

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

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 87 N° 1
ENERO - MARZO - 2021



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

REVISTA
de la
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Rev Soc Quím Perú)

ISSN impreso: 1810-634X

ISSN on line: 2309-8740

Revista Trimestral

Comité Editor

Editor en Jefe : Ana Cecilia Valderrama Negrón

Miembros : Julio Santiago Contreras

Lisveth Flores Del Pino

Julio Reynaldo Ruiz Quiroz

Comité Consultivo

Areche Medina, Carlos
Universidad de Chile - Chile

Cedrón, Juan Carlos
Universidad De la Laguna - España

Ceroni Galloso, Mario
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Collantes Díaz, Ingrid
Universidad Nacional de Ingeniería

Flores del Pino, Lisveth
Universidad Nacional Agraria La Molina

Gamboa Fuentes, Nadia
Pontificia Universidad Católica del Perú

Picasso Escobar, Gino
Universidad Nacional de Ingeniería

Rueda, Juan Carlos
Pontificia Universidad Católica del Perú

Ruiz Quiroz, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Saettone Olschewski, Erich
Universidad de Lima

Santiago Contreras, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 960 189 928

e-mail: sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 87

ENERO - MARZO 2021

N° 1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

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

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

Comisión de Economía y Finanzas

Presidenta: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Comisión de Publicaciones

Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidenta: MSc. Luz Castañeda Pérez

CONTENIDO
(Vol. 87 – N° 1 – 2021)

Editorial	1
Trabajos Originales	
- Ácidos grasos, tocoferoles y fitoesteroles en aceites de semillas de granadilla y zapallo extraído con CO ₂ supercrítico, por Luis Artica Mallqui, Mery Baquerizo Canchumanya, Hermes Rosales Papa, Gilbert Rodríguez Páucar.	3
- Composición físico química y análisis proximal del fruto de sofaique, <i>Geoffroea decorticans</i> (Hook. et Arn.), procedente de la región Ica-Perú, por Carlos J. Pillco Cochan, Deysi Guzmán Loayza, José E. Cuellar Bautista.	14
- Contaminación por metales pesados de la microcuenca agropecuaria del río Huancaray - Perú, por Odilon Correa Cuba, Frida Esmeralda Fuentes Bernedo, Rosa Gabriela Coral Surco.	26
- Determinación del contenido de cadmio en suelos, frutos, granos fermentados y secos, licor de cacao y chocolate en zonas productoras de la Región San Martín, por Wilson Santander Ruiz, Richer Garay Montesa, Carlos Verde Girbaub, Oscar Mendieta Taboada.	39
- Estudio comparativo del efecto antioxidante de <i>Ipomoea batata</i> L. “camote morado” en polvo liofilizado y atomizado, por Juan Tovar, Diana Vargas, Ricardo Alaya, Jhonnell Samaniego, Jenny Huerta, Miguel Inocente.	50
- Identification of layers present in a contemporary ceramic using laser-induced plasma spectroscopy, por Celina Luízar Obregón, Daniel L’hermite.	57
- Mechanical characterization of polymeric films based on copolymers of styrene and butyl acrylate obtained by heterogeneous polymerization in semicontinuous, por Mercedes Puca Pacheco, M. Guadalupe Neira Velázquez, Gonzalo Canché Escamilla.	68
- Películas delgadas de ZnSe modificadas con Fe ²⁺ y Cu ²⁺ para la fotoelectrocatalisis de anaranjado de metilo con especies activas de cloro, por Manuel Alejandro Ramírez Ubillús, Hugo Arturo Alarcón Cavero.	80

Revista Arbitrada

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

If the authors reside abroad US \$ 110,00

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

Formato para los artículos

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

1. El texto completo, debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes; izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 1½, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción “justificar”). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (Abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con tamaño de fuente 12 y en negrita.).
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en **negrita**. Las abreviaturas de la revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y List of Journals Indexed in Index Medicus. (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.

Editorial

La Ciencia Peruana en el Bicentenario de la República

En 1820 los franceses Pierre Joseph Pelletier y Joseph Bienaimé Caventou obtuvieron el alcaloide activo de la quina (la quinina), tres años después se creó la primera fábrica química que produjo sulfato de quinina. Los científicos peruanos de esa época no eran ajenos a esos descubrimientos, prueba de ello es el reporte en Anales Medicinales que el sulfato de quinina había sido preparado en el laboratorio por Agustín Cruzate, en 1827. Dicho compuesto era muy requerido por la industria farmacéutica de la época usado en el tratamiento del paludismo. La investigación en el extranjero de nuestros productos naturales casi siempre ha sido más numerosa y completa que la realizada en nuestro país, y esto ha sido una constante en nuestra vida republicana.

En los tiempos cercanos a nuestra independencia en el Perú las investigaciones eran llevadas a cabo por personas adineradas, quienes invertían parte de su fortuna y mucho de su tiempo en conocer los fenómenos de la naturaleza. No había una política de estado con respecto a las investigaciones científicas, pero sí había sociedades científicas que por entusiasmo se fundaban, pero luego, poco tiempo después, fenecían por el abandono de patrocinos o el abandono de sus socios. Un hecho notable sucedió en Arequipa un 10 de diciembre de 1821; se fundó la Academia Lauretana, gracias al esfuerzo de Evaristo Gómez Sánchez que su constitución señala su fin: “para promover, por cuantos medios estén a su arbitrio y facultad, el adelantamiento de las ciencias y artes, en la provincia y de mejorar la educación científica, política y moral de la juventud”.

Con el transcurso de los años hubo algunas acciones de gobiernos y empresas en tratar de conocer mejor los recursos naturales de nuestro país y de paso impulsar la ciencia peruana. La acción más recurrida era traer a jóvenes científicos extranjeros al Perú, así llegaron Antonio Raimondi, José Eboli, Alfredo Bignon, Emmanuel Pozzi Scot, entre otros. No fue hasta 1856 cuando a pedido de Cayetano Heredia un grupo de los mejores estudiantes de medicina, uno de ellos fue Casimiro Ulloa, viajaron al mejor centro de medicina situado en París. Esta última práctica es la que hasta nuestros días continúa y predomina si analizamos las planas docentes de las diferentes universidades.

Hubo un periodo corto de algunos años cuando llegó al Perú el positivismo, que es una corriente filosófica que se inició en Europa a medianos del siglo 19 y comenzó su desaparición en 1907 cuando los profesores de Letras de la Universidad de San Marcos se alejan de ella hasta desaparecer pocos años después, pero que tuvo un gran impacto en los intelectuales y también en la política. Llegó al Perú casi después de finalizada la guerra con Chile. Fue relevante en la comprensión de la ciencia y de alguna manera impuso el pensamiento de orden, industrialización, desarrollo y progreso en las élites políticas. Como siempre pasa, esa filosofía vino y fue transformada por la propia idiosincrasia del peruano, de tal manera que casi quedó todo en tesis, discursos y debates y nunca se concretó realmente en un avance de la investigación científica aplicada en nuestro país.

Años después de nuestra independencia en los países europeos las élites económicas y gobiernos si bien no estaban del todo convencidas, pero sí intuían los beneficios económicos que les podrían brindar las investigaciones científicas y de una manera u otra las comenzaron a apoyar. En el Perú y, claro, en Sudamérica, las luchas intestinales por el poder y la poca visión de país sumado a la pobreza de ideas progresistas de esas élites civiles y militares, que también ostentaban el poder político, tenían otros intereses más bien centrados, ya sea en explotar inmisericordemente los recursos naturales como el guano, salitre, minerales, caucho o en producción agroindustrial para la exportación, como azúcar o algodón, con mercados oligopólicos e incluso monopolísticos.

En la historia se puede apreciar que los científicos peruanos han hecho, no muchas, pero sí algunas contribuciones científicas importantes, pero es más debido al entusiasmo, dedicación, trabajo individual y solitario que a un accionar institucionalizado ni mucho menos a una política de estado, son investigaciones hechas fuera de la periferia científica y que además cuando el investigador líder se retira no aparecen sus discípulos en un nivel igual o superior al maestro que los formó.

En algunos países desde hace siglos y en otros desde hace unas décadas se ha establecido la relación industria-gobierno-universidad (la triple hélice) mientras que el Perú solo está en el papel o en los discursos. Asimismo, en otros países hay variedad de patronatos, fundaciones y organizaciones constituidas por las élites económicas que apoyan con dinero diversas investigaciones científicas y tecnológicas, lo cual los lleva al desarrollo e innovaciones de diversos tipos, incrementando su oferta tecnológica y, claro, por supuesto, les proporciona ganancias económicas en retorno a su inversión. Con el devenir del tiempo esta diferencia de apoyo de las élites económicas al desarrollo científico entre los países llamados del primer mundo y Latinoamérica se va incrementando hasta llegar a los niveles actuales donde la brecha de conocimiento científico y tecnológico es sumamente grande y donde ni siquiera en el Perú somos capaces de producir vacunas, medicamentos ni insumos químicos básicos, entre otros bienes.

Finalmente, corresponde pues no solo establecer interacciones efectivas entre la academia, empresa, gobierno y sociedad civil, sino llevarlas a cabo y superar los problemas que seguro surgirán, con el fin de mejorar la calidad de vida de los peruanos y lograr una sociedad más culta, equitativa y democrática. Para que esto ocurra es necesario el compromiso de las élites económicas y la presión de la sociedad civil debidamente informada y organizada.

Mario Ceroni Galloso
Miembro de la Sociedad Química del Perú

ÁCIDOS GRASOS, TOCOFEROLES Y FITOESTEROLES EN ACEITES DE SEMILLAS DE GRANADILLA Y ZAPALLO EXTRAÍDO CON CO₂ SUPERCRÍTICO

Luis Artica Mallqui^a, Mery Baquerizo Canchumanya^a, Hermes Rosales Papa^a,
Gilbert Rodríguez Paucar^b

RESUMEN

En la presente investigación se determinó las características fisicoquímicas, composición de ácidos grasos, tocoferoles y fitoesteroles del aceite obtenido de semillas de granadilla y zapallo mediante la tecnología del CO₂ supercrítico. Se obtuvieron los frutos de granadilla (*Passiflora ligularis* Juss) y zapallo (*Cucurbita maxima*) y se extrajeron las semillas, luego deshidratadas a 60°C x 24 horas y posterior molienda para la obtención del aceite en extractor de fluido supercrítico bajo las condiciones de 350 bar y 50°C y flujo de CO₂ de 3 mL/min. Se analizaron la composición de ácidos grasos, en la fracción saponificable de los aceites, se encontró ácido araquidónico y oleico y 82,37 % de ácidos grasos insaturados en semilla de granadilla y ácido oleico, araquidónico y linoleico y 76,01 % de ácidos grasos insaturados en semilla de zapallo y en la fracción insaponificable presentó α -Tocoferol de 17,85 μ g/g en granadilla y 33,67 μ g/g en zapallo y en la composición de fitoesteroles se encontró β -sitosterol 13,56 mg/100g en granadilla y 19,50 mg/100g en zapallo. Estos aceites obtenidos presentan características fisicoquímicas de aceites comestibles y presentan alto porcentaje de ácidos grasos insaturados, por lo que pueden ser aprovechados en formulaciones en la industria alimentaria y farmacéutica.

Palabras clave: *Passiflora ligularis* Juss, *Cucurbita maxima*, β -sitosterol, características fisicoquímicas.

a Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú Av. Mariscal Castilla 3909, El tambo-Huancayo-Perú. lartica@uncp.edu.pe

b Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Santa

FATTY ACIDS, TOCOPHEROLS AND PHYTOSTEROLS IN POMEGRANATE AND PUMPKIN SEED OILS EXTRACTED WITH SUPERCRITICAL CO₂

ABSTRACT

In the present investigation, the physicochemical characteristics, composition of fatty acids, tocopherols and phytosterols of the oil obtained from granadilla and pumpkin seeds were determined using supercritical CO₂ technology. The fruits of granadilla (*Passiflora ligularis* Juss) and pumpkin (*Cucurbita maxima*) were obtained and the seeds were extracted, then dehydrated at 60 ° C x 24 hours and subsequent grinding to obtain the oil in a supercritical fluid extractor under the conditions of 350 bar and 50 ° C and CO₂ flow of 3mL / min. The composition of fatty acids were analyzed, in the saponifiable fraction of the oils, arachidonic and oleic acid and 82.37 % of unsaturated fatty acids in granadilla seed and oleic, Arachidonic and linoleic acid and 76.01 % of fatty acids were found unsaturated in pumpkin seed and in the unsaponifiable fraction presented α -Tocopherol of 17.85 $\mu\text{g} / \text{g}$ in passion fruit and 33.67 $\mu\text{g} / \text{g}$ in pumpkin and in the composition of phytosterols, β -sitosterol 13.56 mg / 100g was found in granadilla and 19.50 mg/100g in pumpkin. These oils obtained have physicochemical characteristics of edible oils and have a high percentage of unsaturated fatty acids, so they can be used in formulations in the food and pharmaceutical industry.

Key words: *Passiflora ligularis* Juss, *Cucurbita maxima*, β -sitosterol, physicochemical characteristics.

INTRODUCCIÓN

La extracción de fluidos supercríticos (SFE) es una tecnología ecológica, el uso de CO₂ supercrítico (SC- CO₂) es el más ampliamente utilizado debido a que no es tóxico, no inflamable, no corrosivo y fácil de manipular, lo que permite operación a bajas presiones supercríticas y cerca de la temperatura ambiente. El CO₂ supercrítico (SC- CO₂) es barato y está fácilmente disponible en cantidades a granel con un alto grado de pureza, asegurando una alteración mínima de los compuestos bioactivos y para preservar sus propiedades curativas o funcionales, posee la capacidad de solubilizar sustancias lipofílicas y puede ser fácilmente eliminado de los productos finales. Es una técnica respetuosa con el medio ambiente y generalmente reconocida como segura “GRAS”^{1,2,3}.

Se realizaron investigaciones sobre la extracción de aceite de semillas de sésamo utilizando CO₂ supercrítico; los parámetros de la presión, temperatura, caudal del CO₂ supercrítico y tamaño de partículas sobre el rendimiento de extracción, un aumento de la presión y el caudal de CO₂ supercrítico mejoró el rendimiento de extracción y también acortó el tiempo de extracción, el rendimiento de extracción aumentó a medida que el tamaño de partícula

disminuyó dependiendo de la disminución de la resistencia a la difusión intrapartícula, el máximo rendimiento de extracción obtenido fue de aproximadamente el 85 % a condiciones de presión de 350 bar, 2 ml de CO₂ / min, 300–600 μm de tamaño de partícula⁴.

En otro estudio similar se obtuvo aceite de semilla de *Cucurbita maxima* empleando el proceso de extracción con CO₂ supercrítico, logrando un rendimiento de 31,5 % a las condiciones de 120 minutos, 65°C, 29,630 KPa⁵. Asimismo, se obtuvo aceite de semillas de maracuyá, lulo y mora, mediante una extracción con fluidos supercríticos utilizando como solvente al CO₂, se realizó a diferentes condiciones de presión y temperatura obteniéndose los mejores rendimientos en maracuyá 15,7 %, mora 14,5 % y lulo 12,3 %, a una presión de 350 bar y de temperatura de 60°C, en los tres aceites se encontraron los ácidos grasos linoleico, linolénico, oleico, palmítico, palmitoleico y esteárico, también encontraron el β-sitosterol, escualeno en maracuyá, γ-sitosterol en lulo y γ-tocoferol en mora. Las caracterizaciones fisicoquímicas presentaron valores dentro de los estándares de calidad que requieren los aceites para consumo⁶.

También hay otros estudios de la obtención de aceite de granadilla por métodos de solventes y extracción por presión obteniendo el rendimiento de 23,48 % y 18,58 % respectivamente⁷. Se reportaron otros métodos como la extracción acuosa asistida por surfactante (SAAE) para extraer el aceite de semillas de maracuyá a temperatura ambiente (25°C), se logró una extracción de (80,%) se encontró que el aceite contenía fenoles (26,3 mg GAE / g), escualeno (0,65 mg / g), β-sitosterol (0,58 mg / g) y vitamina E (0,1 mg / g). Los principales ácidos grasos libres presentes fueron linoleicos (65,72%), oleico (17,9%) y palmítico (11,41%)⁸.

Por otro lado, se realizaron estudios del aceite de semilla de *Cucurbita pepo* L. donde evaluaron sus propiedades funcionales sobre la cicatrización de heridas en ratas, reportaron resultados favorables, logrando una cicatrización eficiente de la herida, además la evaluación morfo métrica y los hallazgos histológicos revelaron biopsias curadas del grupo tratado con aceite de *Cucurbita pepo* L, a diferencia del grupo no tratado, por lo que se atribuye a este aceite propiedades de un fármaco prometedor para curar heridas debido a su excelente calidad de aceite, por su alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados (ácido linoleico: 50,88 ± 0,106 g / 100 g de ácidos grasos totales), tocoferoles (280 ppm) y esteroides (2086,5 ± 19,092 ppm), por lo que recomiendan su utilización en la nutrición y para fines medicinales⁹, igualmente pueden ser empleadas las semillas de *Cucurbita maxima*, debido a su contenido alto de ácidos grasos insaturados¹⁰. También en otros aceites de semillas como *Persea americana* mostró una actividad antioxidante promisoria, que puede ser empleado para propósitos nutricionales e industriales y debido a sus componentes bioactivos pueden ser usados en formulaciones farmacéuticas¹¹.

En esta investigación el objetivo es obtener aceite de la semilla de granadilla (*Passiflora ligularis*) y zapallo (*Cucurbita maxima*) a través del empleo de CO₂ supercrítico y su análisis de ácidos grasos, tocoferoles y fitoesteroles, para su aplicación en la alimentación humana.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los subproductos de la granadilla y zapallo

Los frutos de la granadilla y zapallo se sometieron a un lavado, desinfectado, y se pelaron y se separaron, la cáscara, pulpa y semilla. La semilla se lavó, oreó y ambas se sometieron a deshidratado 60°C x 24 horas y empacadas en papel kraft, la molienda de ambas muestras en un molino de laboratorio (BOSCH-Type KM13, Germany), tamizado con tamiz N° 70 (212 µm), donde se obtuvieron harinas de semillas, envasadas y almacenadas.

Análisis químico

El análisis químico proximal de las semillas secas de granadilla y zapallo se realizaron según las técnicas de la AOAC, (1998)¹², donde se determinaron:

- Humedad. Contenido de agua en las semillas por el método de secado a una temperatura de 65°C basado en el análisis de Weende (AOAC 977.11)
- Cenizas. Por el método de incineración en el horno mufla donde se produce la ignición de la materia orgánica y quedando como residuo la materia inorgánica (AOAC 942.05)
- Grasa total. Por el método Soxhlet, donde se determinó el porcentaje de grasa total en la semilla (AOAC 920.39).
- Proteína total. Por el método químico de Kjeldahl (%proteína = %N2 x 6,25) por digestión ácida y alcalinización donde se libera el amoníaco por destilación y posterior titulación (AOAC 955.04).
- Fibra cruda. Por digestión con ácido sulfúrico y con hidróxido de sodio con el fin de eliminar las proteínas, carbohidratos solubles, residuos de grasas y vitaminas (AOAC 962.09).
- Extracto libre de nitrogenado. Se calcula por diferencia aritmética después de sumar los contenidos de humedad, cenizas, grasa, proteínas, fibra cruda y se resta de 100.

Extracción con CO₂ supercrítico de aceites de semillas

La extracción de aceite de semilla de granadilla y zapallo se llevó a cabo utilizando un sistema de extracción de CO₂ supercrítico, en el equipo extractor supercrítico WATERS Modelo S.N. 4373385-USA incorporada con una bomba P-50. Para cada ensayo de extracción, se pesó 50 g de semillas secas en forma de harina con un tamaño de partícula de 212 µm y se colocó en la columna de extracción. El extracto se recogió en viales de recolección y se cerró herméticamente previo burbujeo de nitrógeno. Los parámetros de extracción fueron: 350 bar de presión, 50°C de temperatura y 3mL/min de caudal de CO₂ supercrítico¹³.

Análisis de composición de ácidos grasos

La determinación de la composición de ácidos grasos del aceite de semilla de zapallo se llevó a cabo utilizando el cromatógrafo de gas con detector de Ionización de llama Clarus 690 – Perkin Elmer y una columna analítica HP-5MS (30 mx 0,25 mm). Se utilizó software Totalchron Workstation como sistema de análisis de datos, del cromatógrafo de gases, luego elevado a 210°C a 45°C / min. el volumen de inyección fue 1 µL usando helio como gas portador¹⁴.

Análisis de las características físicas y fisicoquímicas

Los índices de refracción, acidez, yodo, peróxidos, saponificación y densidad, se determinaron en base a los métodos recomendados por la AOAC (1998)¹²

Análisis de tocoferoles

La cuantificación se llevó a cabo en base a la metodología recomendada por Amaral *et al.*¹⁵. El tamaño de muestra fue de 300 mg, al cual se adicionó 75 µl de solución de butilhidroxitolueno (10 mg/ml de hexano). La fase móvil para la separación cromatográfica fue una mezcla de hexano/dioxano (95.5:4.5, v/v). Este método consiste en una extracción simplificada sólido-líquido, el extracto obtenido luego fue inyectado en el UHPLC - Nexera X2 - LC 30AD-Shimadzu - Japón para su cuantificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Composición química de las semillas de granadilla y zapallo

La composición química de la semilla de la granadilla (*Passiflora ligularis* Juss) evaluada presenta alto contenido de grasa (28,81 %) y proteína (18,59 %) (tabla 1), estos valores son similares a los encontrados para maracuyá (*Passiflora edulis*), grasa (27,6 %) y proteína (15,2 %), reportados por Pantoja *et al.*⁶, en cuanto al contenido proteico fue mayor comparado con 13,65 % reportado por Torres⁷, que investigó en semilla de granadilla procedente de Cajamarca-Perú. Para la semilla de zapallo se encontró un alto contenido de proteína (38,35 %) y grasa (24,47 %) encontrándose valores diferentes a los reportados por Rezig *et al.*¹⁶, para *Cucurbita maxima* producida en Tunisia, encontraron proteína (33,92 %) y grasa (31,57 %), pero sí se encontró similitud a los reportados por Raczyc *et al.*¹⁷, para la *Cucurbita pepo*, grasa (34,35 %) y proteína (22,13 %), estas diferencias evidentemente es debido al lugar de procedencia de las cucurbitáceas y estos resultados nos refieren que debido a su alto contenido de extracto etéreo de las muestras de semillas pueden ser una fuente promisoría de aceite.

Tabla 1. Composición química proximal de semilla granadilla y zapallo (g/100 g).

Componentes	Semilla de granadilla	Semilla de zapallo
g/100g		
Humedad	6,09 ± 0,09	7,20 ± 0,11
Proteínas	18,59 ± 0,73	38,35 ± 0,33
Grasa	28,81 ± 0,49	24,47 ± 0,36
Fibra	2,45 ± 0,1	12,56 ± 0,21
Cenizas	2,49 ± 0,14	4,95 ± 0,08
ELN	41,58 ± 1,04	12,47 ± 0,90

Resultados promedio ± SD (n=3).

Características fisicoquímicas

En la tabla 2 se observan los valores de las características fisicoquímicas de los aceites de semilla de granadilla y zapallo, presentan un índice de refracción (IR) de 1,461 y 1,463 y densidad relativa de 0,92 y 0,93 respectivamente, estos valores son similares a los reportados por Rezig *et al.*¹⁶, que reportaron en aceite de semilla de *Cucurbita maxima* un IR de 1,46 y densidad relativa de 0,91, mientras que en otra investigación realizada por Uba y Muhammad¹⁴ encontraron valores menores para aceite de semilla de zapallo un IR de 1,120 y densidad relativa 0,892, estas diferencias podrían deber su naturaleza fisicoquímica debido a su lugar de procedencia y método de extracción, ya que el índice de refracción de los aceites depende de su peso molecular, longitud de la cadena de ácidos grasos y grado de insaturación de cada tipo de aceite¹⁸.

El índice de saponificación en las muestras de aceite de semilla de granadilla 186,09 mg KOH/g y zapallo 174,09 mg KOH/g (tabla 2), estos valores son similares a los hallados en aceite de semilla de *Cucurbita maxima* por Rezig *et al.*¹⁶ (175 mg KOH/g) y menores a los reportados por Uba Muhammed¹⁴ (260,87 mg de KOH/g) y Mitra *et al.*⁵ (260,87 mg de KOH/g), estos resultados menores se explicarían por su bajo contenido de ácidos grasos saturados, ya que los aceites con altos valores de índice de saponificación presentan alta proporción de grasas saturadas¹⁹. En lo referente al índice de acidez hallado en las muestras de aceite de semilla de granadilla 1,71 mg KOH/g, es un valor similar a lo reportado por Torres⁷ para aceite de semilla de granadilla proveniente de Cajamarca-Perú reporta 1,75 mg KOH/g y en el aceite de semilla de zapallo se encontró el índice de acidez de 1,65 mg KOH/g, este valor es menor a los hallados en aceite de semilla de *Cucurbita maxima* por Mitra *et al.*⁵ (5,57 mg de NaOH/g), por Rezig¹⁶ (7,54 mg de NaOH/g) y Uba y Muhammed¹⁴ (6,92 mg KOH /g). La diferencia encontrada en las investigaciones probablemente se debe a la diferencia de los métodos de extracción. Por otro lado, también estos valores hallados de índice de acidez en la presente investigación, son menores a los máximos permisibles en las normatividades del códex alimentario²⁰, que indica que para aceites vírgenes el índice de acidez debe ser menor a 4,0 mg KOH/g.

El índice de yodo hallado del aceite de semilla de granadilla 142,46 g I₂ /100 g aceite y de zapallo 133,69 g I₂ /100 g aceite (tabla 2), estos valores difieren de los reportados en aceite de semilla de *Cucurbita maxima* por Mitra *et al.*⁵ (115 g I₂ /100 g aceite), por Rezig *et al.*¹⁶ (153,66 g I₂ /100 g aceite) y por Uba y Muhammed¹⁴ (80-100 g I₂ / 100g). Los resultados obtenidos son altos debido a la presencia de ácidos grasos insaturados. El valor de yodo se usa para determinar la insaturación, sin embargo, cuando el valor del índice de yodo es alto, la estabilidad del aceite se reduce porque es más probable que ocurra oxidación¹⁹, por lo que podríamos decir que estos aceites son muy sensibles a la oxidación.

El índice de peróxidos de la muestra de aceite de granadilla presenta 4,12 meq de O₂/kg siendo un valor menor comparado a lo hallado por Torres⁷ de 6,66 meq de O₂/kg extraído por prensado y de 15,37 meq de O₂/kg extraído por solvente. El índice de peróxido de aceite de semilla de zapallo presenta 1,73 meq de O₂/kg estos son valores menores a los reportados en *Cucurbita maxima* por Mitra *et al.*⁵ (3,46 meq de O₂/kg), por Rezig *et al.*¹⁶ (2,33 meq de O₂/kg). Estos

valores de peróxidos hallados para aceite de granadilla y zapallo son menores a los indicados como valor máximo permisible en el códex alimentario²⁰ que indica hasta 15 meq de O₂/kg de aceite para aceites vírgenes. Estos aceites se encuentran aptos para consumo humano.

Los valores de características fisicoquímicas de los aceites evaluados en general presentan diferencias con los resultados de otras investigaciones, esto probablemente es debido al lugar de cultivo de las muestras de zapallo, asimismo al método de extracción o también debido al tiempo de almacenamiento²¹.

Tabla 2. Características fisicoquímicas del aceite de semilla de granadilla y zapallo (g/100 g) obtenido por CO₂ supercrítico.

Componentes g/100g	Semilla de granadilla	Semilla de zapallo
Índice de refracción (40°C)	1,461 ± 0,01	1,463 ± 0,01
Densidad relativa a 20°C	0,92 ± 0,02	0,93 ± 0,08
Índice de saponificación (mgKOH/g de aceite)	186,09 ± 1,62	174,09 ± 1,54
Índice de yodo (g I ₂ / 100 g aceite)	142,46 ± 0,89	133,69 ± 1,55
Índice de peróxido (meq O ₂ / kg de aceite)	4,12 ± 0,15	1,73 ± 0,06
Índice de acidez (mg KOH/g de aceite)	1,71 ± 0,06	1,65 ± 0,45

Resultados promedio ± SD (n=3).

Composición de ácidos grasos

El aceite de semillas de granadillas (tabla 3) presenta valor alto de ácidos grasos insaturados de 82,37 %, siendo mayor el ácido araquidónico 74,22 %, luego cantidades menores de ácido oleico, palmítico y esteárico y una cantidad menor de linoléico, estos resultados son similares a los reportados por Torres⁷, que encontró en el aceite de semilla de granadilla extraído por prensado 85,72 % de ácido araquidónico, 12,41 % de ácido oleico y 1,88 % de ácido esteárico y la diferencia es que no encontró ácido palmítico.

En lo que respecta al aceite de semilla de zapallo presenta un valor alto de ácidos grasos insaturados de 76,01 %, siendo el más alto el ácido linoleico 44,32 %, ácido oleico 31,23 %, en menor cantidad el ácido palmítico, ácido esteárico y mínima cantidad de ácido linoléico y mirístico, estos resultados son similares a los encontrados por Mitra *et al.*⁵, en aceite de semilla de *Cucurbita maxima* extraído por fluidos supercríticos con CO₂ que encontraron ácido linoleico 45,5 %, oleico 29,5 % y en menor cantidad el palmítico y esteárico, estas semejanzas es debido al método aplicado, que es similar a lo aplicado en la presente investigación, ya que en otras investigaciones en aceite de *Cucurbita maxima* extraídos por otros métodos se encontraron diferencias. Rezig *et al.*¹⁶ obtuvieron el aceite mediante extracción por presión y reportaron como mayor componente el ácido oleico 44,11 %, linoleico 34,77 %, araquidónico 0,41 % y en otra investigación de extracción del aceite por solvente eter, Uba y Muhammad¹⁴, encontraron en mayor cantidad el ácido linoleico 53,42 %, linoléico 20,92 %, palmítico 17,53 % y ácido esteárico 8,13 %. Estas diferencias encontradas en el aceite de semilla de zapallo probablemente se deben a la diferencia de la zona de cultivo²¹ y métodos aplicados para la extracción. También se observó la relación de

ácidos grasos insaturados / ácidos grasos saturados, para aceite de semilla de granadilla y zapallo 4,73 y 3,19, respectivamente, estos valores nos indican su alto contenido de ácidos grasos insaturados en relación a los ácidos grasos saturados, por lo que estos aceites serían recomendables para ser considerados en consumo humano.

Tabla 3. Composición de ácidos grasos del aceite de semilla de granadilla y zapallo (g/100 g) obtenido por CO₂ supercrítico.

Componentes g/100g	Semilla de granadilla	Semilla de zapallo
Ácido mirístico (C14:0)	-	0,13 ± 0,06
Ácido palmítico (C16:0)	7,24 ± 0,10	12,53 ± 0,40
Ácido estearico (C18:0)	1,82 ± 0,07	7,60 ± 0,33
Ácido oleico (C18:1) (ω-9)	7,32 ± 0,14	31,23 ± 1,27
Ácido araquidónico (C:20:4)	74,22 ± 1,93	-
Ácido linoleico (C18:2) (ω-6)	-	44,32 ± 0,92
Ácido α-linolénico (C18:3) (ω-3)	0,83 ± 0,05	0,46 ± 0,01
Ácidos grasos saturados	17,63 ± 2,09	23,99 ± 2,04
Ácidos grasos insaturados	82,37 ± 2,09	76,01 ± 2,04
AGI/AGS	4,73 ± 0,71	3,19 ± 0,36
C:18:1 / C18:2	-	0,71 ± 0,02

Resultados promedio ± SD (n=3). AGI: Ácidos grasos insaturados, AGS: Ácidos grasos saturados

Composición de tocoferoles y fitoesteroles

En la tabla 4, se observa los resultados de α-Tocoferol de aceite de semilla de granadilla y zapallo 17,85 μg/g y 33,67 μg/g, respectivamente, el proveniente de semilla de granadilla presenta menor contenido que el proveniente de semilla de zapallo, sin embargo este último se encuentra dentro del rango reportado por Stevenson *et al.*²¹, indican un contenido de tocoferoles en el aceite de semillas de zapallo (*Cucurbita maxima*) de 27,1 a 75,1 μg/g de α-tocoferol. La presencia de tocoferoles es importante porque está relacionado con la conservación del aceite, al respecto, Wang²², menciona que la autooxidación del aceite deteriora la calidad del mismo y este tipo de deterioro puede ser disminuido por los tocoferoles debido a su capacidad de controlar la oxidación del aceite. Además, es importante porque los tocoferoles son ingredientes no glicéridos y son considerados antioxidantes lipolíticos naturales, se sugiere que estos bloquean las reacciones de conversión de radicales lipolíticos²³, debido a ello se asocian con la prevención de enfermedades como Alzheimer y cancerosas²⁴.

También se encontró β-sitosterol en granadilla y zapallo 13,56 mg/100g y 19,50 mg/100g, respectivamente, los valores son superiores a lo reportado por Surlehan⁸ en aceite de semilla de maracuyá 0,582 mg/g de β-sitosterol y son inferiores a los reportados por Ryan²⁵, que indican que en la composición de los fitoesteroles en semilla de zapallo se encuentran de 24,9 mg/100g de β-sitosterol y de 8,4 mg/100g de estigmaesterol, respectivamente. Estos fitoesteroles son importantes porque se relacionan con la disminución del colesterol y efectos fisiológicos en la salud humana²¹, además son componentes valorables en la industria

cosmética, debido a que ayuda a curar la piel dañada de manera efectiva, debido a que tiene una estructura similar al colesterol²⁶. También ayuda a controlar enfermedades de la piel como eczema y sarna⁸. Los aceites obtenidos de semilla de granadilla y zapallo presentan componentes bioactivos, por lo que se sugiere que pueden ser empleados en la industria alimentaria y farmacéutica.

Tabla 4. Composición de tocoferoles y fitoesteroles del aceite de semilla de granadilla y zapallo obtenido por CO₂ supercrítico.

Componentes	Semilla de granadilla	Semilla de zapallo
α -Tocoferol ($\mu\text{g}/\text{g}$)	17,85 \pm 1,37	33,67 \pm 3,85
β -sitosterol (mg/100g)	13,56 \pm 2,38	19,50 \pm 2,47

Resultados promedio \pm SD (n=3).

CONCLUSIONES

El aceite de las semilla de granadilla y zapallo, obtenido por CO₂ supercrítico, presentan características fisicoquímicas que se encuentran dentro de los valores aceptables de aceites comestibles y presentan alto contenido de ácidos grasos insaturados en aceite de semilla de granadilla (82,37 %) y aceite de semilla de zapallo (76,01 %), siendo el ácido graso insaturado más abundante en la semilla de granadilla el ácido araquidónico (74,22 %), y en la semilla de zapallo el ácido linoleico (44,3 %). Además, contienen componentes bioactivos α -tocoferol y β -sitosterol. Estos aceites obtenidos son buenas fuentes de aceites comestibles para uso en la dieta alimenticia, debido a su alto contenidos de ácidos grasos insaturados y contenido de α -tocoferol como antioxidante natural, que pueden ser empleados como ingredientes industriales en la producción de cosméticos y complementos alimenticios.

AGRADECIMIENTO

A los Especialistas y Tesistas de Pregrado y personal técnico del Laboratorio de Control de Calidad y Evaluación Nutricional de Alimentos de la Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú, por el apoyo brindado para la ejecución del trabajo de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ahmad T, Masoodi F, Rather S, Wani S, Gull A. Supercritical Fluid Extraction: A Review. *J Biol Chem Chron.* 2019; 5(1): 114 - 122.
2. Vigano J, Machado A, Martínez J. Sub and supercritical fluid technology applied to food waste processing. *J Supercrit Fluids.* 2014; 96: 272 - 286.

3. Jimenez-Sanchez C, Lozano-Sanchez A, Fernandez-Gutierrez A. Alternatives to conventional thermal treatments in fruit-juice processing. Part 1: Techniques and applications. *Crit Rev Food Sci Nutr.* 2017; 57: 501 - 523.
4. Doker O, Uğur Salgin U, Nuray Yildiz, Mihrican Aydogmus, Ayla Calimli. Extraction of sesame seed oil using supercritical CO₂ and mathematical modeling. *J Food Eng.* 2010; 97: 360 – 366.
5. Mitra P, Ramaswamy H, Chang K. Pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil extraction using supercritical carbon dioxide and physicochemical properties of the oil. *J Food Eng.* 2009; 95: 208 – 213.
6. Pantoja A. Extracción de aceites con fluidos supercríticos a partir de semillas de frutas con potencialidad en la industria cosmética. [Tesis de postgrado]. Palmira, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2016.
7. Torres MA. Extracción de aceite a partir de semilla de granadilla (*Passiflora ligularis*) por prensado en frío y solvente orgánico. [Tesis de pregrado]. Pimentel, Perú: Universidad Señor de Sipán, Perú; 2018.
8. Surlehan H, Noor Azman N, Zakaria R, Mohd Amin NA. Extraction of oil from passion fruit seeds using surfactant-assisted aqueous extraction. *Food Res.* 2019; 3 (4): 348 – 356.
9. Bardaa S, Ben Halima N, Aloui F, Ben Mansour R, Jabeur H, Bouaziz M, Sahnoun Z. Oil from pumpkin (*Cucurbita pepo* L.) seeds: evaluation of its functional properties on wound healing in rats. *Lipids Health Dis.* 2016; 15 (73): 1-12.
10. Lemus-Mondaca R, Marín J, Rivas J, Sanhueza L, Soto Y, Puente-Díaz L. Semillas de calabaza (*Cucurbita máxima*). Una revisión de sus propiedades funcionales y sub-productos. *Rev Chil Nutr.* 2019; 46(6): 783 - 791.
11. Adaramola B, Onigbinde A, Shokunbi O. Physicochemical properties and antioxidant potential of *Persea americana* seed oil. *Chem Int.* 2016; 2(3): 168 - 175.
12. AOAC International. *Official Methods of Analysis.* 16 ed. Gaithersburg, MD (Estados Unidos): AOAC International; 1999.
13. Duba K, y Fiori L. Supercritical CO₂ extraction of grape seed oil: Effect of process parameters on the extraction kinetics. *Supercrit Fluids.* 2015; 98: 33 - 43.
14. Uba B, Muhammad C. Determination of Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of *Cucurbita Maxima* (Pumpkin) Seed Oil cultivated in northeast Nigeria. *East African Scholars Multidiscip Bull.* 2019; 2(7): 231 - 234.
15. Amaral J, Casal S, Torres D, Seabra R, Oliveira B. Simultaneous determination of tocopherols and tocotrienols in hazelnuts by a normal phase liquid chromatographic method. *Anal Sci.* 2005; 21: 1545 - 1548.
16. Rezig L, Chouaibi M, Msaada K, Hamdi S. Chemical composition and profile characterisation of pumpkin (*Cucurbita maxima*) seed oil. *Ind Crop Prod.* 2012; 37: 82 – 87.
17. Raczky M, Siger A, Radziejewska-Kubzdela E, Ratusz K, Rudzińska M. Roasting pumpkin seeds and changes in the composition and oxidative stability of cold-pressed oils. *Acta Sci Pol Technol Aliment.* 2017; 16(3): 293 – 301.

18. Nichols DS, Sanderson K. The nomenclature, structure and properties of food lipids. In: Sikorski ZE, Kolakowska A (Eds). *Chemical and Functional Properties of Food Lipids*. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2003. p. 29 - 59.
19. Anne MN, Yolande D, Siaka BJ, Parfait E, Soumaila D, Edmond A. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Four Varieties of *Citrullus lanatus* Seed Oils Cultivated in Côte d'Ivoire. *Br Biotech J*. 2015; 5(3): 140 - 147.
20. Codex Alimentarius. CODEX STAN 19-1981. Norma para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales. Normas Internacionales de los alimentos. Adoptado en 1981. Revisión: 1987 y 1999. Enmienda: 2009, 2013 y 2015.
21. Stevenson D, Eller F, Wang L, Jane J, Wang T, Inglett G. Oil and Tocopherol Content and Composition of Pumpkin Seed Oil in 12 Cultivars. *J Agric Food Chem*. 2007; 55: 4005 - 4013.
22. Wang S, Hwang H, Yoon S, Choe E. Temperature dependence of autoxidation of perilla oil and tocopherol degradation. *J Food Sci*. 2010; 75(6): 498 - 505.
23. Akin G, Arslan FN, Karuk Elmas SN, Yilmaz I. Cold pressed pumpkin seed (*Cucurbita pepo* L.) oils from the central Anatolia region of Turkey: Characterization of phytosterols, squalene, tocopherols, phenolic acids, carotenoids and fatty acid bioactive compounds. *Grasas y Aceites*. 2017; 69 (1): e232.
24. Mariod A, Yousif MA, Matthäus B, Khaleel G, Siddig A, Gabra AM, Siddig IA. A Comparative Study of the Properties of Six Sudanese Cucurbit Seeds and Seed Oils. *J Am Oil Chem Soc*. 2009; 86: 1181 – 1188.
25. Ryan E, Galvin K, O'connor T, Maguire A, O'brien N. Phytosterol, Squalene, Tocopherol Content and Fatty Acid Profile of Selected Seeds, Grains, and Legumes. *Plant Foods Hum Nutr*. 2007; 62: 85-91.
26. Fatima A, Alok S, Agarwal P, Singh PP, Verma A. Benefits of herbal extracts in cosmetics: a review. *Int J Pharm Sci Res*. 2013; 4(10): 3746 -3760.

COMPOSICIÓN FÍSICO QUÍMICA Y ANÁLISIS PROXIMAL DEL FRUTO DE SOFAIQUE *Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.) PROCEDENTE DE LA REGIÓN ICA-PERÚ

Carlos J. Pillco Cochán*, Deysi Guzmán Loayza^a, José E. Cuéllar Bautista^a

RESUMEN

La presente investigación evaluó el fruto de *Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.) procedente del desierto costero en el departamento de Ica (Perú), conocido con el nombre de “Sofaique” y en otras regiones limítrofes del país con el nombre de “Chañar”. Se tuvo como objetivo principal dar conocimiento sobre su composición fisicoquímica y nutricional; la muestra fue extraída del fruto de forma manual donde se separó en epicarpio, mesocarpio y carozo; de las tres fracciones solo se analizó el mesocarpio utilizando muestras de 3 g para los ensayos químicos (acidez titulable, pH, sólidos solubles) y nutricionales (humedad, proteínas, lípidos, minerales y carbohidratos) en base a los métodos descritos por la AOAC (Association of Official Analytical Chemistry), para la caracterización física se realizó la medición de las dimensiones del fruto entero en sus 3 ejes (polar, ecuatorial y calibre) utilizando un vernier digital y el cálculo del peso mediante una balanza analítica. El resultado promedio de las dimensiones del fruto entero fueron: eje ecuatorial 22,32 mm, eje polar 21,69 mm y calibre 19,60 mm; el promedio de las proporciones del fruto, fueron: pulpa 38,51 %, carozo 32,91 % y cascarilla 28,58%; y el peso promedio del fruto entero fue de 3,88 g; los principales resultados del análisis proximal y composición química del mesocarpio (pulpa) fueron 9,17 % de proteína; 2,59 % de cenizas; 20,20 % de contenido de humedad; 1,38 % de lípidos; 66,66 % de carbohidratos; 5,2 de pH; 0,05 % de acidez titulable y 4,0° Brix en sólidos solubles. Con los resultados expuestos se concluye que el fruto de sofaique resulta ser un fruto nutritivo y agradable al paladar, teniendo en cuenta que es una especie que se desarrolla en zonas semiáridas y áridas, donde los nutrientes disponibles en el suelo son muy limitados.

Palabras clave: *Geoffroea decorticans*, análisis proximal, nutricional, biometría, sofaique.

^a Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional Agraria La Molina, Av. La Molina s/n, Lima, Perú, cpillco123@gmail.com.

PHYSICAL CHEMICAL COMPOSITION AND PROXIMAL ANALYSIS OF THE FRUIT OF SOFAIQUE *Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.) FROM THE ICA-PERU REGION

ABSTRACT

The current study evaluated *Geoffroea decorticans* (Hook. et Arn.) fruit, from the coastal desert in the department of Ica (Perú), well known by the name of "Sofaique" and in other regions "Chañar". The main objective of this research was to obtain data about its physicochemical and nutritional composition; the sample was extracted of fruit and was separated into three parts: epicarp, mesocarp and pit. The AOAC methodology was applied in order to determine its chemical and nutritional properties using only the mesocarp with samples of 3 grams each. For the physical characterization, the fruit dimensions were measured in its three axes (polar, equatorial and caliber) with a digital caliper and the weight by an analytical weighting scale. The average results of the whole dimensions of fruit were: equatorial axis 22,32 mm, polar axis 21,69 mm and caliber 19,60 mm; the average of the fruit proportions were: pulp 38,51 %, stone 32,91 % and peel 28,58 %, and the average weight of the whole fruit was 3,88 g; the main results of the proximal analysis and chemical composition for mesocarp (pulp) were 9,17 % protein; 2,59 % ashes; 20,20 % moisture content; 1,38 % lipids; 66,66 % carbohydrates; PH 5,2; 0,05 % titratable acidity and 4,0° Brix in soluble solids. The results indicate that "sofaique" turns out to be a nutritious and palatable fruit, considering that it is a species that grows in semi-arid and arid areas with limited nutrients available in soil.

Key words: *Geoffroea decorticans*, proximal analysis, nutritional, biometrics, sofaique.

INTRODUCCIÓN

Geoffroea decorticans conocida popularmente como "Sofaique", es una especie arbórea arbustiva perteneciente a la familia de las Fabaceae, situada en el departamento de Ica (Perú), en otras regiones limítrofes del país se conoce con el nombre de "Chañar"; crece habitualmente en los grandes desiertos costeros pudiendo extenderse hasta los 2500 msnm, además suele agruparse como bosquecillos o rodales puros, y también en asociación con algunas palmeras xerófilas. En el desierto costero del Perú específicamente en la región de Ica, la fructificación empieza a finales del mes de diciembre hasta inicios del mes de marzo, donde se puede apreciar frutos de color pardo-rojizo en la copa del árbol y sobre el suelo con tonalidades más oscuras.

El árbol de sofaique es un recurso natural poco conocido y sin algún tipo de uso por la población en las diferentes regiones, esto se debería a la escasa investigación del aprovechamiento sustentable de los recursos que puede brindar la especie, en otros países como Chile, Argentina o Paraguay, los estudios con respecto a esta especie han ido en

incremento tanto para el fruto como para otras partes vegetativas, debido a que es considerada una especie multipropósito con buena adaptabilidad a condiciones limitadas de sitio; como se mencionó antes, el sofaique habita en los grandes desiertos costeros áridos y per-áridos como bosquecillos, esta asociación se debe al nulo o escaso consumo de las semillas, las cuales logran germinar en el mismo lugar, además de ello presentan raíces gemíferas, esta última característica ha ocasionado que algunos pobladores consideren a la especie como una plaga a causa de su rápido desarrollo y comportamiento agresivo.

Reflexionando sobre la importancia e insuficiente información respecto a la especie *G. decorticans*, se realizaron investigaciones en materia de composición química y nutricional en diferentes países, según McCance y Widdowson¹ mencionan que el conocimiento de la composición química de los alimentos es el primer elemento esencial en el tratamiento alimentario de las enfermedades o en cualquier estudio cuantitativo de la nutrición humana.

La presente investigación tiene como objetivo evaluar el fruto del sofaique, *G. decorticans*, en su composición fisicoquímica y nutricional, determinando así su importancia y valor potencial como alimento nutritivo, tanto para personas en el consumo directo o procesado y para animales como producto forrajero, asimismo, ser considerada una especie promisoriosa para ser usada dentro de dietas para los ganados vacuno y porcino, especialmente.

PARTE EXPERIMENTAL

Descripción de la zona de estudio

El bosquecillo de sofaique se encuentra en medio del desierto de Paracas, junto a otras especies en menor proporción como son: palmeras datileras (*Phoenix dactylifera*), árboles de charán (*Caesalpinia paipai* Ruiz & Pavón) y algunos pastos eriazos; donde se destaca un paisaje desolado sin ningún otro tipo de vegetación natural circundante, pero sí apreciando cultivos agrícolas como: uva, espárragos, olivo, algodón, entre otros, instalados aproximadamente a 3 kilómetros del bosque relicto; asimismo, este se encuentra a 16 kilómetros del río Pisco el cual es el principal regulador de la napa freática. El INRENA² clasifica a esta zona como un desierto desecado-Subtropical (dd-S), donde el escenario muestra suelos de textura variable, entre ligeros a finos, con cementaciones salinas, cálcicas o gipsicas (yeso) y con incipiente horizonte A superficial con menos de 1 % de materia orgánica.

Descripción de la muestra

Se seleccionaron cinco árboles al azar, de los cuales se colectó un total de 3 kg de muestra (frutos), la colecta fue únicamente de frutos maduros en buen estado (figura 1), tanto de la copa como del suelo, estos individuos se encuentran localizados en el asentamiento humano Las Antillas, distrito Paracas, departamento Ica.



Figura 1. Frutos maduros en buen estado.
Fuente propia

Preparación de la muestra

Los frutos después de haber sido almacenados a una temperatura bajo cero, fueron retirados y mezclados en un solo envase logrando homogeneizar la muestra. Se seleccionó una muestra de 30 frutos al azar para realizar las medidas biométricas, que constó de la medición de sus tres ejes dimensionales para posteriormente separar el epicarpio (cascarilla) del mesocarpio (pulpa), y los mismos del carozo de forma manual haciendo uso de una pequeña cuchilla y espátula. El siguiente procedimiento fue separar cada uno de los componentes (epicarpio, mesocarpio y carozo) en distintos envases para proseguir con el análisis de la composición química y proximal.

Métodos

Para las pruebas físicas, como peso de fruto, se utilizó una balanza analítica OHAUS de 0,1mg de precisión, para la medición del eje polar, ecuatorial y calibre se utilizó un pie de rey digital Vogel, en los análisis químico y proximal se utilizaron las metodologías de la Association of Official Analytical Chemistry³; para todas las variables estudiadas se realizaron tres repeticiones:

Acidez titulable (Método AOAC 942.15): Luego de homogenizar la muestra, se coloca 2 g de pulpa en un matraz agregando 100 mL de agua destilada, se deja hervir por una hora, reponiendo el agua perdida por evaporación, se enfría y trasvasa a una fiola de 500 mL se agita y se deja en reposo, de la filtración se toma una alícuota de 20 mL y se valora con solución de hidróxido de sodio 0,01 N, usando 0,3 mL de indicador fenolftaleína, observando el cambio de viraje incoloro a rosa.

pH (Método AOAC 981.12): En un vaso de 100 mL se coloca 1 gramo de muestra de pulpa se añade 50mL de agua destilada y se deja en reposo por una hora con agitaciones suaves durante el intervalo de tiempo, finalmente se mide el pH con un potenciómetro previamente calibrado previamente con tres tipos de buffers 4, 7 y 10 para tener mayor precisión, los valores son reportados con dos decimales.

Humedad (Método AOAC 930.15): en una balanza analítica se pesa aproximadamente 3 gramos de pulpa y se coloca en una estufa a 100 ± 5 °C. por 24 horas, al término del tiempo se tapa el recipiente y se coloca en un desecador por un tiempo de 5 minutos, luego se registra el peso final y el porcentaje de humedad se determina por diferencia de pesos.

Cenizas (Método AOAC 942.05): en un crisol de porcelana de 15 mL de peso conocido, se pesa 2 gramos de pulpa de fruto, luego se coloca en una mufla a 600 °C por un tiempo de 2 horas, al término del tiempo se retira y coloca en un desecador hasta su enfriamiento registrando su peso final, y por diferencia se calcula el contenido de cenizas.

Proteínas (Método AOAC 984.13) se utilizó el método micro-kjeldhal, para ello se pesa aproximadamente 0,5 gramos de muestra en un tubo del mismo nombre de 50 mL, añadiendo luego 2,5 mL de ácido sulfúrico concentrado, esto se lleva a una plancha de arena hasta solución incolora, se deja enfriar y se destila con hidróxido de sodio al 40 % en un volumen de aproximadamente de 15 mL, el destilado se recibe en un matraz de 100 mL conteniendo 5 mL de indicador para proteínas (ácido bórico, rojo de metilo y verde de bromo cresol) hasta un cambio de color rojo a verde, lo cual indica que finalizó el proceso de destilación. Por último, se valora con una solución de ácido clorhídrico de concentración 1N, hasta un cambio de color rojo. Se calcula el contenido de nitrógeno y se multiplica por el factor 6,25 para expresar el porcentaje de proteína.

Lípidos (Método AOAC 920.039): en un sobre de papel filtro se coloca 3 gramos de pulpa, este se coloca en tubo Soxhlet. Luego en un balón de 250 mL se añade 160 mL de solvente hexano, se ensambla el equipo junto con el refrigerante sobre una cocinilla eléctrica, se extrae los lípidos por un tiempo de 2 a 4 horas, al cabo de ese tiempo se retira el sobre y se recupera solvente hasta que solo quede los lípidos extraídos en el balón, luego se lleva a una estufa a 60°C para la evaporación completa del solvente, se pesa el balón que contiene la grasa y se determina el contenido por diferencia de peso.

Sólidos solubles (Método AOAC 932.12) modificado, en un vaso de precipitado se coloca 1 gramo de pulpa agregando 50 mL de agua destilada precalentada a 80°C, se agita por 2 minutos en un vortex y se deja reposar por un tiempo de 20 minutos, luego se centrifuga a 3000 rpm, del cual se toma una alícuota para la medición de los grados °Brix⁴.

Prueba estadística

Con los resultados obtenidos del análisis físico-químico y proximal encontrados en cada tratamiento se aplicó un análisis estadístico descriptivo teniendo como parámetros principales la media aritmética, desviación estándar y coeficiente de variación (CV), donde un $CV > 50$ % indica una alta variabilidad y un $CV < 20$ % una baja variabilidad según lo expresado por Hidalgo⁵, con un nivel de significancia de 0,05.

Tabla 1. Caracteres fisicoquímicos y proximales del fruto de sofaique.

Descripción fisicoquímica y proximal			
Análisis	Carácter	Abreviatura	Unidad
Físicos	Peso del fruto	PFRU	g
	Peso de la cáscara	PCAS	
	Peso de la pulpa	PPUL	
	Peso del carozo	PECAR	cm
	Eje polar	EJEPOL	
	Eje ecuatorial	EJEECU	
	Calibre	CAL	
	Ej.pol/ej.ecu	REJPOL/EJECU	
Químicos	Acidez titulable	ACID	Ácido /100 g
	Sólidos solubles	S.S	°Brix
	pH	PH	pH
	Índice de madurez	IMAD	°Brix/acidez
Proximal	Humedad	%HUM	%
	Cenizas	%CEN	
	Proteínas	%PRO	
	Lípidos	%LIP	
	Carbohidratos	%CBH	

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se muestra los resultados obtenidos de las pruebas físicas realizadas en el fruto entero de sofaique, las 3 dimensiones promedio fueron: 21,69 mm; 22,32 mm y 19,60 mm para el eje polar, eje ecuatorial y calibre, respectivamente. Con las medias de cada eje se puede presenciar la proximidad en longitud de los mismos, siendo la desviación estándar de sus medias (eje polar, eje ecuatorial y calibre) de 1,42 mm respecto a la media 21,20 mm.

Por otro lado, la relación del eje polar con el eje ecuatorial tiene un valor de 0,99 lo cual indica que es un fruto con apariencia circular en una de sus caras cuando este valor es próximo a 1. Los resultados obtenidos por Orrabalis⁶ en la región oeste de la provincia Formosa-Argentina (O-Fsa), fue de 28,6 mm eje polar, 22,9 mm eje ecuatorial y 20,8 mm de calibre, donde la relación eje polar/eje ecuatorial resulta 1,25 cuyo valor aduce a un aspecto de forma ovoide, esta diferencia de formas durante el crecimiento hasta su desarrollo final es importante para los procesos de separación de la pulpa y fabricación de máquinas adecuadas acorde a las dimensiones del fruto.

Tabla 2. Análisis físico del fruto entero de sofaique.

Variable	Media	DS	R	Mínimo	Máximo	C.V
Eje polar	21,69	2,63	10,79	16,95	27,74	12,14%
Eje ecuatorial	22,03	2,45	9,66	16,65	26,31	11,12%
Calibre	19,90	2,46	12,40	16,00	28,40	12,35%
ej.pol/ej.ecu	0,99	0,07	0,30	0,86	1,16	6,66%
P. fruto	3,88	1,00	3,77	1,87	5,65	25,84%
P. cascarilla	1,10	0,29	1,17	0,53	1,70	26,16%
P. pulpa	1,52	0,38	1,47	0,73	2,20	25,32%
P. carozo	1,26	0,34	1,23	0,61	1,85	27,27%

DS: desviación estándar .C.V: Coeficiente de variación. R: rango

El peso promedio del fruto entero fue de 3,88 g de la pulpa 1,52 g; este valor de la pulpa fue el mayor valor de los tres componentes con una representación del 39,18 % sobre el peso total del fruto, la cascarilla representa el 28,38 % y el carozo un 32,44 %, el CV calculado para los pesos de cada componente del fruto y del mismo fruto fue mayor a 20 % lo cual indica que presenta una moderada variación, en cuanto a la relación cáscara/pulpa fue de 72,43 % en el peso total del fruto. En la región O-Fsa, Orrabalis⁶ determinó un valor promedio para el peso entero del fruto de 3,17±1,24 g. Entonces, se puede observar que los frutos de la zona O-Fsa son mayores en dimensión, pero menores en peso, por lo tanto, existe una variación de densidades, donde la región de Ica presenta un valor de 0,393 g/cc y la región O-Fsa 0,313 g/cc, además el porcentaje de presencia del carozo en el fruto en la región de Ica (32 %) es menor a la región O-Fsa (40 %). Serrada⁷ indica que los parámetros dimensionales son importantes para determinar y establecer procesos adecuados de: limpieza, secado, calidad, almacenamiento, entre otros. Asimismo, el tamaño, peso y aspecto externo del fruto se verá influenciado por diferentes variables como: naturaleza del suelo, factores climáticos, disponibilidad de nutrientes, variedad y asociación biológica⁸.

En la tabla 3 se presenta los resultados obtenidos del análisis químico del mesocarpio con tres repeticiones por variable, se puede observar que, el porcentaje de acidez resulta ser muy bajo con un valor promedio de 0,09 y una variabilidad de 6,53 %; este sería un indicador que los frutos de sofaique tienden a presentar un sabor dulce, además, el tiempo de conservación de los frutos será más prolongado conforme los valores de acidez sean más bajos⁹, asimismo cuando la maduración del fruto aumenta el contenido de ácidos disminuye¹⁰.

Tabla 3. Análisis químico de la fracción mesocárpica del fruto de sofaique.

Variable	Media	DS	R	Mínimo	Máximo	C.V
Acidez	0,09	0,01	0,01	0,08	0,09	6,53%
S.S	4,06	0,30	0,57	3,83	4,40	7,46%
pH	5,20	0,07	0,13	5,14	5,27	1,28%
IMAD	76,37	1,32	2,63	75,13	77,76	1,73%

Dentro del análisis químico se determinó una concentración para sólidos solubles entre 3,83-4,40°Brix con una media de 4,06 °Brix, valores que contrastan con lo hallado por Orrabalís⁴, donde determina un rango de 5,9-9,5°Brix para harinas integrales del mismo fruto en diferentes regiones de Argentina. El valor pH del mesocarpio (pulpa) resultó de 5,2 con una DS de 0,07 y un CV bajo de 1,28 % resultando ser un valor muy estable. El IMAD promedio del fruto sofaique fue de 76,37 S.S/acidez con un CV de 1,73 %. Al respecto, Galleta *et al.*¹¹ determinaron que la relación entre el nivel de sólidos solubles y acidez es un indicador de la calidad del fruto, considerando que una relación baja de S.S/acidez se asocia a una buena calidad, mientras que valores altos genera indicios de una mayor incidencia de organismos patógenos que pueden causar la pudrición durante el almacenamiento; Hernández¹² menciona que, en frutos climatéricos el aumento del IMAD se deba probablemente cuando estos alcancen la tasa máxima de respiración, donde ocurre un desdoblamiento de las reservas (ácidos orgánicos), como respuesta al incremento de su metabolismo, es por ello que la acidez decrece en el tiempo para convertirse en azúcar y el índice de madurez aumenta.

Con lo desarrollado se puede inferir que la colecta realizada del fruto de sofaique haya sido tiempo después a la madurez cosechable. Sin embargo Pino¹³ indica que es difícil establecer un solo valor para la relación ss/acidez, dado que existen múltiples combinaciones entre estas variables.

En la tabla 4 podemos apreciar los resultados del análisis proximal del mesocarpio del fruto, con tres repeticiones por variable, donde la humedad promedio resultante fue de 20,2 % con un CV de 0,62 % lo que indica un valor muy estable; en el estudio realizado por Orrabalís⁶ menciona que el contenido de humedad puede deberse al grado de maduración del fruto y al tipo de clima donde se establece la especie, mencionando lo anterior, se contrasta la precipitación anual de la localidad de Paracas (0 mm) con la precipitación anual de la región oeste de Formosa (600 mm) donde el contenido de humedad de los frutos es de 18,5 %; esta excepcional diferencia sobre el contenido de humedad en ambas regiones puede deberse con la proximidad del bosquecillo de sofaique (Paracas) a la cuenca del río Ica, permitiéndole abastecerse del acuífero subterráneo.

Tabla 4. Análisis proximal de la fracción mesocárpica del fruto de sofaique.

Variable	Media	DS	R	Mínimo	Máximo	C.V
Humedad	20,20	0,13	0,25	20,09	20,34	0,62%
Cenizas	2,59	0,06	0,11	2,55	2,66	2,22%
Proteínas	9,17	0,54	1,08	8,65	9,73	5,88%
Lípidos	1,89	0,71	1,24	1,07	2,31	37,53%
Carbohidratos	66,15	0,85	1,68	65,22	66,90	1,29%

El promedio de tres ensayos determinó un porcentaje para cenizas de 2,59 % en el mesocarpio del fruto de sofaique con una desviación estándar de 0,06; lo cual hace presencia de un contenido menor de minerales en comparación a lo hallado por Nogués¹⁴, donde cuantifica un valor de 3,1 % \pm 0,09 para el pericarpio (epicarpio, mesocarpio y endocarpio), asimismo, encontró un valor de 2,9 % \pm 0,02 de minerales presente en la semilla de frutos de *G. decorticans* provenientes de zonas áridas y semiáridas de Argentina. Asimismo, Orrabalis⁴ encuentra un rango del contenido de cenizas (2,5 – 2,8) % presentes en la harina integral de frutos provenientes de la provincia de Formosa (Argentina) del año 2010, también resalta valores importantes en la integral de sofaique el potasio (13511,70 mg/kg), el calcio (657,64 mg/kg), el magnesio 515,06 mg/kg) siendo una fuente interesante de minerales. Charpentier¹⁵ determina un contenido de cenizas de 4,3 % \pm 0,8 en la provincia Santiago del Estero (Argentina) en el año 1998, por lo tanto, se puede inferir, por medio de los diferentes estudios realizados por los autores ya mencionados, que la variabilidad del contenido de cenizas o sales está sujeto a la disposición de minerales presentes en el suelo y cómo estos disminuyen a lo largo del tiempo, repercutiendo en la composición del fruto.

Uno de los componentes más valorados dentro de la dieta humana es la proteína, lo cual, para la especie *G. decorticans*, su contenido proteico fue de 9,17 % con un coeficiente de variación de 5,9 %, este valor encontrado se asemeja a los valores hallados por Orrabalis⁶ para la harina integral de frutos de sofaique, oscilando valores de 7 a 10 %; asimismo, Charpentier¹⁵ señala un valor de 9,0 % \pm 3 en las zonas áridas y semiáridas de Argentina, por lo cual el contenido proteico se encuentra dentro de los valores normales hallados por los dos autores; además, se puede inferir que estos valores son relativamente mayores a los encontrados en el presente estudio, debido al análisis integral del fruto (pericarpio y semilla) que realizaron los autores en mención. Nogués¹⁴ separó totalmente el endocarpio de las semillas, encontrando en este último un contenido proteico de 21,6 % \pm 0,04; pudiéndose deducir que el componente semilla eleva el contenido porcentual de proteínas en los análisis de frutos enteros. Los porcentajes hallados tienen punto de comparación con algunos alimentos mostrados por el INS como las hojuelas de quinua (8,5 %), sorgo (8 %), harina de trigo (7,9 %), macambo (6,7 %), etc.; pudiendo estimar que la pulpa del fruto de sofaique presenta un buen contenido proteico.

El contenido de lípidos presentó un bajo valor porcentual de 1,89 % con un CV de 37,53 % mucho más alto en comparación con las otras variables y una desviación estándar de 0,71; en estudios anteriores realizados en Argentina se determinó un rango para el fruto entero

de 1,5 - 2,8 % y 1,42 % de la pulpa, por tanto, el valor calculado se encuentra dentro del rango hallado por Orrabalis⁹ en el consumo humano, el bajo valor de lípidos sería beneficioso para las personas que sufren de sobrepeso, obesidad y diabetes. Para los humanos la parte comestible está constituida por el mesocarpio, que secado al aire contiene alto contenido de carbohidratos (azúcares y fibras). Los altos contenidos de carbohidratos y de azúcares totales de los componentes de la pulpa del fruto de sofaique ofrecerían posibilidades de uso para la preparación de productos alimenticios, del mismo modo los altos valores de azúcares y bajo niveles de grasa, permitirían disponer de una materia prima deseable para elaborar jarabes y mermeladas, entre otros productos.

En cuanto al contenido de carbohidratos, este fue el más alto respecto a las otras variables determinadas con un valor de 66,15 % y un CV mínimo de 1,29 %, sin embargo, este valor resulta ser mucho más bajo del determinado por Orrabalis⁵, registrando para el fruto entero un rango de 81,9 % - 87,5 % de carbohidratos totales (azúcares simples, celulosa, fibras y también lignina aportada por el carozo).

CONCLUSIONES

Por su contenido de humedad junto con su baja acidez, confieren una mayor estabilidad al deterioro del fruto sofaique, evitando el desarrollo de microorganismos. Un fruto de color pardo rojizo, indicaría que este se encuentra en estado maduro. Asimismo, un punto muy importante es el porcentaje elevado de proteínas y carbohidratos que presenta, algo poco común en frutos, lo cual se presenta como una alternativa para la elaboración de productos alimenticios tanto para humanos como para animales.

Para finalizar, las variaciones de los elementos nutricionales disponibles en el suelo influyen considerablemente y de forma directa en el desarrollo del fruto de sofaique y en su composición química.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Pulpa y Papel del área de Transformación Química de la Madera de la Facultad de Ciencias Forestales de la UNALM. Al Técnico de Laboratorio Luis E. Cabrera Vaquerizo y a las estudiantes de la carrera de Ciencias Forestales, Alessandra Crisanto Ventura y Raquel Rivera Canales quienes contribuyeron en el desarrollo de la presente investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Robertson CE. Book review: McCance and Widdowson's the composition of foods - sixth summary edition. *Nutr Bol.* 2003; 28(1): 81-83.
2. INRENA. Mapa Ecológico del Perú. Lima, Perú. [Internet]. 1995 [Citado 10 Jul 2020]. Disponible en: <http://www.keneamazon.net/Documents/Publications/Virtual-Library/Maps/INRENA-mapa-ecologico.pdf>
3. AOAC. Association of Official Analytical Chemistry. 18th Ed. Gaithersburg, MD (Estados Unidos): AOAC International; 2005.
4. Orrabalis CJ, Gorostegui H, Calandri E, Guzmán C. Estudio sobre parámetros funcionales y contenido de glucosa en harinas obtenidas de fruto maduro de “Chañar” de la zona semiárida y árida de la provincia de Formosa. *Multequina* [Internet]. 2013 [citado 12 Jul 2020]. 22. 2013. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/279317953_Chemical_characterization_and_sensory_evaluation_of_new_sweets_made_with_Geoffroea_decorticans_fruits_Fabaceae
5. Franco TL, Hidalgo R. Variabilidad Genética y Caracterización de Especies Vegetales: Análisis estadísticos de datos de Caracterización Morfológica de recursos Fitogenéticos. *Bol Tec IPGRI*, No 8. [Internet]. Cali, Colombia: Instituto Internacional de Recursos Fitogenéticos; 2003. [Citado 21 Jun 2020]. Disponible en https://www.biodiversityinternational.org/fileadmin/_migrated/uploads/tx_news/An%C3%A1lisis_estad%C3%ADstico_de_datos_de_caracterizaci%C3%B3n_morfol%C3%B3gica_de_recursos_fitogen%C3%A9ticos_894.pdf
6. Orrabalis CJ. Aprovechamiento Integral de los Frutos de *Geoffroea decorticans* (chañar), de la Región Fitogeográfica de la Provincia de Formosa. [Tesis doctoral]. Córdoba, Argentina: Universidad Nacional de Córdoba; 2014.
7. Serrada R. Apuntes de Repoblaciones Forestales: Generalidades sobre semillas forestales. FUCOVASA. [Internet] Madrid; 2000. [Citado 28 Jun 2020]. Disponible en: <https://www.uv.mx/personal/tcarmona/files/2019/02/Serrada-2000.pdf>
8. Romojaró F, Martínez M, Pretel M. Factores precosecha determinantes de la calidad y conservación en poscosecha de productos agrarios. [Internet]. 2007. [Citado 28 Jun 2020]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/237402419_Factores_precosecha_determinantes_de_la_calidad_y_conservacion_en_poscosecha_de_productos_agrarios
9. Rodríguez D, Patiño M, Miranda D, Miranda G, Galvis J. Efecto de dos índices de madurez y dos temperaturas de almacenamiento sobre el comportamiento en almacenamiento sobre el comportamiento en postcosecha de la pitahaya amarilla (*Selenicereus megalanthus* haw.). *Rev Facu Nac Agron.* 2005; 58(2): 2837-2857.
10. Salgado T, Martínez R. Relación entre la intensidad respiratoria y las propiedades fisicoquímicas del banano (*Musa sapientum* L) var, criollo, tomate de árbol (*Solanum betaceum*) var, morada y mango (*Mangifera*). [Tesis de Bachiller]. Bogotá: Facultad de Ingeniería de Alimentos, Universidad de La Salle; 2006.
11. Galletta G; Ballinger W; Monroe R, Kushman L. Relationships between fruit acidity and soluble solids levels of highbush blueberry clones and fruit keeping quality. *Amer Soc Hort Sci J.* 1971; 96 (6): 758-762.

12. Hernández MS. Conservación del fruto del arazá (*Eugenia stipitata*) durante la poscosecha mediante la aplicación de diferentes técnicas. [Tesis doctoral]. Bogotá: Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia; 2001.
13. Pino C. Descripción del desarrollo vegetativo y de las características físicas y químicas de los frutos de cuatro clones de arándano alto (*Vaccinium corymbosum* L.). [Tesis de Bachiller]. Valdivia, Chile: Facultad de Agronomía. Universidad Austral de Chile; 2007.
14. Nogués E, Castro O, Correa R, Puricelli M, Gómez H, Beale I, et al. Revalorización del chañar (*Geoffroea decorticans*) en ambientes áridos y semiáridos de Argentina. Rev Divul Técn Agrí Agroin. [Internet]. Jun 2013. [Citado 15 Jul 2020]. 45. Disponible en: <http://agrarias.unca.edu.ar/wp-content/uploads/2018/Revista%20de%20Divulgaci%C3%B3n%20T%C3%A9cnica%20Agr%C3%ADcola%20y%20Agroindustrial/Revista-45-Revalorizaci%C3%B3n-del-Cha%C3%B1ar-en-los-ambientes-%C3%A1ridos.pdf>
15. Charpentier M. Valores Nutricionales de las Plantas Alimenticias Silvestres del Norte Argentino. Santa Fe, Argentina: INCUPO; 1998.

CONTAMINACIÓN POR METALES PESADOS DE LA MICROCUCENCA AGROPECUARIA DEL RÍO HUANCARAY - PERÚ

Odilon Correa Cuba^a, Frida Esmeralda Fuentes Bernedo^a, Rosa Gabriela Coral Surco^a

RESUMEN

Los metales se transportan, a nivel espacial y temporal, a través de la superficie del suelo y la atmósfera, convirtiéndose en un peligro para el medio ambiente y poblaciones vulnerables de las cuencas hidrográficas. El presente estudio tuvo como objetivo determinar fuentes y niveles de metales en sedimentos del agua en la microcuenca del río Huancaray en la región Apurímac (Perú), mediante la técnica de análisis por fluorescencia de rayos X (FRX) durante la época de secas y lluvias de los años 2018 y 2019. Los elementos detectados fueron K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb y Ba. Resalta la presencia de Zn, Cr, Cu, Pb, Ni y As como elementos críticos en cada punto de la microcuenca del río Huancaray; las concentraciones son superiores a los límites permisibles; asimismo, los periodos de lluvia y seca no presentan diferencia significativa, mientras que las principales fuentes de contaminación son centros poblados, prácticas de la agricultura, presencia de la minería ilegal y fuente de origen natural.

Palabras clave: Andes peruanos, estiaje, fluorescencia de rayos X, precipitación, sedimentos.

POLLUTION BY HEAVY METALS OF THE AGRICULTURAL MICRO-BASIN OF THE HUANCARAY RIVER – PERU

ABSTRACT

Metals are transported, spatially and temporally, through the ground surface and the atmosphere, generating environmental and social problems in populations located in the hydrographic basins. The present study aimed to determine sources and metal levels in water sediments in the micro-basin of the Huancaray river in Apurímac region (Peru), using the X-ray fluorescence analysis technique (XRF) during the dry and rainy season of 2018 and 2019. The elements detected were K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb and Ba. At each point and sampling period, critical elements have been found,

^a Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional José María Arguedas, Jr. Juan Francisco Ramos N° 380, Apurímac 03000, Perú,
odiloncorrea@unajma.edu.pe, Código postal 03700

as Zn, Cr, Cu, Pb, Ni and As; concentrations are above permissible limits; likewise, in the rainy and dry seasons there are no significant differences, while the main sources of pollution are populated centers; agricultural practices; presence of illegal mining; and source of natural origin.

Key words: Peruvian Andes, low water, X-ray fluorescence, precipitation, sediments.

INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en agua, alimentos y aire es una de las principales problemáticas actuales a nivel mundial y en específico en el Perú. El alto grado de toxicidad de estos elementos químicos causa efectos en la salud del ser humano, pero también genera daños irreversibles en la flora y fauna, así como en el medio ambiente en general, lo cual, a su vez, produce grandes impactos socioeconómicos. En las zonas altoandinas del Perú es escasa la investigación sobre la presencia y efectos de metales, y al mismo tiempo hay una urgencia de que las cuencas y microcuencas -áreas productoras y proveedoras de productos agrícolas de primera necesidad- sean monitoreadas periódicamente. La identificación de metales pesados en aguas y sedimentos en un área tan sensible debería ser una tarea principal dentro de la gran preocupación por el control de la problemática ambiental a nivel de las cuencas y microcuencas, pues esta data permitiría la toma de decisiones políticas más acertadas a nivel de autoridades locales y regionales, e incluso del gobierno central. Es oportuno mencionar que las cuencas hídricas son receptoras de las descargas antrópicas, por lo tanto, los metales pesados tienden a depositarse en los sedimentos de los ríos, por lo que estos mismos ríos se convierten en las principales vías de transporte de elementos químicos¹.

Si bien el avance de la ciencia y tecnología ha mejorado la economía de las sociedades, también ha generado la producción de mayores y más rápidas cantidades de descargas de elementos pesados hacia las microcuencas. Hoy en día, esto constituye una amenaza a la salud de los seres vivos y es un grave problema ambiental^{2,3}. La alta concentración de metales pesados pone en riesgo la biota por la bioacumulación y biomagnificación en órganos y tejidos en especies terrestres y acuáticas, generando un alto grado de peligrosidad y toxicidad⁴.

En el sector agrícola, el uso no controlado de insumos agroquímicos pone en peligro la alteración de los elementos químicos, físicos y biológicos del medio ambiente¹. El desplazamiento de metales de cualquier origen a lo largo de las cuencas genera alteración sobre las propiedades físicas y químicas del agua, del suelo y del subsuelo, las que podrían, a su vez, liberarse y contaminar aguas superficiales -por acumulación biológica y cadena alimentaria-, lo que se convierte en un serio peligro inmediato para todo el país. Por lo tanto, determinar y monitorear los contaminantes en agua, fauna y flora, a través de la elaboración de mapas de peligros de contaminantes, debería ser una política activa que incluya una estrategia de mitigación⁵.

Una de las características del suelo andino es la abundancia de minerales, debido a ello hay fuertes inversiones extranjeras para la extracción minera, la que normalmente se ubica en la cabecera de las cuencas hidrográficas, territorios pertenecientes a comunidades campesinas que poseen una inmensa riqueza cultural que les ha permitido convivir por siglos con esos espacios. Este cruce o convivencia forzada genera conflictos entre Estado, empresa y comunidades^{6,3}. Vale mencionar que en algunas cuencas del Perú se determinaron altas concentraciones de metales en el intervalo entre Fe y Be, a través de las técnicas de espectrometría de emisión atómica y de espectrometría de fluorescencia atómica; además, se ha encontrado que el espectrómetro de emisión óptica es la técnica más apropiada para la detección de pequeñas concentraciones de elementos químicos⁷.

Por otro lado, los estudios sobre la distribución de metales pesados entre ríos, desembocaduras de ríos y mares costeros, pueden ser una base sólida para desarrollar modelos predictivos sobre la distribución global de metales en los mares². Por ejemplo, en Tabasco (México), un estudio de metales pesados en muestras de sedimentos en la laguna de Las Ilusiones confirmó que la biota fue afectada por alta concentración de Cd, Ni, Cr, Mn, Zn, Pb y Al⁴, ello significa que la determinación de metales pesados en sedimentos del agua puede ser una técnica apropiada.

Sobre el análisis por FRX, este consiste en la determinación de elementos pesados en muestras sólidas⁸; con esta técnica se identificaron elementos como K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Cr en muestras de tabaco de cigarrillos; también se detectó en la polvareda de la ciudad de Camagüey⁹. Otro estudio que aplica este análisis menciona que los lagos y humedales de Caohai (China) están contaminados por metales pesados de origen natural como antropogénico¹⁰, y la presencia de Hg, Cd y Zn está en niveles de riesgo moderado a nivel de riesgo alto. Dadas estas evidencias, se consideró que la técnica FRX era la adecuada para este estudio. Asimismo, tuvo también importancia en la decisión el ofrecimiento del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN), de Lima, para usar el equipo FRX de sus instalaciones para el análisis multielemental no destructivo y seguro. Con esta técnica ya se han realizado otros múltiples estudios en el laboratorio de FRX del IPEN, por ejemplo se destaca la eficacia de la técnica FRX a la hora de determinar la presencia de Zn, Cu, Pb, entre otros, en sedimentos del río Chillón (Perú)¹³.

Una alta concentración de metales no siempre es atribuido a la explotación minera¹¹, esto es algo característico de zonas andinas (presentan alta concentración de minerales). Por ejemplo, en la cuenca del Mantaro, ubicada en la sierra centro peruana, usando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de llama¹², se encontró presencia de metales pesados en las aguas de siete ríos, estos metales fueron Cu, Fe, Pb, Zn y As. Las cuencas y microcuencas son las principales fuentes de producción agropecuaria y de captación del agua para consumo humano, asimismo, en estas áreas suelen establecerse ciudades y centros poblados, por lo cual es urgente cuantificar la presencia de metales. En este artículo se eligió la microcuenca del río Huancaray como área de estudio, siendo el objetivo del mismo la determinación, mediante la técnica de análisis FRX, de los niveles de concentraciones de metales en sedimentos del agua de la microcuenca del río para el periodo de estiaje y de lluvia en los años 2018 y 2019.

PARTE EXPERIMENTAL

Se eligió como ámbito espacial de estudio a la microcuenca del río Huancaray. Como se observa en la figura 1, esta se encuentra ubicada en los Andes del sur peruano, en el departamento de Apurímac, provincia de Andahuaylas. La microcuenca involucra parte de los 10 distritos de la provincia. Se encuentra entre las coordenadas geográficas 13°40'-13°55' latitud sur y 73°15'-73°40' longitud oeste, a una altitud comprendida entre los 2136-4620 m.s.n.m., con un área total de 807 km². El principal cuerpo de agua superficial que atraviesa la microcuenca es el río del mismo nombre (Huancaray). Sus tributarios son los ríos Huancabamba, Cceñuaran, Pacchi Huaycco y Yanacollpa. A su vez, el río Huancaray es tributario del río Pampas. La microcuenca Huancaray, hidrológicamente, pertenece a la cuenca Pampas. La principal fuente de recursos hídricos en la microcuenca, al igual que en los Andes peruanos, son las precipitaciones, que alcanzan los 694,8 mm/año en la zona. El periodo de lluvias se da a partir del mes de diciembre hasta alrededor del mes de marzo, con lluvias de moderadas a escasas. En la parte alta de la microcuenca se encuentran las principales lagunas: Suytucchocha, Pucacchocha y Quilcacchocha, en esta última nace el río Huancaray.

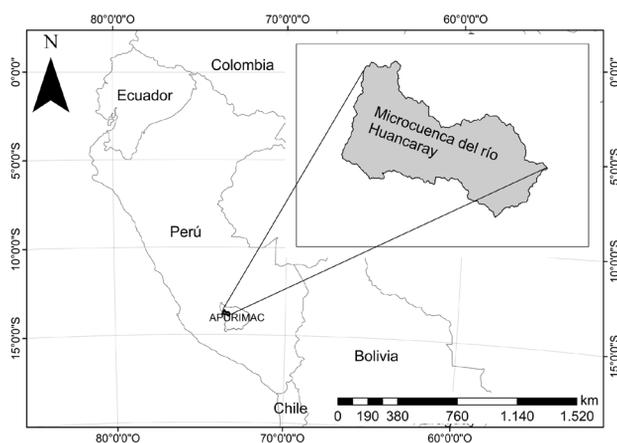


Figura 1. Ubicación geográfica de la microcuenca del río Huancaray.

Para este estudio, se ubicaron cinco puntos de muestreo por conveniencia en los lechos del río, debido a que los metales tienden a acumularse en arcillas o limo arrastrado a lo largo del río en periodos de lluvias y secas¹, asimismo se consideró los factores topográficos e hidrológicos, dos puntos en la cabecera de cuenca, dos puntos en la parte intermedia y un punto en la parte baja (donde M es por “muestra” y los números del 1-5 por los cinco puntos de muestreo junto a las coordenadas UTM) sobre el río Huancaray, en la parte alta, intermedia y baja: M01 (685580-8470651) y M02 (685119-8470788) en la laguna de Suytucchocha, parte alta de la microcuenca; M03 (676249-8472311) en el centro poblado de Cceñuaran, puente

Santa Rosa, y M04 (668817-8477418) en el centro poblado de Taypicha, estando ambos en la parte intermedia de la microcuenca; M05 (658779-8478931) en el río ubicado en la zona baja del distrito de Huancaray, parte baja de la microcuenca; la figura 2 muestra la distribución espacial de los puntos de muestreo. Los cinco puntos, M01, M02, M03, M04 y M05, se muestrearon tres veces, lo que equivale a 15 muestras. Se recogieron muestras en periodos estacionales de seca y de lluvia en las siguientes fechas: primera toma: 24 de noviembre de 2018, periodo estacional de seca; segunda toma: 19 de enero de 2019, periodo estacional de lluvia y tercera toma: 30 de marzo de 2019, periodo estacional de lluvia. En cada punto las muestras de sedimentos se recolectaron mediante una selección aleatoria simple en el lecho del río, a una profundidad entre 10 a 20 cm, en bolsas esterilizadas Whirl Pack, a través de un colimador de cabezal en acero esmaltado AlSi 304 marca Oakf Eld Apparatus, luego se almacenaron en una caja conservadora.

Como materiales de referencia se utilizaron la Arcilla de río y Soil-7, materiales disponibles en el laboratorio de FRX del IPEN. Para la detección de metales se utilizó un equipo de medición de rayos X fluorescentes, denominada técnica FRX; para la irradiación se usó una fuente de Cd-109; para la toma de datos se empleó el detector multicanal PCAII The Nucleus, que está establecido a base de semiconductores Si (Li) de 167 eV con resolución para una fuente de energía 5.8 keV, los límites de detección se encuentran entre K ($k_{\alpha}=3.3$ keV, $k_{\beta}=3.6$ keV) y Zr ($k_{\alpha}=15.7$ keV, $k_{\beta}=17.7$ keV). La determinación cualitativa y cuantitativa se realizó con la ayuda del software QXAS.

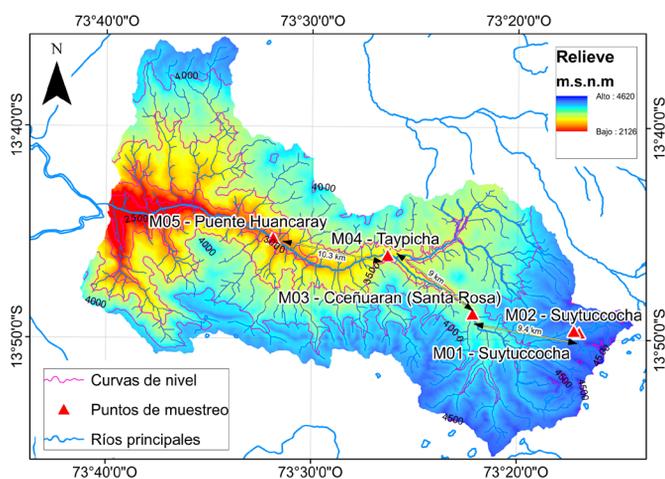


Figura 2. Puntos de muestreo, ríos principales y curvas de nivel en la microcuenca del río Huancaray.

Las muestras se trasladaron en custodia al Laboratorio de Física de la Universidad Nacional José María Arguedas (Andahuaylas, Apurímac). Ahí, se procedió con el secado a una temperatura media de 20 °C, luego se pulverizó utilizando un mortero de ágata y finalmente fueron tamizados.

Para fines de determinación de elementos pesados, las muestras se trasladaron al laboratorio del IPEN, donde se elaboraron pastillas circulares con masas similares aproximadas a 1,7 g y un diámetro de 25 mm. El 88 % fueron muestras de sedimentos y el 12 % de maicena como material aglutinante. Las variaciones en el peso y concentración del aglutinante fueron mínimas en cada caso. Para compactar muestras y lograr pastillas, se sometió a una prensa hidráulica a una presión de 30 toneladas a más, luego las pastillas se sometieron al FRX, al aire atmosférico, irradiados por un tiempo medio de 3000 s. Haciendo uso del software QXAS, se determinó cualitativa y cuantitativamente la presencia de metales en las 15 muestras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las 15 muestras de sedimentos tomadas en los cinco puntos de muestreo sobre el río Huancaray fueron sometidas a FRX. En las muestras M01, M02, M03, M04 y M05, tanto para el periodo de seca como de lluvia, se ha determinado al menos la presencia de 20 metales, entre metaloides, metales alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición y otros. En la tabla 1 se pueden observar los niveles promedios de concentración, que varían para cada punto y elemento. En la figura 3 se muestra el espectro general de la presencia de elementos en sedimentos en la microcuenca estudiada. Esta es similar a la curva característica obtenida en otras cuencas hidrográficas, por ejemplo en la cuenca del Mantaro¹², además es semejante al espectro característico del agua superficial encontrado en el estudio de agua de las minas de oro en Makalda¹¹, donde se aplicó la técnica de FRX y se identificó varios elementos. La tabla 1 ilustra los límites y niveles promedios de las tres fechas de muestreo para cada punto, en total 15 muestras, donde Fe > Ca > K > Ti > Mn > Sr > Ba > Co > V > Cr > Zr > Cu > Zn > Pb > Rb > Y > Nb > Br > Ni > As.

Tabla 1. Concentraciones de metales en sedimentos del río Huancaray, de Fe a Ba en % y de Co a As en mg/kg (ppm).

	Fe	Ca	K	Ti	Mn	Sr	Ba	Co	V	Cr	Zr	Cu	Zn	Pb	Rb	Y	Nb	Br	Ni	As
M01	4,9	2,7	1,1	0,5	0,1	0,1	0,2	796,4	331,6	400,7	223,6	111,3	176,7	50,8	67,6	32,3	12,3	47,6	-	-
M02	7,9	4,4	1,4	0,7	0,1	0,1	0,3	1158,0	553,6	487,8	538,0	60,7	65,0	52,6	63,0	38,1	15,2	8,1	-	-
M03	5,1	5,8	1,1	0,5	0,1	0,1	0,3	802,1	472,2	578,8	387,8	85,3	91,1	51,6	63,2	29,8	9,2	10,1	-	25,3
M04	5,2	6,7	0,7	0,6	0,1	0,1	0,0	405,8	554,4	628,8	122,2	111,4	104,3	43,3	37,6	26,1	5,2	9,4	37,0	-
M05	5,8	10,9	1,6	0,6	0,1	0,1	0,0	479,7	-	-	228,2	92,3	118,7	62,3	90,6	23,5	6,5	17,5	45,4	50,5
Mín	4,9	2,7	0,8	0,5	0,1	0,1	0,2	405,8	331,6	400,7	122,2	60,7	65,0	43,3	37,6	23,5	5,2	8,1	37,0	25,3
Máx	7,9	10,9	1,6	0,7	0,1	0,1	0,3	1158,0	554,4	628,8	538,0	111,4	176,7	62,3	90,6	38,1	15,2	47,6	45,4	50,5
DE	1,3	3,1	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0	300,2	104,9	100,9	163,5	21,1	41,6	6,8	18,8	5,7	4,1	16,6	5,9	17,8
Med	5,8	6,1	11,8	0,6	0,1	0,1	0,2	728,4	477,9	524,0	300,0	92,2	111,2	52,1	64,4	30,0	9,7	18,5	41,2	37,9

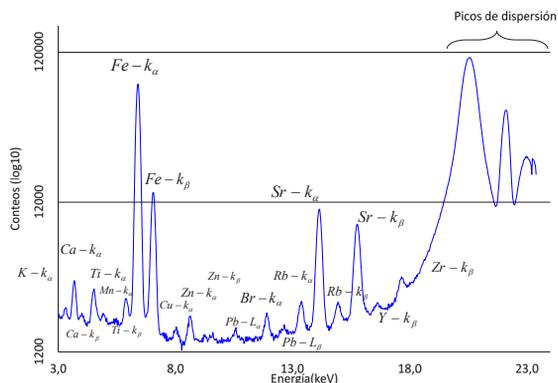


Figura 3. Espectro de una muestra de sedimentos del río Huancaray, con la técnica de Fluorescencia de Rayos X, fuente Cd-109.

Para los periodos de seca y de lluvia no se han encontrado diferencias significativas de las concentraciones de los elementos mencionados. Cuando se comparó resultados para los periodos estacionales, las variaciones tampoco fueron significativas: presentan valores medios similares y la desviación estándar es relativamente baja (tabla 1). Los puntos de muestreo se encuentran distanciados aproximadamente a 10 km, a excepción de los puntos M01 y M02, que son muy próximos. Elementos como Fe, Ca, K y Ti son de mayor concentración para cada punto de análisis -similar situación muestra en los sedimentos de la cuenca del lago Victoria (Kenya)⁷, donde Fe es el elemento de mayor concentración en la naturaleza-. Ba, V, Cr, Ni y As son los elementos que muestran intermitencia entre los puntos de muestreo; Ba, V y Cr no tienen presencia en el último punto de muestreo, el M05.

La presencia de Cr se atribuye a las prácticas agropecuarias de los habitantes de la zona. Esto se explicaría porque a lo largo de la microcuenca del río de Huancaray (161 km² que corresponde al 20 % del total del área de la microcuenca) se practica la agricultura andina, lo cual coincide con los resultados encontrados en los sedimentos de la Bahía de Nuevitas (Cuba)¹⁴, donde la presencia de Cr tiene origen en la industria de fertilizantes. De otro lado, Ni y As se detectaron en los puntos M04 y M05 de muestreo, la principal fuente de emisión son las aguas servidas sin tratamiento, vertidas desde los centros poblados, los cuales son cerca de 194 asentados a lo largo y ancho de la microcuenca. Cr, Cu, Zn, Pb, Ni y As fueron detectados en este estudio, estos elementos, según el estudio realizado en la microcuenca del río Grijalva, frontera México-Guatemala¹ representan potencialidad en toxicidad. La cordillera de los Andes se extiende a lo largo del territorio peruano, siendo además cabecera de la cuenca amazónica. Se compone de variedades de climas, pisos ecológicos, zonas de vida, con presencia de recursos minerales de alta concentración. En relación a presencia minera, 65 km², que corresponde al 8 % del total de la microcuenca de Huancaray, presenta catastro minero; además, los cuerpos de agua drenan hacia el río principal, más que todo producto de las lluvias, donde la precipitación media anual es 694,8 mm/año, elemento

climático condicionante de la sedimentación de gran parte de los minerales en las zonas altoandinas. Si se quiere usar casos de comparación de límites de presencia de químicos, no existen normas peruanas sobre los niveles estandarizados para dichas concentraciones de elementos pesados en sedimentos de agua dulce; por esa razón, para fines de análisis comparativo y discusión, se utilizaron las siguientes normas mexicana y canadiense -las que fueron recopiladas para el estudio de metales en el agua y sedimentos en la cuenca alta del río Grijalva, frontera entre México y Guatemala¹-, con el objetivo de tener valores referenciales para la evaluación de impactos ambientales:

NOM: Norma Oficial Mexicana: establece criterios para determinar suelos contaminados por metales.

NOAA: Administración Oceanográfica y Atmosférica de los Estados Unidos de América.

ISQG: Guía Provisional de Calidad del Sedimento (Guías de Calidad Ambiental Canadiense).

PEL: Nivel de Efecto Probable (Guías de Calidad Ambiental Canadiense).

ECA: Aguas superficiales destinadas para recreación, DS N° 004-2017-MINAM, Estándares de Calidad Ambiental para agua.

Por otro lado, para situaciones de discusión de resultados se utilizaron dos materiales de referencia: Soil-7 (material de referencia certificado)¹⁴ y Arcilla de río. En todos los puntos de muestreo, se detectaron Fe, Ca, K y Ti, siendo estos además de mayor concentración, algo característico de los suelos andinos. Sin embargo, altos niveles de concentración de Fe podrían constituirse en un contaminante¹⁴ cuando entra a la etapa de especiación.

En los puntos de M01 a M05 se detectó V con una concentración media de 477,9 ppm, resultado superior al parámetro de la norma NOM; además, este elemento no aparece en la arcilla de río y Soil-7. El Cr, detectado en los primeros cuatro puntos de muestreo, tiene una media de 524 ppm, comparado con las normativas NOM, NOAA, ISQG y PEL, y con los materiales de referencia arcilla de río y Soil-7, es superior. El Mn tiene una media de 1271,5 ppm, que aparentemente se encuentra dentro de los valores cuantificados en materiales de referencia y no existen valores estandarizados en otras normatividades mencionadas. El Co, en todos los puntos de muestreo, tiene una media de 728,4 ppm, que es superior a los valores que presentan los materiales de referencia arcilla de río y Soil-7, no existiendo referencia en otras normas.

Tabla 3. Concentraciones en % y mg/kg (ppm) de elementos en sedimentos de la microcuenca para los cinco puntos de muestreo, materiales de referencia y límites permisibles para metales en sedimentos establecidos por las normas NOM, NOAA, ISQG, PEL y ECA.

	M01	M02	M03	M04	M05	Arcilla de río	Soil - 7	NOM	NOAA	ISQG	PEL	ECA
K (%)	1,1	1,4	1,1	0,7	1,6	1,3	2,0					
Ca (%)	2,7	4,4	5,8	6,7	10,9	24,1	1,4					
Ti (%)	0,5	0,7	0,5	0,6	0,6	0,3	0,4					
V	331,6	553,6	472,2	554,4				78				0,1
Cr	400,7	487,8	578,8	628,8		165,9		280	7 a 13	37,3	90	0,05
Mn (%)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1					0,1
Fe (%)	4,9	7,9	5,1	5,2	5,8	3,6	2,6					0,3
Co	796,4	1158,0	802,1	405,8	479,7	293,4	191,9					
Ni				37,0	45,4	68,4	35,6	1600	9,9			0,02
Cu	111,3	60,7	85,3	111,4	92,3	45,4	26,1		10 a 25	35,7	197	2
Zn	176,7	65,0	91,1	104,3	118,7	144,4	87,2		7 a 38	123	315	3
As			25,3		50,5			22	1,1	5,9	17	0,01
Br	47,6	8,1	10,1	9,4	17,5	25,3	16,0					
Rb	67,6	63,0	63,2	37,6	90,6	131,1	179,9					
Sr	708,4	1111,4	764,2	1297,1	903,1	268,2	168,6					
Y	32,3	38,1	29,8	26,1	23,5	57,2	51,6					
Zr	223,6	538,0	387,8	122,2	228,2	375,1	410,9					
Nb	12,3	15,2	9,2	5,2	6,5	18,0	18,9					
Ba (%)	0,2	0,3	0,3					5400				0,7
Pb	50,8	52,6	51,6	43,3	62,3	174,9	82,3	400	4 a 17	35	91,3	0,01

El Ni solo se ha detectado en los dos últimos puntos de muestreo (M04 y M05), con una media de 41,2 ppm, lo que lo ubica por debajo de los valores de los materiales de referencia y NOM, pero mayor a NOAA. El Cu hallado en los cinco puntos de muestreo tiene una concentración media de 92,2 ppm, lo que está por encima de los valores de arcilla de río y Soil-7 y por las normas NOAA, ISQG y PEL, no establecida en la NOM. El Zn presenta diferentes concentraciones, con valor medio de 92,2 ppm, lo que lo pone por debajo de los valores establecidos por ISQG y PEL, concentración similar al de los materiales de referencia; mientras para NOM es inexistente para efectos de comparación. Se ha detectado As en los puntos M03 y M05, tabla 2, que vienen a ser la parte media y la parte baja de la microcuenca, con concentraciones de 25,3 ppm y 50,5 ppm, respectivamente, siendo estos valores superiores a las de las normas NOM, NOAA, ISQG y PEL, mientras que en los materiales de referencia arcilla de río y Soil-7 no existe. La presencia de As suele presentarse consecuencia de la extracción minera, como se ha visto en el caso del río Mantaro y proximidades^{6,12}. En los puntos M01, M02 y M03 se encontró Ba con una concentración promedio de 2475,3 ppm, lo que está por debajo del valor establecido por NOM, en otras normas no se muestra este parámetro. Otro elemento bastante estudiado y polémico es el Pb, los valores detectados fueron similares en los cinco puntos, tabla 2, y tiene una media de 52,1 ppm, lo que está por debajo de los valores establecidos en NOM, PEL, arcilla de río y Soil-7, pero superior a los establecidos por NOAA y ISQG. Su acumulación, en el tiempo, es muy peligrosa debido que

en un ser vivo se distribuye en tejidos, órganos, huesos y dientes. Los elementos críticos que se hallan en concentraciones superiores a los estándares usados para este estudio, tales como Cr y As, podrían confirmar la posible contaminación de las aguas de la microcuenca del río Huancaray. Dicha presencia se atribuye a fuentes naturales y antropogénicas. En este último caso, se debe a que varios centros poblados en la zona no poseen sistemas de tratamiento de aguas residuales y las principales actividades de los pobladores, la agricultura y ganadería, generan la presencia elevada de Co, Cr, Pb, Zn, entre otros elementos; la presencia de los elementos Fe, Cr, Pb, Zn se atribuye a fuentes antrópicas y naturales, debido a la presencia de efluentes industriales, similar caso determinado en los sedimentos del río Amarillo (China)¹⁵.

Los Andes sudamericanos son una fuente amplia de minerales, producto de ello existen las explotaciones mineras legales y artesanales o ilegales, en la parte alta de la microcuenca del río Huancaray existen varias mineras ilegales. La figura 4 muestra la manera de extracción de Au y Cu, en la misma área se realiza el proceso de amalgamación para extraer Au; se sabe que el As es producto de la explotación y procesamiento del Cu; por lo que en este estudio atribuimos la presencia de As a las prácticas de los extractores de minerales en la parte alta de la microcuenca, la cual es además el área menos poblada. De los 20 elementos detectados, la mayoría superan las normas internacionales utilizadas en este estudio como materiales de referencia, lo que significa que la combinación de estos elementos en los sedimentos representa un peligro para la vida y ecología por ser tóxico; por ejemplo, a partir de un estudio de elementos pesados en el agua del lago y los sedimentos superficiales del humedal de la meseta de Caohai (China), se considera que si la presencia de Hg, Cd y Zn se encuentra en niveles de moderado y alto en la naturaleza, la ecología está contaminada¹⁰. Así, la determinación cualitativa y cuantitativa de la presencia de metales en la microcuenca del río Huancaray es de vital importancia debido a que hay escasos estudios de esta zona; siendo cabecera de las cuencas del territorio apurimeño y tributario del río Pampas, así como principal zona de producción agrícola, con una amplia diversidad de especies de papa y maíz, el riesgo de toxicidad puede generar una alerta nacional. En tal sentido, los resultados del presente estudio serán referenciales para estudios de impactos ambientales, niveles comparativos posteriores, así como también para futuros monitoreos de las distintas cuencas del país.



Figura 4. Presencia de minería ilegal en la parte alta de la microcuenca del río Huancaray.

La figura 5 muestra la presencia espacial de elementos tóxicos y probables fuentes contaminantes, tales como centros poblados, áreas del territorio con prácticas agrícolas y pecuarias, estas en su mayoría están distribuidas hacia el norte de la microcuenca; mientras que hacia el sur, este y norte del territorio hay escasos centros poblados por ser zona agreste de pajonal andino, aunque también es un área de principales lagunas de agua dulce, que son fuente de recursos hídricos para el consumo y riego de la parte media y baja de la zona, pero además en esta área también se encuentran los catastros mineros, además de la minería informal. Estas características permiten que en el tiempo las aguas se filtren al suelo y subsuelo, permitiendo bofedales y manantiales permanentes en las partes baja y media, estas características geográficas⁶, típicas de suelos andinos, indican que las fuentes contaminantes tienen características antropogénicas y naturales.

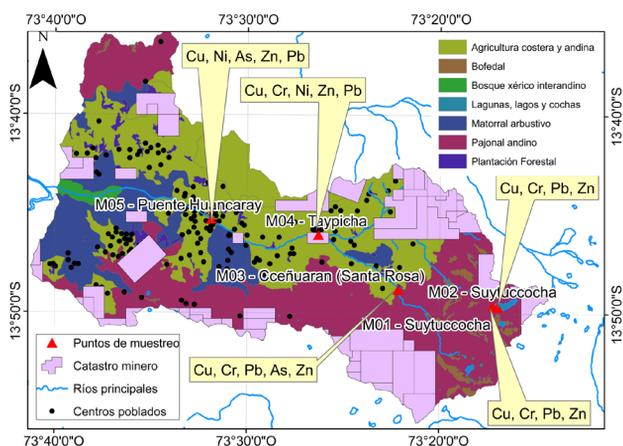


Figura 5. Metales potencialmente tóxicos, centros poblados, zonas agrícolas y catastros mineros en la microcuenca del río Huancaray.

CONCLUSIONES

El presente estudio alcanzó a estimar cualitativa y cuantitativamente la presencia de 20 elementos pesados en la microcuenca del río Huancaray, entre metaloides, metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición. Las concentraciones siguen el orden de $Fe > Ca > K > Ti > Mn > Sr > Ba > Co > V > Cr > Zr > Cu > Zn > Pb > Rb > Y > Nb > Br > Ni > As$; con similares características en cada punto de muestreo. Resalta la presencia de Zn, Cr, Cu, Pb, Ni y As como elementos críticos, en cada punto de la microcuenca del río Huancaray. Las principales fuentes de contaminación, por su hidrografía e hidrodinámica, son i) la agricultura, debido a su expansión y uso de fertilizantes, ii) las aguas residuales domésticas, debido a que las descargas de todos los centros poblados drenan directamente al principal río de la microcuenca, iii) y fuente natural, debido a que el área de estudio tiene potencialidad minera con catastros mineros y presencia de explotación ilegal.

Los resultados alcanzados en este estudio pueden usarse como evidencia para plantear políticas más severas en gestión de la contaminación ambiental por elementos contaminantes, y generar modelos predictivos a nivel de las microcuencas de los Andes del sur peruano. Asimismo, los ciudadanos de esta región no parecen ser del todo conscientes del uso excesivo de los productos agroquímicos, por lo que es indispensable que las autoridades, valiéndose de estudios que validen la presencia de elementos tóxicos, tomen medidas necesarias para un uso controlado.

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento a la Universidad Nacional José María Arguedas por el patrocinio del presente estudio. Nuestro reconocimiento al Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) y al Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X por brindar sus servicios a través de sus especialistas Paula Ofelia Olivera y Cynthia Cáceres. Nuestra gratitud a Alexi Reynaga por su apoyo incondicional como guía de las rutas del recorrido a lo largo y ancho de la microcuenca del río Huancaray.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Laino-Guanes RM, Bello-Mendoza R, González-Espinosa M, Ramírez-Marcial N, Jiménez-Otárola F, Musálem-Castillejos K. Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. *Tecnol Cien Agua*. 2015; 6(4): 61-74.
2. Cao Q, Wang H, Li Y, Zhang Y, Zheng P, Wang R, et al. The National Distribution Pattern and Factors Affecting Heavy Metals in Sediments of Water Systems in China. *Soil Sediment Contam*. 2018; 27(2): 79-97.
3. Julieta G, Astrid U, Gerardo D, Catalina Q, Ana Paula L. Minería y conflictos en torno al control ambiental: la experiencia de monitoreos hídricos en la Argentina, el Perú y Colombia. *GRADE*. Vol. 1. Lima; 2020. 83 p.
4. Flores CM, Del Angel E, Frías DM, Gómez AL. Evaluation of physicochemical parameters and heavy metals in water and surface sediment in the ilusiones Lagoon, Tabasco, Mexico. *Tecnol Cien Agua*. 2018; 9(2).
5. Bose SK, Chakraborty UC. Resolutions Adopted at the General Session of the VIII All India Pediatric Conference at Vellore on the 21st December, 1956. *Indian J Pediatr*. 1957; 24(1): 14. doi:10.1007/BF02796157
6. Quispe-Zuniga MR, Santos F, Callo-Concha D, Greve K. Impact of heavy metals on community farming activities in the central peruvian andes. *Minerals*. 2019; 9(10): 14-17.
7. Mwamburi J. Trace metal concentration in water and sediments of satellite lakes within Lake Victoria (Kenya) basin. *Lakes Reserv Res Manag*. 2009; 14(3): 203-220.
8. Ulmanu M, Anger I, TEG, Mihalache M. Rapid Determination of some heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument. 2011; 43(3): 235-241.

9. Díaz Rizo O, Fonticiella Morell D, Arado López JO, Borrell Muñoz JL, D'Alessandro Rodríguez K, López Pino N. Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban topsoils from Las Tunas City, Cuba. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2013; 91(1): 29-35.
10. Hu J, Zhou S, Wu P, Qu K. Assessment of the distribution, bioavailability and ecological risks of heavy metals in the lake water and surface sediments of the Caohai plateau wetland, China. *PLoS One*. 2017; 12(12): e0189295. doi: 10.1371/journal.pone.0189295
11. Odumo OB, Mustapha AO, Patel JP, Angeyo HK. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of mine waters from the Migori gold mining belt in Southern Nyanza, Kenya. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2011; 87(3): 260-263.
12. Custodio M, Peñaloza R, Espinoza C, Peralta-Ortiz T, Ordinola-Zapata A, Sánchez-Suárez H, et al. Data on the concentration of heavy metals and metalloids in lotic water of the Mantaro river watershed and human risk assessment, Peru. *Data Br*. 2020; 30. doi: 10.1016/j.dib.2020.105493
13. Chui HB, Miramira BT, Olivera PL, Jacay JH. Determinación de metales pesados en sedimentos del río Chillón mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. *Rev Peru Química e Ing Química*. 2009; 12(2): 9-14.
14. Díaz Rizo O, Golen Rudnikas A, Lavin Pérez R, Arencibia Caraballo G, D'Alessandro Rodríguez K. XRF Analysis of sediments from Nuevitas Bay (Cuba): assessment of current heavy metal contamination. *Nucleus*. 2014; (55): 11-14.
15. Ren J, Shang Z, Tao L, Wang X. Multivariate analysis and heavy metals pollution evaluation in Yellow river surface sediments. *Polish J. Environ Stud*. 2015; 24(3): 1041-1048.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CADMIO EN SUELOS, FRUTOS, GRANOS FERMENTADOS Y SECOS, LICOR DE CACAO Y CHOCOLATE EN ZONAS PRODUCTORAS DE LA REGIÓN SAN MARTÍN

Wilson Santander Ruiz^a, Richer Garay Montes^a, Carlos Verde Girbau^b, Oscar Mendieta Taboada^a

RESUMEN

El contenido de cadmio en suelos, hojas, almendras frescas (testa y embrión), almendras fermentadas secas, licor de cacao y tabletas de chocolate con 70 % de cacao, de dos provincias (Bellavista y Huallaga) y cinco localidades (3 en Bellavista y 2 en Huallaga) de la Región San Martín, fue evaluado en el presente trabajo. El contenido de cadmio se determinó por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando muestra filtrada obtenida de 0,5 g de muestra seca y 5 ml de solución nítrica perclórica, previa digestión; ensayos realizados en laboratorios de la Universidad Nacional de San Martín (UNSM). Los valores máximos obtenidos para contenido de cadmio (ppm) fueron: en suelos, 0,960; en hojas 0,780; en testa y cotiledón 0,098; en almendras fermentadas y secas 0,075; en licor de cacao, 0,210; en tabletas de chocolate al 70 % de cacao 0,625. El coeficiente de correlación (R^2) para almendras fermentadas y secas indica que no existe diferencia significativa entre zonas, mientras que en licor de cacao la muestra de Tingo de Saposoa fue estadísticamente diferente ($p < 0,05$), estando todos los valores por debajo del máximo permisible. El incremento del contenido de cadmio en chocolate puede deberse a los ingredientes complementarios (leche, panela) o al equipo de procesamiento utilizado.

Palabras clave: *Theobroma cacao*, cadmio, metales pesados.

a Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Escuela Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional de San Martín – Tarapoto. *Autor de correspondencia: esantander@unmsm.edu.pe; celular: 945499416

b Facultad de Ciencias Agrarias, Escuela Profesional de Agronomía, Universidad Nacional de San Martín – Tarapoto.

DETERMINATION OF THE CADMIUM CONTENT IN SOILS, FRUITS, FERMENTED AND DRY BEANS, COCOA LIQUOR, AND CHOCOLATE IN PRODUCING AREAS OF THE SAN MARTÍN REGION

ABSTRACT

In the present work was evaluated the content of cadmium in soils, leaves, fresh almonds (testa and embryo), dried fermented almonds, cocoa liquor, and chocolate bars with 70% cocoa, two provinces (Bellavista and Huallaga), and 5 locations (3 in Bellavista and 2 in Huallaga) of the San Martín Region. The cadmium content was determined with an atomic absorption spectrophotometer, using a filtered sample obtained from 0.5 g of dry sample and 5 ml of perchloric nitric solution, after digestion; tests carried out in laboratories of the Universidad Nacional de San Martín (UNSM). The maximum values obtained for cadmium content (ppm) were: in soils, 0.960; in sheets 0.780; in testa and cotyledon 0.098; in fermented and dried almonds 0.075; in cocoa liquor, 0.210; in chocolate tablets with 70% cocoa 0.625. The correlation coefficient (R^2) for fermented and dried almonds, indicates that there is no significant difference between zones, while in cocoa liquor the Tingo de Saposoa sample was statistically different ($p < 0.05$), all values being below the maximum allowable. The increase in the content of cadmium in chocolate may be due to complementary ingredients (milk, panela) or to the processing equipment used.

Key words: *Theobroma cacao*, cadmium, heavy metals.

INTRODUCCIÓN

Una de las principales actividades de importancia socio-económica de la región San Martín y otras regiones del país es el cultivo del cacao (*Theobroma cacao* L.). Entre los mercados más importantes para este producto, y sus derivados, se puede mencionar a los Estados Unidos y Europa (Francia, Inglaterra, Bélgica). Un riesgo potencial para la salud de los seres humanos lo constituye la ingesta de cadmio, metal que al estar presente en la corteza terrestre puede ser absorbido por las plantas y, a través de ellas, llegar al ser humano.

Los contenidos de cadmio que superan los valores permitidos (0,5 ppm), limitan la exportación de cacao. El cadmio es un elemento de relativa abundancia en la naturaleza y puede liberarse al ambiente de diferentes formas, entre ellas actividades naturales como la actividad volcánica. La presencia de cadmio en chocolate y productos derivados del cacao es un tema de gran importancia pues causa un fuerte impacto en la economía de los países productores¹. En la 77ma. Reunión del Comité Mixto de Expertos en Aditivos Alimentarios² de la FAO/OMS, realizada en Roma, este organismo ha resaltado que la exposición al cadmio en dietas con elevados niveles de consumo de cacao y productos del cacao ha sido aparentemente sobrestimada, sin embargo el hecho de no haberse establecido un Nivel Máximo (NM) de cadmio para chocolate y productos de cacao podría constituirse en una amenaza para las

exportaciones de algunos países, en particular para aquellos que son exportadores de cacao, como es el caso del Perú.

La Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria³, a través de su Comité sobre Contaminantes de los Alimentos, ha dictaminado que la exposición alimentaria al cadmio en países de Europa está próxima o supera ligeramente el nivel de ingesta semanal tolerable de 2,5 µg/kg de peso corporal. De forma concordante, la Comisión del Codex Alimentarius de FAO/OMS⁴ acordó proponer los niveles máximos de cadmio para chocolates y derivados siguientes: 0,20 ppm, para chocolate con leche y contenido de materia seca total de cacao menor al 30 %; 0,60 ppm para chocolate con contenido de materia seca total de cacao inferior al 50 % y para chocolate con leche con un contenido de materia seca total de cacao igual o mayor al 30 %; 1,5 ppm para cacao en polvo vendido al consumidor final o para ser empleado como ingrediente en la elaboración de cacao en polvo edulcorado que es vendido al consumidor final (chocolate para beber); 2,0 ppm para chocolate con contenido de materia seca total de cacao igual o superior a 50 %.

La Unión Europea, al anunciar la aplicación de regulaciones al contenido de cadmio (Cd) en chocolate y productos de cacao, ha generado preocupación entre los agricultores dedicados a la producción de cacao en todo el mundo. La Unión Europea ha recomendado un contenido máximo de cadmio de 0,8 mg/kg⁴, para chocolate con un contenido igual o mayor al 50 % de sólidos de cacao.

Los países de América Latina están considerados entre los principales productores de cacao, existiendo alrededor de 500 000 productores de cacao en la región. A nivel mundial, se tiene cerca de tres millones y medio de pequeños agricultores cuya economía familiar está basada en la producción de cacao. El cacao fino alcanza en la actualidad del 6 % al 8 % de la producción mundial de cacao, con un gran aporte de los países de América Latina y el Caribe, que representa cerca del 80 % de la producción mundial de dicho tipo de cacao. Ecuador, con el 54 % de la producción mundial, es el mayor productor de cacao fino, ubicándose en posiciones importantes República Dominicana y Perú⁵.

En cuanto a las importaciones netas de cacao, las de países europeos representan el 58 %, de Norte América, 27 %, de Asia 14 % y de África 2 %. El mayor importador mundial es Estados Unidos, con un volumen que representa el 20 % de las importaciones globales netas, ubicándose después Alemania (13 %), Bélgica (7 %), Francia (6 %) y la Federación Rusa (6 %). La gran mayoría de importaciones de granos de cacao que realiza Europa proviene de África Occidental, con un 93 %, mientras que las importaciones provenientes de América Latina y del sureste asiático son consideradas de nivel secundario y terciario, respectivamente¹.

Considerando que el contenido elevado de metales pesados, entre ellos cadmio, en el cacao es limitante en su demanda en el mercado nacional e internacional, el presente trabajo tuvo como objetivo determinar el contenido de cadmio en suelos, hojas, frutos (frescos y secos), licor de cacao y chocolate en zonas productoras de las provincias de Bellavista y Huallaga de la región San Martín.

PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de suelos, hojas, frutos (almendras frescas y secas) fueron obtenidas de las fincas de 25 agricultores cacaoteros (5 por localidad) en el año 2016, pertenecientes a las zonas de Huingoyacu, Panamá y Tingo de Saposoa en la provincia del Bellavista y Ahuihua y Tángar en la provincia del Huallaga (figura 1), para lo cual se contó con el apoyo del personal de campo de la Cooperativa Agraria Cacaotera ACOPAGRO Ltda.

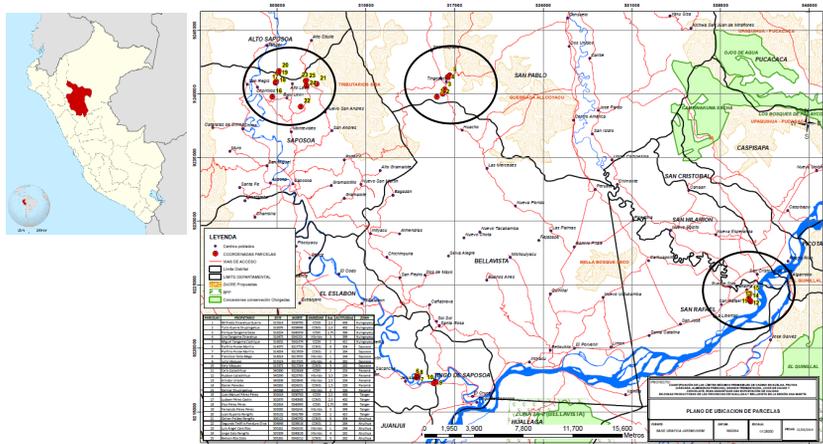


Figura 1. Ubicación de las localidades intervenidas en el estudio.

Asimismo, estas muestras recolectadas fueron destinadas al Laboratorio de Análisis de Suelos, Aguas y Foliare de la Facultad de Ciencias Agrarias (FCA) de la UNSM para los análisis físico-químicos respectivos, y una parte de las almendras secas se derivó al Laboratorio de Control de Calidad de la Cooperativa ACOPAGRO para el acondicionamiento y elaboración del licor de cacao y de las tabletas de chocolate al 70 % de contenido de cacao; una parte de las muestras de licor de cacao y tabletas de chocolate se enviaron al Laboratorio de Análisis de Suelos, Aguas y Foliare de la FCA para el análisis físico-químico respectivo (pH, conductividad eléctrica y cadmio).

Los equipos y materiales que se emplearon fueron: balanza analítica, marca BOECO, modelo BBX 31; potenciómetro marca SI Analytics, modelo LAB 850; hidrómetro de Bouyoucos, marca THERMCO, modelo GW152H; conductímetro, marca SI Analytics, modelo LAB 960; estufa, marca ECOCCEL, modelo 111 ECO; espectrofotómetro de absorción atómica, marca GBC, modelo SavantAA; digestor microkjeldhal, marca JP SELECTA, modelo RAT; destilador de nitrógeno, marca RAT, modelo Pro Nitro M; espectrofotómetro UV visible, marca UNICO, modelo 1205 VIS.

El método AOAC 974.276 fue empleado para determinar el contenido de cadmio. Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica marca GBC SavantAA, aplicando una muestra filtrada a partir de 0,5 g de muestra seca por 5 ml de solución nítrica perclórica, previa digestión en equipo Digestor Trade Raypa de 12 posiciones, análisis realizado en el Laboratorio de Suelos, Aguas y Foliare perteneciente a la Facultad de Ciencias Agrarias (FCA) de la Universidad Nacional de San Martín (UNSM).

Los resultados obtenidos fueron procesados con el paquete estadístico SAS V9.2 (2012), efectuándose los análisis de correlación de Pearson entre los contenidos de cadmio presentes en el suelo, fruto (almendras frescas con testa y sin testa), granos fermentados, licor de cacao y chocolate.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los suelos de las cinco localidades consideradas (figura 2), pertenecientes a las provincias de Bellavista y Huallaga, el contenido de cadmio presentó niveles mínimos de 0,214 ppm y máximos de 0,980 ppm, que son mucho menores que los determinados en parcelas ubicadas en la región Huánuco⁷, cuyos suelos presentaron valores más elevados de cadmio disponible (1,82 y 1,63 ppm) en sectores cercanos a las riberas de los ríos Tulumayo y Huallaga, respectivamente. En la región San Martín, la zona de Panamá reporta valores de cadmio por debajo de los límites máximos permisibles, sin embargo, otras zonas como Huingoyacu, Tingo de Saposoa, Tanger y Ahuihua, presentan valores por encima de los indicados por García y Dorronsoro⁸.

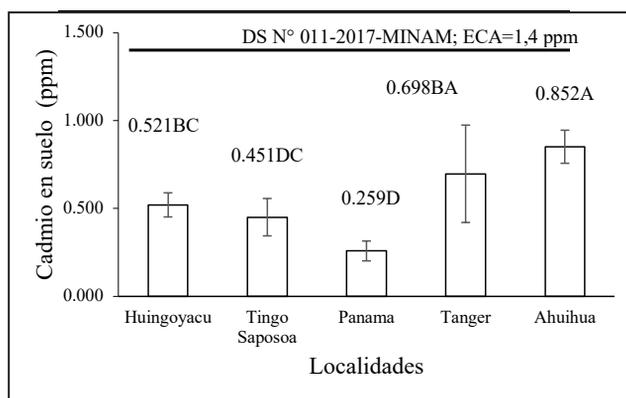


Figura 2. Contenido de cadmio (ppm) en suelo en diferentes localidades.

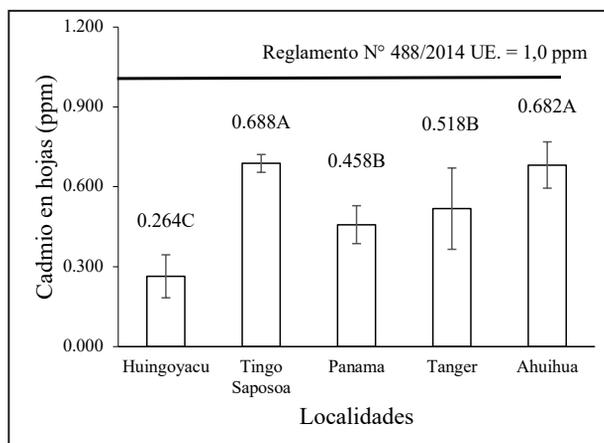


Figura 3. Contenido de cadmio (ppm) en hojas en diferentes localidades.

Respecto al contenido de cadmio en hojas o tejido foliar (figura 3) se encontraron niveles mínimos de 0,18 ppm y máximos de 0,780 ppm, obteniéndose un promedio estimado de 0,49 ppm, que es ligeramente inferior a la concentración máxima tolerable de cadmio determinada en hojas maduras⁹, del orden de 0,5 ppm. De otro lado, el valor promedio obtenido de 0,49 ppm es inferior al encontrado en material foliar⁷ que alcanzó 0,66 ppm y al determinado en hojas maduras de ocho diferentes clones de cacao (ICS-6, ICS-1, IMC-67, ICS-95, SCA-6, UF-29, POUND-12 y CCN-51) comprendidos en el rango de 0,54 ppm a 0,89 ppm¹⁰. Asimismo, los valores máximo, promedio y mínimo para contenido de cadmio en hojas de cacao, obtenidos en el presente trabajo, son cercanos a los reportados para muestras recolectadas en territorio de la comunidad nativa Pakun, anexo Chiriaco, distrito Imaza, provincia de Bagua¹¹, de 0,087, 0,509 y <0,008 mg.kg-1, para máximo, promedio y mínimo, respectivamente.

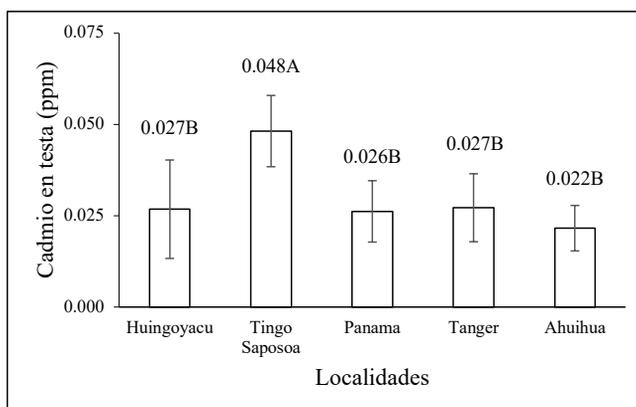


Figura 4. Contenido de cadmio (ppm) en Testa en diferentes localidades.

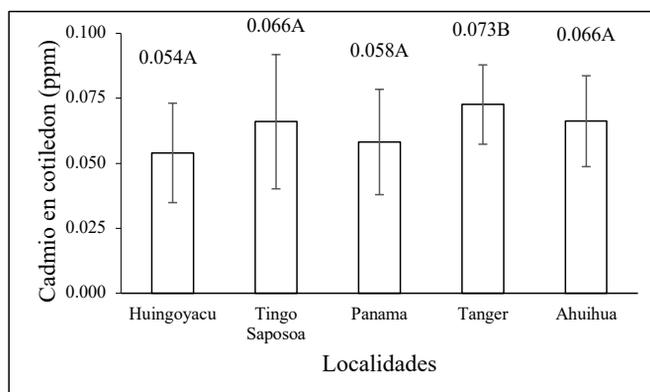


Figura 5. Contenido de cadmio (ppm) en cotiledón en diferentes localidades.

El contenido de cadmio en testa (figura 4) presentó niveles mínimo y máximo de 0,012 y 0,056, respectivamente. Estos valores son mucho menores a los reportados para cacao de Costa de Marfil¹² que están en el rango de 0,343 ppm a 0,644 ppm. En cotiledón (figura 5), el valor mínimo de contenido de cadmio fue de 0,021 ppm y el máximo de 0,098 ppm; estos valores son cercanos a los determinados en cacao de Costa de Marfil¹², en el rango de 0,018 ppm a 0,088 ppm de cadmio, e inferiores a los reportados para ocho clones de cacao del Jardín interclonal de la Universidad Nacional de Ucayali¹⁰, de 0,33 ppm, para CCN-51, a 1,18 ppm para ICS-1.

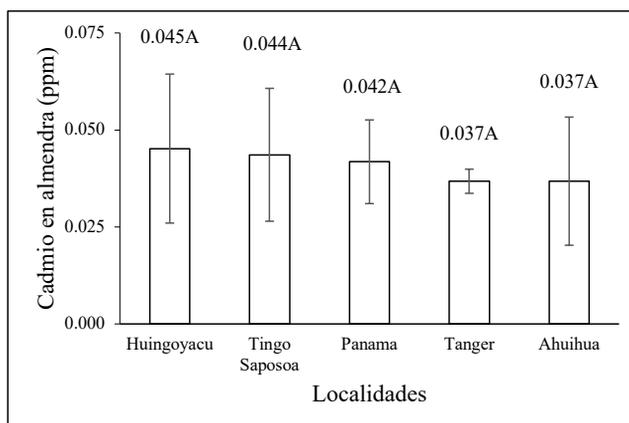


Figura 6. Contenido de cadmio (ppm) en almendras de diferentes localidades.

El contenido de cadmio encontrado en las almendras fermentadas y secas (figura 6) presentó valores mínimos de 0,023 ppm y máximos de 0,075 ppm, no encontrándose diferencia significativa entre las zonas consideradas ($p > 0,05$). Los valores obtenidos son inferiores a los determinados en estudios realizados en la región San Martín¹³, reportándose valores de cadmio entre 0,1 ppm y 2,45 ppm. Asimismo, los valores encontrados en el presente trabajo son inferiores al determinado en almendras de frutos de cacao provenientes de parcelas bajo cultivo orgánico⁷, que alcanzó 1,55 ppm, y al informado para almendras de cacao cultivadas en el sur de Ecuador¹⁴, en las cuales se determinaron valores en el rango de 0,02 a 3,00 ppm, con promedio de 0,94 ppm, considerados por encima del nivel crítico. Se debe tener en cuenta que el nivel crítico de referencia para almendras de cacao es de 0,5 ppm⁸.

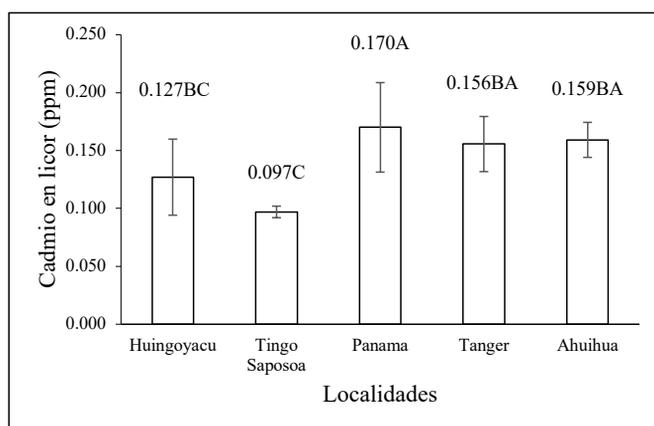


Figura 7. Contenido de cadmio (ppm) en licor de cacao en diferentes localidades.

Con respecto al licor de cacao obtenido a partir de los granos fermentados y secos de cacao de las 5 localidades y 2 provincias de la región San Martín (figura 7), se encontró niveles mínimos de cadmio de 0,089 ppm y máximos de 0,210 ppm, siendo la muestra obtenida con cacao de Tingo de Saposoa estadísticamente diferente ($p < 0,05$). Todos los valores obtenidos están muy por debajo del valor promedio de 0,865 ppm reportado para muestras elaboradas con cacao de Malasia¹⁵.

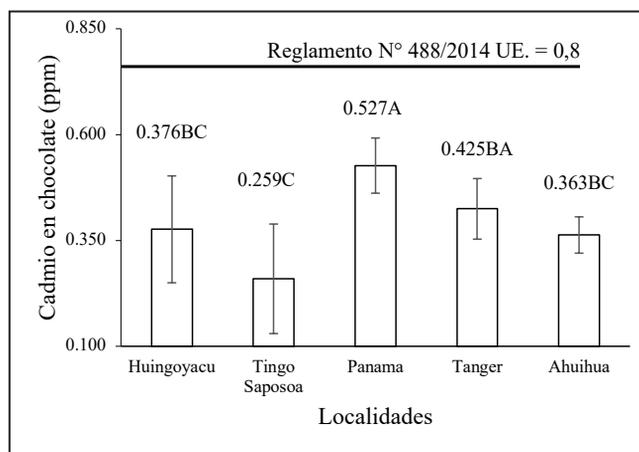


Figura 8. Contenido de cadmio (ppm) en chocolate con cacao de las diferentes localidades.

Para tabletas de chocolate con 70 % de cacao (figura 8), se encontraron niveles mínimos de 0,116 ppm y máximos de 0,625 ppm y las tabletas de chocolate con mayor contenido de cadmio procedieron de muestras de las zonas de Tánger, concordando con valores elevados de cadmio en suelo y hojas, determinados previamente. El valor máximo obtenido (0,625 ppm), es inferior al nivel máximo de 1 mg/kg de cadmio establecido en Malasia para chocolate¹⁵.

CONCLUSIONES

La presencia de metales pesados (cadmio), se evaluó en suelos, hojas, almendras frescas (testa y embrión), almendras fermentadas secas, licor de cacao y tabletas de chocolate con 70 % de contenido de cacao, en dos provincias (Bellavista y Huallaga) y cinco localidades (3 en la provincia de Bellavista y 2 en la provincia de Huallaga); encontrándose la presencia de cadmio en todas las parcelas de las cinco localidades muestreadas en las siguientes cantidades promedios: 0,556 ppm en suelos; 0,522 ppm en hojas; 0,063 ppm en cotiledón; 0,030 ppm en testa; 0,041 ppm en granos fermentados secos; 0,142 ppm en licor de cacao y 0,390 ppm en tabletas de chocolate con leche con 70 % de licor de cacao. Por lo que se concluye que estos niveles obtenidos en granos, licor de cacao y tabletas están dentro de los promedios aceptables y no superan el nivel máximo de cadmio para chocolates y derivados, acordado por el Codex Alimentarius para la Unión Europea.

Las zonas con mayor contenido promedio de cadmio en relación a suelos, diferentes partes de la planta, licor y tabletas de chocolate son las siguientes: Ahuihua (0,312 ppm), Tánger (0,276 ppm) en la provincia de Huallaga; seguido de Tingo de Saposoa (0,236 ppm), Panamá (0,220 ppm) y Huingoyacu (0,202 ppm), todos estos pertenecientes a la provincia de Bellavista.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional de San Martín–T, por el apoyo brindado al proyecto de investigación. A la Cooperativa Agraria Cacaotera ACOPAGRO Ltda., ubicada en la ciudad de Juanjuí, en su Gerente General Econ. Gonzalo Ríos Núñez; Jefe de Control de Calidad Ing. David Contreras Monjarás; Bach. Evelyn Guevara Santillán; Ing. Katia Vanesa Panduro Soto; Bach. Genovith Venturo Minauro y egresado Jean Stewar Hidalgo Soto de la carrera profesional de Ingeniería Agroindustrial quienes prestan sus servicios a la cooperativa y en esta oportunidad con su apoyo desinteresado en cuanto a la caracterización de los granos y licor de cacao en el laboratorio de Control de Calidad de la mencionada Cooperativa. A los responsables de campo de esta prestigiosa cooperativa; Ing. Miguel Trujillo Valderrama e Ing. Hernán García Meza, quienes apoyaron desinteresadamente en la obtención de muestras de campo y centros de acopio de granos de cacao de las cinco localidades en estudio. Finalmente, a la Ing. Marilyn Paola Zegarra García por la elaboración de los mapas de georreferenciación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. International Cocoa Organization (ICCO). The world cocoa economy: past and present. One hundred and forty–sixth meeting. London, 18–21 September 2012, EX/146/7; 2012.
2. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Seventy–seventh meeting. Summary and Conclusions. Rome, 4–13 June; 2013.
3. European Food Safety Authority (EFSA). Cadmium dietary exposure in the European population. EFSA Journal 2012; 10(1): 2551. doi:10.2903/j.efsa.2012.2551.
4. FAO/OMS. Programa Conjunto FAO/OMS sobre Normas Alimentarias. Comité del Códex sobre Contaminantes de los Alimentos. Anteproyecto de Niveles Máximos para el Cadmio en el chocolate y productos derivados de cacao, 9na. Reunión. Nueva Delhi; 16–20 marzo 2015.
5. Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL). Estudios industriales. Orientación estratégica para la toma de decisiones. Industria de Cacao. Guayaquil: Escuela Superior Politécnica del Litoral; 2016.
6. AOAC International. Official Method 974.27–Natural mineral waters. En: AOAC International, Official Methods of Analysis. Gaithersburg: AOAC International; 1998.
7. Cárdenas A. Presencia de cadmio en algunas parcelas de cacao orgánico de la cooperativa Agraria Industrial Naranjillo, Tingo María, Perú. [Tesis de pregrado]. Tingo María: Universidad Nacional Agraria de la Selva; 2012.
8. García I, Dorronsoro C. Contaminación por metales pesados. [Internet] Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola; 2005. [Citado 12 nov 2020]. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>
9. Kabata–Pendias A, Pendias H. Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Florida: CRC Press; 2001.

10. López A, Cartagena T, Vásquez R. Niveles de concentración de cadmio (Cd) y plomo (Pb) en el suelo, hojas y almendras de ocho clones de cacao (*Theobroma cacao* L.) en el Jardín Interclonal de la Universidad Nacional de Ucayali. Pucallpa: Universidad Nacional de Ucayali; 2018.
11. Oc W, Gonza C, Guzmán W, Pariente E. Bioacumulación de cadmio en el cacao (*Theobroma cacao*) en la Comunidad Nativa de Pakun, Perú. *Revista Forestal del Perú* 2018; 33(1): 63–75.
12. Yapo KD, Ouffoue SK, N'Guessan BR, Okpekon TA, Dade J, Say M, et al. Quality control by the determination of heavy metals in new variety of cocoa (cocoa mercedes) in Côte d'Ivoire. *J Soc Ouest–Afr Chim.* 2014; 037: 56–64.
13. Instituto de Cultivos Tropicales/Programa de Desarrollo Rural Sostenible de la Cooperación Técnica Alemana (ICT/PDRS–GTZ). Monitoreo de la presencia de cadmio en almendras de cacao, suelos y agua en San Martín y Amazonas. Tarapoto; 2008.
14. Chávez E, He ZL, Stoffella PJ, Mylavarapu RS, Li YC, Moyano B, et al. Concentration of cadmium in cacao beans and its relationship with soil cadmium in southern Ecuador. *Sci Total Environ.* 2015; 533: 205–214.
15. Lee CK, Low KS. Determination of Cadmium, Lead, Copper and Arsenic in Cocoa, Semi-Finished and Finished Chocolate Products. *Pertanika* 1985; 8: 243–248.

ESTUDIO COMPARATIVO DEL EFECTO ANTIOXIDANTE DE *Ipomoea batata* L. “CAMOTE MORADO” EN POLVO LIOFILIZADO Y ATOMIZADO

Juan Tovar^a, Diana Vargas^a, Ricardo Alaya^a, Jhonnell Samaniego^{*a},
Jenny Huerta^a, Miguel Inocente^a

RESUMEN

El objetivo del estudio fue determinar la actividad antioxidante en el polvo liofilizado y atomizado de *Ipomoea batata* L. por los métodos DPPH y FRAP, en la variedad proveniente de la zona de Piura conocida como “camote morado”. Se utilizaron dos métodos de secado, por atomización y liofilización. Para determinar la capacidad antioxidante se utilizaron los métodos DPPH y FRAP. Se realizó la prueba de solubilidad con agua, etanol y metanol. Se obtuvo como resultados los valores de 23,23 μmol Trolox equivalentes/g para DPPH y 20,18 μmol Trolox equivalentes/g para FRAP en la muestra liofilizada y valores de 5,24 μmol Trolox equivalentes/g para DPPH y 4,96 μmol Trolox equivalentes/g para FRAP en la muestra atomizada. En conclusión, los resultados muestran que la capacidad antioxidante de la variedad de *Ipomoea Batatas* L. (camote morado) presenta una gran diferencia en los resultados según el método de secado utilizado, demostrando una mayor capacidad antioxidante el secado por liofilizado.

Palabras clave: *Ipomoea batata* L., camote morado, actividad antioxidante, DPPH, FRAP

COMPARATIVE STUDY OF THE ANTIOXIDANT EFFECT OF *Ipomoea batata* L. “PURPLE SWEET POTATO” IN LYOPHILIZED AND ATOMIZED POWDER

ABSTRACT

The objective of the study was to determine the antioxidant activity in the lyophilized and atomized powder of *Ipomoea batata* L. by the DPPH and FRAP methods, in the variety from the Piura area known as “purple sweet potato”. Two drying methods were used, spray and lyophilization. To determine the antioxidant capacity, the DPPH and FRAP methods were used. The solubility test was carried out with water, ethanol and methanol. The results were the values of 23.23 μmol Trolox equivalents / g for DPPH and 20.18 μmol Trolox equivalents

^a Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad María Auxiliadora, Av. Canto Bello 431, San Juan de Lurigancho, Lima 15408, Perú. jhonnell.samaniego@uma.edu.pe

/ g for FRAP in the lyophilized sample and values of 5.24 μmol Trolox equivalents / g for DPPH and 4.96 μmol Trolox equivalents / g for FRAP in the atomized sample. In conclusion, the results show that the antioxidant capacity of the variety of *Ipomoea Batatas* L. (Purple Sweet Potato) presents a great difference in the results according to the drying method used, with freeze-dried drying demonstrating a higher antioxidant capacity.

Key words: *Ipomoea batata* L., purple sweet potato, antioxidant activity, DPPH, FRAP

INTRODUCCIÓN

Los radicales libres se pueden liberar durante el metabolismo humano, y además se producen por diversos contaminantes ambientales, como por ejemplo los atmosféricos, acuáticos, de suelos, radiaciones como las ultravioleta y gamma, entre otros. Podemos incluir el metabolismo de algunos químicos y el elevado estrés físico o psíquico que pueda tener un individuo¹. Según lo estipulado por Núñez (2011), se han podido estudiar alrededor de 100 enfermedades y su relación con el desbalance del sistema oxidativo, entre otras tenemos: enfermedades cardiovasculares, gástricas, respiratorias, neurológicas, del sistema endocrino y cáncer, las cuales se pueden prevenir o ser reducidas con los compuestos antioxidantes presentes en algunos alimentos². En el mundo existen diversos estudios que evalúan la capacidad antioxidante del camote en distintas variedades, debido a que presenta componentes fenólicos que le puedan brindar estas propiedades^{3,4,5}. El camote es un alimento que no tiene un consumo habitual, uno de los motivos podría ser el desconocimiento de los beneficios de este importante alimento que pueda tener para la salud y la falta de difusión de la amplia variedad de camotes con la que cuenta el Perú, existiendo entre 250 a 300 variedades⁶. Se determinó el efecto antioxidante de este camote por dos métodos: Poder antioxidante del ion férrico (FRAP) y 2,2-Difenil -1-picrilhidrazilo (DPPH), teniendo en cuenta que los tratamientos de secado afectan la presencia de los componentes y de la capacidad antioxidante presente en la muestra, lo cual ha sido reportado en varios estudios^{7,8,9}.

El objetivo de la presente investigación es determinar la actividad antioxidante en el polvo liofilizado y atomizado de *Ipomoea batata* L. (camote morado) por los métodos DPPH y FRAP.

PARTE EXPERIMENTAL

Recolección y certificación taxonómica de la muestra para el estudio: La recolección del *Ipomoea batata* L., camote morado, se realizó en la Región Piura, Provincia de Piura, Distrito de Catacaos, Centro Poblado la Unión, Anexo Chalaco. Esta se encuentra a una altitud de 60 m.s.n.m. Se recolectó un promedio de 20 kg de muestra, a la cual se le realizó la clasificación botánica de la especie por un consultor botánico inscrito en el registro de profesionales que realizan la identificación taxonómica de especímenes y productos de la flora RD N°0311-2013-MINAGRI.

Secado por liofilizado: Las raíces de la *Ipomoea batata* L., camote morado, fueron lavadas con abundante agua, para eliminar impurezas y tener una muestra homogénea. Luego de ello se procedió a pesar las raíces, para después cortarlas en láminas delgadas y colocarlas en las bandejas del equipo liofilizador. El proceso de liofilizado se realizó por 12 horas a una temperatura de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un equipo STELLAR® Laboratory Freeze Dryer | Millrock Technology, Inc. Las láminas del liofilizado de *Ipomoea batata* L., camote morado, fueron trituradas hasta pulverizarlo con ayuda de un mortero y luego almacenado en bolsa de aluminio a temperatura controlada entre 15 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Siendo su humedad relativa entre 7 a 15% .

Secado por atomizado: Las raíces de *Ipomoea batata* L., camote morado, se lavaron con abundante agua, para eliminar y tener una muestra homogénea. Luego se procedió a triturar y tamizar por malla N° 20. Después se llevó a atomizar teniendo en cuenta la siguiente proporción 90% de pulpa de raíz *Ipomoea batata* L., camote morado y 10% de maltodextrina (Maltogill 20, Dextrose Equivalent-DE 20). Se realizó el secado a través del equipo A/S NIRO NF ATOMIZER® spray-drying, hecho en Dinamarca con los siguientes parámetros de proceso. Temperatura de ingreso: 160 a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura de salida: 85 a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de un litro por hora. El polvo atomizado fue almacenado en bolsa de alupol de 5 gramos, a temperatura controlada entre 15 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, bajo humedad relativa $<$ a 17% para su posterior procesamiento y análisis.

Prueba de solubilidad: En tres tubos de ensayo se colocó una cantidad de muestra (10 mg), liofilizado y atomizado de la raíz de *Ipomoea batata* L. (camote morado) y se agregó a cada uno de los tubos de ensayo 1 mL del solvente de diferente polaridad. Luego se agitó con la ayuda de una bagueta y se observó los resultados. Los solventes utilizados fueron agua (H_2O), etanol (EtOH) y metanol (MeOH).

Actividad de captación de radicales DPPH: La actividad antioxidante se determinó mediante el efecto de eliminación de radicales libres DPPH utilizando el reactivo de Trolox como control positivo, según el método (Nwaehujor *et al.*, 2014). La curva de calibrado de Trolox se preparó en un rango de concentraciones (50 – $1000\text{ }\mu\text{mol}$). Se añadieron $290\text{ }\mu\text{l}$ de solución de DPPH metanólico ($1 \times 10^5\text{ M}$) y la mezcla se incubó durante una hora a temperatura ambiente a leve agitación y protegido de la luz. La absorbancia se leyó a 517 nm y los datos se adquirieron y procesaron utilizando el software Gen5™ de BioTek (BioTek Instruments Inc.). La actividad de captación de radicales libres se determinó de acuerdo con la ecuación de % de Actividad Antioxidante (AA) = $100 - \{[(\text{Absorbancia de la muestra} - \text{Absorbancia del blanco}) \times 100] / \text{Absorbancia control}\}$ publicada anteriormente¹².

Ensayo de potencia férrica antioxidante reductor FRAP: Se determinó el potencial antioxidante total de una muestra utilizando el método de poder antioxidante reductor férrico (FRAP) de Benzie y Strain (1996). Este método se basa en reducir el poder de un compuesto antioxidante. Un potencial antioxidante reducirá al ion férrico (Fe^{3+}) al ion ferroso (Fe^{2+}) a bajo pH; las últimas formas un complejo azul ($\text{Fe}^{2+} / \text{TPTZ}$), medido a 593 nm . El reactivo FRAP se preparó recientemente, mezclando tampón de acetato $0,3\text{ M}$ (pH $3,6$), TPTZ 10 mM en HCl 40 mM y FeCl_3 20 mM en una proporción $10:1:1$ (v/v/v), respectivamente. Los

estándares de Trolox se prepararon en un rango de 50 μM a 1000 μM en una mezcla de H₂O/etanol (75:25). El ensayo se llevó a cabo mediante la adición de 10 μl de muestra/ estándares y blanco en una microplaca de 96 pocillos y luego se agregó 290 μl de reactivo FRAP. Después de 15 min de incubación a 37°C y agitación, se leyó la absorbancia a 593 nm. Todas las muestras se realizaron por triplicado. Los resultados fueron comparados con una curva estándar preparada diariamente con diferentes concentraciones de Trolox y se expresaron los resultados como μmol de equivalentes de Trolox (TE)¹².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la prueba de solubilidad se determinó si es miscible al producirse una mezcla homogénea entre el polvo liofilizado y atomizado de la raíz de *Ipomoea batata* L., camote morado y el solvente asignado, encontrándose los siguientes resultados según tabla 1.

Tabla 1. Prueba de solubilidad del liofilizado y atomizado de la raíz de *Ipomoea batata* L., camote morado.

Reactivos	Resultados
10mg de muestra en 1 mL. de solvente	
Liofilizado en agua (H ₂ O)	Miscible
Liofilizado en etanol (EtOH)	Miscible
Liofilizado en metanol (MeOH)	Miscible
Atomizado en agua (H ₂ O)	Miscible
Atomizado en etanol (EtOH)	Miscible
Atomizado en metanol (MeOH)	No miscible

En la tabla 2 se muestran los resultados del ensayo DPPH, se evalúa la actividad antioxidante para neutralizar un radical y son expresados en μM Trolox equivalente/g. Cada muestra fue analizada por duplicado en grupos de camote morado atomizado y liofilizado.

Tabla 1. Determinación de la actividad antioxidante DPPH.

Grupo	N	Media μM Trolox/g	Desv. Estándar	Desv. Error	95% IC		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Patrón	4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Atomizado	4	5,2407	2,1591	1,0796	1,8051	25,0996	2,5474	7,4394
Liofilizado	4	23,2251	1,1780	0,5890	21,3506	22,3816	22,2178	24,5318
Total	12							

En la tabla 3 se muestra los resultados del ensayo FRAP un complejo de color amarillo que es el Fe^{3+} -TPTZ (2,4,6-tripiridil-s-triazina), que es reducido al complejo azul de Fe^{2+} -TPTZ por un electrón donador. Se realizó la curva estándar con el patrón Trolox. Cada muestra fue medida por duplicado en grupos de camote atomizado y camote liofilizado. Los resultados descriptivos se reportan en unidades μM Trolox/g.

Tabla 3. Datos descriptivos de la capacidad antioxidante FRAP (μM Trolox/g).

Grupo	N	Media	Desv. Estándar	Desv. Error	95% IC		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Patrón	4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Atomizado	4	4,9575	0,2351	0,1175	4,5834	5,3316	4,6365	21,6753
Liofilizado	4	20,1814	1,3162	0,6581	18,0869	22,2758	18,9487	21,6753
Total	12							

En la prueba de solubilidad del extracto atomizado y liofilizado de la *Ipomea batata* L., camote morado. Los resultados fueron: en agua y etanol son miscibles, en metanol no son miscibles, según se demuestra en la tabla 1. Observando resultados similares en Saucedo JC. (2016), quien investigó en las pruebas de ensayo de solubilidad en “Obtención de antioxidantes en polvo a partir de la *Ipomea batata* L. (camote morado)”. Se demostró que la mayor solubilidad en solventes polares fue agua y etanol. Lo que nos indicaría la presencia mayoritaria de compuestos fenólicos de alta polaridad por lo que se puede inferir que los componentes químicos son de estructura y naturaleza polar, los cuales fueron corroborados previamente por Saucedo JC. (2016).

Según los resultados de la actividad antioxidante por el método DPPH se obtuvo 23,23 μM Trolox/g en el camote morado liofilizado y 5,24 μM Trolox/g en el obtenido por atomizado, en comparación con el autor Cervantes R. (2019), que obtuvo por el método de DPPH valores de 25,16 μmol Trolox/g en hojas de camote morado. De acuerdo a estos resultados el *Ipomoea batata* L., camote morado, Cervantes R. (2019) tuvo resultados con mayor contenido de capacidad antioxidante en comparación al presente trabajo.

Al respecto de los resultados obtenidos en el presente trabajo respecto a la actividad antioxidante por el método FRAP, se presentan los resultados de 4,96 y 20,18 (μM Trolox/g) en el camote morado atomizado y liofilizado, respectivamente y según el autor Cervantes R. (2019) utilizando el método de capacidad antioxidante equivalente a Trolox con el ácido 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico, obtuvo 8,61 μmol Trolox/mL. Según estos resultados el *Ipomoea batata* L., camote morado presenta mayor contenido de capacidad antioxidantes en el presente estudio frente al autor Cervantes R. (2019).

En referencia a los resultados de capacidad antioxidante obtenido por el método de DPPH 5,2407 μM Trolox/g y 4,9575 μM Trolox/g por el método FRAP en la muestra deshidratada por atomización, no se puede observar una diferencia considerable aun teniendo diferentes técnicas de análisis. Esto se corresponde con los resultados obtenidos en las muestras deshidratadas por liofilización: 23,2251 μM Trolox/g analizada por el método de DPPH y 20,1814 μM Trolox/g por el método de FRAP que también reflejan resultados semejantes.

Los resultados de capacidad antioxidante por ambos métodos DPPH y FRAP, utilizados en el presente trabajo, muestran una gran variación debido al tipo de deshidratación al cual se sometió la muestra de *Ipomoea batata* L., camote morado. Esto demuestra que el proceso para estabilizar la muestra afecta de manera considerable y es que la elevada temperatura podría afectar sus componentes, lo que no ocurre con el proceso de liofilizado que utiliza la deshidrocongelación, de esta forma congelando y reduciendo la presión, reflejando la diferencia en los mejores resultados de la capacidad antioxidante

CONCLUSIONES

Se puede concluir que la muestra de camote morado liofilizada presentó mayor contenido de capacidad antioxidante en cuanto a la muestra atomizada que presenta valores más bajos, por lo cual es importante resaltar que el proceso de deshidratación afecta en gran medida los resultados obtenidos.

Comparando los métodos de DPPH y FRAP para los diferentes procesos de deshidratación de la muestra de *Ipomoea Batata* L., camote morado, se pudo observar que los resultados se corresponden reflejando que ambos métodos de análisis tienen resultados semejantes utilizando muestras deshidratadas por el mismo proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Llancari A, Matos A. Valoración de los nutrientes y antioxidantes en la salud humana e industria alimentaria. Paper presentado en: I Congreso Nacional de Investigación, Universidad Peruana Unión, noviembre 2011; Lima, Perú.
2. Núñez A. Terapia antioxidante, estrés oxidativo y productos antioxidantes: retos y oportunidades. Rev Cub Salud Pública. 2011; 37: 644-60.
3. Ghasemzadeh A, Omidvar V, Hawa Z. Polyphenolic content and their antioxidant activity in leaf extract of sweet potato (*Ipomoea batata*). J Med Plants Res. 2012; 6(15): 2971-2976.
4. Seow-Mun H, Amru N, Chandran S. Antioxidant activity, phenolic and flavonoid contents in the leaves of different varieties of sweet potato (*Ipomoea batata*). Aust J Crop Sci. 2012; 6(3): 375-380.
5. Vizzotto M, Dos Santos E, Rocha J, Cardoso P, Lettnin M, Suita L, Richter A. Physicochemical and antioxidant capacity analysis of colored sweet potato genotypes:

- in natura and thermally processed. *Ncia Rural*. 2017; 47: 04. doi: 10.1590/0103-8478cr20151385
6. Del Carpio BR. Selecciones y variedades de camote. La vida agrícola. Asesor del CRIA I la Molina, Lima. 1980.
 7. Ruttarattanamongkol K, Chittrakorn S, Weerawatanakorn M, Dangpium N. Effect of drying conditions on properties, pigments and antioxidant activity retentions of pretreated orange and purple-fleshed sweet potato flours. *J Food Sci Technol*. 2016; 53(4): 1811–1822.
 8. Bellail A, Shaltout O, Youssef M, Gamal A. Effect of Home-Cooking Methods on Phenolic Composition and Antioxidant Activity of Sweetpotato (*Ipomoea batata* (L.) Lam.) Cultivars Grown in Egypt. *Food Nutr Sci*. 2012; 3: 490-499.
 9. Yang J, Chen J, Zhao Y, Mao L. Effects of Drying Processes on the Antioxidant Properties in Sweet Potatoes. *Agr Sci China*. 2010; 9(10): 1522-1529.
 10. Avello M, Suwalsky M. Radicales libres, antioxidantes naturales y mecanismos de protección. *Atenea* (Concepción). 2006; 494: 161-172.
 11. Vidal A, Zaucedo A, Ramos M. Propiedades nutrimentales del camote (*Ipomoea batata* L.) y sus beneficios en la salud humana. *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*. [Internet]. 2018 [Citado 15 nov 2020]; 19(2). Disponible en: <https://www.redalyc.org/jatsRepo/813/81357541001/81357541001.pdf>
 12. Saucedo J. Obtencion de Antioxidantes en polvo a partir de la (*Ipomoea batata*, camote morado). [Tesis Ingeniero Químico]. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo, E.A.P. Ingeniería Química; 2016.
 13. Cervantes R, Barragán M, Chaquilla G. Evaluación de antioxidantes en el té de hojas de camote morado (*Ipomoea batatas* L.). *Tecnología en Marcha*. 2019; 32: 51-59.

IDENTIFICATION OF LAYERS PRESENT IN A CONTEMPORARY CERAMIC USING LASER-INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY

Celina Luízar Obregón*, Daniel L'hermite²

ABSTRACT

In this work, laser-induced plasma spectroscopy was used to identify the elemental composition, at different depths, of a commercial Peruvian ceramic. The IVEA MobiLIBS system and IUMTEK TX1000 system were used, under environmental conditions and 5.6 mJ of energy, forming craters of approximately 60 μm in diameter. To improve accuracy, repetitions of the impact points were performed, accumulating the signals at the same depth. The blue and white pigments that covered it, as well as the matrix paste, were characterized, making different levels of penetration in the material, obtaining their respective elemental composition. This allowed finding the difference between stratigraphic layers, based mainly on the variation of the intensities of Copper, Titanium, Carbon and other characteristic elements of the clays that make up the matrix paste. Contemporary pottery was found to have sequential layers of decoration, engobe and matrix paste.

Key words: LIBS, analysis, ceramic, pottery, stratigraphy, pigment

IDENTIFICACIÓN DE LAS CAPAS PRESENTES EN UNA CERÁMICA CONTEMPORÁNEA UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUCIDO POR ABLACIÓN LÁSER

RESUMEN

En este trabajo se utilizó la espectroscopía de plasma inducido por láser para identificar la composición elemental, a diferentes profundidades, de una cerámica comercial peruana. Se usaron los sistemas LIBS MobiLIBS de IVEA y TX1000 de IUMTEK con un láser pulsado, energía optimizada a 5.6 mJ, bajo condiciones ambientales, formando cráteres de aproximadamente 60 μm de diámetro. Para mejorar la exactitud, se realizaron repeticiones de los puntos de impacto, acumulando las señales de igual profundidad. Se caracterizaron

^{1*} Chemistry Academic Department, Faculty of Sciences, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, De la Cultura Av. 733, Perú; email: Celina.luizar@unsaac.edu.pe

² Université Paris-Saclay, CEA, Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces, 91191, Gif-sur-Yvette, France.

los pigmentos azul y blanco que la recubrían, así como la pasta matriz, haciendo diferentes niveles de penetración en el material, obteniéndose su respectiva composición elemental. Esto permitió encontrar la diferencia entre capas estratigráficas, basadas principalmente en la variación de las intensidades de cobre, titanio, carbono y otros elementos característicos de las arcillas que constituyen la pasta matriz. Se encontró que la cerámica contemporánea presentaba estratos secuenciales de pintado de color, engobe y pasta matriz.

Palabras clave: LIBS, análisis, cerámica, estratigrafía, pigmento

INTRODUCTION

For the physicochemical study of tangible cultural heritage, there are different techniques for non-destructive or minimally invasive surface elemental analysis such as Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)¹, Raman spectroscopy^{2,3}, electron microscopy (SEM or TEM), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD)⁴, nuclear magnetic resonance (NMR) among others. However, none of them perform elemental analysis through the different layers of the material in a minimally invasive fast way and without sample preparation as the Laser Induced Breakdown Ablation Spectroscopy (LIBS) does⁴⁻¹⁰.

LIBS is based on the generation of a plasma composed of the ablated matter as a consequence of the impact of a laser pulse on the surface of the study material¹¹. The plasma contains chemical elements of the material. The excited neutral species and ions have characteristic emission energies that, during their decay, can be detected.

The sensitivity of the method depends, among others, on the chemical element, the parameters of detection, the environmental conditions, and the selection of the area to be analyzed in the sample.¹²

There are several free-access spectroscopic databases for the qualitative verification of a chemical element. The most common and complete is the National Institute of Standards and Technology (NIST)¹³ one, which is also used by the LIBS software for the processing of LIBS spectra.

Among the advantages of LIBS in the study of tangible cultural heritage materials is that it does not require sample preparation, its simplicity in the analysis procedure, which can be *in-situ*, its micro-destructive character by generating a micro crater of even 60 μm (something imperceptible to human eye), the ability to analyze several chemical elements quickly and simultaneously such as Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Ba and others that make up the clays and the pigments that cover them, as well as the identification of light elements like C, N and O, and even rare elements like lithium.

A good part of the studies of Peruvian archaeological ceramics and pottery (Inca and pre-Inca) as well as the colonial era, is based on the observation of archaeologist who characterizes

the ceramic based on the form, decoration, finish, and use. Also, there are studies related to elemental composition determination of clays, pigments, and raw material which used destructive or minimally invasive analysis.

In the literature, we did not find spectroscopic studies of the potter's elaboration process, neither spectroscopic characterization of sequential stages as engobe application, glaze, decoration, enameled coloration, and final painting of Peruvian archaeological pottery. This work aims to find indications of how a contemporary commercial ceramic would have been elaborated, based on LIBS's stratigraphic analysis, to have the basis for subsequent studies with Peruvian archaeological pieces.

EXPERIMENTAL PART

Contemporary Peruvian Commercial Pottery Sample

A contemporary decorative commercial ceramic piece with the shape of a concave plate (Figure 1), diameter of 5.5 cm, was selected because it has a blue coating finish on the front face that is easily differentiated from the matrix paste. Five points of analysis were selected for each color (Figure 2): blue (b1-b5), white (w1-w5), base (bs1-bs5, front side) and the master paste (back).

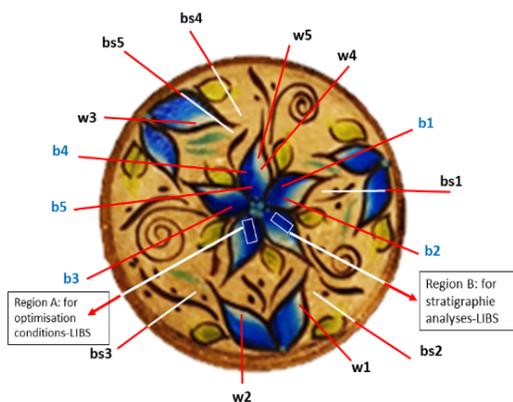


Figure 1. Areas and points of analysis: b = blue, w = white, bs = commercial ceramic base.

In the blue area, 3 type of tests were carried out: 1) identification of the elements, especially Cu and Ti; 2) optimization of the LIBS analysis parameters for detection of Cu; and 3) differentiation of stratigraphic layers based on elemental composition.

Laser Induced Ablation Spectrometry

A MOBILIBS (IVEA Co.)¹⁴ laser-induced ablation spectrometer was used, with a pulsed Nd: YAG laser at 266 nm, a maximum energy available of 10 mJ, a repetition rate of 20 Hz, a pulse duration of approximately 4 ns. The embedded spectrometer is the ANDOR Mechelle covering 200 to 900 nm with an ICCD ANDOR Istar detector. The second system was a TX1000 (IUMTEK)¹⁵ laser-induced ablation spectrometer, with a pulsed Nd: YAG laser at 1064nm, maximum energy available of 30 mJ, a repetition rate of 20 Hz, a pulse duration of approximately 10 ns. The embedded spectrometer is the ANDOR Mechelle covering 200 to 980 nm with an ICCD ANDOR Istar detector. Both systems were previously calibrated with a Hg: Ar lamp (Ocean Optics). All analyzes were performed at environmental conditions, under normal atmosphere.

The AnaLIBS software v.6.3 was used to control the focusing of the laser at the point of impact through an optical system and an automatic XYZ positioning system; to change the experimental parameters for optimization of the signal (laser frequency and energy, delay time, exposure time, gain and others); to acquire the individual spectra; to identify the chemical elements emission lines; and finally, to do some mathematical operation on spectra like sum and average, as well as subtraction of the background.

The depth of the craters was measured using an optical Profilometer (Bruker) with the Vision 64 software v.4.1.

RESULTS AND DISCUSSION

Identification of Cu and Ti in the blue pigment

To verify the presence of Copper in the blue region, a set of 3x2 sequential spots (vertical x horizontal in mm) spaced by 2 mm intervals was executed with 10 consecutive shots at each point, making a total of 60 shots. The parameters of detection were: delay time 500 ns, gate 2 μ s, gain 200. The following lines were identified for Cu I: 324.75; 327.389, and 515.307 nm (Figure 2). The most intense is at 324.775 nm. For Titanium, several neighboring lines were identified in the regions of 320 to 230 nm; 497.5 to 504.5 nm and 517.2 to 521.3 nm. We have selected the Ti I lines at 517.78 and 519.298 nm.

Optimization of LIBS analysis parameters for qualitative Cu detection

The values (Table 1) correspond to the best experimental conditions for analysis in the blue region, which allowed the identification of Cu lines (324.75 nm), with a more intense signal, less noise, good S/B ratio, minimal damage to the ceramic surface, and that allowed to differentiate the first ceramic finish coat.

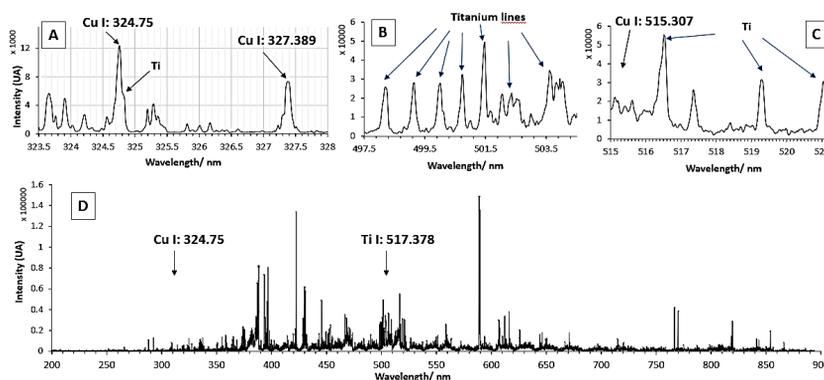


Figure 2. LIBS spectrum of the first layer for the blue pigment in the pottery and the Cu and Ti lines for LIBS analysis optimization. A) enlargement for Cu line; B and C) enlargement for Ti lines; D) complete LIBS sum spectrum (200 – 900 nm).

Subsequently, under these conditions, a 3x2 matrix shots sequence was performed respectively on the blue and white coatings and the matrix paste (on the backside). Then, the sum spectrum of 6 spectra was obtained for each one (Figure 2D). We observed that the blue pigment presented more intensity for Cu, while the white area had more counts for Titanium (Figure 3).

Table 1. LIBS parameters optimized for copper lines (324.75 nm).

Grupo	N	Media	Desv. Estándar	Desv. Error	95% IC		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Patrón	4	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Atomizado	4	4,9575	0,2351	0,1175	4,5834	5,3316	4,6365	21,6753
Liofilizado	4	20,1814	1,3162	0,6581	18,0869	22,2758	18,9487	21,6753
Total	12							

This sequence allows distinguishing the composition of the first layer in the blue facing, the white facing, and the matrix paste (Figure 3).

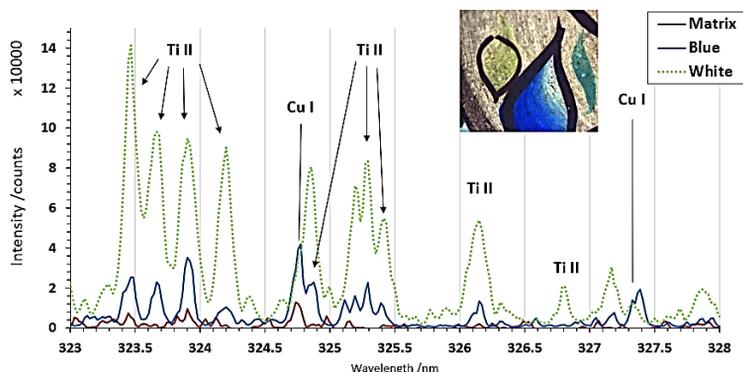


Figure 3. Part of the LIBS spectrum for the first shot on the blue, white and matrix paste (reverse) coatings of the ceramic.

The Cu I lines are observed at 324.75 nm, but it overlaps partially with the Ti 324.86 line; for this reason, we measure Cu line intensity by subtracting the Ti line. The results show (Figure 4) that Cu line intensity decreases against the shot number. At the opposite of Titanium line increase regarding the depth of the crater. The analysis was made over the blue region, but there is probably a white paint layer under the blue layer. That is why we observe the apparition of Ti lines.

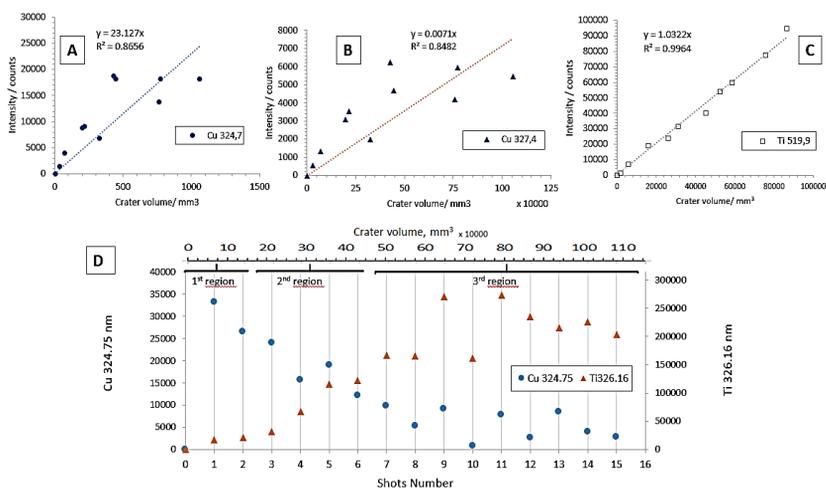


Figure 4. Blue facing: Cu and Ti lines varying with the shot number and crater volume. A) and B) Interference of the Ti on Cu lines. C) Ti 519.9 without Cu interference. D) Cu 324.75 without Ti counts.

Differentiation of stratigraphic layers

The Figure 4A and B show the accumulated intensities of Cu lines over the number of shots versus the volume of the crater. Therefore, when we exclude the Ti counts from the Cu 324.75 nm line, it is possible to identify three regions as we advance in the depth of the crater (Figure 4D). In the first region (first and second shot) Cu 324.75 has the highest number of counts/s, and minor intensities for Ti. The second region (3rd to the 8th shot) has both presence of Cu and Ti. Probably, the profile of the laser beam (Gaussian) produces this mixture of signal from blue and white pigments, the center of the beam digging more rapidly the sample than the edge of the beam. The third region starts on the 9th shot and goes on constituting the white paint. Here the Ti lines are much more intense than Cu lines intensities.

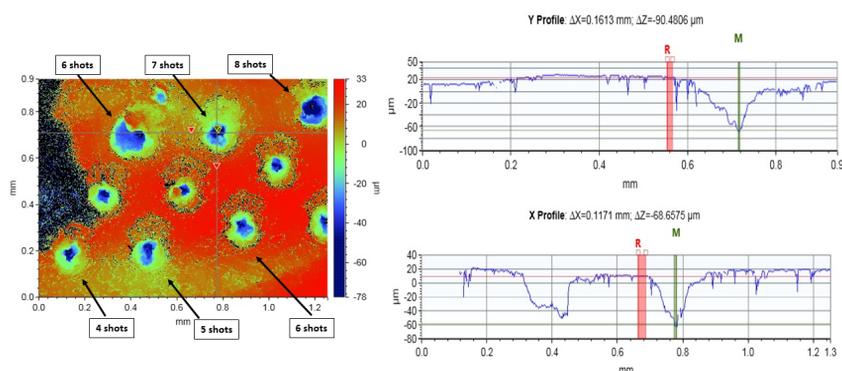


Figure 5. A sequence of craters originated with a laser of 5.6 mJ of energy. Right: depth measurement (Y profile) of the crater formed with seven shots, and left: craters since four to eight shots in 3 repetitions.

Identification of the composition of the blue pigment

Among the blue pigments currently marketed, there are Lapis Lazuli $(\text{Na,Ca})_4(\text{Al,SiO}_4)_3(\text{SO}_4,\text{S,Cl})$, Maya Blue (indigo and paliogorskite) rich in Mg and Al, Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, Cobalt blue $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, Celurean blue $\text{CoO}\cdot n\text{SnO}_2$, Erinite $\text{Ca}_4(\text{Al; Fe}^{3+}; \text{Mg; Fe}^{2+})_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{35}(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Cavansite $\text{Ca}(\text{VO})\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and others that do not contain Cu. The LIBS analysis showed that S, F, Co, Sn and V are not detectable, therefore the presence of this group of pigments, as well as CuSO_4 , was ruled out.

The Cu common minerals in Peru are malachite $(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)$, chrysocolla $((\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot n\text{H}_2\text{O})$ and greenish-colored atacamite (crystalline form $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), chalcocite (Cu_2S) and covellin (CuS) which have an indigo blue color. And among the blue pigments that contain Cu and are common, Azurite or Malachite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, Turquoise $\text{Cu}(\text{Al,Fe}^{3+})_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Egyptian Blue $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, Han Blue or Chinese Blue $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ and Kyanite $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_4$ were found. Since the intensities of Ba and P are too low to be present, it is more likely that the used pigment was Azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$,

since $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ and $\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_4$ are less common. Furthermore, the results indicate that the blue pigment seems not to be related to Ca (Kyanite) or Al (Chrysocolla), because the line intensities of these two elements in the first layers (Ca 616.2 and Al 394.3 value in the sum spectrum of the first shot of Sum T1) are not more intense than in the matrix paste (values in SumT10).

Furthermore, in the first three layers (paint) no signals were found for S, implying the absence of sulfur compounds, and consequently excluding the presence of ultramarine blue $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$. Otherwise, LIBS is not very sensitive for Sulfur detection in atmospheric conditions, so the last affirmation is not conclusive.

Exploration of the nature of the ceramic matrix paste

The total sum of 30 spectra was obtained. The background was removed (Figure 5), the presence of the elements Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Ti and Mn, which are usual components of clays, was interpreted and confirmed.

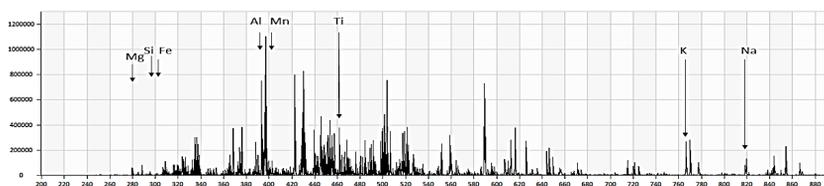


Figure 5. LIBS spectrum of the matrix paste in the ceramic from the total sum spectrum of 30 spectra: 10 shots at the same point with 3 repetitions at different positions.

It was observed that the deeper layers have more intense lines of Al (308.2, 309.3, 394.4, 396.18 nm), Ca (315.9, 393.4, 422.7 and 396.8 nm), Mg (279.5 and 384.8 nm), Na (330.2 and 818.4 nm) and Si (288.2, 390.5 and 422.7 nm).

Examination of the presence of slipware on the matrix paste

The lines of C 247.856 and N 877 were analyzed to verify a resin's presence on the topcoat. For the elemental analysis, the LIBS TX1000 system was used, with an energy of 5.6 mJ, in sequential layer-by-layer shots. Spectra from 16 shots at the same depth (4x4 matrix) was averaged. We have repeated this protocol at the same place from one to one hundred level of depths. The process was carried out on the blue (b) and white (w) coating, the unpigmented front surface (var), and the ceramic's back (matrix paste = pst).

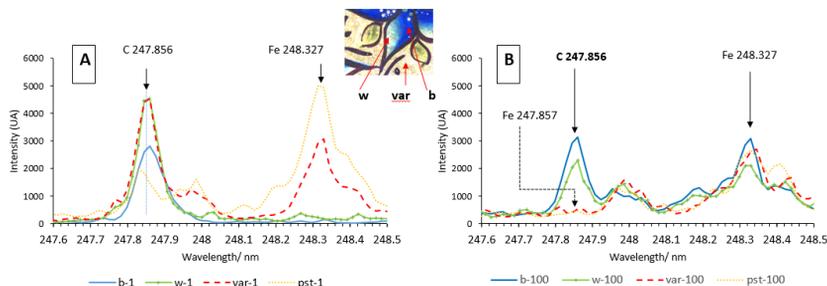


Figure 6. Average LIBS spectra (5.6 mJ) for C 247 line of the blue (b), white (w), unpigmented front surface (var), and matrix paste (pst) coating; A) one shot, and B) 100 shots.

The Fe lines interfere in the qualitative detection of C 247,876 nm (Figure 6). At the first shot (Figure 6A), the spectrum of the matrix paste (pst-1) and the spectrum of the engine “up side” on front surface (var-1) show the Fe 248.327 line. But the blue (b-1) and white (w-1) covering do not show Fe 248.33 line. These findings allow us to infer that the 247.856 line in b-1 and w-1 corresponds to Carbon and confirms both coatings contain at least one organic compound. When comparing spectra at 100 shots depth (Figure 6B), the C 247.856 line is not detectable on matrix past (pst-100) and engine (var-100). We conclude that the matrix paste does not have Carbon and that engine is a thin layer completely drill after 100 laser shots. Therefore, blue and white layer are relatively thick because we detect the Carbon and Iron lines simultaneously. The laser beam profile creates those mixture of signal because the center of the laser drill deeper than the edge of the beam.

On the other hand, these spectra show the N lines, but it is not clear his origin. It could be from the analyzed material or from the air. To be sure it is necessary to do experiments under argon atmosphere.

Global observation of the results shows that the ceramic contains the three layers described above (Figure 4B), and it could be represented sequentially as in Figure 7.

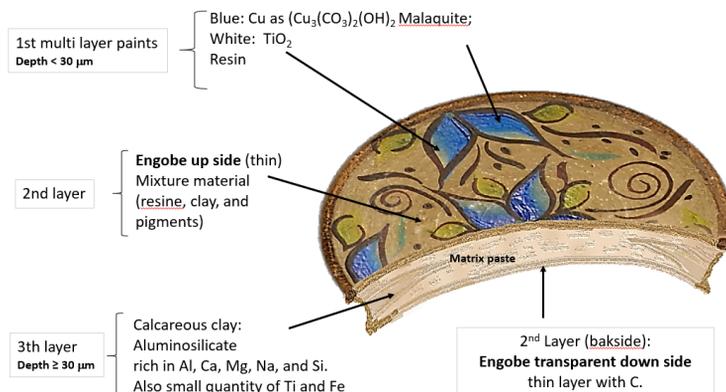


Figure 7. Representation of element composition in the layers.

CONCLUSIONS

The results of this research allow us to assume that the pottery plate's manufacturing procedure was sequentially matrix paste \rightarrow engobe \rightarrow white and blue decoration. The elemental composition confirms the presence of malachite (blue) and TiO_2 (white). Though an organic material in this contemporary pottery was confirmed, the analysis of other samples as ancient pottery will need to optimize LIBS parameters for C detection and find the adequate procedure to eliminate de Fe interference. Otherwise, it would be interesting to use a top-hat beam profile to perform an analysis with a good stratigraphic resolution.

The stratigraphic analysis using LIBS reveals which elements are present in the different thin layers. The 5.6mJ laser pulse creates a crater of approximately $60 \mu\text{m}$ on the surface that could be imperceptible by human eye. This minimal destruction could be acceptable in cultural heritage samples or other valuable materials.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the financial support through the Yachayninchis Wiñarinanpaq mobility program of the Vice-Rector for Research of the Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. We thank in a special way Professor Jorge Linares and Dr. François Piuze for initiating the collaboration between CEA and UNSAAC.

REFERENCES

1. Hunault M, Lelong G, Gauthier M, Gélébart F, Ismael S, Galois L, et al. Assessment of Transition Element Speciation in Glasses Using a Portable Transmission Ultraviolet–Visible–Near-Infrared (UV-Vis-NIR) Spectrometer. *Appl Spectrosc.* 2016;70(5):778-784.
2. Aramendia J, Gómez-Nubla L, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Castro K, Arana G, Madariaga JM. The combination of Raman imaging and LIBS for quantification of original and degradation materials in Cultural Heritage. *J Raman Spectrosc.* 2019; 50(2):193-201.
3. Bahçeli S, Güleç G, Erdoğan H, Söğüt B. Micro-Raman and FT-IR spectroscopic studies of ceramic shards excavated from ancient Stratonikeia city at Eskişehir village in West–South Turkey. *J Mol Struct.* 2016;1106:316-321.
4. Singh P, Mal E, Khare A, Sharma S. A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). *J Cult Herit.* 2018; 33:71-82.
5. Zheng L, Wang Z, Shen S, Xia Y, Li Y, Hu D. Blurring of ancient wall paintings caused by binder decay in the pigment layer. *Sci Rep.* 2020; 10(1):21075. doi: 10.1038/s41598-020-78117-4.
6. Bruder R, L’Hermite D, Semerok A, Salmon L, Detalle V. Near-crater discoloration of white lead in wall paintings during laser induced breakdown spectroscopy analysis. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2007;62(12):1590-1596.
7. Anglos D, Couris S, Fotakis C. Laser Diagnostics of Painted Artworks: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Pigment Identification. *Appl Spectrosc.* 1997; 51(7):1025-1030.
8. Castillejo M, Martín M, Silva D, Stratoudaki T, Anglos D, Burgio L, et al. Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy. *J Mol Struct.* 2000;550-551:191-198.
9. Anglos D. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Art and Archaeology. *Appl Spectrosc.* 2001;55(6):186A-205A.
10. Colao F, Fantoni R, Lazic V, Spizzichino V. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks—application on multi-layered ceramics and copper based alloys. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2002; 57(7):1219-1234.
11. Botto A, Campanella B, Legnaioli S, Lezzerini M, Lorenzetti G, Pagnotta S, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in cultural heritage and archaeology: a critical review. *J Anal At Spectrom.* 2019;34(1):81-103.
12. Lazic V, Trujillo-Vazquez A, Sobral H, Márquez C, Palucci A, Ciaffi M, et al. Corrections for variable plasma parameters in laser induced breakdown spectroscopy: Application on archeological samples. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc.* 2016; 122:103-13.
13. Kramida A, Olsen, K., Ralchenko, Yu. NIST LIBS Database - Atomic Spectra Database Lines [Internet]. [citado 11 de enero de 2018]. Disponible en: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
14. IVEA. MOBILIBS IVEA [Internet]. [citado 20 de diciembre de 2020]. Disponible en: <http://www.teo.com.cn/files/path/files/20130809110416.pdf>
15. IUMTEK Starup Cleantech. IUMTEK real-time analytics [Internet]. iumtek. [citado 6 de marzo de 2021]. Disponible en: <https://iumtek.com/>

MECHANICAL CHARACTERIZATION OF POLYMERIC FILMS BASED ON COPOLYMERS OF STYRENE AND BUTYL ACRYLATE OBTAINED BY HETEROGENEOUS POLYMERIZATION IN SEMICONTINUOUS

Mercedes Puca-Pacheco^{*a}, M. Guadalupe Neira-Velázquez^b, Gonzalo Canché-Escamilla^c

ABSTRACT

The aim of this work was to synthesize copolymers of styrene (St) and butyl acrylate (AB) cross-linked with allyl methacrylate by semicontinuous heterogeneous polymerization in order to study the mechanical properties of the polymeric films prepared from the latexes obtained. Copolymer latexes were stable and nanoparticles with spherical morphology were observed by Transmission Electron Microscopy (TEM). The latexes had final conversions between 92,5 and 97,0%, which were determined by the gravimetric method, and a solids content close to 20%. The nanoparticles of latex had an average diameter of 59,1; 55,1 and 49,0 nm for monomer dosing rates of 0,75; 0,45 and 0,15 g/min, respectively.

By means of mechanical characterization of the polymeric films and according to the statistical analysis, it was found that when the monomer dosage rate decreased in the synthesis, the mean particle diameter and molecular weight also decreased, and with it a decrease in its Young's Modulus (MPa).

Key words: Polystyrene, polymeric films, mechanical properties, semicontinuous, polymerization.

^a Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos UNMSM. Av. Germán Amézaga N° 375, Lima 01, CP 15081, Perú. email: mpucap@gmail.com

^b Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, No. 140, Col. San José de los Cerritos, CP. 25294, Saltillo, Coahuila, México.

^c Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 143, No. 130, CP 97200, Mérida, Yucatán, México

CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE PELÍCULAS POLIMÉRICAS BASADAS EN COPOLÍMEROS DE ESTIRENO Y ACRILATO DE BUTILO OBTENIDAS POR POLIMERIZACIÓN HETEROGÉNEA EN SEMICONTINUO

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue sintetizar un copolímero de estireno (St) y acrilato de butilo (AB) entrecruzado con metacrilato de alilo mediante polimerización heterogénea semicontinua con el fin de estudiar las propiedades mecánicas de películas poliméricas preparadas a partir de los látex obtenidos. Los látex de copolímero fueron estables y las nanopartículas con morfología esférica se observaron mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Los látex tuvieron conversiones finales entre 92,5 y 97,0%, las cuales fueron determinadas por el método gravimétrico, y un contenido de sólidos cercano al 20%. Las nanopartículas de látex tenían un diámetro medio de 59,1; 55,1 y 49,0 nm para velocidades de dosificación de monómero de 0,75; 0,45 y 0,15 g / min, respectivamente. Mediante la caracterización mecánica de las películas poliméricas y según el análisis estadístico, se encontró que cuando disminuía la velocidad de dosificación de monómeros en la síntesis, también disminuían el diámetro medio de partícula y el peso molecular, y con ello una disminución de su Módulo de Young (MPa).

Palabras claves: Poliestireno, películas poliméricas, propiedades mecánicas, semicontinuo, polimerización.

INTRODUCTION

In the last years, interest in obtaining new materials with better mechanical characteristics and properties than those of the materials already known has increased in order to satisfy the modern technology needs. Among the materials of great interest are the polymeric materials, and to obtain them there are many polymerization techniques, for instance: emulsion and microemulsion polymerization, which have many advantages over other polymerization techniques. These advantages include: better control of reaction temperature, high rates of reaction, higher molecular weights ($> 1 \times 10^6$ g/mol), possibility to control the molecular weight (using chain transfer agents), low viscosity latex and elimination of environmental pollution risks^{1,2}.

However, one of the drawbacks of microemulsion polymerization are the high concentrations of surfactant used and the low polymer/surfactant ratio in the final latex. To mitigate this problem, Rabelero et al. (1997) reported the microemulsion of styrene polymerization, where polystyrene latex with high content of solids (around 40%) was obtained by adding a

monomer semi-continuously during the polymerization process. These authors reported an increase in the polymer/surfactant ratio of up to 3/1. Besides, this ratio was improved up to 10/1^{3,4}.

Currently, the semicontinuous emulsion copolymerization process is widely used in the industry due to a great number of advantages compared to the conventional batch process. These advantages include: The control of polymerization rate, particle diameter, particle morphology and chemical composition of copolymer^{5,6}.

Synthesized polymers are aqueous emulsions of acrylic polymers that are environmentally friendly and can be used in coatings and adhesives⁷. The presence of an elastomer such as butyl acrylate in the copolymer allows the film formation allowing chain interdiffusion inside the polymer, and this phenomenon will now occur if just polystyrene is used.

The physical and mechanical properties of thin polymer films are important from both an academic and an industrial point of view. These properties are affected not only by the nature of the polymer², but also by the method of film preparation and conditioning.

By means of the present study, poly (styrene-co-butyl acrylate) were synthesized by semi-continuous heterogeneous polymerization, and it was found that as the monomer feed rate decreases, copolymer nanoparticles with smaller diameter and lower molecular weight are obtained causing a decrease in their Young's modulu.

EXPERIMENTAL PART

Materials

Styrene (St) with 99,0% of purity was obtained from Merck (USA), and was passed through a TR-7 column to eliminate the inhibitor (t-Butylcatechol). The butyl acrylate (AB) with a purity of 99,0% obtained also from Merck, was passed through a HR-4 column to eliminate the inhibitor (hydroquinone methylester). Allyl methacrylate (ALMA) with 99,0% of purity was obtained from Sigma-Aldrich (USA). Sodium dodecyl sulfate (SDS) was obtained from Merck Peruana S.A. with 99,0% of purity. Ammonium persulfate (APS) obtained from Merck with 99,5% of purity was used as initiator. Hydroquinone (HQ) with 99,5% of purity was purchased from Merck and was used as a reaction inhibitor. Bidistilled water with a conductivity lower than 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ was used.

Synthesis of poly(styrene -co-butyl acrylate) by semicontinuous heterogeneous polymerization.

Polymerization reactions were performed at 70 °C in a 300 ml reactor with three dill bits. First 0,5 g of SDS was dissolved in 79,3 g of bisdistilled water. To that end, they were in constant shaking at 450 rpm, and to keep an inert atmosphere during the reaction, nitrogen gas was bubbled for 1 hour and then 0,2 g of APS initiator was poured, and after that, dosing of the organic mixture composed of 8 g of styrene, 12 g of butyl acrylate and 0,2 g of allyl

methacrylate (crosslinking agent) was initiated. For dosing of reactives, a New Era NE 300 syringe pump was used (See Figure 1). Polymerization reactions were carried out with mass flow dosing of 0,15; 0,45 and 0,75 g/min. Once the dosing finished, an additional hour was given to complete the polymerization reaction.

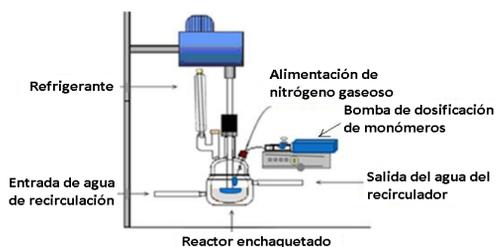


Figure 1. Diagram of the reaction system of the semi-continuous heterogeneous polymerization.
Source: self made.

Samples were taken during the polymerization at different reaction times to determine conversion. Sampling was also carried out at the end of the polymerization to determine the particle diameter.

Experimental Design

For this study, an experimental design was proposed through a factor analysis 2^2 with center point and the two factors of study were the diameter of the poly(styrene co-butyl acrylate) particle and the temperature of film formation and of two levels for each factor: high level (+) and low level (-). Additionally, in this method center points was added to the design 2^2 (see Table 1). The response variables for the study were the mechanical properties of films such as Young's modulus, yield strength, deformation at break and hardness.

Table 1. Experimental Design.

Notation (Dn)(DT)	Particle diameter (Dn) (nm)	Drying temperature (DT) (°C)
(-) (-)	49,0	25
(-) (+)	49,0	75
(+) (-)	59,1	25
(+) (+)	59,1	75
(0) (0)	55,1	50

Polymeric Film Formation

Polymeric films were formed using poly(styrene-co-butyl acrylate) latexes obtained through a semicontinuous heterogeneous polymerization. The latexes obtained in this step, were deposited in petri dishes and dried during 7 days at temperatures of 25, 50 and 75°C.

Characterization

Polymerization kinetics were studied through the gravimetric method.

Particle size measurements were made by light scattering (DLS) on a Malvern Zetasizer Nano-ZS90 at 25 ° C.

The thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the thermal stability and the decomposition temperature of the copolymer, was carried out in an equipment TA Instruments model Q500. The samples were analyzed from 0 - 800 ° C at a heating rate of 10 ° C/min under an inert atmosphere of nitrogen gas.

To determine the glass transition temperature, the Differential Scanning Calorimeter TA Instruments model Q200 was used. For the analysis, 10 mg of sample was weighed into aluminum trays, sealed and placed in the equipment. The analysis conditions were established from -75 to 150 ° C with a heating rate of 10 °C/min under a nitrogen gas flow of 50 mL/min to maintain an inert atmosphere and three scans were carried out for each sample, a first heating was to erase the thermal history of the material, cooling and a second heating to determine the thermal transitions of the material.

The average molecular weights in number, M_n , and polydispersity index (M_w/M_n), of the styrene and butyl acrylate copolymers obtained in the present work, were determined in a Hewlett Packard (HPLC 1100) equipment, using polystyrene standards and tetrahydrofuran (THF) as mobile phase, at room temperature.

For the morphological study, a JEOL CX-100 Transmission Electron Microscope (TEM) was used. To carry out this test, two latex drops were used and were diluted in 5 ml of distilled water and deposited on a Formvar-coated grid, and then they were dried and observed in TEM under an acceleration voltage of 30 kV.

Stress and hardness tests were among the mechanical tests performed. For the stress test of poly(styrene-co-butyl acrylate) films, they were cut with the following dimensions: 10 mm wide, 50 mm long and with a thickness of 20 microns approximately. The device used to carry out the mechanical tests was a United SFM-10 universal testing machine and using a 20 pound-strength cell. To determine the deformation rate, the ASTM, D-882 method was used. To determine hardness, the ASTM D2240 method was used, using a PTC Instrument Model 320 Shore A Durometer.

Statistic Analysis

Shapiro test was used to evaluate if the data were according to a normal distribution, and the variance analysis of response variables (mechanical properties of films) was performed. The statistical software STATGRAPHICS Centurion XVI was used and the analysis of the effects was carried out with a significance level of 5%.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Copolymer Synthesis

Figure 2 shows the instantaneous conversion curve (X_i) against normalized time (t_{rel}) defined as the relationship of sampling time with respect to total addition time, for the semicontinuous polymerization process of styrene and butyl acrylate. Here the instantaneous conversion is the monomer fraction added to time t_r that is converted to a polymer, since the global conversion is the total monomer fraction added in the process that has reacted on time t_r .

Figure 2 also shows that the instantaneous conversion increases quickly and reaches high values at relatively short times ($t_r < 0,3$). For $t_r > 0,3$; the instantaneous conversion increases very slowly and remains high through all the reaction. In addition, since styrene and butyl acrylate have a low solubility in water, polymerization is carried out through micellar nucleation, instead of homogeneous nucleation.

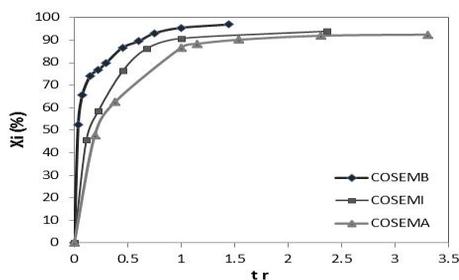


Figure 2. Instantaneous conversion curves (X_i %) vs. relative time (t_r) in copolymerization of styrene and butyl acrylate at a high (COSEMA), intermediate (COSEMI) and low (COSEMB) monomer dosing rate, respectively.

Moreover, final conversions (X_i %) of 92,5; 94,0 and 97,0% were obtained at a high (COSEMA), intermediate (COSEMI) and low (COSEMB) monomer dosing rate, respectively. The average diameters of the nanoparticles of final latexes were 59,1; 55,1 and 49 nm for high (COSEMA), intermediate (COSEMI) and low (COSEMB) dosing rates, respectively. The instantaneous monomer conversion was higher than 92,5 wt% indicating that the monomers were reacted as they were fed into the reactor. Despite the difference in monomer reactivity ratios, the semicontinuous reactions carried out under starved monomer conditions led to the formation of a constant composition polymer with the same composition as the monomer feed.

In batch emulsion polymerization, the composition of the copolymer is controlled by the reactivity of styrene with respect to butyl acrylate. According to the values of the reactivity ratio of the monomers reported for this system⁸ ($r_{St} = 1,006$ and $r_{BA} = 0,232$), a random copolymer is obtained with a large proportion of St in the copolymer. However, in the semicontinuous process, at low monomer addition rates, a random copolymer is obtained with a composition similar to the feed ratio⁹.

Therefore, the particle size of copolymers decreases when the dosing rate of the monomer mixture composed of styrene and butyl acrylate decreases in the semicontinuous heterogeneous polymerization (see Table 2). Also, the instantaneous conversions decreased through the reaction when the dosing rate of the monomer was increased (see Table 2 y Figure 2).

Table 2. Particle diameter and final Conversion.

Notation (Dn)(DT)	Particle diameter (Dn) (nm)	Drying temperature (DT) (°C)	Monomer ratio $r = \frac{m St(g)}{m AB(g)}$	Dosing flow (g/min)	Conversion final (%Xi)
(-) (-)	49,0	25	8/12	0.15	97.0
(-) (+)	49,0	75	8/12	0.15	97.0
(+) (-)	59,1	25	8/12	0.75	92.5
(+) (+)	59,1	75	8/12	0.75	92.5
(0) (0)	55,1	50	8/12	0.45	94.0

This similar development was reported by Lopez *et al.*, (2006) where a semicontinuous heterogeneous polymerization process was carried out for the synthesis of poly (Methyl-Methacrylate) varying the monomer dosing rate¹⁰. This effect explains that the lower the monomer dosing rate, avid conditions of monomer are achieved, allowing the formation of a greater number of particles and lower growth speed of the particles formed¹¹, and thereby, smaller particles are obtained due to the nucleation of a great number of smaller polymer particles.

Molecular weight and thermal analysis.

Table 3 shows the molecular weight values for the different polymerization reactions, at different dosage flows and drying temperatures of the films. In general, the molecular weights obtained at a high dosage speed of 0,75 g/min are greater than those reached by those dosage speed of 0,45 g/min and 0,15 g/min. Number average molecular weights (Mn) were obtained between values of 205526 g/mol and 287055 g/mol, being values lower than those normally obtained by microemulsion polymerization, in which high molecular weights can be reached (Mn > 10⁶ g/mol). In the semicontinuous polymerization process, it was obtained that by decreasing the monomer dosage flow, polymers with smaller particle size, lower molecular weight and lower glass transition temperature are obtained. Particles with polydispersities (Mw/Mn) within the range of 1,215-1,347 were obtained.

Table 3. Average particle diameters (Dn), number average molecular weight (Mn) Polydispersity index (Mw/Mn), glass transition temperature (Tg) and TGA.

Notation (Dn)(DT)	Particle diameter (Dn) (nm)	Drying temperature (DT) (°C)	Number average molecular weight (Mn)	Weight average molecular weight (Mw)	Polydispersity PDI = Mw/Mn	Glass transition temperature (Tg) (°C)	TGA (°C)
(-) (-)	49,0	25	205526	249714	1,215	2,70	403,64
(-) (+)	49,0	75	209129	260366	1,245	3,20	406,75
(+) (-)	59,1	25	287055	379200	1,321	6,52	403,27
(+) (+)	59,1	75	284317	370181	1,302	6,04	408,99
(0) (0)	55,1	50	251082	338208	1,347	3,62	408,82

The glass transition temperatures were between 2,70 and 6,52 °C and it is important to know them since they determine the Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of latex, since at temperatures higher than the Tg the formation of films, and below said temperature, the films fully solidify increasing their rigidity, and therefore, they would not form continuous films (see Table 3)

The TGA values were between 403,64 and 408,99 °C, which indicates that at these temperatures, thermal decomposition occurs with the formation of volatile reaction products. The behavior in the molecular weight reported here has also been observed by other authors (Xue *et al.*, 2005; Al-Bagoury and Yaacoub, 2003)^{12, 13}. When the monomer dosage flow increases, the monomer concentration in the particles is also increased, since the polymerization rate is directly proportional to the monomer concentration in the particles, the polymerization rate is also increased. This implies that the spreading chains add more monomeric units to their structure before undergoing any termination reaction, which increases the molecular weight.

Morfology study

Figures 3 (a), (b) and (c) show the micrographs obtained by TEM. They show the spheroidal form and the homogeneous sizes of the nanoparticles of poly(styrene –co- butyl acrylate).

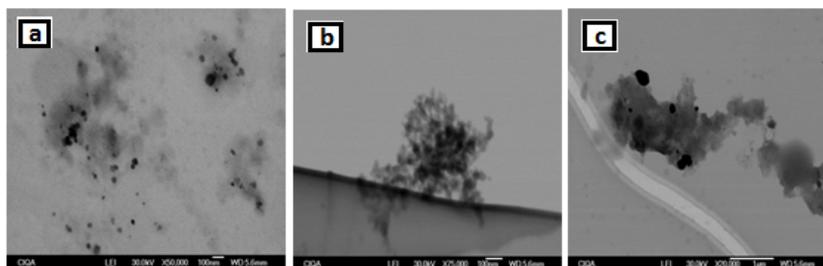


Figure 3. Micrographs of nanoparticles of copolymers obtained through Transmission Electron Microscope (TEM) when a) low monomer dosing rate; b) intermediate dosing rate and c) high monomer dosing rate were used in the copolymer synthesis.

Film properties

Table 4 shows the Young's modulus, the yield strength, the percentage of deformation and hardness of the polymeric films. It can be said that there is a slight dependence of the mechanical properties on the formation temperature of the polymeric films and this is related to the high energy of activation and consequently, to the high interdiffusion of copolymer chains¹⁴.

For the formation of the polymeric film from latex, three stages take place in the drying process: a) Evaporation where the ordering and concentration of the particles occurs and the evaporation rate is constant (Steward et al., 2000)¹⁵; b) The deformation and coalescence of the particle where cohesion between the particles occurs, promoted by the force of the surface and allows their compaction; c) Increase of the cohesive force by the additional gradual coalescence of particles and interdiffusion of the ends and segments of the copolymer chain and the formation of chain entanglements¹⁶; and they are maintained by electrostatic and/or steric forces as a result of the presence of functional groups in the polymer chains. Therefore, among the possible links would be between the crosslinking agent (ALMA) and the main chain made up of Polystyrene and butyl polyacrylate.

Table 4. Elastic modulus, yield strength, deformation at break and hardness of polymeric films obtained from poly(styrene- co-butyl acrylate) latex through semicontinuous heterogeneous polymerization with high (COSEMA), low (COSEMB) and intermediate (COSEMI) dosing rate at temperatures of 25; 50 and 75°C.

Sample	Notación (Dn)(DT)	Particle diameter (Dn)	Drying temperature of film (DT) (°C)	Young's modulus (E) (MPa)	Strength (MPa)	Deformation at break (%)	Hardness Short A
COSEMB	(-) (-)	49,0	25	1,22 ± 0,13	2,31 ± 0,42	1017 ± 80	16,6 ± 0,52
COSEMB	(-) (+)	49,0	75	1,31 ± 0,13	2,97 ± 0,57	1009 ± 36	19,2 ± 0,42
COSEMA	(+) (-)	59,1	25	1,77 ± 0,49	2,37 ± 0,52	1078 ± 141	16,8 ± 0,79
COSEMA	(+) (+)	59,1	75	2,06 ± 0,26	2,92 ± 0,55	831 ± 87	18,4 ± 0,84
COSEMI	(0) (0)	55,1	50	1,28 ± 0,18	1,58 ± 0,24	889 ± 72	17,6 ± 0,52

Furthermore, the use of the crosslinking agent, such as the allyl methacrylate improves the copolymer solvent resistance, as well as its mechanical properties (higher rigidity). In this work, 1% w of the total mass of monomers was used. The use of allyl methacrylate (crosslinking agent) also improves the copolymer optical properties for a possible application of this material in the microelectronic field¹⁷.

Therefore, by means of semicontinuous polymerization, copolymer particles are obtained with smaller particle sizes, high solids content and lower molecular weights than those reported by microemulsion polymerization. Through the present study it is shown that the mechanical properties depend on the diameter of the particle, its molecular weights and also the production process, in this case the heterogeneous semi-continuous polymerization was

used. Also, as the monomer dosage flow decreases, the particle size and molecular weight decrease, causing the polymers to have lower Young's module.

Table 5 shows the variance analysis for Young's modulus, yield strength, deformation at break (%) and hardness. According to Table 4, when the temperature increases, hardness increases. This is due to the fact that the material rigidity increases due to cross-links resulted from the increase of the film formation temperature.

Based on these results of the Young's modulus shown in Table 5, the Shapiro-Wilk test (normality test) was performed. This test indicates that the data were according to a normal distribution with $(p\text{-value}=0,01) = 0,7300$.

When all the results showed a normal distribution, a variance analysis of the results obtained from the Young's modulus (MPa) was performed, which are shown in Table 5 and it shows that there is no effect of the film formation temperature ($p\text{-value} = 0,2864$), and of the interaction of both factors (film formation temperature and particle size) ($p\text{-value}=0,9788$). However, the particle diameter conversely affects the Young's Modulus, since the $p\text{-value}$ was 0,0131 (a value $< \alpha =0,05$). On the other hand, it was found that the polymeric film formation temperature directly affects the hardness of the copolymer since the $p\text{-value}$ was 0,0112.

Table 5. Variance analysis for Young's modulus, yield strength, deformation at break and hardness.

<i>Effects and interactions</i>	<i>Value-P*</i>
<i>Young's Modulus (E):</i>	
Main effects	
A: Particle diameter	0,0131
B: Temperature	0,6754
AB	0,9788
<i>Yield Strength:</i>	
Main effects	
A: Particule diameter	0,1835
B: Temperature	0,4820
AB	0,8052
<i>Deformation at Break:</i>	
Main effects	
A: Particle diameter	0,2093
B: Temperature	0,5268
AB	0,7352
<i>Hardness:</i>	
Main effects	
A: Particle diameter	0,1307
B: Temperature	0,0112
AB	0,8566

*Statistic test

CONCLUSIONS

The synthesis of poly(styrene-co- butyl acrylate) through the semicontinuous heterogeneous polymerization provided spheroidal nanoparticles with particle diameter smaller than 60 nm, with conversions between 93 and 97%, and therefore, high content of solids close to 20%.

The particle size of copolymers decreased when the dosing rate of the monomer mixture composed of styrene and butyl acrylate decreased in the semicontinuous heterogeneous polymerization process.

As the styrene and butyl acrylate copolymers with smaller particle diameter ($D_n < 59\text{nm}$) and low molecular weight were obtained, they presented a lower Young's modulus ($E < 2,06\text{ MPa}$). However, they presented a greater hardness and in statistics, it has been demonstrated that the particle size and molecular weight have been shown to influence Young's modulus with a confidence level of 95%.

An increase of temperature of polymeric film formation to a lower temperature of the polystyrene glass transition temperature ($T_g = 100\text{ }^\circ\text{C}$) (rigid polymer) and a higher temperature of the glass transition temperature of poly (butyl acrylate) ($T_g = - 50^\circ\text{C}$) (rubberized polymer), contributes to an increase of the polymer hardness due to cross-links resulting from the presence of double bonds.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge at the Research Center for Applied Chemistry (CIQA, Mexico) for the measurements at the TEM and the Scientific Research Center of Yucatán for the mechanical properties measurements.

REFERENCES

1. Gilbert RG. Emulsion polymerization. New York: Academic Press; 1995.
2. Puig JE. Microemulsion polymerization. In: Salomone JC, ed. Encyclopedia of polymeric materials. Boca Raton, Florida: CRC Press; 1996. 6: 4333-4341.
3. Rabelero M, Zacarías M, Mendizábal E, Puig JE, Dominguez JM, Katime I. High-content polystyrene latex by microemulsion polymerization. Polymer Bulletin. 1997; 38 (6): 695-700.
4. Puca M. Síntesis y caracterización de nanoestructurados mediante polimerización en microemulsión y su aplicación en la formación de películas. [Tesis para optar el título de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química]. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, Jalisco, México; 2005.
5. Aerdt AM, Theelen SJC, Smit TMC, German AL. Grafting of styrene and methyl methacrylate concurrently onto polybutadiene in semicontinuous emulsion processes

- and determination of copolymer microstructure. *Polymer*. 1994; 35 (8) 1648-1653.
6. Nunes JD, Asua JM. Theory-Guided Strategy for Nanolatex Synthesis. *Langmuir*. 2012; 28(19): 7333-7342.
 7. Koukiotis CG, Karabela MM, Sideridou ID. Mechanical Properties of Films of Latexes Based on Copolymers BA/MMA/DAAM and BA/MMA/VEOVA-10/DAAM and the Corresponding Self-Crosslinked Copolymers Using the Adipic Acid Dihydrazide as Crosslinking Agent. *Prog Organic Coat*. 2012; 75: 106-115.
 8. Ziaee F, Nekoomanesh M. Monomer reactivity ratios of styrene-butyl acrylate copolymers at low and high conversions. *Polymer* 1998; 39: 203-207.
 9. Šňupárek J, Krška F. Semicontinuous emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. *J Appl Polym Sci*. 1976; 20: 1753-1764.
 10. López RG, Ledezma R, Treviño ME, Elizalde LE, Pérez-Carrillo LA, Mendizábal E, Puig JE. Semicontinuous heterophase polymerization under monomer starved conditions to prepare nanoparticles with narrow size distribution. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2006; 45, 1463-1473.
 11. Sajjadi S. Particle formation under monomer-starved conditions in the semibatch emulsion polymerization of styrene. I. Experimental. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*. 2001; 39, 3940-3952.
 12. Xue Y, Jiang W, Zhao Y, Yang W, Fu S, Vormerg LJ. The Effects of Post-Addition Rate on Polymerization Rate and Molecular Weight in Modified Microemulsion Polymerization of MMA. *J Macromol Sci Part A: Pure and Appl Chem*. 2005; 42:1147-1158.
 13. Al-Bagoury M, YaJacoub E. Semicontinuous emulsion copolymerization of 3-O-methacryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose (3-MDG) and butyl acrylate (BA). Monomer feed addition. *J Appl Polym Sci*. 2003; 90 (8):2091-2102.
 14. Cheng KC. Effect of feed rate of monofunctional monomers on structure of hyperbranched copolymers formed by self-condensing vinyl copolymerization in semibatch reactor. *Eur Polym J*. 2014; 60: 98-105.
 15. Steward PA, Hearn J, Wilkinson MC. An overview of polymer latex film formation and properties. *Adv Colloid Interface Sci*. 2000; 86: 195–267.
 16. Koh AYC, Mange S, Bothe M, Leyrer RJ, Gilbert RG. The influence of copolymerization with methacrylic acid on poly(butyl acrylate) film properties. *Polymer*. 2006; 47: 1159-1165.
 17. Qu J, Cheng J, Wang Z, Han X, Zhao M. Synthesis, thermal and optical properties of crosslinked poly (isobornyl methacrylate-co-butyl acrylate) copolymer films. *Optical. Materials*. 2014; 36: 804-808

PELÍCULAS DELGADAS DE ZnSe MODIFICADAS CON Fe²⁺ Y Cu²⁺ PARA LA FOTOELECTROCATÁLISIS DE ANARANJADO DE METILO CON ESPECIES ACTIVAS DE CLORO

Manuel Alejandro Ramírez Ubillús^a, Hugo Arturo Alarcón Caveró^a

RESUMEN

Películas delgadas de seleniuro de zinc (ZnSe) modificadas con iones Fe²⁺ y Cu²⁺, fueron obtenidas por el método de electrodeposición y fueron estudiadas como catalizadores en el proceso de fotoelectrocatalisis para la degradación de anaranjado de metilo (AM) con especies activas de cloro. La caracterización del material sintetizado indicó la presencia de micropartículas con un tamaño de 0,5 µm. Los difractogramas de rayos X, mostraron los planos (111) y (220) de ZnSe, así como el plano (111) de FeSe. Así también, los espectros Raman mostraron vibraciones características del ZnSe. La presencia de Zn, Se y Cu fueron corroborados por la técnica EDS, en una proporción no estequiométrica. Las películas de ZnSe y ZnSe-Fe mostraron máximos de absorción cercanos a 545 nm, mientras que la película de ZnSe-Cu mostró una reducción de energía hasta 595 nm. El compuesto ZnSe mostró una buena actividad electrocatalítica con decoloración total en 45 min, al introducir los iones de Fe²⁺ y Cu²⁺, mejoró el tiempo de decoloración a 35 min para ZnSe-Fe y 25 min para ZnSe-Cu.

Palabras clave: Películas delgadas, fotoelectrocatalisis, remoción, colorantes.

THIN FILMS OF ZnSe MODIFIED WITH Fe²⁺ AND Cu²⁺ FOR PHOTOELECTROCATALYSIS OF METHYL ORANGE WITH ACTIVE CHLORINE SPECIES

SUMMARY

Thin films of zinc selenide (ZnSe) modified with Fe²⁺ and Cu²⁺ ions were obtained by the electrodeposition method and were studied as catalysts in the photoelectrocatalysis process for the degradation of methyl orange with active species of chlorine. The characterization of the synthesized material indicated the presence of microparticles with a size of 0.5 µm. The X-ray diffractograms showed the (111) and (220) planes of ZnSe, as well as the (111)

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210 - Rímac. Apartado 1301, Perú.
mru_quni@hotmail.com

plane of FeSe. Likewise, the Raman spectra showed characteristic vibrations of ZnSe. The presence of Zn, Se and Cu were corroborated by the EDS technique, in a non-stoichiometric proportion. The ZnSe and ZnSe-Fe films showed absorption maxima close to 545 nm, while the ZnSe-Cu film showed an energy reduction up to 595 nm. The compound ZnSe showed a good electrocatalytic activity with total discoloration in 45 min, when introducing Fe²⁺ and Cu²⁺ ions, the discoloration time improved to 35 min for ZnSe-Fe and 25 min for ZnSe-Cu.

Key words: Thin films, photoelectrocatalysis, dye removal.

INTRODUCCIÓN

En el pasado, los sistemas de saneamiento municipal para el tratamiento de efluentes de industria textil eran efectivos para eliminar los colorantes insolubles en agua. Sin embargo, con el uso creciente de colorantes solubles en agua, los tratamientos biológicos convencionales no logran la eliminación adecuada de estos compuestos¹.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso capaz de reducir la concentración de contaminantes orgánicos hasta un nivel donde no representen una amenaza al sistema biótico donde llegan los efluentes acuosos e inclusive es posible la mineralización ya que es un proceso no selectivo, lo que permite que contaminantes no biodegradables puedan ser tratados dentro de aguas residuales en las que aparecen muchos compuestos orgánicos². Por otra parte, el tratamiento por oxidación electroquímica es una tecnología emergente utilizada para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos del agua y aguas residuales por oxidación directa o indirecta. Para el primer caso, en un proceso de oxidación anódica directa, los contaminantes se adsorben primero en la superficie del ánodo y luego se destruyen por la reacción de transferencia de electrones anódica. Luego, en el segundo caso, en un proceso de oxidación indirecta, los oxidantes fuertes como el HClO/Cl₂, O₃ y H₂O₂ se generan electroquímicamente, consecuentemente los contaminantes se destruyen en el bulk de la solución por reacción de oxidación por la especie generada en el electrodo. Asimismo, todos los oxidantes se generan *in situ* y se utilizan inmediatamente³. La eficiencia fotocatalítica se puede mejorar aplicando un potencial electroquímico a un fotocatalizador. El proceso denominado fotoelectrocatalisis conduce a una mejor separación de los portadores de carga, lo que conduce a una fotooxidación mejorada de los compuestos orgánicos⁴.

Dicho esto, esta investigación se realizó con el propósito de plantear un método alternativo para descontaminar aguas de colorantes orgánicos mediante la unión de dos técnicas: fotocatalisis y electrocatalisis. Consiguientemente, películas delgadas de materiales fotoactivos depositados sobre sustratos conductores son materiales muy prácticos y relativamente baratos de reproducir, fueron usadas como catalizadores aprovechando las propiedades ópticas del semiconductor seleniuro de zinc, y con la ayuda de un potencial eléctrico para la generación de especies activas de cloro, potenciadas con la presencia del ion cloruro en el medio, para promover una degradación eficiente.

PARTE EXPERIMENTAL

Electrodeposición

Para la electrodeposición de todas las películas se utilizó un sistema de tres electrodos, figura 1A. Como sustrato FTO (óxido de estaño dopado con flúor) electrodo de trabajo de dimensiones 2 cm x 3,5 cm, como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino de dimensiones 4 cm x 1 mm y como electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3,5 M), se trabajó a una temperatura de 70°C y a un pH controlado de 2,5.

Se trabajó con un potenciostato Autolab PGSTAT 204, primero se realizó la voltametría cíclica para obtener el potencial de deposición adecuado y luego utilizando la cronoamperometría se realizó la electrodeposición. Los voltagramas mostrados se trabajaron a pH de 2,5 con una velocidad de barrido de 50 mV/s excepto donde se muestra con condiciones diferentes.

Se realizó una limpieza química a los sustratos para tener una superficie homogénea que permita la formación de la película sobre la superficie del FTO, primero se sumergió en un baño de HCl y lejía (1/1 v/v) por 10 min, así también, se limpió con detergente caliente lavándolo con agua destilada y por último se llevó las películas a un baño con isopropanol y etanol 1/1 en ultrasonido.

Los reactivos empleados en la síntesis y sus concentraciones trabajadas fueron: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Parmeac, 50 mmol L⁻¹), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , KCl y polivinilpirrolidona PVP (Aldrich Sigma, 10, 1, 100 mmol L⁻¹ y 4 g L⁻¹), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, anaranjado de metilo (Riedel-de Haen, 1, 0,05 mmol L⁻¹), H_2SO_4 (Fermont, 98 % (m/m)). Todos de grado PA.

La solución de trabajo consistió en un baño con solución precursora de zinc, ZnSO_4 , y SeO_2 , regulando el pH a 2,5 con ácido sulfúrico, también se añadió PVP para mejorar la homogeneidad de las películas. Por otro lado, para sintetizar las películas ZnSe-Fe y ZnSe-Cu, a la solución de trabajo inicial se añadieron los iones Fe^{2+} y Cu^{2+} respectivamente, en forma de sales. Todas las soluciones fueron preparadas con agua ultrapura (18M Ω) y se controló la temperatura con un termostato a 70 °C.

Para la película de ZnSe, se determinó primero el potencial de deposición de sus especies precursoras Zn^{2+} y Se^{4+} , de manera independiente y luego juntas, bajo las condiciones de trabajo mediante voltametría cíclica. Luego el ZnSe se depositó por cronoamperometría con el potencial determinado anteriormente, la electrodeposición para este caso fue de 60 min a un potencial de -0,8 V. Seguidamente, para las películas modificadas con iones Fe^{2+} y Cu^{2+} , se realizó la electrodeposición por cronoamperometría con los potenciales de -0,8 V y -0,7 V para hierro y cobre, respectivamente, debido a que estas daban las mejores eficiencias catalíticas, para un tiempo de deposición de 60 min.

Caracterización

Las películas fueron caracterizadas tal como fueron obtenidas del baño químico, sin tratamiento previo, Se caracterizó por UV-Vis DRS en el rango de 200 a 800 nm en un

equipo CARY 60 Agilent Technologies con accesorio de esfera integradora. Se caracterizó por espectroscopia Raman desde el rango de 150 a 900 cm^{-1} en un equipo Horiba Scientific con láser de 532 nm. Se caracterizó por XRD con un equipo X'pert MPD Philips, equipado con una fuente de $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), con ángulo de barrido (2θ) desde 20 a 80°. Para realizar la técnica SEM se utilizaron dos equipos SEM EVO MA 10 Zeiss Oxford 20 mm y XMAX SU8230 Hitach con un rango desde 2,5 μm hasta de 200 nm. Para realizar la técnica EDS se usó el equipo EVO MA 10 acoplado al microscopio electrónico.

Fotoelectrocatalisis

Las pruebas de electrocatalisis y fotoelectrocatalisis fueron realizadas con la técnica de cronoamperometría a potencial constante -1 V, la concentración de anaranjado de metilo fue constante = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, además los ensayos fueron realizados a temperatura ambiente 298 K. Se hicieron pruebas de degradación para el colorante anaranjado de metilo utilizando el sistema de la figura 1B, y se utilizó KCl 0.1 mol L^{-1} como electrolito soporte. No se modificó el pH para ningún caso.

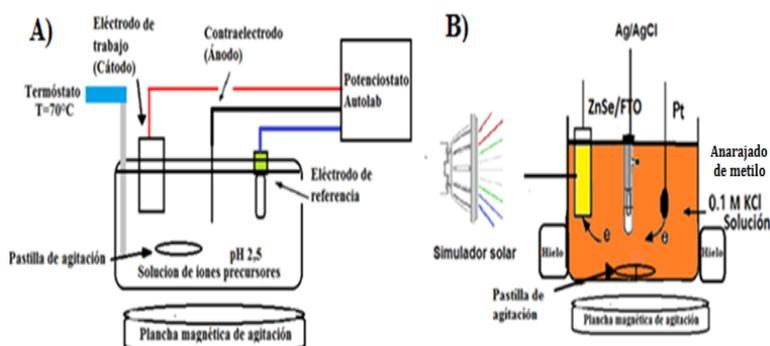


Figura 1. A) Diagrama del sistema tres electrodos utilizados en la electrodeposición
 B) Diagrama esquemático del sistema para la decoloración de AM.

Se retiraron alícuotas cada cierto tiempo, se hicieron barridos de 220 a 600 nm y se midieron las absorbancias a 465 nm a diferentes tiempos, para finalmente compararse los rendimientos catalíticos de las diferentes películas a temperatura ambiente. Se utilizaron dos focos simuladores: uno que emite radiación en todo el espectro visible con una potencia de 300 W al cual llamaremos **luz visible** y el segundo un foco LED color azul con potencia de 40 W al cual llamaremos **luz azul**, además para la luz visible se tuvo que utilizar un sistema de refrigeración para no alterar la temperatura de la catálisis y que los resultados sean los más homogéneos posibles.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Voltametría cíclica

En la figura 2 se presenta el mecanismo para la formación de la película, primero el óxido de selenio reacciona con el agua para formar el ácido selenioso H_2SeO_3 , luego este en presencia del ácido se reduce para formar selenio metálico, que se deposita como sólido rojizo-naranja, por último, este reacciona con el zinc presente en el baño acuoso para formar seleniuro de zinc⁵ a $-0,8V$, (ec. 1), como una película delgada que presenta una coloración amarillo-naranja.



El zinc se logró reducir a $-0,8 V$, con un potencial de reducción menor al $-1,2 V$ encontrado en la figura 2, este potencial más positivo⁶ se debe a la energía ganada en la formación del $ZnSe$, cuando en el baño de deposición está presente el selenio. A este potencial se le conoce como potencial de co-deposición.

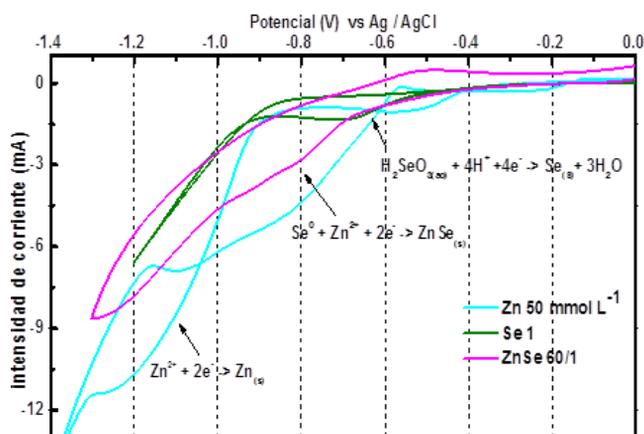
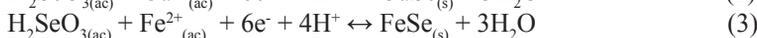
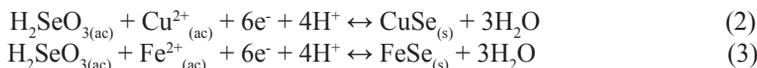


Figura 2. Voltametría cíclica $Zn = 50 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $Se = 1 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ y $Zn/Se 60/1 \text{ mmol L}^{-1}$, $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Así también, el pH desempeñaba un papel fundamental debido a que pH mayores de 2,5 favorecía la reducción de zinc hasta la formación de zinc metálico y desfavorecía la reducción de selenio, sin embargo, a pH menores de 2,5 la deposición de selenio se veía muy favorecida, depositándose una gruesa película de selenio rojo, en cuanto al zinc este no tiende a depositarse⁷ sobre el electrodo a pH menores a 2,5.

Las soluciones fueron purgadas con nitrógeno gaseoso para evitar la formación de óxidos metálicos. Se proponen las siguientes reacciones cuando se agregan los metales al sistema híbrido⁷.



En la figura 3A, se puede notar el pico de reducción de cobre a $-0,43$ V de Cu^{2+} a Cu^+ . La reacción propuesta es el número 2 a $-0,85$ V, aproximadamente, dándose la reducción de cobre formando el seleniuro correspondiente, y a su vez se forma la película de ZnSe a $-0,8$ V. En la figura 3B, no se aprecian los picos de reducción del hierro como en el caso del cobre, ya que es de muy baja intensidad de corriente. La formación de la película donde se ve un desplazamiento positivo a $-0,68$ V, reduciendo el hierro y formando el compuesto FeSe dentro de la película de ZnSe, como mostrado en la ec. 3. La inserción en la figura 3B, corresponde a la voltametría cíclica de la especie Fe^{2+} bajo las condiciones de deposición, se puede notar dos picos de reducción de Fe^{2+} a Fe^+ y Fe^{2+} a Fe . Además, experimentalmente se vio la deposición de una ligera capa de hierro metálico, con todo lo anterior expuesto queda demostrado que el hierro se reduce sobre la película.

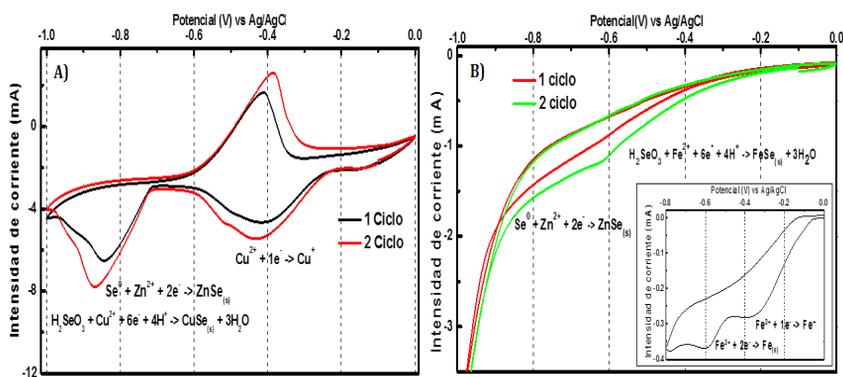


Figura 3. Voltametría cíclica A) $Cu = 1$ mmol L^{-1} , $Se = 1$ mmol L^{-1} , $Zn = 50$ mmol L^{-1} , purgado con $N_{2(g)}$, $T = 70$ °C B) $Fe = 10$ mmol L^{-1} , $Se = 1$ mmol L^{-1} , $Zn = 50$ mmol L^{-1} , purgado con $N_{2(g)}$, velocidad de barrido = 25 mV s^{-1} , $T = 70$ °C. La inserción en la figura B corresponde a la voltametría cíclica $Fe = 5$ mmol L^{-1} , $T = 70$ °C, purgado con $N_{2(g)}$.

La película de ZnSe presenta un máximo de absorción a aproximadamente a 546 nm \diamond $2,27$ eV. En el caso del sistema híbrido ZnSe-Fe, se observa un pico de absorción a 544 nm \diamond $2,28$ eV, aproximadamente, no se observa un cambio aparente en la longitud de onda debido a la baja presencia del Fe^{2+} en el sistema híbrido. Por último, en el sistema híbrido ZnSe-Cu, se puede observar un pico a aproximadamente 595 nm \diamond $2,08$ eV, que correspondería al máximo de absorción de la película.

Se hizo un estudio superficial de las películas delgadas de ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu por microscopía electrónica de barrido, los resultados se muestran en la figura 4. Las cuales indican que las partículas tienden a ser esféricas, especialmente en el caso del sistema híbrido ZnSe y ZnSe-Fe, las cuales presentan un tamaño promedio de 400 nm y 300 nm, aproximadamente, y en el caso del sistema híbrido ZnSe-Cu también se presentan nanopartículas cuasiesféricas que presentan un tamaño de 450 nm, aproximadamente. El tamaño promedio de las películas está un poco mayor a lo hallado en la literatura $100-200$ nm⁸, esto posiblemente a la adición del surfactante PVP y la mayor concentración de zinc

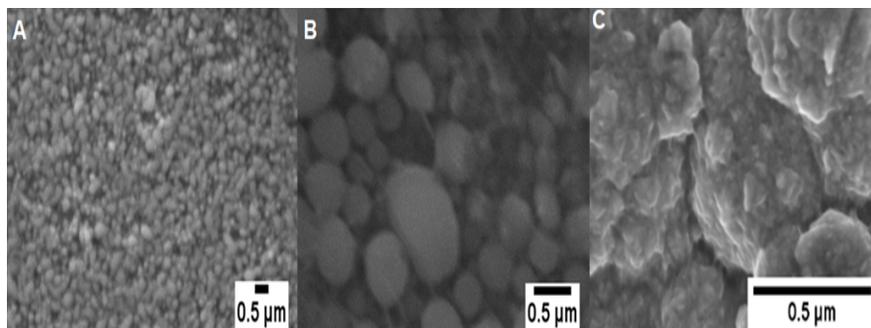


Figura 4. Imágenes SEM de A) ZnSe, B) ZnSe-Fe y C) ZnSe-Cu.

Se analizaron las películas delgadas por EDS, los porcentajes mostrados están en relación a la masa relativa del elemento. En la película de ZnSe, se encontró la presencia de selenio (24,3 %) así como una pequeña fracción de zinc (1,7 %), lo cual nos sugiere una relación estequiométrica de ZnSe de 1/14,3. Luego, para la película de ZnSe-Fe se pudo notar, de igual modo, la presencia excesiva de selenio (32,9 %) y una pequeña fracción de zinc (3,9 %) la cual genera una relación estequiométrica Zn/Se de 1/17,3 pero no se encontró la presencia de hierro. Por último, en la película de ZnSe-Cu, se encontró la presencia de cobre (12,9 %), selenio (25 %) y zinc (5,6 %) haciendo el mismo cálculo, como en los casos anteriores, obtenemos una relación estequiométrica de Zn/Se/Cu 1/4,5/2,3, esto nos da a entender que el cobre se deposita de una manera más efectiva que el hierro.

En la figura 5A se muestran los espectros Raman de las películas sintetizadas. Se puede observar el pico característico del selenio trigonal⁹ a 230 cm^{-1} , mientras que el pico a 251 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento A1 de la fase de selenio amorfo⁹, esto da como evidencia que hay fases de selenio que no han reaccionado con el zinc, sin embargo, el pico de ZnSe no se puede visualizar debido a que el límite de detección del equipo no permite distinguir el pico del selenio trigonal. En la película de ZnSe-Fe, se observa el pico característico del ZnSe a 236 cm^{-1} y además el pico a 183 cm^{-1} corresponde al modo de vibración del Se-Se¹⁰. De manera similar en la película de ZnSe-Cu, se puede apreciar el pico del ZnSe a 239 cm^{-1} , esta vibración es característica del ZnSe⁸ y es el fonón tipo longitudinal óptico, esta vibración varía entre 234 cm^{-1} hasta 239 cm^{-1} dependiendo del tamaño de las partículas, entonces se puede afirmar que, para el caso de los dopajes con Fe y Cu, las fases de selenio elemental están en menor cantidad y no son detectables por esta técnica.

En la figura 5B, se muestran los difractogramas de las películas de FTO, ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu. Para la primera película de ZnSe, se muestran dos planos, el primero a un ángulo de 27,4° pertenece al plano (111) y el ángulo 44,8° se aproxima al plano (220) de la película de ZnSe¹⁰. Además, en la película de ZnSe-Fe se tiene un pico a un ángulo a 34,8° que podría ser el plano característico (111) del FeSe¹¹, asimismo se encontró la presencia de una

banda a $27,4^\circ$ que sería del plano (111) de ZnSe y una banda de baja intensidad a $44,5^\circ$ que correspondería al plano (220) del ZnSe.

Finalmente, para ZnSe-Cu, la banda a $27,4^\circ$ del plano (111) se presentó con muy baja intensidad, pero el pico característico a $44,7^\circ$ del plano (220) del ZnSe, fue más intenso. La distancia interplanar fue calculada por la ley de Bragg para los ángulos $27,4^\circ$, $34,8^\circ$ y $44,8^\circ$ dando como resultados $3,25 \text{ \AA}$, $2,02 \text{ \AA}$ y $2,58 \text{ \AA}$, respectivamente.

Los demás picos de gran amplitud son debidos al sustrato FTO marcados con un asterisco.

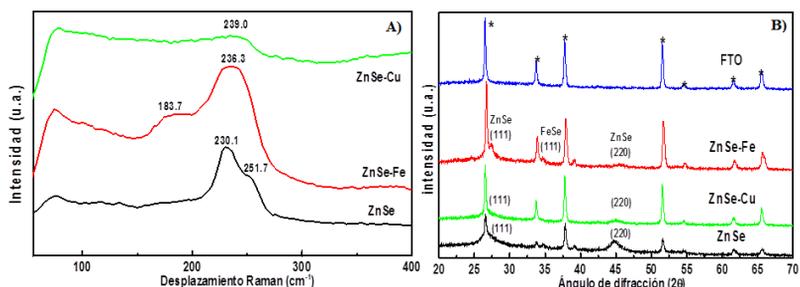


Figura 5. A) Espectro Raman de las películas sintetizadas ZnSe, ZnSe-Fe y ZnSe-Cu B) Patrones de difracción de rayos X para las películas sintetizadas.

La alta proporción de selenio presente en la película se debe al método de síntesis, cuando depositamos el seleniuro de zinc se necesita primero el selenio (0) precursor que se obtiene a partir del ácido selenioso, entonces este paso es determinante en la síntesis porque dependiendo de cuanto selenio pase a reaccionar con el zinc se formará una fase donde la relación estequiométrica de zinc y selenio sean 1/1, aunque esto parece no ocurrir en el sistema híbrido de ZnSe-Cu, donde por cada mol de selenio está presente una mol de zinc y una mol de cobre, al parecer la reacción con cobre sería más efectiva que con zinc y forme una nueva fase. Y en el caso del sistema híbrido de ZnSe-Fe no puede ser detectado hierro por esta técnica. Se puede concluir que por espectroscopía Raman, DRX y EDS se mostró la presencia en exceso de selenio elemental.

Fotoelectrodegradación del anaranjado de metilo

En la figura 6, se observa la actividad electrocatalítica de todas las películas. Se aprecia que el sistema híbrido de ZnSe-Fe no es tan efectivo, mientras que con cobre aumentó en comparación con la película de ZnSe-Fe. Se resalta que la película de ZnSe es la que presenta mayor rendimiento electrocatalítico, alcanzando una decoloración de 96,5 % en 45 min de catálisis. Las diferencias entre los rendimientos catalíticos se deben principalmente a las conductividades de las películas, esto determina la cantidad de corriente en la superficie del electrodo.

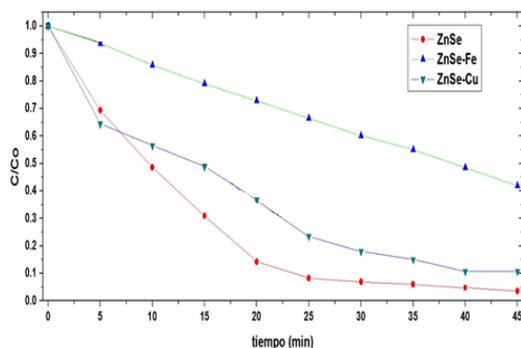


Figura 5. Electrodegradación de AM con diferentes catalizadores, $KCl = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $AM = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = $-1V$.

En la figura 7 se muestran la fotoelectrodegradación del AM, con irradiación luz azul en la figura 7A. Para el caso de los dopante de Fe^{2+} y Cu^{2+} se mostró rendimientos similares, esto debido al factor de fotocatalisis y que las películas absorben en esta región del espectro visible. Finalmente, para la película de ZnSe se obtuvo el mejor rendimiento catalítico, reduciendo el tiempo de decoloración hasta 35 min. Además, para el caso de la película de ZnSe-Cu, se observa una reducción notoria en la región UV el espectro de absorción del AM, lo que podría sugerir una menor presencia de productos intermedios que absorben en esta región. En este caso, se esperaba que con la presencia de los metales dopantes se mejoraría, sin embargo, la baja intensidad de esta fuente de irradiación, así como la baja cristalinidad del semiconductor (mostrado en la figura 5B) y la menor conductividad de las películas podrían reducir su eficiencia en la fotoelectrocatalisis.

Con el fin de mejorar la eficiencia catalítica se cambió de fuente de irradiación para una más potente de 40 W a 300 W. En la figura 7B se muestran los rendimientos de todas las películas por fotoelectrocatalisis, se puede apreciar que el sistema híbrido ZnSe-Cu es el que decolora totalmente al anaranjado de metilo en 25 min, seguidos del sistema híbrido ZnSe-Fe y ZnSe donde decoloran totalmente al contaminante, donde el primero muestra un ligero aumento en su eficiencia respecto al segundo.

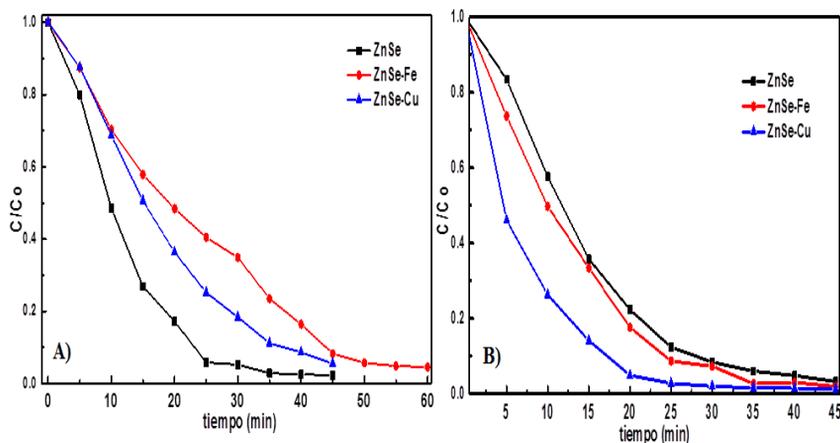
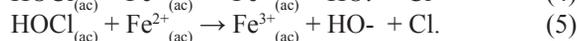
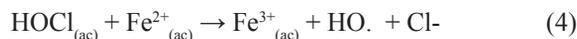


Figura 7. Electrofotodegradación de AM con diferentes catalizadores, A) luz azul B) luz visible, $KCl = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $AM = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial aplicado = $-1V$.

Este notorio aumento en el caso del ZnSe-Cu y menos notable en el caso de ZnSe-Fe, se debe al factor fotocatalítico, donde al haber mayor potencia de la fuente y en todo el espectro visible, habrá una tendencia de los portadores de carga a saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Además, cabe mencionar que para la degradación de AM con la película de ZnSe-Fe, el espectro de AM en la región UV, (no mostrado), presentó baja intensidad, lo que sugiere menor presencia de productos en esta región. Así también, la electrocatalisis podría disminuir el tiempo de recombinación, lo que aumenta la catálisis mostrando el beneficio de asociar ambos procesos para aumentar la eficiencia catalítica.

Este buen desempeño catalítico podría comprobarse con análisis de carbono orgánico total, que podría sugerir la mineralización del colorante. Este aumento, cuando se asocian ambos procesos, podría deberse a una menor recombinación de portadores de cargas debido al dopaje de la estructura de bandas del ZnSe, así como una menor saturación de sitios activos. Además, también se podría producir una reacción tipo-Fenton, ec. 4 y 5, entre el Fe de la película y el hipoclorito en solución¹².



Esta asociación positiva de procesos se debería a que el cobre al tener mayor cantidad de electrones varía la energía de banda prohibida a una de menor energía $\lambda_{max} = 595 \text{ nm} < 2,08 \text{ eV}$ que es favorable en el momento de realizar una fotocatalisis. Así también, el cobre actuaría como una trampa de electrones disminuyendo el fenómeno de la recombinación¹³. Asimismo, se sabe que el cobre es un ion que presenta actividad Fenton, lo que contribuiría con la

reacción tipo Fenton al igual que el caso anterior. El semiconductor ZnSe es de naturaleza intrínseca, y por tanto la cantidad de portadores de carga que puedan estar en la superficie será muy pobre. Sin embargo, al modificar la película con metales de transición se favorece la creación de nuevos defectos, así como nuevos estados de energía donde puedan darse los saltos electrónicos para generar una corriente de portadores de carga.

En la figura 8, se propone un mecanismo para la generación de radicales debido a la fotoexcitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción en la película de ZnSe, donde al recibir un fotón, de mayor energía que el band gap óptico $\lambda_{\text{max}} = 546 \text{ nm}$, se promueve el movimiento de portadores de carga de modo que sea posible la generación de radicales $\text{O}_2\cdot^-$. Al analizar el nivel de bandas del semiconductor ZnSe, el nivel de valencia no sería lo suficientemente oxidante para generar radicales hidroxilos, $E^\circ = 2,73 \text{ V}$, donde E° es el potencial estándar de reducción, más sí lo suficiente como para oxidar al ion cloruro, $E^\circ = 1,36 \text{ V}$, por lo que se podría sugerir que, en la banda de valencia, termodinámicamente sería más favorable la generación de cloro en vez de la generación de radicales hidroxilos.

Así también, la película funcionó como cátodo, donde se favorecería el transporte de electrones hacia su superficie, flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo, aportando más electrones a la banda de valencia que fueron perdidos en la fotocatalisis. Este aumento de electrones en la superficie del catalizador, podría ser corroborado por medición de fotocorriente en presencia de los dos simuladores, lo cual podría ser sugerido para un trabajo futuro. Cabe resaltar que ninguna de las películas sufrió algún proceso ni de fotocorrosión ni electrocorrosión, lo que aumenta el potencial de las películas para su posterior aplicación y reutilización.

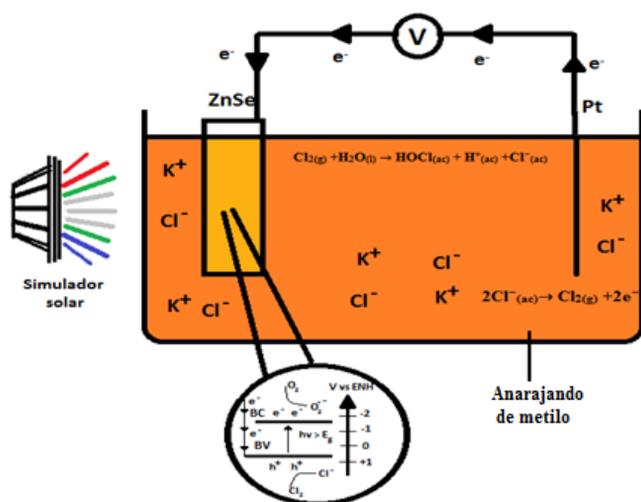


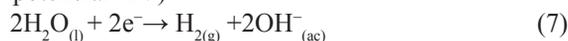
Figura 8. Mecanismo propuesto para generación de especies Cl_2 y O_2 .

La actividad electrocatalítica está dada por las ecuaciones 6, 7, 8 y 9. El ion cloruro está presente en gran cantidad en la solución y es debido a este, que especies cloradas pueden reaccionar con el colorante degradando el enlace azo y de este modo decolorándolo. Se produce la electrogeneración de las especies OH^- y Cl_2 [31] los cuales reaccionan directamente con el colorante anaranjado de metilo.

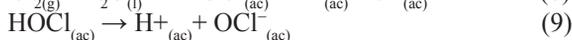
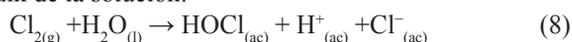
En el ánodo: (platino)



En el cátodo: (FTO potencial -1V)



Mientras que en bulk de la solución:



A su vez, debido a la fotocatalisis, se generan los radicales HO. que podrían tener una oxidación indirecta a su vez, actuando en el mecanismo paso a paso generando especies activas de cloro¹⁴, ácido hipocloroso e iones hipoclorito, dióxido de cloro, clorato, perclorato, etc.

CONCLUSIONES

Se consiguió la electrodeposición de películas delgadas de ZnSe modificadas con hierro y cobre mediante la técnica de electrodeposición, con presencia del precursor de selenio (0). Se obtuvieron micropartículas de forma cuasiesféricas de aproximadamente 300 - 500 nm. Así también la presencia de hierro se comprobó por el plano del seleniuro de hierro y cobre mediante los análisis de los voltagramas, y el espectro de EDS.

Se consiguió mejorar la degradación de anaranjado de metilo, llegando a una decoloración total en un tiempo de 25 min y una eficiencia de 99 % de degradación con el proceso de fotoelectrocatalisis.

Este aumento se debió a factores como menor recombinación de portadores de carga debido a la modificación de bandas por metales de transición y el flujo de electrones del ánodo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mondal S, Purkait M, De S. *Advances in dye removal technology*. Singapore: Springer; 2017.
2. Pawar R, Lee C. *Heterogeneous nanocomposite-photocatalysis for water purification*. Oxford: Elsevier; 2015.

3. Rajkumar D, Kim J. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. *J Hazard Mater.* 2006; 136: 203-212.
4. Martins A, Lachgar A, Valnice M. Sandwich Nylon/stainless-steel/WO₃ membrane for the photoelectrocatalytic removal of Reactive Red 120 dye applied in a flow reactor. *Sep Purif Technol.* 2020; 237: 116338. doi: 10.1016/j.seppur.2019.116338.
5. Haynes W. *CRC handbook of chemistry and physics.* New York: CRC Press; 2015.
6. Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides.* Berlin: Springer; 2013.
7. Samantilleke A, Boyle M, Young J, Dharmadasa I. Growth of n-type and p-type ZnSe thin films using an electrochemical technique for applications in large area optoelectronic devices. *J Mater Sci Mater Electron.* 1998; 9: 231-235.
8. Lohar G, Jadhav S, Takale M, Patil R, Ma Y, Rath M, Fulari V. Photoelectrochemical cell studies of Fe²⁺ doped ZnSe nanorods using the potentiostatic mode of electrodeposition. *J Colloid Interface Sci.* 2015; 458: 136-146.
9. Vershelde V, Guisbiers G. Photo-fragmentation of selenium powder by Excimer laser ablation in liquids. *Opt Laser Technol.* 2015; 73: 156-161.
10. Castro H. Estudio de las propiedades ópticas y estructurales en películas delgadas de ZnSe. [Tesis Master]. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2013.
11. Liu J, Tang Q, He B, Yu L. Cost-effective, transparent iron selenide nanoporous alloy counter electrode for bifacial dye-sensitized solar cell. *J Power Sources.* 2015; 282: 79-86.
12. Coledam D, Sánchez-Montes I, Silva B, Aquino J. On the performance of HOCl/Fe²⁺, HOCl/Fe²⁺/UVA, and HOCl/UVC processes using in situ electrogenerated active chlorine to mineralize the herbicide picloram. *Appl Catal B.* 2018; 227: 170-177.
13. Yong J, Ping Z, Zuwu L, Fu X. The preparation of porous nano-TiO₂ with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism. *Chem Phys.* 2006; 99: 498-504.
14. Samide A, Tutunaru B, Tigae C, Efreem R, Moanta A, Dragoi M. Removal of methylene blue and methyl blue from wastewater by electrochemical degradation. *Environ Prot Eng.* 2014; 40: 93-104.



**XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA
“Dra. Olga Lock Sing de Ugaz”
I CONGRESO IBERO LATINOAMERICANO DE NANOTECNOLOGÍA,
NANOCIENCIAS Y APLICACIONES
“Dra. Catalina Ruiz Pérez”
Del 18 al 20 de octubre 2021**