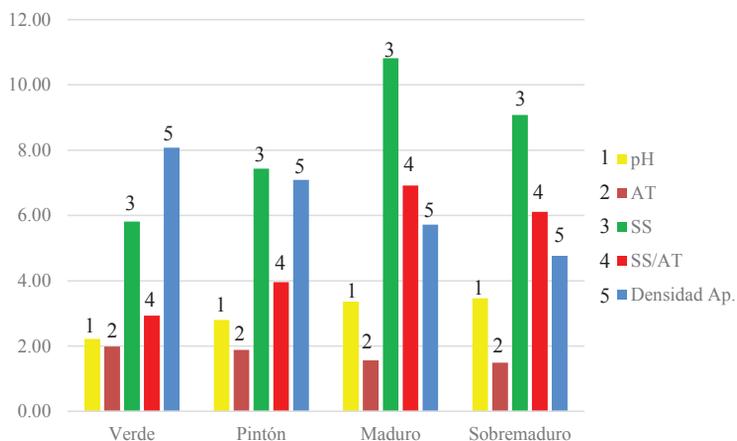


Figura 3. Comportamiento de los parámetros fisicoquímicos durante la maduración del fruto de untusha (*Berberis lobbiana*).

Además, en la figura 4, se observan los cambios en el contenido de glucosa, durante la madurez, que provoca un incremento en el contenido de sólidos solubles, que provoca a su vez un descenso del ácido cítrico²⁶. Esta evolución del contenido de glucosa muestra que se ajusta a una tendencia lineal con un R2 muy alto (99,04%).

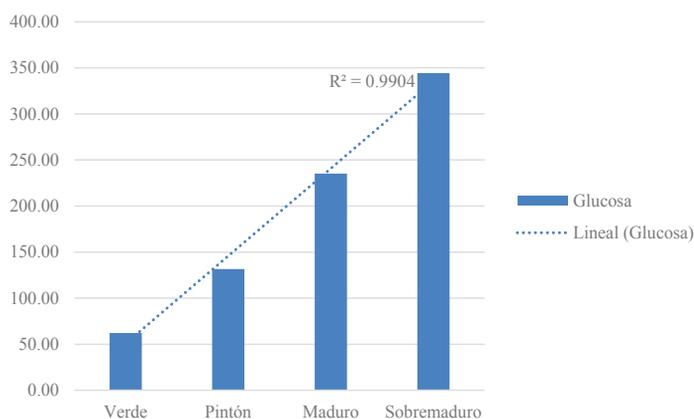


Figura 4. Comportamiento del contenido de glucosa durante la maduración del fruto de untusha (*Berberis lobbiana*).

En la figura 5 se presenta el análisis de regresión, que relaciona las variables fisicoquímicas y estados de maduración del fruto; se observa que la acidez titulable expresada en ácido cítrico fue altamente explicada R^2 (93,55%), esto indica que el 93,55% del contenido ácido cítrico en el fruto está influenciado por el estado de maduración; además, este tiende a disminuir linealmente conforme el fruto madura. El pH está explicado lineal y altamente en un 93,14% al estado de maduración del fruto. En cuanto a los sólidos solubles y la relación SS/AT tuvieron una forma polinómica de segundo orden con regular grado de asociación al grado de madurez R^2 (84,24% y 82,96%, respectivamente), esto debido a que en el estado sobre maduro el contenido de sólidos solubles desciende de 10,82 a 9,08 °Bx. La densidad muestra un descenso lineal con R^2 muy alto (99,49%).

Wills y colaboradores ¹⁷, sustentan estas caídas del estado maduro a sobre maduro, puesto que, en el estado sobre maduro se da lugar la senescencia, que se define como un periodo durante el cual los procesos bioquímicos anabólicos (sintéticos) dan paso a los catabólicos (degenerativos), lo que conduce al envejecimiento y, finalmente, a la muerte tisular.

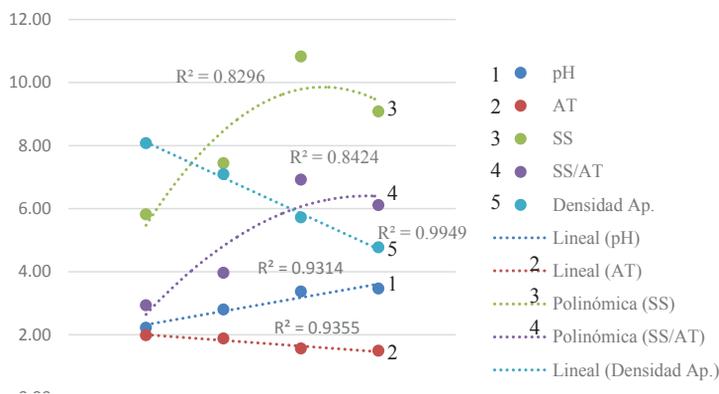


Figura 5. Análisis de regresión para estimar el grado de asociación entre las variables fisicoquímicas y estados de maduración del fruto de untusha (*Berberis lobbiana*).

El análisis de varianza (tabla 9), entre los diferentes estados de maduración, indica que respecto a: densidad, pH, sólidos solubles, acidez titulable, relación sólidos solubles, acidez titulable (expresada en ácido cítrico), contenido de glucosa y contenido de vitamina C del fruto de untusha, al menos uno los estados de maduración difiere a los demás, con un nivel de confianza de 95%, con una alta significación estadística ($p < 0,05$). Esto quiere decir que, la variación de estos parámetros es alta a través de la maduración.

Estos resultados son de suma importancia, pues permiten conocer el momento adecuado para la cosecha, la textura adecuada para su transporte a largas distancias, el mayor contenido de sus nutrientes esenciales, como la vitamina C, así como sus mejores características organolépticas para que el consumidor otorgue una alta aceptabilidad al fruto de untusha que, como se ha determinado contiene 181,86 mg de vitamina C/100 g de fruto, casi el doble de la ingesta diaria (sus siglas en inglés RDA), establecida por la Food and Nutrition Board of Institute of Medicine ²⁹.

Tabla 9. Análisis de varianza (5%), para los cuatro parámetros estudiados, en fruto de *B. lobbiana* en sus cuatro estados de maduración.

Parámetro	F	p-valor
Densidad	8,28	0,001*
pH	833,50	0,0001*
Sólidos solubles	206,61	0,0001*
Acidez titulable	40,71	0,0001*
Relación SS/AT	157,43	0,0001*
Glucosa	49601,22	0,000*
Vitamina C	307,32	0,0001*

* Significancia a $\alpha=0,05$.

La prueba de Duncan (5%) para el efecto principal, estado de maduración del fruto, establece que el contenido de vitamina C de $181,86 \pm 4,45$ mg/100 g en estado maduro, supera significativamente los contenidos de vitamina C del fruto, a los otros estados de maduración. El valor más bajo se obtuvo en estado de maduración verde, 70,14 mg/100 g (tabla 10; figuras 1 y 2g).

Además, la densidad, el pH, los sólidos solubles, relación SS/AT y el contenido de glucosa, mostraron diferencias significativas entre todos los estados de maduración, excepto la acidez titulable que no tuvo diferencias significativas en estado maduro y sobre maduro.

Tabla 10. Prueba estadística de Duncan (5%), para los cuatro parámetros estudiados, en fruto de *B. lobbiana* en sus cuatro estados de maduración.

Parámetro	Verde	Pintón	Maduro	Sobre maduro
Densidad	8,08 ^a	7,09 ^b	5,72 ^c	4,77 ^d
pH	2,22 ^a	2,80 ^b	3,37 ^c	3,47 ^d
Sólidos solubles	5,81 ^a	7,44 ^b	10,82 ^c	9,08 ^d
Acidez titulable	1,98 ^a	1,88 ^b	1,56 ^c	1,49 ^c
Relación SS/AT	2,93 ^a	2,80 ^b	3,37 ^c	3,47 ^d
Glucosa	62,27 ^a	131,63 ^b	235,20 ^c	344,26 ^d
Vitamina C	70,14 ^a	114,50 ^b	181,86 ^c	169,25 ^d

Medias que tienen la misma letra en la misma fila, no muestran diferencias significativas, caso contrario sí son significativas.

CONCLUSIONES

La untusha (*Berberis lobbiana*) presenta una amplia variación en el contenido de vitamina C y de sus parámetros fisicoquímicos en sus frutos, principalmente por la influencia de factores genéticos, propios de su proceso de maduración. Además, en los frutos maduros existe correlación positiva del contenido de vitamina C con el estado de maduración y la relación sólidos solubles/acidez titulable. La densidad del fruto y la acidez titulable expresada en ácido cítrico tienen correlación negativa con el estado de maduración; y por otro lado, el pH, los sólidos solubles, el índice de maduración y el contenido de glucosa tienen una correlación positiva con el estado de maduración. Finalmente, se ha confirmado que la untusha en estado maduro posee una relación de sólidos solubles/acidez titulable, menor a 6,5.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional Hermilio Valdizán por el apoyo con los equipos y reactivos de la unidad especializada del Centro de Investigación y Transferencia Tecnológica Agroindustrial (CITTA) y un especial agradecimiento al Ing. Roberto Carlos Chuquilín Goicochea por el análisis de los datos.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. C. Orsi, “Flora Patagónica IV”, tomo VIII, Editorial INTA. Buenos Aires, Argentina, 1984, 325-348.
2. M. C. Bottini, C. Bustos, D. Bran, *J. Presencia* 8. 1993; 8 (30): 5-9.
3. A. B. Pomilo, *J. Phytochemistry*. 1973; 12(1): 218-220
4. J. E. SHAFFER, *J. of Cardiovascular Pharmacology*. 1985; 7 (1): 307-315.
5. V. Fajardo-Morales, *Rev. Latinoamericana de Química*. 1987; 18 (1): 46 -50.
6. V. Fajardo-Morales, F. Podestá, A. Urzúa, *Rev. Latinoamericana de Química*. 1986; 16 (1): 141-156.
7. M. E. Arena, G. Vater, P. Peri, “Análisis de la producción de frutos en *Berberis buxifolia* Lam. Calafate de la Patagonia Austral”, presentación oral, XIX Reunión Argentina de Ecología: Sección Ecofisiología, Tucumán-Argentina, 1999.
8. P. Peri, G. Vater, M. E. Arena, “Producción de frutos en *Berberis heterophylla* «calafate» de la Patagonia Austral”, presentación oral, IX Congreso Latinoamericano de Horticultura, XLIX Congreso Agronómico, Santiago-Chile, 1998.
9. S. Mahdi-Javadzadeh, S. Reza-Fallah, *Int. J. of Agriculture and Crop Sci.* 2012; 7 (1): 404-408.
10. D. L. Nelson, M. M. Cox, “Lehninger Principles of Biochemistry”, sexta edición, Ediciones Omega, España, 2012.
11. Y. Wang, S. Chen, O. Yu, *J. Appl Microbiol Biotechnol.* 2011; 91 (1): 949-956.
12. J. A. Edgar, *J. Nature*. 1970; 227 (1): 24-26.
13. N. Horemans, G. Potters, L. De Wilde, R. J. Caubergs, *J. Plant Physiol.* 2003; 133 (1): 361-367.
14. E. Ginter, *J. Nutr Health*. 1982; 1 (1): 66-77.
15. S. L. Ostos, A. C. Díaz, H. Suárez. *Rev. Chil. Nutr.* 2012; 39 (2):181-190.
16. A.O.A.C., “Official Methods Analysis of AOAC International”, 18th edition., Maryland, USA, 2007. 981.12, 945.15.
17. R. Wills, B. McGlasson, D. Graham, D. Joyce, “Introducción a la fisiología y manipulación postcosecha de frutas, hortalizas y plantas ornamentales”, segunda edición, editorial Acribia S.A., Zaragoza, España, 1998, 130-159.
18. N.W. Tietz, “Clinical Guide to Laboratory Tests”, 3a ed, W.B. Saunders Co., Philadelphia, PA. 1995.
19. P. Ciancaglini, *Biochem. Mol. Biol.* 2001; 29 (1): 110-114.
20. A. A. Kader, “Respiration and gas exchange of vegetables”, Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1987.
21. R. G. Carlos, “Manejo Postcosecha y Evaluación de la Calidad de Tomate (*Lycopersicum esculentum* Mill) que se comercializa en la Ciudad de Neiva”, Universidad Sur Colombiana, Colombia, 1998.

22. W. Ballinger, E. Maness, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 1970; 95 (3): 283-285.
23. D. Marshall, J. Spiers, *J. Act. Hort.* 2002; 574 (1): 295 - 303.
24. G. Galleta, W. Ballinger, R. Monroe, L. Kushman, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 1971; 96 (6): 758-762.
25. W. Ballinger, L. Kushman, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 1970; 95 (2): 239-242.
26. L. Kushman, W. Ballinger, *J. Plant Physiologist.* 1967; 92 (1): 290-295.
27. J. Ballington, W. Ballinger, W. Swallow, G. Galleta, L. Kushman, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1984; 109 (5): 684-689.
28. R. P. Gilbert, "Manual de Práctica de Laboratorio de Fisiología y Tecnología Postcosecha", editorial Acribia S.A., Zaragoza, España, 2009.
29. H. B. Burch. *J. Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1961; 92 (1): 268-276.

INFORMACIONES

Nuevo Consejo de la Sociedad Química del Perú

El viernes 13 de marzo fue elegido el nuevo Consejo Directivo que regirá los destinos de la Sociedad Química durante el periodo marzo 2015 - marzo 2017.

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

Desde estas páginas, el Comité Editor de la Revista felicita a los nuevos directivos de la Sociedad Química del Perú y les desea los mejores éxitos en el cargo.

Asimismo, agradecemos al Dr. Mario Ceroni Galloso y a los integrantes de su Consejo Directivo por su esfuerzo y dedicación, lo que ha permitido realizar una magnífica labor en nuestra institución durante estos dos últimos años.

Juramenta el Consejo Nacional del Colegio de Químicos

El 28 de febrero pasado tuvo lugar la ceremonia de juramentación del nuevo Consejo Nacional del Colegio Químico del Perú (periodo 2015 - 2016)

Lo conforman:

Presidente - Decano	: Quím. Carlos Luis Alvarado Valles
Vicepresidenta - Vicedecana	: Quím. Lira Esther Veliz Pajuelo
Secretaria	: Quím. Evelyn Betzabé Miñán Castillo
Tesorero	: Quím. José Eduardo Holguín Meneses
Vocal	: Quím. Ruth Pinares Ccoscco
Vocal	: Quím. Milagros Yvette Tincopa Cuadros

La Sociedad Química felicita al nuevo Consejo Nacional del Colegio de Químicos deseándoles muchos éxitos en su gestión.

Obituario

† La Sociedad Química del Perú comunica que el 28 de febrero del 2015 dejó de existir el Sr. Dimas Jaime Valderrama Díaz, padre de la Dra. Ana Valderrama Negrón, miembro de nuestro Consejo Directivo.

¡Nos unimos a su dolor, estimada Doctora, y al de toda su familia!

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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

SOCIOS CORRESPONDIENTES

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



III SIMPOSIO DE NANOTECNOLOGÍA

Del 16 al 18 de
Setiembre - 2015

En la ciudad de Lima