

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

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

Volumen 88 N° 2
ABRIL - JUNIO 2022



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

Alarcón Cavero, Hugo Arturo
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

La Rosa Toro Gómez, Adolfo
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

Castro Mandujano, Olivio Nino
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
UNMSM

Larrea Valdivia, Adriana Edith
Universidad Nacional de San Agustín Arequipa
UNSA

Collantes Díaz, Ingrid Elida
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

Picasso Escobar, Gino Italo
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

Flores del Pino, Lisveth
Universidad Nacional Agraria La Molina
UNALM

Rodríguez Reyes, Juan Carlos
Universidad de Ingeniería y Tecnología UTEC

Gamboa Fuentes, Nadia
Pontificia Universidad Católica del Perú - PUCP

Rosales Huamaní, Jimmy Aurelio
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

Guzmán Duxtan, Aldo Javier
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
UNMSM

Ruiz Quiroz, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
UNMSM

Kong Moreno, Maynard
Pontificia Universidad Católica del Perú - PUCP

Santiago Contreras, Julio
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
UNMSM

Valderrama Negrón, Ana Cecilia
Universidad Nacional de Ingeniería - UNI

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 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 88

ABRIL - JUNIO 2022

N° 2

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 2022 – marzo 2024)

Presidente	:	Mg. Nora Gabriela Herrera Hernández
Vice-Presidente	:	Dra. Santos Haydeé Chávez Orellana
Tesorera	:	Dra. Ana Lucy Siccha Macassi
Secretario	:	Mg. Mario Antonio Bolarte Arteaga
Director Administrativo	:	Mg. Helmer Helí Lezama Vigo
Vocales	:	Q.F. Gabriela Soriano Chávez Mg. Norma Amparo Cuizano Vargas Mg. Fernando Carlos Carrasco Solís Dra. Magali Camila Vivas Cuéllar Dra. Mercedes Puca Pacheco MSc. Christian Ronald Jacinto Hernández

Comisión de Economía y Finanzas
Presidenta: Dra. Ana María Osorio Anaya

Comisión de Publicaciones
Presidenta: Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón

Comisión de Actuaciones Científicas
Presidenta: Mg. Fernando Carrasco Solís

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CONTENIDO
(Vol. 88 – N° 2 – 2022)

Trabajos Originales

- Calidad de aguas superficiales y subterráneas en la zona de influencia de una cantera de yeso en el Perú, por Christ Jesus Barriga Paria, Elvis Felix Figueroa Condori, Braynner Jheyson Chavez Quispe, Jesenia Medalit Flores Arias, Gina Sarai Flores Bautista, Eladio Eugenio Mamani, Iván Anthony Cabana Bautista, Ruben Freddy Quispe Quispe. 101
- Determinación de selenio en cápsulas de gelatina blanda por la metodología de cromatografía líquida de alta resolución por Luis Kanashiro, Deivy Quiroz, Jenny Huerta, Jhonnell Samaniego. 117
- Determination of anthocyanins, total phenols and antioxidant capacity of *Robus robustus* C. Presl., por Daniela Camacho-Valencia, Stamber Alvaro Ramírez-Revilla, José Antonio Villanueva-Salas. 131
- Electropolimerización del Pirrol sobre cobre y su evaluación como inhibidor de la corrosión, por Diego Vergaray D'Arrigo, Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 139
- Estudio electroquímico de la remoción de los iones Cd(II) en soluciones acuosas mediante carbón activado obtenido de la cáscara de naranja, por Adolfo La Rosa-Toro G., Andy A. Cardenas Riojas, Sandy L. Calderon Zavaleta, Ulises Quiroz Aguinaga, Golfer Muedas Taipe. 155
- Tamizaje fitoquímico, contenido de compuestos fenólicos y potencial antioxidante de trece plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú, por Marco Rolando Arones Jara, Edgar Cárdenas-Landeo, Hugo Roberto Luna-Molero, Stephany Massiell Barbarán-Vilcatoma, Mónica Gómez-Quispe 165
- Informaciones** 181
- Gastón Pons Muzzo (1922-2004) In memoriam. Recuerdos personales de Lothar Beyer. 181
- Setenta y seis años de creación de la Facultad de Química e Ingeniería Química - Universidad Nacional Mayor de San Marcos Marco Guerrero Aquino 191
- Comentarios a la publicación del libro "Chemistry as a University Degree- Development and impact/ European laboratories- University Doport- The naturalist Alexander Pazholdt 207

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 3cm. 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.

CALIDAD DE AGUAS SUPERFICIALES Y SUBTERRÁNEAS EN LA ZONA DE INFLUENCIA DE UNA CANTERA DE YESO EN EL PERÚ

Christ Jesus Barriga Paria^a, Elvis Felix Figueroa Condori^a, Braynner Jheyson Chavez Quispe^a, Jesenia Medalit Flores Arias^a, Gina Sarai Flores Bautista^a, Eladio Eugenio Mamani^a, Iván Anthony Cabana Bautista^a, Ruben Freddy Quispe Quispe^a

RESUMEN

El presente artículo muestra un estudio de los parámetros fisicoquímicos para determinar la calidad del agua subterránea y superficial en la zona de influencia de una cantera de yeso en el Perú. La evaluación se realizó en base a los Estándares de Calidad Ambiental (ECAs) para agua aprobados mediante Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM, específicamente para la Categoría 3 – D1 (riego de vegetales) y para la Categoría 3 – D2 (bebida de animales). Para el análisis de la calidad de agua subterránea se muestreó 1 punto correspondiente a un pozo artesanal ubicado en la zona de La Alameda. Para el análisis de agua superficial la red de muestreo se realizó en manantiales, flujo superficial y estancamiento de agua, que se encontraron en dos zonas, dentro de la concesión en estudio y alrededores. Para determinar la fiabilidad del análisis químico, se realizó un balance iónico de los principales cationes y aniones disueltos. Además, para caracterizar las aguas superficiales, se utilizaron el Diagrama de Piper y el Diagrama de Stiff, resultando la predominancia de aguas sulfatadas cálcicas. Las aguas subterráneas resultaron ser ligeramente ácidas y las aguas superficiales ligeramente alcalinas con valores significativos de concentración de sulfatos.

Palabras claves: Parámetros físico – químicos, Calidad de aguas, Aguas superficiales, Aguas subterráneas, Cantera de yeso, ECAs.

^a Escuela Profesional de Ingeniería de Minas, Universidad Nacional de Moquegua, Prolongación Calle Áncash s/n, Moquegua, Perú.
cbarrigap@unam.edu.pe

QUALITY OF SURFACE AND UNDERGROUND WATER IN THE AREA OF INFLUENCE OF A GYPSUM QUARRY IN PERU

ABSTRACT

This paper shows a study of the physicochemical parameters to determine the quality of groundwater and surface water in the area of influence of a gypsum quarry in Peru. The evaluation was carried out based on the Environmental Quality Standards (ECAs) for water approved by Supreme Decree No. 004-2017-MINAM, specifically for Category 3 – D1 (vegetable irrigation) and for Category 3 – D2 (animal drink). For the analysis of groundwater quality, 1 point corresponding to an artisanal well located in the area of La Alameda was sampled. For the analysis of surface water, the sampling network was carried out in springs, surface flow and water stagnation, which were found in two areas, within the concession under study and surroundings. To determine the reliability of the chemical analysis, an ionic balance of the main cations and dissolved anions was performed. In addition, to characterize the surface waters, the Piper Diagram and the Stiff Diagram were used, resulting in the predominance of calcium sulfated waters. Groundwater turned out to be slightly acidic and surface water slightly alkaline with significant sulphate concentration values.

Keywords: Physical-chemical parameters, water quality, surface water, groundwater, gypsum quarry, ECAs.

INTRODUCCIÓN

En la normativa peruana se tienen dos parámetros importantes para establecer la calidad del agua, los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) y los Límites Máximos Permisibles (LMP). El DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM establece al ECA como la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente¹. Se debe tener presente que para este estudio solo se han analizado los ECAs, en su condición de cuerpo receptor.

En el DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM, específicamente en la Categoría 3: Riego de vegetal y bebida de animales, están los parámetros que serán aplicados para determinar la calidad del agua en la zona de influencia de la cantera de yeso. La estratificación del yeso en la cantera está rodeada por depósitos morrénicos, depósitos aluviales, depósitos de coluvios y depósitos deyectivos, en donde no es evidente la presencia de materiales sulfurados. De cuerpos cuya mena o ganga contenga sulfuros de hierro (pirita en particular), las probabilidades de poner en contacto estos minerales con agua en condiciones aeróbicas, es muy alta y luego de un lapso de tiempo no muy prolongado se estará evacuando agua con valores de pH inferiores a 4².

La probabilidad de obtener presencia de metales pesados en el agua es muy baja, sin embargo, hay otros parámetros que deben considerarse que contempla la Categoría 3 para determinar

la calidad del agua en la zona de influencia de la cantera, como lo son los parámetros físico-químicos. Por ejemplo, estudios ambientales en las áreas mineras del departamento de Oruro han establecido la calidad de las aguas superficiales a partir de una caracterización físico-química de muestras de aguas superficiales³.

PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio se han analizado los Estándares de Calidad Ambiental. Junto con otros dispositivos legales forman parte obligada de la gestión ambiental en minería, y hacen posible el desarrollo de proyectos mineros sostenibles⁴. El análisis hidroquímico de aguas superficiales y subterráneas se desarrolló en base a la normativa peruana (DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM), teniendo en cuenta que no hay una normativa específica para la calidad de aguas subterráneas. Para el levantamiento de data de campo se han empleado instrumentos para realizar medidas in situ de pH (pHmetro), conductividad eléctrica (conductivímetro) y temperatura (termómetro), todos de la marca EXTECH. El total de sólidos disueltos, la salinidad y demás elementos químicos se enviaron a un laboratorio de calidad acreditado denominado ENVIROLAB – PERÚ S.A.C. Para el análisis de la calidad de agua subterránea se muestreó 1 punto correspondiente al pozo artesanal ubicado en la zona de La Alameda, entre el Río Chillón y el poblado (Ver Figura 1), teniendo en cuenta que solo sirve para caracterizar el agua en ese punto y no a todo el acuífero. Para el análisis de agua superficial la red de muestreo se realizó en manantiales, flujo superficial y estancamiento de agua, que se encontraron en dos zonas, dentro de la concesión en estudio y alrededores (Ver Figura 1). Estos puntos fueron seleccionados, buscando capturar la variación espacial de la calidad del agua dentro del área de estudio.

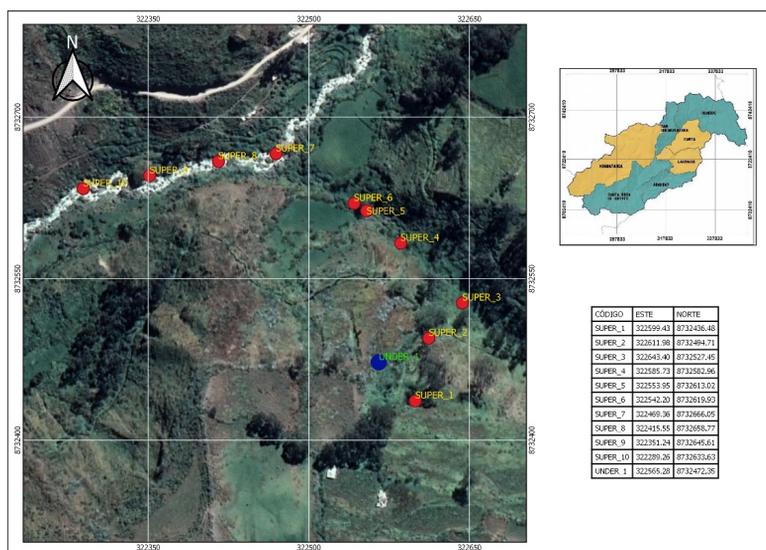


Figura 1. Estaciones de muestreo de agua subterránea (UNDER_1) y agua superficial (SUPER_1 a SUPER_10) en la provincia de Canta.

Los estudios de hidrogeoquímica sirven para determinar el origen de la composición química del agua y la relación entre el agua y la constitución química de las rocas, el método gráfico más utilizado es el diagrama triangular de Piper y Durov⁵. Para el estudio en mención, se representó los resultados del análisis de aguas mediante los diagramas de Piper y Stiff, haciendo uso del software RockWorks 2022. El diagrama Piper (1944), es una de las técnicas de visualización más utilizadas para la exploración gráfica de los datos químicos del agua subterránea. La combinación de un diagrama ternario de la composición catiónica principal (Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} y Mg^{2+}) y un diagrama ternario de la composición aniónica principal (Cl^{-} , SO_4^{2-} , HCO_3^{-} y NO_3^{-}) en un diamante central, lo convierten en una herramienta invaluable para identificar grupos o facies hidroquímicas e interpretar algunos procesos químicos que representa el conjunto de datos por analizar⁶. Por otro lado, en el diagrama de Stiff (1951) el contenido de iones es presentado por un polígono cuyo lado izquierdo describe el contenido de cationes mayores y en el lado derecho el contenido de aniones mayores. La distancia desde el eje central es proporcional a las concentraciones en (meq/L) de iones individuales. La ventaja de este patrón es que el agua de composición química similar tiene geometría y forma semejantes⁶.

2.1. Muestras en blanco (QA/QC)

Durante las campañas se han preparado dos muestras en blanco (B1 y B2) con agua destilada pura; se les ha agregado los mismos preservantes, se ha usado los mismos procedimientos de preparación y al final han sido analizadas en el laboratorio junto con las otras muestras. Esto provee un mecanismo de QA/QC que ayuda a evaluar lo siguiente: el error instrumental (ruido analítico y desplazamiento de fondo) y la presencia de contaminantes en los frascos, filtros y preservantes utilizados. La garantía de calidad y el control de calidad (QA/QC) son dos componentes principales de cualquier sistema de gestión de datos de calidad⁷.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En seguida, se realiza la comparación de los resultados de los parámetros físico-químicos de las distintas muestras extraídas de la zona de estudio con los Estándares de Calidad Ambiental para agua de la Categoría 3: Riego de vegetales y bebida de animales, Subcategoría D1: Riego de vegetales y Subcategoría D2: Bebida de animales (del DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM), para evaluar la situación actual del recurso, enfatizado en la individualización de los principales factores que afectan en la calidad del agua.

3.1. Resultados y discusión de las aguas subterráneas

Los valores obtenidos en campo para cada uno de los parámetros se detallan en la Tabla 1. No se han considerado parámetros orgánicos, debido a que las aguas influenciadas por la minería presentan mayor preocupación por la presencia de metales pesados (inorgánicos), sin embargo, en un análisis completo se debería tener presente dichos parámetros.

3.1.1. Conductividad eléctrica (C. E.)

El valor obtenido en campo para este parámetro es de 903,00 $\mu\text{s}/\text{cm}$ correspondiente a la estación UNDER_01 tomada del pozo artesanal ubicado en la zona de La Alameda, cuyo valor es menor comparado al ECA de conductividad eléctrica para la Cat 3-D1 (2500 $\mu\text{s}/\text{cm}$) y para la Cat 3-D2 (5000 $\mu\text{s}/\text{cm}$). En base al valor del parámetro analizado se infiere que la composición química del agua está dominada por iones disueltos. Es decir, procesos geoquímicos que controlan la calidad y composición química del agua⁶.

3.1.2. pH

De la estación en campo para este parámetro, se ha obtenido un valor de 6,40 (ligeramente ácido), ubicada en el pozo artesanal correspondiente al código UNDER_01. El efecto del yeso para modificar es relativamente modesto en comparación con otros factores relacionados en la conformación de las propiedades fisicoquímicas del agua⁸. En base a los ECA de la Cat 3-D1 y de la Cat 3-D2, el valor está fuera del rango permisible para ambos casos.

3.1.3. Total de sólidos disueltos (TSD)

De la estación en campo para este parámetro, se ha obtenido un valor de 730,00 ppm ubicada en el pozo artesanal correspondiente al código UNDER_01. Para la zona de estudio se establece que el total de sólidos disueltos es la suma de todos los minerales, metales y sales disueltos en el agua. Las actividades de la cantera desarrollada en esta zona alteran la calidad del agua⁹.

3.1.4. Salinidad

El valor para este parámetro es de 523,00 ppm correspondiente a la estación UNDER_01 del pozo artesanal, ubicada entre el Río Chillón y el poblado, por lo tanto, las aguas son óptimas para cultivos tolerables. Se debe tener en cuenta que los cultivos tolerantes al sodio dependerán también de la planta, el clima, las condiciones del suelo y de las técnicas agronómicas utilizadas¹⁰.

3.1.5. Temperatura

El valor para este parámetro es de 12,50 °C correspondiente a la estación UNDER_01 del pozo artesanal. Dicho valor es aceptable para la sobrevivencia de las especies de la zona.

Tabla 1. Resumen de los parámetros de la estación subterránea.

Estación	Parámetros	Valor promedio*	Desviación estándar	% coeficiente de variación
UNDER_1	Conductividad eléctrica ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	903,00	38,20	4,23 %
	pH	6,40	0,08	1,25 %
	TSD (ppm)	730,00	33,20	4,55 %
	Salinidad (ppm)	523,00	30,00	5,74 %
	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	12,00	1,15	9,58 %

*: El valor promedio se determinó en base a 4 muestreos, las fechas de muestreo fueron: 9/10/2021, 16/10/2021, 23/10/2021 y 30/10/2021.

3.2. Resultados y Discusión de las aguas superficiales

No se han considerado parámetros orgánicos, debido a que las aguas influenciadas por la minería presentan mayor preocupación por la presencia de metales pesados (inorgánicos), sin embargo, en un análisis completo se debería tener presente dichos parámetros. Los valores promedios a mostrar fueron determinados en base a 4 muestreos, las fechas de muestreo fueron: 9/10/2021, 16/10/2021, 23/10/2021 y 30/10/2021.

3.2.1. Conductividad eléctrica (C. E.)

La conductividad del agua está relacionada con la concentración de las sales en disolución, cuya disociación genera iones capaces de transportar la corriente eléctrica. La solubilidad de las sales en el agua depende de la temperatura, por lo que la conductividad varía en conformidad con la temperatura del agua¹¹. Dicho esto, las mediciones in situ de la conductividad se tomaron bajo temperaturas inferiores a los $14,40^{\circ}\text{C}$ dentro de la concesión en estudio y en los alrededores; se obtuvo un valor mínimo de $163,10 \mu\text{s}/\text{cm}$ correspondiente a la estación SUPER_09 obtenida aguas arriba del río Chillón y un valor máximo de $2270,00 \mu\text{s}/\text{cm}$ en la estación SUPER_02, tomada de una filtración de las paredes del tajo de la cantera; ver Figura 2. Al realizarse la comparación con los ECA de la Cat 3-D1 y Cat 3-D2, ninguna estación sobrepasa el estándar.

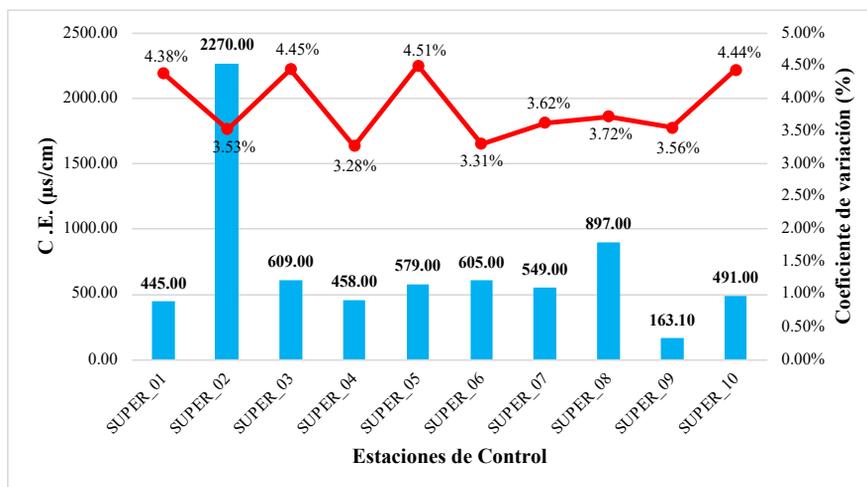


Figura 2. Valores promedio de conductividad eléctrica en las estaciones de control.

3.2.2. pH

De las estaciones analizadas en campo, los parámetros medidos mostraron valores de pH ligeramente alcalinos. Se obtuvo un valor mínimo de 8,35 correspondiente a la estación SUPER_05 y un valor máximo de 9,55 para la estación SUPER_07; ver Figura 3. Para cumplir con la normativa vigente, se compararon los resultados con los ECA de la Cat 3-D1 y Cat 3-D2. El rango establecido para la Cat 3-D1 es de 6,50 a 8,50; es por ello que todas las muestras están fuera del rango a excepción de la muestra SUPER_05 y la muestra SUPER_08. El rango establecido para la Cat 3-D2 es de 6,50 a 8,40; es por ello que todas las muestras están fuera del rango a excepción de la muestra SUPER_05.

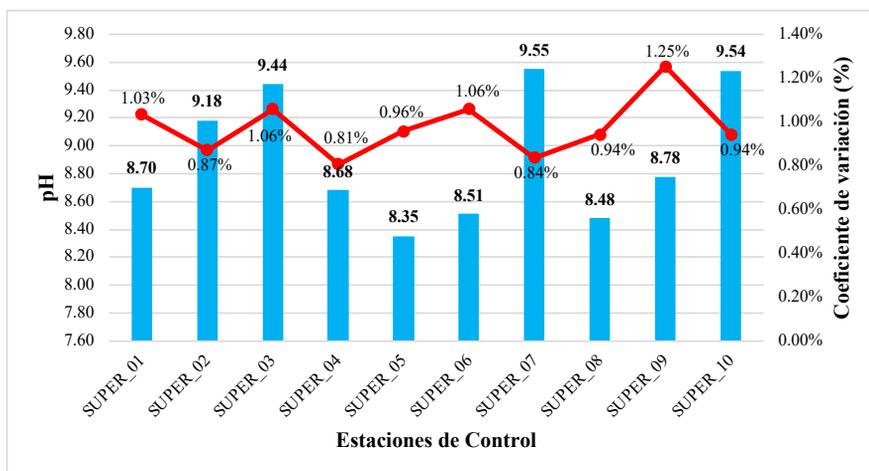


Figura 3. Valores promedio de pH en las estaciones de control.

3.2.3. Total de sólidos disueltos (TSD)

De los resultados de las estaciones analizadas, se obtuvo un valor mínimo de 114,30 ppm correspondiente a la estación SUPER_09 y un máximo de 1580,00 ppm obtenido en la estación SUPER_02; ver Figura 4. Se deben controlar los valores de sólidos disueltos, ya que pueden aportar contenidos de algunos elementos mayoritarios y metales¹².

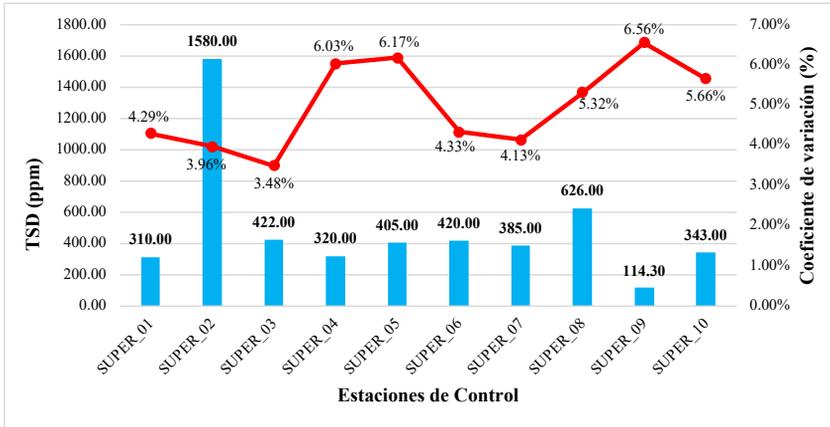


Figura 4. Valores promedios del total de sólidos disueltos en las estaciones de control.

3.2.4. Salinidad

Para el presente parámetro se obtuvo un valor mínimo de 81,20 ppm correspondiente a la estación SUPER_09, mientras que el máximo valor es de 1120,00 ppm obtenido de la estación SUPER_02; ver Figura 5. La salinidad se evalúa mediante los índices de conductividad eléctrica, y en algunas ocasiones se emplean índices de salinidad efectiva y salinidad potencia¹⁵.

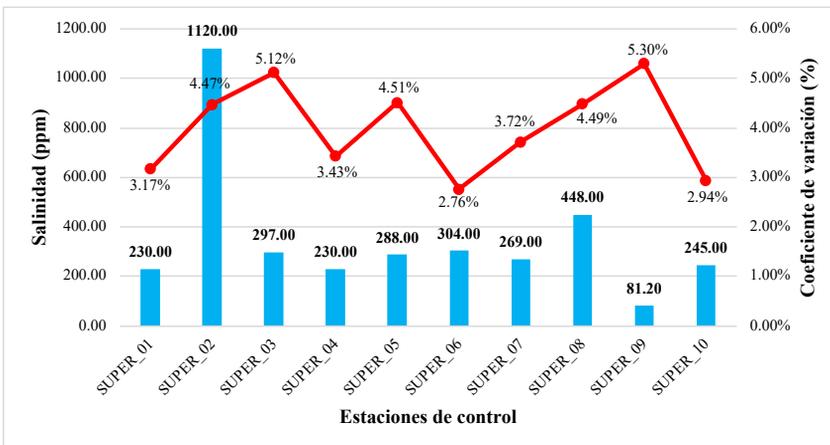


Figura 5. Valores promedios de salinidad en las estaciones de control.

3.2.5. Temperatura

Los resultados de la temperatura muestreada varían desde 2,60 °C tomada en la estación SUPER_02 a 14,40 °C correspondiente a la estación SUPER_10; ver Figura 6.

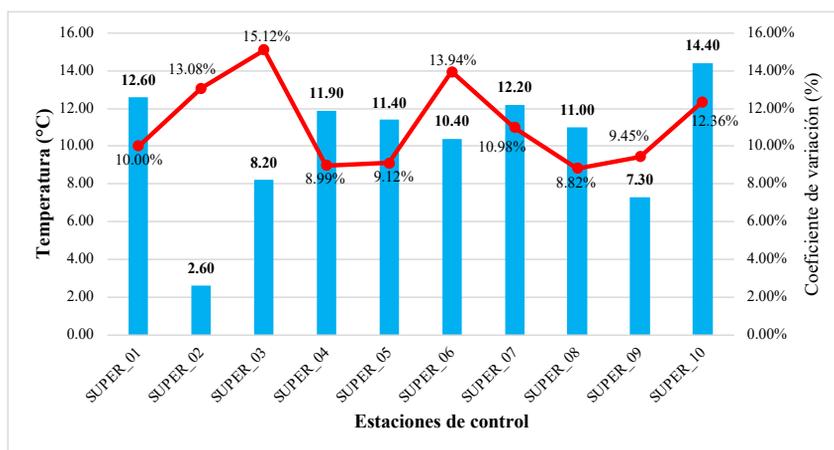


Figura 6. Valores promedio de temperatura en las estaciones de control.

3.3. Balance iónico

El balance iónico es el cálculo que permite definir la fiabilidad de un análisis químico (ver Tabla 2). En un análisis bien realizado la suma de equivalentes de los cationes ha de ser igual a la suma de los equivalentes de los aniones. Con dicha premisa puede establecerse el error de un análisis químico. Se establece la siguiente fórmula¹³:

$$\text{Error (\%)} = \frac{(\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones})}{(\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones})} \times 100$$

Esto debido a que teóricamente el agua debe ser eléctricamente neutra. El porcentaje de error debe oscilar entre un $\pm 5\%$, llegando a aceptar como máximo un 10% ¹⁴. Un análisis con un error de 0% debe, en principio, considerarse como poco fiable; se establece que los errores superiores al 5% se deben a la presencia de iones minoritarios que no han sido evaluados en un análisis sistémico¹³.

Fritz (1994) como autor de un estudio que determinó un $3,99\%$ de error promedio en los análisis químicos a través del balance de cargas de iones, adiciona también que la mayoría de los errores de medición ocurren en los cationes debido a la alcalinidad (los iones precipitan en los envases donde se recolectan las muestras y no son recuperados totalmente en el laboratorio)¹⁵. Sin embargo, la variable de los componentes minoritarios introduce a la conductividad eléctrica como un factor capaz de variar el error¹⁶. Para la estación SUPER_02, el error no es aceptable, pero no se debe a un análisis químico deficiente, sino a la presencia de elementos minoritarios y a la falta de concentraciones de los bicarbonatos (HCO_3^-).

Tabla 2. Balance iónico.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Peso Molecular	40,08	24,31	22,99	39,10	61,02	96,06	35,45
SUPER_01 (mg/L)	58,07	16,76	5,91	0,76	0,00	142,1	1,00
mmol/l	1,45	0,69	0,26	0,02	0,00	1,48	0,03
meq/l	2,90	1,38	0,26	0,02	0,00	2,96	0,03
Σ meq/l			4,55			2,99	
Error (%)				-20,77			
SUPER_02 (mg/L)	454,30	48,87	4,94	0,39	0,00	1537,00	2,00
mmol/l	11,33	2,01	0,21	0,01	0,00	16,00	0,06
meq/l	22,67	4,02	0,21	0,01	0,00	32,00	0,06
Σ meq/l			26,92			32,06	
Error (%)				-8,72			
SUPER_03 (mg/L)	78,71	13,79	5,11	0,79	0,00	242,4	1,00
mmol/l	1,96	0,57	0,22	0,02	0,00	2,52	0,03
meq/l	3,93	1,13	0,22	0,02	0,00	5,05	0,03
Σ meq/l			5,30			5,08	
Error (%)				2,21			

3.4. Diagrama de Piper

Para poder analizar los resultados de las tres estaciones de agua superficial, se ha empleado el diagrama de Piper, el cual está formado por dos triángulos equiláteros donde se representan la composición aniónica (HCO₃⁻+CO₃²⁻; SO₄²⁻; Cl+NO₃) y catiónica (Na⁺+K⁺; Ca²⁺; Mg²⁺) del agua y un campo central romboidal que muestra la composición del agua deducida a partir de los iones¹⁷.

Como se puede apreciar en la Figura 7 las estaciones caen en la parte superior del campo romboidal, por ende, son clasificadas como aguas sulfatadas cálcicas (ver Figura 8), lo cual concuerda con las concentraciones de la Tabla 4. La estación SUPER_02 presenta cantidades de sulfatos fuera del límite, es por ello que debería de tener un tratamiento antes de su uso para el riego de vegetales y bebida de animales. El método de humedal aeróbico es el método más eficaz a aplicar en las aguas sulfatadas de origen superficial para la remoción de sulfato¹⁸.

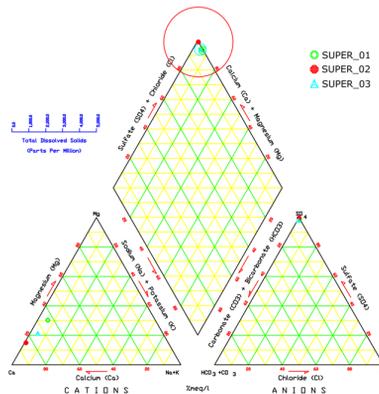


Figura 7. Ubicación de las aguas superficiales en el Diagrama de Piper.

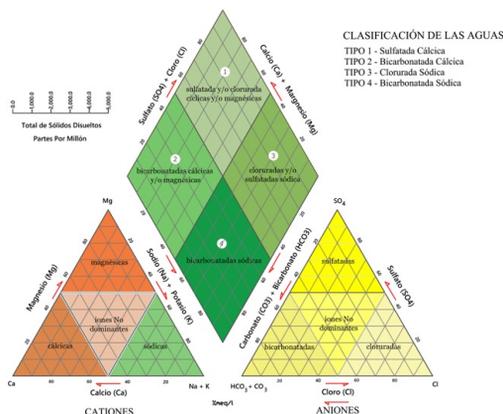


Figura 8. Clasificación de las aguas superficiales con el Diagrama de Piper.

Fuente. Adaptado de Falcón¹⁹ et al.

Además, según un estudio de Schumann, las tres estaciones de agua superficial han sido influenciadas por yeso y/o anhidrita (ver Tabla 3), en donde el SO_4^{2-} es el anión dominante y Ca^{2+} el catión dominante, lo cual concuerda con los datos de la Tabla 4 y, en efecto, la cantera es de yeso, es así que se comprueba la calidad del análisis químico.

Tabla 3. Influencia litológica sobre la composición de aguas subterráneas.

Roca	Composición de las aguas subterráneas
Arenisca	Baja salinidad (300-500 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} en concentraciones similares; buen sabor.
Caliza	Baja salinidad (500-800 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Ca^{2+} catión dominante; buen sabor.
Dolomita	Baja salinidad (500-800 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Mg^{2+} igual a Ca^{2+} ; buen sabor.
Granito	Muy baja salinidad (300 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Ca^{2+} y Na^+ , cationes dominantes, muy buen sabor.
Basalto	Baja salinidad (400 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} igualmente importante, buen sabor.
Esquisto	Baja salinidad (300 mg/l); HCO_3^- anión dominante; Ca^{2+} , Na^+ , cationes dominantes, buen sabor.
Marga	Media salinidad (1200 mg/l); HCO_3^- y Cl^- anión dominante; Na^+ , Ca^{2+} , pobre sabor, pero potable.
Arcilla y Cieno	Contiene frecuentemente sal y yeso de roca. Alta salinidad (900-2000 mg/l); Cl^- anión dominante, seguido por SO_4^{2-} ; Na^+ catión dominante; pobre sabor, a veces no potable.
Yeso / Anhidrita	Alta salinidad (2000-4000 mg/l); SO_4^{2-} anión dominante, Ca^{2+} catión dominante, seguido por Mg^{2+} o Na^+ ; no potable.

Fuente: Schumann²⁰.

3.5. Diagrama de Stiff

En los diagramas de Stiff o poligonales se representan la concentración de aniones y cationes en semirrectas paralelas, uniendo los extremos y formando un polígono. Dos características sobresalen en este tipo de diagrama: por un lado, permite visualizar claramente diferentes tipos de agua, cada una con diferentes concentraciones en sus iones, y en forma simultánea permite dar idea del grado de mineralización a través del ancho de la gráfica²¹. En la Figura 9, la estación SUPER_02 es la que presenta mayor cantidad de cationes y aniones, es por ello que sobrepasa el ECA de sulfatos que establece el DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM. La muestra SUPER_02 fue tomada de una filtración de las paredes del tajo de la cantera de yeso.

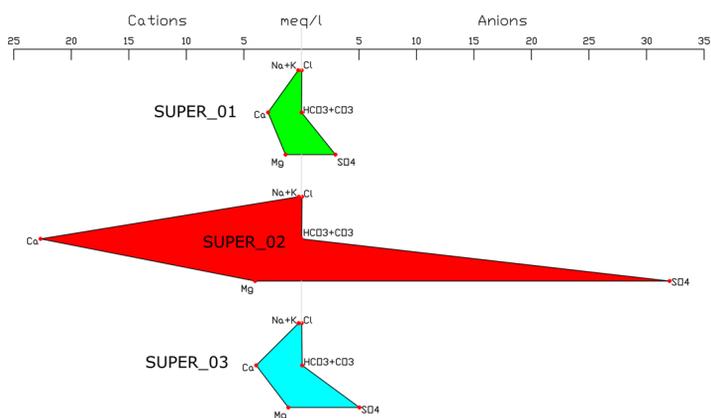


Figura 9. Diagrama de Stiff para las aguas superficiales.

3.6. Resumen del análisis químico

Dentro de los parámetros físicos-químicos, las tres estaciones de agua superficial superan los ECA de pH de la Cat 3-D1 y Cat 3-D2 (ver Tabla 4).

Dentro de los parámetros físicos-químicos, la estación SUPER_02 supera el ECA de sulfatos tanto para la Cat 3-D1 (1000 mg/L) como para la Cat 3-D2 (1000 mg/L) con un valor de 1537,00 mg/L (ver Tabla 4).

Como se ha mencionado anteriormente, no se han considerado parámetros orgánicos, debido a que las aguas influenciadas por la minería presentan mayor preocupación por la presencia de metales pesados (inorgánicos), sin embargo, en un análisis completo se debería tener presente dichos parámetros.

Tabla 4. Cuadro resumen del análisis químico.

Parámetros	Unidad de Medida	D1: Riego de vegetales		D2:	Muestras de Agua Superficial		
		Agua para riego no restringido (c)	Agua para riego restringido	Bebida de animales	SUPER_01	SUPER_02	SUPER_03
FÍSICOS - QUÍMICOS							
Cloruros	mg/L	500,00		**	1,00	2,00	1,00
Color (b)	Pt/ Co	100,00 (a)		100,00 (a)	-	-	-
Conductividad	(µS/cm)	2500,00		5000,00	445,00	2270,00	609,00
Nitratos (NO ₃ - N)							
+	mg/L	100,00		100,00	0,44	0,47	0,36
Nitritos (NO ₂ - N)							
Potencial de Hidrógeno (pH)	unidad de pH	6,50 - 8,50		6,50 - 8,40	8,70	9,18	9,44
Sulfatos	mg/L	1000,00		1000,00	142,10	1537,00	242,40
Temperatura	°C	Δ 3,00		Δ 3,00	12,60	2,60	8,20
INORGÁNICOS							
Bario	mg/L	0,70		**	0,024	0,009	0,038
Berilio	mg/L	0,10		0,10	-	-	-
Boro	mg/L	1,00		5,00	0,05	0,09	0,10
Hierro	mg/L	5,00		-	-	0,013	0,054
Litio	mg/L	2,50		2,50	-	-	-
Magnesio	mg/L	**		250,00	16,76	48,87	13,79
Manganeso	mg/L	0,20		0,20	-	0,006	0,007
Zinc	mg/L	2,00		24,00	0,009	0,012	0,018
MICROBIOLÓGICOS Y PARASITOLÓGICO							
Coliformes Termotolerantes	NMP/100 ml	1000,00	2000,00	1000,00	<1,80	<1,80	<1,80
Escherichia coli	NMP/100ml	1000,00	**	**	-	-	-
Huevos de Helminfos	Huevo/L	1,00	1,00	**	-	-	-

(a): Para aguas claras. Sin cambio anormal (para aguas que presentan coloración natural). (b): Después de filtración simple. (c): Para el riego de parques públicos, campos deportivos, áreas verdes y plantas ornamentales, sólo aplican los parámetros microbiológicos y parasitológicos del tipo de riego no restringido. Δ 3,00: significa variación de 3 grados Celsius respecto al promedio mensual multianual del área evaluada. El símbolo ** dentro de la tabla significa que el parámetro no aplica para esta Subcategoría. Los valores de los parámetros se encuentran en concentraciones totales, salvo que se indique lo contrario.

Fuente: Adaptado de MINAM¹.

CONCLUSIONES

La estación UNDER_01 está fuera del ECA que establece el pH tanto para la Cat 3-D1 (6,50 – 8,50) como para la Cat 3-D2 (6,50 – 8,40) con un valor de 6,40. Dicha estación corresponde al pozo artesanal (agua subterránea) ubicado en la zona de La Alameda, entre el Río Chillón y el poblado. Las aguas subterráneas de esa zona según el DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM deberían ser tratadas antes de su uso para el riego de vegetales y/o bebida de animales. Se podría aplicar una neutralización con Cal viva (CaO) y/o Cal apagada (CaOH₂). Por otro lado, la conductividad eléctrica, total de sólidos disueltos, salinidad y temperatura de estas aguas están acorde a la legislación vigente, sin embargo, para asegurar la calidad total y su uso posterior efectivo se debe hacer un análisis de todos los parámetros contemplados en la norma.

Las aguas superficiales en la zona de influencia de la cantera de yeso son ligeramente alcalinas. El rango de pH establecido para la Cat 3-D1 es de 6,50 a 8,50; es por ello que todas las estaciones están fuera del rango a excepción de la estación SUPER_05 y la estación SUPER_08. Asimismo, el rango establecido para la Cat 3-D2 es de 6,50 a 8,40; es por ello que todas las estaciones están fuera del rango a excepción de la estación SUPER_05. A diferencias de las aguas subterráneas, estas deben tener un tratamiento ácido para poder neutralizar el pH y así ser utilizada para el riego de vegetales y/o bebida de animales. La conductividad eléctrica, total de sólidos disueltos, salinidad y temperatura de estas aguas están acorde a la legislación vigente, sin embargo, para asegurar la calidad total y su uso posterior efectivo se debe hacer un análisis de todos los parámetros contemplados en la norma.

El balance iónico realizado para poder determinar la fiabilidad de los análisis químicos son los siguientes: para la estación SUPER_01 el error es de -20,77 %, para la estación SUPER_02 el error es de -8,72 % y para la estación SUPER_03 el error es de 2,21 %. Las dos últimas estaciones están dentro del rango de ± 10 % establecido por Zekâi, la estación SUPER_01 está fuera del rango, pero no indica un análisis químico inadecuado, sino la presencia de iones minoritarios.

De acuerdo con el diagrama de Piper, las aguas superficiales las podemos clasificar como aguas sulfatadas cálcicas. Específicamente la estación SUPER_02 presenta una concentración de sulfatos que supera el ECA tanto para la Cat 3-D1 (riego de vegetales) como para la Cat 3-D2 (bebida de animales). La estación SUPER_02 ha sido tomada de una filtración de las paredes del tajo de la cantera de yeso. Es así que antes de su uso para el riego de vegetales y/o bebida de animales debería aplicarse un tratamiento, Campos y Ulloa proponen el método de humedal aeróbico para tratar aguas sulfatadas.

AGRADECIMIENTO

Agradecimiento al titular de la concesión minera por permitir realizar un nuevo análisis de las aguas superficiales y subterráneas en la zona de influencia de su cantera y a la Universidad Nacional de Moquegua por permitir mejorar las bases teóricas para conseguir fundamentar los resultados de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MINAM. Aprueban Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Agua y establecen Disposiciones Complementarias. El Peruano. 2017 Junio 7: 10-19.
2. Sanchez JE, Ferreira JP. Drenajes ácidos de Mina Alternativas de tratamiento. Rev Mamym. 2016;(1): 20-33.
3. Zamora G, Bosia C, Casiot C, Gardon J, Vallejos P. Calidad de las aguas subterráneas en las áreas mineras del departamento de Oruro -Bolivia. Rev Mamym. 2017;(2): 25-35.
4. Aduvire O. Dimensionado de sistemas de tratamiento de aguas ácidas de mina. Rev Mamym. 2018;(5): 1-11.
5. Mancilla OR, Anzaldo BN, Guevara RD, Hernández O, Palomera C, Figueroa Y, et al. Calidad del agua subterránea para uso agrícola en Zacoalco de Torres y Autlán de Navarro, México. Terra Latinoam. 2021; 39: 1-12.
6. Malagón JP, Piña A, Argüello S, David DL. Análisis hidrogeoquímico-multivariado del agua subterránea del sistema acuífero del Valle Medio del Magdalena, Colombia: Estudio a escala regional. Bol Soc Geol Mex. 2021; 73(3): 1-26.
7. Gan S, Birrell L, Robbertze D, Zhao B, van Niekerk E, Ncubi L. Quality control in tailings resource exploration at Havelock Mine, Eswatini. J S Afr Inst Min Metall. 2022; 122(7): 347-362.
8. Burgos H, Gárfias J, Martel R, Salas J. Caracterización espacio-temporal de la distribución del arsénico en un acuífero kárstico en el sur del Estado de México. Bol Soc Geol Mex. 2021; 73(1): p. 1-31.
9. Zamora G, Tórrez JA. Economía circular en el procesamiento mineral: uso de aguas residuales urbanas tratadas en procesos de flotación de minerales sulfurados. Rev Mamym. 2021; 6(2): p. 54-66.
10. Rodríguez S, Jaramillo SA, Zurita LD, Valdiviezo AG, Choloquina CA. Evaluación de la Calidad del Agua de Riego Proveniente de la Acequia Tilipulo Enríquez-Cotopaxi Mediante la Relación de Absorción de Sodio (RAS). Rev Politéc. 2022; 49(2): p. 55-64.
11. Solís Y, Zuñiga LA, Mora D. La conductividad como parámetro predictivo de la dureza del agua en pozos y nacientes de Costa Rica. Tecnología en Marcha. 2018; 31(1): p. 35-46.
12. Fernández M, Nfundiko B, Guardado R, Almaguer Y. Evaluación hidroquímica de las aguas del río Cayo Guam, Moa, Cuba. Min Geol. 2018; 34(3): p. 268-288.
13. Martínez PE, Martínez P, Castaño S. Fundamentos de Hidrogeología. Primera ed. Madrid, España: Mundi-Prensa; 2006.
14. Zekâi Ş. Practical and Applied Hydrogeology. Primera ed. Amsterdam, Países Bajos: Elsevier; 2015.

15. Fetter CW. Applied Hydrogeology. Cuarta ed. New Jersey, United States: Prentice Hall; 2001.
16. Custodia E, Ramón M. Hidrología Subterránea. Segunda ed. Barcelona, España: Omega; 1983.
17. García Y, Balmaseda C, Vargas , Heriberto. Caracterización hidroquímica de las aguas de riego de la cuenca del río Naranjo, municipio Majibacoa, provincia Las Tunas. Rev Cie Téc Agr. 2012; 21(3): 29-34.
18. Campos A, Ulloa M. Tratamiento de aguas sulfatadas de origen superficial producidas por una mina de carbón a cielo abierto. Minería y Geología. 2016; 32(4): p. 160-171.
19. Falcón CM, Moreno GG, Combina AM. Evaluación de la Aguas Termales en el área de Santa Teresita, Provincia de La Rioja, Argentina. Ser Correl Geol. 2015; 31(1): 21-40.
20. Schumann W. Guía de Rocas y Minerales. Primera ed. Barcelona, España: OMEGA; 2004.
21. Aldana G, Chourio A, Zambrano O. Validación estadística de datos hidrogeoquímicos provenientes del agua de producción de pozos petroleros. Rev Téc Ing Univ Zulia. 2015; 38(3): p. 257-265.

DETERMINACIÓN DE SELENIO EN CAPSULAS DE GELATINA BLANDA POR LA METODOLOGÍA DE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN.

Luis Kanashiro^a, Deivy Quiroz^a, Jenny Huerta^{*b}, Jhonnell Samaniego^b

RESUMEN

El selenio es un oligoelemento esencial para la salud humana y la deficiencia de este nutriente provoca con frecuencia trastornos como diabetes, enfermedad de Keshan, disfunción tiroidea y limitación cognitiva. El selenio orgánico y iónico son altamente biodisponibles, pero el selenio elemental lo es difícilmente. En el desarrollo de un producto farmacéutico es necesario utilizar un método analítico específico para cuantificar el principio activo en una formulación. La cromatografía líquida de alta resolución posee diversas aplicaciones y al ser automatizada permite realizar análisis de forma rápida y eficiente y ser aplicado en uso rutinario en el análisis de control de calidad y estabilidad del medicamento. Las condiciones cromatográficas empleadas son columna L1 Octadecil silano 300 mm x 3,9 mm x 10 μ m, temperatura del horno a 30 °C, longitud de onda a 330 nm, fase móvil compuesta por Acetonitrilo y agua en proporción 86:14, volumen de inyección 100 μ L. Los parámetros de validación evaluados confirmaron la especificidad, la precisión con coeficiente de variación menor a 2 %, la exactitud del 100,64 % y la robustez después de 24 horas con C.V. (%) \leq 2 %. Concluyendo que el método propuesto es apto para la cuantificación de selenio en capsulas de gelatina.

Palabras clave: selenio; cápsula blanda; cromatografía líquida de alta resolución.

DETERMINATION OF SELENIUM IN SOFT GELATIN CAPSULES BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY METHODOLOGY.

ABSTRACT

Selenium is an essential trace element for human health and deficiency of this nutrient frequently causes disorders such as diabetes, Keshan disease, thyroid dysfunction and cognitive limitation. Organic and ionic selenium are highly bioavailable, but elemental selenium is hardly available. In the development of a pharmaceutical product, it is necessary to use a specific analytical method to quantify the active ingredient in a formulation. High

^a Laboratorio Medifarma S.A., Jr. Ecuador 787, Lima, Perú.

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

performance liquid chromatography has several applications and, being automated, it allows to perform analyses quickly and efficiently and to be applied in routine use in the analysis of quality control and stability of the drug. The chromatographic conditions used are L1 Octadecyl silane column 300 mm x 3.9 mm x 10 μ m, oven temperature at 30 °C, wavelength at 330 nm, mobile phase composed of Acetonitrile and water in 86:14 ratio, injection volume 100 μ L. The evaluated validation parameters confirmed specificity, precision with coefficient of variation less than 2 %, accuracy of 100.64 % and robustness after 24 hours with C.V. (%) \leq 2 %. Concluding that the proposed method is suitable for the quantification of selenium in gelatin capsules.

Key words: selenium; soft capsule; high performance liquid chromatography; high performance liquid chromatography

INTRODUCCIÓN

El selenio es un oligoelemento esencial para la salud humana y en los últimos años, se han reconocido gradualmente sus beneficios para la salud¹. La deficiencia del nutriente selenio provoca con frecuencia la incidencia de diversos trastornos, como diabetes, la enfermedad de Keshan, disfunción tiroidea y limitación cognitiva².

El selenio existe en el cuerpo humano en forma de selenoproteínas, que pueden derivarse del selenio orgánico o inorgánico ingerido. El selenio orgánico (principalmente selenometionina) y el selenio iónico (p. ej., selenito y selenato) son altamente biodisponibles, pero el selenio elemental es difícil de absorber por el tracto gastrointestinal a menos que sea de tamaño nanométrico³. El selenio orgánico de los alimentos es relativamente seguro para el cuerpo humano, mientras que el inorgánico complementado con productos químicos exhibe una ventana estrecha desde el efecto terapéutico hasta el efecto tóxico⁴. Una vez absorbido en el sistema circulatorio, el selenio se unirá con varias proteínas in vivo para formar complejos Se/proteína, es decir, selenoproteínas, para ejercer las acciones fisiológicas. Sin embargo, los residentes en el área que carece de selenio tienen dificultad para asimilar suficiente selenio natural de la dieta diaria, por lo tanto, se producen algunas enfermedades asociadas con la deficiencia de selenio⁵⁻⁹. Para estas personas, la suplementación con selenio se convierte en una medida crucial que debe llevarse a cabo. Actualmente, el selenio no solo se utiliza como suplemento nutricional para la prevención y el tratamiento de enfermedades, sino que también se aplica para la administración de fármacos en forma de nanopartículas para potenciar las terapias transportadas. A menudo se complace en anticipar un efecto sinérgico que se produce entre el selenio y la carga útil¹⁰⁻¹¹.

En el desarrollo de un producto farmacéutico es necesario utilizar un método analítico específico que permita cuantificar el principio activo en una formulación, y para asegurar su confiabilidad es necesario validarlo¹²⁻¹⁴. Esta validación consiste en determinar diversos parámetros, que van a depender de la categoría a la que pertenezcan¹⁵⁻¹⁶. Diversos organismos reguladores como la Food and Drug Administration (FDA), Agencia Nacional de vigilancia Sanitaria (ANVISA), Agencia Española de Medicamentos y Productos Sanitarios (AEMPS), así como las referencias The United States Pharmacopeia (USP), International Conference

on Harmonisation (ICH) y Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria (AEFI), exigen y recomiendan la validación como requisito para el cumplimiento de la Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL)¹⁵. La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) posee diversas aplicaciones y por ser una técnica automatizada permite analizar de forma rápida y eficiente la separación, cuantificación y detección de las muestras por medio de la identificación de picos en los cromatogramas, que se pueden optimizar mediante el ajuste de múltiples variables en el método (pH de la fase móvil, concentración del buffer, flujo, temperatura de la columna, longitud de onda del detector, etc.)¹⁷⁻²². Al obtener un método rápido y confiable, puede ser aplicado en uso rutinario en el análisis de control de calidad y determinación de la estabilidad del medicamento²³⁻²⁸. En la presente investigación se tiene como objetivo establecer un método analítico por cromatografía líquida de alta resolución para la cuantificación de selenio en cápsulas blandas y para ello establecer parámetros de validación que permitan tener la confiabilidad para el uso rutinario en la determinación de calidad de medicamentos.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos: Se utilizó 2,3 diaminonaftaleno de Merck (Darmstadt, Alemania), ácido clorhídrico 37% de Merck (Darmstadt, Alemania), Cloruro de sodio de Merck (Darmstadt, Alemania), Selenio solución patrón de Merck (Darmstadt, Alemania), Sodio Selenato de DC Fine Chemicals (London, United Kingdom) y acetonitrilo de Merck (Darmstadt, Alemania)

Condiciones cromatográficas: Como fase móvil se utilizó una solución filtrada y desgasificada de Acetonitrilo y Agua purificada en proporción de 86:14. La columna cromatográfica utilizada fue L1 Octadecil silano de 300 mm x 3,9 mm x 10 µm, el detector UV a 330 nm, la temperatura del horno a 30 °C, el volumen de inyección de 100 µL, la velocidad de flujo de 0,9 mL/minuto, el tiempo de retención del pico principal es de 6,0 minutos y el tiempo de cada corrida es de 10 minutos.

Preparación de estándar: Se utilizó un estándar de referencia de solución patrón certificada de 1000 ppm de Selenio, a partir de esta se preparó otra transfiriendo una alícuota de 4 mL a una fiola de 200 mL, luego llevar a volumen con ácido clorhídrico 0.1 N y homogeneizar. Luego transferir 5.0 mL a un vaso de precipitación de 250 mL a una concentración aproximada de 0,40 µg/mL. Luego se realizará el proceso para la formación del Complejo.

Preparación de la muestra: Se utilizó una cantidad de muestra equivalente a 1000 µg de Selenio en un matraz volumétrico de 1000 mL y se llevó a volumen con agua purificada. Luego se transfirió 20 mL a una fiola de 50 mL para diluir a volumen con agua purificada a una concentración aproximada de 0,40 µg/mL. Luego se realizará el proceso para la formación del Complejo.

Formación del complejo: Se utilizaron 3 mL de las soluciones estándar y muestra a una fiola de 25 mL para agregarles 5 mL de una solución de 2,3 diamino naftaleno (concentración de 4 mg/mL en ácido clorhídrico). Luego se llevó a volumen con ácido clorhídrico. El complejo es estable por un periodo de 4 horas

Determinación de algunos parámetros de validación

Especificidad: Para la determinación de posibles interferencias, se analizó el placebo con el principio activo al 100% y se determinó el grado de interferencia con respecto al análisis del principio activo con y sin placebo debiendo obtener resultados $\pm 2\%$ del teórico. En la determinación de interferencias de productos de degradación, se expusieron tanto placebo muestra y principio activo a diferentes tipos de estrés como luz UV, calor a 80°C por 24 horas, hidrólisis ácida por 2 horas a 80°C, hidrólisis alcalina por 2 horas a 80°C, oxidación con peróxido al 30% por 2 horas.

Exactitud: Para determinar este parámetro se utilizaron se prepararon soluciones con placebo enriquecida con principio activo para tres niveles al 75%, 100% y 125%.

Precisión: En la repetibilidad se evaluaron 6 muestras independientes. Para la precisión intermedia un segundo analista lo analizó usando el mismo método analítico en diferentes equipos cromatográficos.

Robustez: Se consideraron tres muestras del análisis de repetibilidad como análisis inicial las cuales estuvieron 24 horas a temperatura ambiente y luego se volvió a analizar con un estándar preparado recientemente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la evaluación de la especificidad se consideraron las posibles interferencias originadas en la muestra debido al estrés forzado sometido por fotólisis y termólisis, se encontraron los siguientes resultados según tabla 1.

Tabla 1. Parámetro de la Especificidad de posibles interferentes en Selenio capsulas blandas.

Especificidad	Muestra		Selenio			
			Añadido (mg)	Hallado (mg)	Promedio hallado (mg)	% Recuperación
Determinación de posibles interferentes	Placebo	Pb1	0,00	0,00	0,00	0,00
		Pb2	0,00	0,00	0,00	
	Principio activo + placebo	M1	1,07	1,08	1,07	101,36%
				1,06		
		M2	1,10	1,12	1,13	
				1,13		
Fotólisis	Placebo	Pb1	0,00	0,00	0,0	0,00
				0,00		
		Pb2	0,00	0,00	0,00	
				0,00		
	Principio activo	PA 1	1,08	1,07	1,07	99,06
				1,07		
		PA2	1,04	1,02	1,03	
				1,04		
	Principio activo + Placebo	M1	1,06	1,06	1,05	99,53
				1,04		
		M2	1,05	1,04	1,05	
				1,06		
Termólisis	Placebo	Pb1	0,00	0,00	0,00	0,00
				0,00		
		Pb2	0,00	0,00	0,00	
				0,00		
	Principio activo	PA1	1,02	1,03	1,03	100,94
				1,03		
		PA2	1,10	1,11	1,11	
				1,12		
	Principio activo + Placebo	M1	1,06	1,06	1,06	100,95
				1,05		
		M2	1,05	1,08	1,07	
				1,05		

Pb: placebo PA: principio activo M: muestra

En la tabla 2 se muestran los resultados del ensayo de Especificidad en Selenio capsulas blandas sometidas a estrés forzado por hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina y estrés oxidativo.

Tabla 2. Especificidad de hidrólisis ácida, alcalina y oxidativa.

Especificidad	Muestra		Selenio				
			Añadido (mg)	Hallado (mg)	Promedio hallado (mg)	% Recuperación	
Hidrólisis ácida	Placebo	Pb1	0,00	0,00	0,00	0,00	
		Pb2	0,00	0,00	0,00		
	Principio activo	PA1	1,03	1,01 1,04	1,03	99,06	
		PA2	1,06	1,04 1,04	1,04		
	Principio activo + placebo	M1	1,03	1,02 1,01	1,02	98,13%	
		M2	1,08	1,06 1,04	1,05		
	Hidrólisis alcalina	Placebo	Pb1	0,00	0,00 0,00	0,0	0,00
			Pb2	0,00	0,00 0,00	0,00	
Principio activo		PA 1	1,07	1,08 1,06	1,07	99,52	
		PA2	1,04	1,02 1,03	1,03		
Principio activo + Placebo		M1	1,03	1,02 1,01	1,02	100,46	
		M2	1,06	1,07 1,09	1,08		
Oxidación		Placebo	Pb1	0,00	0,00 0,00	0,00	0,00
			Pb2	0,00	0,00 0,00	0,00	
	Principio activo	PA1	1,02	1,04 1,03	1,04	100,98	
		PA2	1,05	1,04 1,06	1,05		
	Principio activo + Placebo	M1	1,04	1,05 1,06	1,05	100,98	
		M2	1,01	1,03 1,00	1,02		

Pb: placebo PA: principio activo M: muestra

En la tabla 3 se muestran los resultados de la evaluación del parámetro de Exactitud del método, para lo que se elaboraron 3 concentraciones en un rango de trabajo establecido para luego analizar los porcentajes de recuperación obtenidos y demostrar de esta forma si el método cumple con los criterios para demostrar su exactitud.

Tabla 3. Exactitud (recuperación) de selenio en cápsulas blandas

Concentración	Muestras	Selenio añadido (mg)	Selenio hallado (mg)	Promedio Selenio hallado (mg)	Recuperación %
75%	M1	0,77	0,77	0,78	101,30
			0,78		
	M2	0,75	0,74	0,74	98,67
			0,73		
	M3	0,78	0,78	0,79	101,28
			0,79		
100%	M1	1,02	1,03	1,03	100,98
			1,03		
	M2	1,06	1,07	1,06	100,00
			1,08		
	M3	1,03	1,04	1,05	101,94
			1,05		
125%	M1	1,24	1,24	1,25	100,81
			1,25		
	M2	1,25	1,24	1,24	99,20
			1,23		
	M3	1,25	1,26	1,27	101,60
			1,27		
Promedio:					100,64 %
Desviación Estándar Relativa:					1,05
Coeficiente de Variación (%):					1,04 %

En la tabla 4 se muestran los resultados del parámetro Precisión del método y para ello se evaluó la repetibilidad de los resultados del análisis en las mismas condiciones de seis muestras y la precisión intermedia utilizando el mismo método realizado por diferentes analistas calificados.

Tabla 4. Precisión: repetibilidad y precisión intermedia entre el analista uno y dos de selenio en capsulas blandas

Muestras	Analista 1			Analista 2		
	Selenio mg/cap	Promedio selenio mg/cap	%	Selenio mg/tab	Promedio selenio mg/cap	%
M1	1,02	1,02	102,0	1,03	1,03	103,0
	1,01			1,03		
M2	1,03	1,03	103,0	1,02	1,02	102,0
	1,03			1,01		
M3	1,04	1,04	104,0	1,03	1,03	103,0
	1,03			1,02		
M4	1,04	1,03	103,0	1,01	1,03	103,0
	1,02			1,05		
M5	1,00	1,01	101,0	1,02	1,02	102,0
	1,01			1,02		
M6	1,03	1,02	102,0	1,00	1,01	101,0
	1,01			1,02		
		Promedio:	102,5%		Promedio:	102,3%
		RSD:	0,96		RSD:	0,75
		C.V. (%):	0,93%		C.V. (%):	0,73
Promedio analista 1 y 2:						102,4%
RSD del analista 1 y analista 2:						0,86
C.V. (%) del analista 1 y analista 2:						0,83%

C.V.: coeficiente de variación RSD.: desviación estándar relativa M: muestra

En la tabla 5 se puede observar los resultados del parámetro de Robustez del método evaluando una misma muestra en condiciones de almacenamiento de refrigeración después de 24 horas, analizados frente a estándares recientemente preparados con iguales condiciones y lograr determinar si el método cumple con el parámetro requerido.

Tabla 5. Robustez entre análisis inicial y final de selenio en capsulas blandas

Muestra	Inicio			Final (después de 24 horas refrigerado)			Diferencia ly1 - y0l
	Selenio mg/cap.	Promedio selenio mg/cap.	% (y0)	Selenio mg/cap.	Promedio selenio mg/cap.	% (y1)	
M1	1,03	1,03	103,0	1,02	1,03	103,0	0,00
	1,03			1,03			
M2	1,01	1,01	101,0	1,03	1,02	102,0	1,00
	1,00			1,01			
M3	1,04	1,04	104,0	1,02	1,03	103,0	1,00
	1,03			1,03			
	Promedio	1,03	102,7	Promedio	1,03	102,67	
	RSD	0,01	1,25	RSD	0,004	0,47	
	C.V. (%)	1,21 %	1,21 %	C.V. (%)	0,46%	0,46 %	
Promedio de inicio y final (después de 24 horas refrigerado):							102,69 %
RSD de inicio y final (después de 24 horas refrigerado):							0,86
C.V. (%) de inicio y final (después de 24 horas refrigerado):							0,84 %

C.V.: coeficiente de variación RSD: desviación estándar relativa M: muestra

En las Tablas 1 y 2 que reflejan los ensayos para verificar la especificidad del método ante los diferentes agentes que generan un estrés forzado, se puede observar que no tuvo un impacto considerable en los resultados obtenidos y además no presenta interferencias con el pico de principio activo en evaluación selenio. Siendo el resultado de variación menor al 2 % encontrándose dentro de lo sugerido por la AEFI¹⁶ para el caso de una validación de método analítico.

En la Tabla 3 se puede observar que el resultado promedio del porcentaje de recuperación del parámetro de exactitud es de 100,64 %, con un Coeficiente de Variación de 1,05 %. Podríamos decir que estos resultados se encuentran dentro de lo recomendado por AEFI¹⁶ ya que tienen como criterios de aceptación para la recuperación valores entre 98,0 – 102,0 % y en referencia al coeficiente de variación tomamos lo señalado por la USP NF 202212 que debe ser menor a 2 %.

En la evaluación del parámetro de robustez se determinó la estabilidad de la muestra después de 24 horas en refrigeración, la misma que evidenció que a la muestra no sufre cambios con el método analítico y no afectan la reproducibilidad de los resultados, siendo el porcentaje de Coeficiente de Variación C.V. (%) de 0,84 %

CONCLUSIONES

Se logró establecer parámetros de validación sobre un método analítico para cuantificar selenio en cápsulas blandas por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con una adecuada separación, una pureza de pico cromatográfico de 99,98 % para el pico del estándar y 99,96 % para el pico de la muestra, para lo cual se utilizó una columna cromatográfica de L1 (Octadecil silano), 300 mm x 3,9 mm x 10 μ m. Se estableció un tiempo de retención de 6,0 minutos aproximadamente para el pico principal, a una longitud de onda de 330 nm, y con un volumen de inyección de 100 μ L. El flujo se estableció en 0,9 mL/minuto. Se determinaron algunos parámetros importantes de validación de un método analítico por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), demostrando que es específico, después de determinar las interferencias una vez sometida a estrés. La precisión se determinó con una repetibilidad y precisión intermedia que tiene un Coeficiente de Variación (C.V.) menor al 2 %. La exactitud mostró un porcentaje de recuperación de 100,64 % y la robustez con un coeficiente de variación de 0,84 % después de 24 horas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Davy T, Castellano S. The genomics of selenium: Its past, present and future. *Biochim Biophys Acta Gen Subj*. 2018; 1862(11):2427-2432.
2. Duntas LH, Benvenega S. Selenium: an element for life. *Endocrine*. 2015;48(3):756–775.
3. Romero-Pérez A, García-García E, Zavaleta-Mancera A, Revilla-Vasquez A, Hernández-Calva LM, et al. Designing and evaluation of sodium selenite nanoparticles in vitro to improve selenium absorption in ruminants. *Vet Res Comun*. 2010; 34 (1):71–79.
4. Kieliszek M, Błażej S. Selenium: Significance, and outlook for supplementation. *Nutrition*. 2013;29(5):713-8.
5. Kristal AR, Darke AK, Morris JS, Tangen CM, Goodman PJ, Thompson IM, et al. Baseline selenium status and effects of selenium and vitamin e supplementation on prostate cancer risk. *J Natl Cancer Inst*. 2014;106(3):djt456. doi: 10.1093/jnci/djt456.
6. Gharipour M, Sadeghi M, Behmanesh M, Salehi M, Nezafati P, Gharpour A. Selenium Homeostasis and Clustering of Cardiovascular Risk Factors: A Systematic Review. *Acta Biomed*. 2017;88(3):263-270.
7. Tajaddini MH, Keikha M, Razzazadeh A, Kelishadi R. A systematic review on the association of serum selenium and metabolic syndrome. *J Res Med Sci*. 2015;20(8):782-9.
8. Vinceti M, Filippini T, Cilloni S, Crespi CM. The Epidemiology of Selenium and Human Cancer. *Adv Cancer Res*. 2017;136:1-48.
9. Wojciechowska-Durczynska K, Lewinski A. Search for relevant indications for selenium supplementation in thyroid diseases. *Neuro Endocrinol Lett*. 2017;38(4):237-241.

10. Fang X, Li C, Zheng L, Yang F, Chen T. Dual-Targeted Selenium Nanoparticles for Synergistic Photothermal Therapy and Chemotherapy of Tumors. *Chem Asian J.* 2018; 13 (8): 996–1004.
11. Zhai S, Hu X, Hu Y, Wu B, Xing D. Visible light-induced crosslinking and physiological stabilization of diselenide-rich nanoparticles for redox-responsive drug release and combination chemotherapy. *Biomaterials.* 2017;121:41-54.
12. The United States Pharmacopeia Convention. *Farmacopea de los Estados Unidos de América. USP 38 NF 33.* Rockville: The United States Pharmacopeia Convention; 2015.
13. The International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceutical for Human use. (ICH). *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1).* Ginebra: ICH; 2005.
14. Vessman J, Stefan RI, van Staden JF, Danzer K, Lindner W, Burns DT, et al. (IUPAC Recommendations 2001). *Pure Appl Chem.* 2001; 73(8):1381-1386.
15. Castillo Beatriz, González R. Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Rev Cubana Farm[Internet].* 1996 Abr [citado 13 set 2022] ; 30(1). Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75151996000100009&lng=es.
16. Aguirre L, Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, Pérez JA, Martí Pujol M. *Validación de Métodos Analíticos.* Madrid: Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria; 2001.
17. Pacheco Torreblanca G. Evaluación de los niveles de Benzo[a] Pireno por Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC) en pollos. [Tesis de maestría]. Arequipa: Universidad Católica de Santa María; 2017.
18. Samaniego J, Arias G. Desarrollo y Validación de una Metodología Analítica por HPLC para la Cuantificación Simultanea de Fenilefrina Clorhidrato, Paracetamol, Salicilamida, Cafeína y Clorfenamina Maleato en Tabletas. *Rev Soc Quím Perú.* 2016; 82(2):196-207.
19. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica.* Octava ed. Madrid: Thomson-Paraninfo; 2005.
20. Rubinson KA, Rubinson JF. *Análisis Instrumental.* Madrid: Pearson Educación S.A.; 2001.
21. Christian GD. *Química Analítica.* Sexta ed. México: Mc Graw-Hill/Interamericana; 2009.
22. Bavand Savadkouhi M, Vahidi H, Ayatollahi AM, Hooshfar S, Kobarfard F. RP-HPLC Method Development and Validation for Determination of Eptifibatide Acetate in Bulk Drug Substance and Pharmaceutical Dosage Forms. *Iran J Pharm Res.* 2017;16(2):490-497.
23. Bor M, Guilarte A, Guzmán L, Macías K, Mendoza W. M. Validación de un método por RP-HPLC para la determinación de Tiocolchicósido en tabletas. *Afinidad.* 2018; 75(581): 32-38.
24. Rodríguez Menéndez AE, Liendo Liendo ER. Estudio transversal de las principales dimensiones de la mano en estudiantes de la Escuela Académico Profesional de Farmacia y Bioquímica de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann - Tacna. *Ciencia & Desarrollo.* 2019; 15: 31–33. doi: 10.33326/26176033.2013.15.313

25. Funes JI, Meza MN, Ponce HD. Desarrollo y validación de un método para la cuantificación de atorvastatina en tabletas mediante HPLC-DAD. *Portal de La Ciencia*. 2016; 9: 27–41. doi: 10.5377/pc.v9i0.2670
26. Guarniz Aguilar D. Validación de un método analítico por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) para la disolución de ezetimiba 10 mg y simvastatina 40 mg en tabletas. [Tesis grado de bachiller]. Trujillo: Universidad Nacional de Trujillo; 2017.
27. Ccorimanya Gutierrez K. Desarrollo y Validación Prospectiva de una técnica analítica por Cromatografía Líquida de alta performance (HPLC) para cuantificar Lidocaína Base en una pomada, Arequipa-2012. [Tesis de título de Químico Farmacéutico]. Arequipa: Universidad Católica de Santa María; 2012.
28. Enciso Rodríguez M. Validación de la técnica analítica por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) para la determinación de fenilefrina clorhidrato, guaifenesina y dextrometorfano bromhidrato en jarabe. Lima -2013. [Tesis de título de Químico Farmacéutico]. Ayacucho: Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga; 2014.

DETERMINATION OF ANTHOCYANINS, TOTAL PHENOLS AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF *RUBUS ROBUSTUS C. PRESL*

Daniela Camacho-Valencia^{a,b}, Stamber Alvaro Ramírez- Revilla ^{*b},
José Antonio Villanueva-Salas^a

ABSTRACT

Natural antioxidants, such as fruits and vegetables, can neutralize an excess of free radicals in the organism and prevent certain degenerative diseases. Blackberries are known to exhibit antioxidant properties, but this fruit is seldom consumed or commercialized in Peru. The objective of this research study was to determine the total anthocyanins (TA), total phenolic compounds (TPC) and antioxidant capacity of lyophilized *Rubus robustus C. Presl* (wild blackberries) in the region of Arequipa - Peru. The pH-differential method, the Folin-Ciocalteu method and the free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl hydrate (DPPH) method were used to this end. Results showed a TA content of 52 ± 1.86 mg cyanidin 3-glucoside/100 g of lyophilized *Rubus robustus C. Presl*. Furthermore, the TP content was of 219.11 ± 8.23 mg gallic acid/100 g of the lyophilized fruit. The percentage of DPPH discoloration of two samples (1.0 and 2.0 mg/mL) of the lyophilized fruit was determined, obtaining a percentage of 35.89 ± 4.43 and $67.23 \pm 3.30\%$, respectively. The IC₅₀ value found was 1.5 mg/mL. Wild blackberries in Arequipa, Peru were therefore shown to possess an antioxidant capacity, so a diet rich in this type of fruit should be promoted as a nutraceutical.

Keywords: blackberries; anthocyanins; total phenols; DPPH; antioxidant.

DETERMINACIÓN DE ANTHOCIANINAS, FENOLES TOTALES Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE *RUBUS ROBUSTUS C. PRESL*

RESUMEN

Los antioxidantes naturales, como las frutas y vegetales, pueden neutralizar un exceso de radicales libres en el organismo y prevenir ciertas enfermedades degenerativas. Se sabe que las zarzamoras exhiben propiedades antioxidantes, pero esta fruta es rara vez consumida o comercializada en Perú. El objetivo de este estudio de investigación fue determinar el total de antocianinas (TA), fenoles totales (TP) y capacidad antioxidante del liofilizado de *Rubus robustus C. Presl* (zarzamoras silvestres) en la región de Arequipa - Perú. Para ello, se utilizaron el método diferencial de pH, el método Folin-Ciocalteu y el método de radicales

^a Universidad Católica de Santa María, Urb. San José s/n Umacollo, Arequipa 04001, Perú

^b Universidad Tecnológica del Perú, Tacna y Arica 160, Arequipa 04001, Perú

*corresponding author: sramirezr@utp.edu.pe

libres de 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH). Los resultados mostraron un contenido de TA de 52 ± 1.86 mg de cianidina 3-glucósido/100 g de *Rubus robustus* C. Presl liofilizado. Además, el contenido de TP fue de 219.11 ± 8.23 mg de ácido gálico/100 g de la fruta liofilizada. Se determinó el porcentaje de decoloración DPPH de dos muestras (1.0 y 2.0 mg/mL) de la fruta liofilizada, obteniendo un porcentaje de 35.89 ± 4.43 y $67.23 \pm 3.30\%$, respectivamente. El valor de IC₅₀ encontrado fue de 1.5 mg/mL. Por lo tanto, se demostró que las zarzamoras silvestres en Arequipa, Perú, poseen una capacidad antioxidante, por lo que una dieta rica en este tipo de frutas debe promoverse como nutracéutico.

Palabras clave: zarzamoras; antocianinas; fenoles totales; DPPH; antioxidante.

INTRODUCTION

Free radicals are a molecular species with an unpaired electron in an atomic orbital, causing them to be highly reactive and capable of altering different molecules in the body, resulting in the progression of a number of diseases and also in aging¹. There are many sources of free radicals, including enzymes such as xanthine oxidase, cyclooxygenases, lipoxygenases, myeloperoxidases, cytochrome P450 monooxygenase, uncoupled nitric oxide synthase (NOS), peroxidases and NADPH oxidase².

Antioxidants can prevent cellular damage resulting from chemical reactions of free radicals by neutralizing and stabilizing them³. Different studies have reported the effects of natural antioxidants in diseases related to stress oxidation, such as cancer or atherosclerosis^{4,5}.

Blackberries belong to the genus *Rubus* of the rose family (Rosaceae), it is a berry fruit which consists of numerous black juicy drupelets, each with a single seed around a central stem. It is commonly found in North America and Europe. Blackberries are eaten fresh or in other food products such as ice cream, jams and pies⁶. Blackberries are known to be rich in anthocyanins and other phytochemicals, such as flavonols, phenolic acids, ellagic acid, vitamins C and E, folic acid and b-sitosterol⁷. The phenolic composition, antioxidant capacity and anthocyanin content of different species of blackberries⁸⁻¹³ have been studied using different determination techniques most of all concluding that this fruit has an antioxidant capacity due to their high anthocyanin content, more precisely from cyanidin-3-glucoside¹⁴. In Peru, blackberries are poorly grown and often imported but this fruit can grow by itself like tare with a source of water nearby.

We emphasize the importance of publishing information about blackberries as antioxidants in Peru since there are few reports available on the antioxidant capacity of this fruit in this region. This research will be helpful for greater understanding the value of blackberries to the health of Peruvian consumers and for encouraging its consumption. The aim of this research study, therefore, was to determine total anthocyanins (TA), total phenols (TP) and antioxidant capacity of *Rubus robustus* C. Presl (wild blackberries) in Arequipa, Peru.

EXPERIMENTAL

This research was carried out in the Proyecto Mercurio Laboratory (H-202) at the Universidad Católica de Santa María and in the Calidad de Aguas Laboratory at the Universidad Tecnológica del Perú in Arequipa.

Fruit Sample

Mature wild blackberries were collected from adult wild plants in the Chilina Valley in the spring (between September and October) as shown in Figure 1. Gathering was carried out by direct hand harvesting of the fully ripe fruits and they were selected by uniformity of size and color and stored in polyethylene terephthalate (PET) containers. Fruit samples were sent to the Proyecto Mercurio Laboratory, where they were carefully washed with deionized water and kept refrigerated at 4 ± 1 °C. Later, the samples were blended and filtrated to eliminate any solid material before being freeze-stored. Afterwards, the samples were lyophilized in a FreeZone 2.5 Liter Benchtop Freeze Dry System at the Universidad Nacional San Agustín of Arequipa. Finally, the lyophilized samples were placed in PET containers and stored in an environment free of humidity and protected from direct light. A sample of the adult plant and fruit were sent to the Herbarium Arequipense at the Universidad Nacional San Agustín of Arequipa, which identified it as *Rubus robustus* C. Presl.



Figure 1. *Rubus robustus* C. Presl collected from the Chilina Valley

Sample preparation

The lyophilized sample (100 mg) was treated with 1 mL of high-performance liquid chromatography (HPLC) grade methanol and sonicated in a Branson 2510-E sonicator for 10 min. The homogenate was then centrifuged in a Centra CL 2 Thermo IEC centrifuge at 4000 rpm for 15 min at room temperature. The supernatant was separated and the remaining insoluble fraction was washed again with 1 mL of HPLC grade methanol. This process was repeated three times and the supernatants were combined. Finally, a final volume of 10 mL was obtained with HPLC grade methanol and maintained at 4 ± 1 °C.

Reagents

Follin-Ciocateau reagent P.A (Merck), gallic acid P.A (Sigma Aldrich), sodium carbonate P.A (Merck), potassium chloride P.A (Merck), sodium acetate P.A (Merck), 6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid (Trolox) standard (CALBIOCHEM), DPPH P.A

(CALBIOCHEM), HPLC grade methanol (MERCK), deionized water (18.2 mΩ) obtained from a Barnstead Easypure II water purification system.

Determination of total anthocyanins

The pH differential method has been used by many authors to determine the anthocyanins of berries¹¹⁻¹³ where a change in pH, anthocyanins go through a reversible structural transformation demonstrated by different absorbance spectra. At pH 1.0, the red oxonium form appears and at pH 4.5 the colorless hemiketal form predominates¹⁵. Absorbance was measured with a CARY60 UV –VIS spectrophotometer (Agilent Technologies) at 510 and 700 nm at different pHs to calculate the final absorbance using Eq. 1

$$A = (A_{510} - A_{700})_{pH\ 1} - (A_{510} - A_{700})_{pH\ 4.5} \quad (1)$$

The TA was calculated according to Eq. 2:

$$(TA) = \frac{A \times MW \times DF \times 100}{\epsilon \times l} \quad (2)$$

Where: A= Absorbance, MW= molecular weight, DF= dilution factor, ε= extinction coefficient. Data were calculated with the MW (449.20) and the extinction coefficient for cyanidin-3-glucoside (29 600) and expressed as mg cyanidin/100 g lyophilized *Rubus robustus* C. Presl.

Determination of total phenolics compounds

The TP was determined by the Folin-Ciocalteu colorimetric method, first described by Singleton and Rossi (1965)¹⁶ based on the production of a blue phosphotungstic-phosphomolydic complex. This method is widely used to estimate the total phenolic content in many samples such as fruits, beverages, herbs and other plant extracts¹⁷⁻¹⁹.

A calibration curve was prepared with gallic acid ranging from 10 to 60 ppm. Different concentrations of gallic acid were mixed with 0.25 mL of Folin-Ciocalteu reagent in a 10 mL volumetric flask at room temperature. Then, 2 mL of a 20% sodium carbonate solution was added and finally deionized water was added to complete 10 mL. This solution was mixed in an Analog mixer vortex and maintained for 2 h in dark conditions. Finally, total sample phenols were evaluated with a CARY60 UV –VIS spectrophotometer (Agilent Technologies) at 750 nm.

For the determination of TP of the fruit sample, the same procedure was done using 0.2 mL of the sample previously prepared. TP was expressed as mg of gallic acid equivalent (GAE)/100 g lyophilized *Rubus robustus* C. Presl.

Antioxidant assay: Determination of the DPPH free radical scavenging activity

The DPPH free radical method is based on the measurement of the scavenging capacity of antioxidants towards a free radical²⁰ and it is used in various studies to determine the antioxidant capacity of plants²¹⁻²³. When a DPPH solution is mixed with a substance such as an antioxidant that can donate a hydrogen atom, it gives rise to a reduced form with the loss of its violet color²⁴.

A stock solution of Trolox at a concentration of 1 mmol/L was prepared with HPLC grade methanol in a 10 mL volumetric flask and stored in the fridge until use. A working solution of DPPH at a concentration of 2.5 mmol/L was prepared with HPLC grade methanol and was kept in dark conditions to prevent its deterioration. This solution was prepared on each day of the analysis.

A calibration curve was prepared using different volumes of the stock solution of Trolox to obtain a concentration range of 0.02–0.10 mmol/L, 100 μ L of the DPPH working solution and HPLC grade methanol to achieve a volume of 1 mL. To prepare the negative control, DPPH was mixed with methanol instead of Trolox. Finally, for the analysis of the sample, two different volumes (100 and 200 μ L) of the fruit samples prepared earlier were taken, 100 μ L of the DPPH and HPLC grade methanol were added to obtain a volume of 1 mL and filtrated in an Anotop filter before injecting them to the HPLC. The absorbance was measured at 517 nm every 20 min. The samples and standards were analyzed. The peaks identification was performed by the comparison of the retention times with those of referential standards.

The analysis was performed on a LaChrom-Hitachi HPLC, consisting of an L-7100 pump, a 20 μ L manual injector (loop) and a L-7400 UV detector. An EZ Chrom Elite data station and a personal computer were used as software sources for data storage and evaluation. The analytical column used was a Chromolith RP-18e of 100–4.6 mm, with internal particle diameter of 2 μ m. A 5–4.6 mm Chromolith RP-18e pre-column was used to protect the analytical column. Chromatographic separation was performed using, as a mobile phase methanol: water (80:20) with a total flow rate at 1.0 mL/ min. An absorbance detector was used at 517 nm.

The results were expressed as a percentage decrease of color intensity (% inhibition of the free radical) related to the negative control sample such as Eq. 3:

$$(\% \text{ inhibition}) = \frac{A_{\text{negative control}} - A_{\text{sample}} * 100}{A_{\text{negative control}}} \quad (3)$$

where: A_{negative} = area of the negative control and A_{sample} = area of the sample.

Determination of the IC₅₀

The IC₅₀ is the concentration of an antioxidant that inhibits by 50% the DPPH free radical activity. The IC₅₀ is inversely proportional to the antioxidant activity where a lower value indicates a higher effectiveness of the antioxidant²³. To determine the IC₅₀, a calibration curve was prepared using serial dilutions made from the stock solution of the fruit sample to obtain solutions with concentrations of 3000, 2000, 1500, 1000, 800, 500 and 200 μ g/mL, mixing them with 100 μ L of the DPPH working solution and HPLC grade methanol. The working solution of DPPH 2.5 mmol/L was prepared as previously explained. To prepare the negative control, DPPH was just mixed with methanol. Finally, the absorbance was measured at 517 nm on a GENESYS UV –VIS spectrophotometer (Thermoscientific)

Statistical analysis

The data obtained was analyzed on the basis of a random design using the general linear model with five replicates and by analysis of variance (ANOVA). All statistical tests were performed with a level of significance of 0.05. Significant differences among means were determined by Tukey's test at 5% level of significance.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of TA and TPC

Total anthocyanins and total phenolic contents are presented in Table 1. Lyophilized *Rubus robustus* C. Presl presented 52 ± 1.86 mg of total anthocyanins whereas Croge et al. (2019)¹², presented a value between 80 a 134 mg /100 g of fresh fruit for different blackberries species hence the fruit extract possesses a higher anthocyanin content possibly due to the extraction method. What is more, in a nearby country such as Brazil, the content of phenolic compounds in blackberry was reported with values ranging 234 to 800 mg GAE/ 100 mg of fresh fruit¹²⁻²⁵, where as the lyophilized sample of *Rubus robustus* C. Presl presented 219.11 ± 8.23 mg GAE/100 mg indicating the climate and the temperature influences in the content of these compounds. In addition, in Peru, values of TPC for *Rubus fruticosus* L 400.67 mg GAE /100 g of fresh fruit were found²⁶ showing a difference with the lyophilized *Rubus robustus* C. Presl which could be due to the species of Rubus, the type of sample and the growing conditions.

Table 1. Contents of total anthocyanins and total phenolic compounds of lyophilized *Rubus robustus* C. Presl

Total anthocyanins mg/100 g lyophilized
<i>Rubus robustus</i> C. Presl
52.00 ± 1.86
Total phenolic compounds mg/100 g
lyophilized <i>Rubus robustus</i> C. Presl
219.11 ± 8.23

Antioxidant assay: Determination of the DPPH free radical scavenging activity

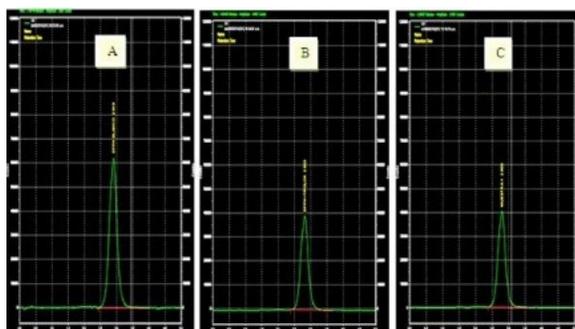
Eq. 3 was used to calculate the percentage of inhibition of DPPH. Table 2 presents the results of the percentage of inhibition of DPPH in 5 different repetitions using different concentrations of Trolox. As seen in Table 2, if the concentration of the antioxidant increases, so does the percentage of inhibition of the free radical.

Table 2. Percentage of inhibition of DPPH using different concentrations of Trolox.

Concentrations of Trolox (mmol/mL)	Percentage of inhibition (%)
0.02	13.67 ± 3.34
0.04	28.35 ± 5.43
0.06	42.81 ± 7.06
0.08	56.4 ± 6.04
0.1	71.96 ± 7.67

Results show that 1.0 and 2.0 mg/mL of the lyophilized sample present a percentage of inhibition of 35.89 ± 4.43 and $67.23 \pm 3.30\%$, respectively. In another study, the DPPH discoloration percentages of different fresh berries was determined, where wild blackberries had a percentage of 87.5%²⁷, showing that fresh blackberries have more antioxidant capacity than the lyophilized samples in this study with 67%. Furthermore, in a study conducted with *Rubus laciniatus* cv. *Hull* (thornless blackberry) in China, at 2 mg/mL, blackberry extracts could scavenge nearly all DPPH radicals (95.37%)²⁸ whereas in Peru, with *Rubus robustus* C. Presl at the same concentration, the percentage of inhibition was 67%, demonstrating a difference in the species and in the location. What is more, the scavenging capacity of five blackberry cultivars produced in Brazil²⁹ was determined, ranging from 53 to 74%, proving that *Rubus robustus* C. Presl has an average antioxidant capacity.

Figure 2 illustrates the chromatograms of three samples: A) DPPH + methanol, B) DPPH + methanol + Trolox (0.06 mmol/mL) and C) DPPH + methanol + sample (1.0 mg/mL). As seen in these chromatograms, the retention time is approximately 2.91 min and the total runtime was 5 min. When comparing chromatogram A and B, chromatogram B shows that a Trolox concentration (in this case 0.06 mmol/mL) decreases the area of the DPPH peak, mainly because the Trolox solution is used as an antioxidant. In chromatogram C, the sample is proven to contain antioxidant capacity as the peak area of DPPH decreases compared to chromatogram A, with an effect similar to that of the Trolox solution used.

**Figura 2.** Chromatograms: A) DPPH + methanol, B) DPPH + methanol + Trolox (0.06 mmol/mL) and C) DPPH + methanol + sample (1.0 mg/mL blackberry sample)

Determination of the IC₅₀

Table 3 summarizes the DPPH radical scavenging activity of lyophilized *Rubus robustus* C. Presl. All experiments were conducted in triplicate (n=3) and reported as the mean of three values together with standard deviation (\pm SD). The IC₅₀ value for lyophilized *Rubus robustus* C. Presl was found to be approximately 1.5 mg/mL hence proving that this species of blackberry in Peru possess an antioxidant activity.

Concentrations (μ g/mL)	Percentage of inhibition (%)
200	10.39 \pm 3.15
500	19.18 \pm 1.10
800	25.24 \pm 0.95
1000	38.15 \pm 4.64
1500	53.52 \pm 2.60
2000	57.06 \pm 3.56
3000	58.42 \pm 2.10

Other blackberries species like the Brazilian Blackberry Xavante and Blackberry Cherokee have demonstrated a high IC₅₀25. In addition, when comparing different small berries in Italy, blackberries have evidenced to be one of the best natural antioxidants¹³.

CONCLUSIONS

Wild blackberries collected from the Chilina Valley in Arequipa, Peru, exhibited antioxidant capacity demonstrated by their content of anthocyanins (52 ± 1.86 mg cyanidin 3-glucoside/100 g of lyophilized *Rubus robustus* C. Presl) and phenols (219.11 ± 8.23 mg gallic acid/100 g of the lyophilized fruit) as well as by the antioxidant assay with a percentage of 35.89 ± 4.43 and $67.23 \pm 3.30\%$, respectively. In addition, the IC₅₀ value found was 1.5 mg/mL. A diet rich in this fruit could provide a good source of antioxidants, and therefore it should be encouraged in Peru. Blackberries are not currently extensively grown in Arequipa, but their consumption may have potential for use in the development of nutraceuticals for regional and international markets. Furthermore, they could be used as functional food ingredients or supplements as a benefit to human health. Further studies should be done to compare the antioxidant capacity in cultivated and wild blackberries in the same area and in other areas of Arequipa, Peru.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lobo V, Patil A, Phatak A, Chandra N. Free Radicals, Antioxidants and Functional Foods: Impact on Human Health. *Pharmacogn Rev.* 2010; 4(8): 118–126.
2. Siti HN, Kamisah Y, Kamsiah J. The role of oxidative stress, antioxidants and vascular inflammation in cardiovascular disease (a review). *Vascul Pharmacol.* 2015; 71: 40–56.
3. Young IS, Woodside JV. Antioxidants in health and disease. *J Clin Pathol.* 2001; 54(3): 176–186.
4. Seeram NP. Berry Fruits for Cancer Prevention: Current Status and Future Prospects. *J Agric Food Chem.* 2008, 56(3): 630–635.
5. Seeram NP, Adams LS, Zhang Y, Lee R, Sand D, Scheuller HS, et al. Blackberry, Black Raspberry, Blueberry, Cranberry, Red Raspberry, and Strawberry Extracts Inhibit Growth and Stimulate Apoptosis of Human Cancer Cells In Vitro. *J Agric Food Chem.* 2006; 54(25): 9329–9339.
6. Padmanabhan P, Correa-Betanzo J, Paliyath G. Berries and Related Fruits. *Encyclopedia of Food and Health.* Oxford: Academic Press. 2018; 364-371. doi:10.1016/B978-0-12-384947-2.00060-X.
7. Bowen-Forbes CS, Zhang Y, Nair MG. Anthocyanin content, antioxidant, anti-inflammatory and anticancer properties of blackberry and raspberry fruits. *J Food Compos Anal.* 2010; 23(6): 554–560.
8. Lee SG, Vance TM, Nam TG, Kim DO, Koo SI, Chun OK. Contribution of Anthocyanin Composition to Total Antioxidant Capacity of Berries. *Plant Foods Hum Nutr.* 2015; 70(4): 427–432.
9. Kostecka-Gugała A, Ledwożyw-Smołeń I, Augustynowicz J, Wyzgolik G, Kruczek M, Kaszycki P. Antioxidant properties of fruits of raspberry and blackberry grown in central Europe. *Open Chem.* 2015; 13(1): 1313–1325.
10. Van de Velde F, Grace MH, Esposito D, Pirovani MÉ, Lila MA. Quantitative comparison of phytochemical profile, antioxidant, and anti-inflammatory properties of blackberry fruits adapted to Argentina. *J Food Compos Anal.* 2016; 47: 82–91.
11. Prior RL, Sintara M, Chang T. Multi-radical (ORACMR5) antioxidant capacity of selected berries and effects of food processing. *J Berry Res.* 2016; 6(2): 159-173.
12. Croge C, Cuquel F, Matumoto-Pintro P, Biasi L, Bona C. Antioxidant Capacity and Polyphenolic Compounds of Blackberries Produced in Different Climates. *HortScience.* 2019; 54: 2209-2213.
13. Zorzi M, Gai F, Medana C, Aigotti R, Morello S, Peiretti P.G. Bioactive Compounds and Antioxidant Capacity of Small Berries. *Foods.* 2020; 9(5): 623. doi: 10.3390/foods9050623.
14. Fan-Chiang HJ, Wrolstad RE. Anthocyanin Pigment Composition of Blackberries. *J Food Sci.* 2005; 70(3): C198–C202.
15. Giusti MM, Wrolstad RE. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Curr Protoc Food Anal Chem.* 2001; 00(1): F1.2.1–F1.2.13. doi: 10.1002/0471142913.faf0102s00
16. Singleton V Rossi, J. Colorimetry of Total Phenolic Compounds with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. *Am J Enol Vitic.* 1965; 16(3): 144-158.

17. Margraf T, Karnopp AR, Rosso ND, Granato D. Comparison between Folin-Ciocalteu and Prussian Blue Assays to Estimate The Total Phenolic Content of Juices and Teas Using 96-Well Microplates. *J Food Sci.* 2015; 80(11): C2397–C2403. doi:10.1111/1750-3841.13077
18. Abramovič H, Grobin B, Poklar Ulrih N, Cigić B. Relevance and Standardization of In Vitro Antioxidant Assays: ABTS, DPPH, and Folin–Ciocalteu. *J Chem.* 2018; 2018: 4608405. doi: 10.1155/2018/4608405
19. Benabderrahim MA, Yahia Y, Bettaieb I, Elfalleh W, Nagaz K. Antioxidant activity and phenolic profile of a collection of medicinal plants from Tunisian arid and Saharan regions. *Ind Crops Prod.* 2019; 138: 111427. doi:10.1016/j.indcrop.2019.05.076.
20. Brand-Williams, W, Cuvelier ME, Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Food Sci Technol.* 1995; 28(1): 25–30.
21. Galvez MAC. Evaluation of DPPH Free Radical Scavenging Activity and Phytochemical Screening of Selected Folkloric Medicinal Plants in Tinoc, Ifugao, Cordillera Administrative Region, Philippines. *Int J Sci Res Publ.* 2015; 5(12): 440-445.
22. Patel R, Patel Y, Kunjadia P, AnjuKunjadia. DPPH free radical scavenging activity of phenolics and flavonoids in some medicinal plants of India. *Int J Curr Microbiol Appl Sci.* 2015; 4(1): 773-780.
23. Manoharan KP, Lehlohonolo IS, Sibusisiwe M. DPPH radical scavenging activity of extracts from *Rhamnus prinoides*. *J Med Plant Res.* 2019; 13(15): 329–334.
24. Kedare SB & Singh RP. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *J Food Sci Technol.* 2011; 48(4): 412–422.
25. Denardin CC, Hirsch GE, da Rocha RF, Vizzotto M, Henriques AT, Moreira JCF, et al. Antioxidant capacity and bioactive compounds of four Brazilian native fruits. *J Food Drug Anal.* 2015; 23(3) : 387–398.
26. Valencia Sullca CE, Guevara Pérez A. Variación de la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos durante el procesamiento del néctar de zarzamora (*Rubus fruticosus* L.). *Rev Soc Quím Perú.* 2013; 79(2), 116-125.
27. Guerrero CJ, Ciampi PL, Castilla CA, Medel SF, Schalchli SH, Hormazabal UE, Bensch TE, Alberdi LM. Antioxidant Capacity, Anthocyanins, and Total Phenols of Wild and Cultivated Berries in Chile. *Chilean J Agric Res.* 2010; 70(4): 537–544.
28. Huang WY, Zhang HC, Liu WX, Li CY. Survey of antioxidant capacity and phenolic composition of blueberry, blackberry, and strawberry in Nanjing. *J Zhejiang Univ Sci B.* 2012; 13(2): 94–102.
29. Celant VM, Braga GC, Vorpapel JA, Salibe AB. Phenolic Composition and Antioxidant Capacity of Aqueous and Ethanolic Extracts of Blackberries. *Rev Bras Frutic.* 2016; 38(2): e-411. doi:10.1590/0100-29452016411.

ELECTROPOLIMERIZACIÓN DEL PIRROL SOBRE COBRE Y SU EVALUACIÓN COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN

Diego Vergaray D'Arrigo^{*a}, Adolfo La Rosa-Toro Gómez^{ab}

RESUMEN

Se presenta la síntesis electroquímica del Polipirrol (Ppy) sobre cobre pasivado en distintos medios para el estudio de sus propiedades anticorrosivas. Las soluciones empleadas: ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, buffer de fosfato a una concentración de dihidrogenofosfato de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e hidrógeno fosfato de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ y acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, cubren un rango de pH de 1, 4 y 8 respectivamente. El proceso de electropolimerización del pirrol sobre cobre ocurre en los potenciales correspondientes a la formación del Ppy, resultando en la formación de una película homogénea de tonalidad negra (Polipirrol) que fue caracterizada mediante espectroscopia Raman, técnica que nos proporciona espectros específicos del polímero, siendo los principales el obtenido a 1540 cm^{-1} correspondiente a la vibración del doble enlace carbono-carbono en la cadena polimérica y el correspondiente al Ppy+ en 1310 cm^{-1} . Finalmente se realizaron estudios de la actividad anticorrosiva mediante la técnica de pendientes de Tafel efectuados sobre probetas de placa de cobre, teniendo como resultado un valor óptimo de $0,004 \text{ mm/año}$ de velocidad de corrosión, relacionada al cobre recubierto de una película de polipirrol electrodepositada durante 40 ciclos en electrolito de ácido oxálico, comparado a la velocidad de corrosión de la placa de cobre metálico sin recubrimiento de $0,907 \text{ mm/año}$.

Palabras clave: polipirrol, corrosión, cobre.

ELECTROPOLYMERIZATION OF PYRROLE ON COPPER AND HIS EVALUATION AS INHIBITOR IN THE PROCESSES OF CORROSION

ABSTRACT

In this work, the electrochemical synthesis of the polypyrrole (Ppy) on passivated copper in different media for the study of the anticorrosive properties. These media: $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ oxalic acid, phosphate buffer at a concentration of $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ dihydrogen phosphate and $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ hydrogen phosphate and $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ sodium acetate covering a pH range of 1, 4 and 8 respectively. The electropolymerization process of pyrrole occurs in the potentials corresponding to the formation of Ppy, resulting in the adherence of a black material on them (Polypyrrole), characterized by Raman spectroscopy, a technique that informs us of the

^a Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima-Perú, diegodrvd@gmail.com,

^{ab} Autor de correspondencia, toro@uni.edu.pe

characteristic peaks of this material in our polymer, the main ones being obtained at 1540 cm^{-1} corresponding to the vibration of the carbon-carbon double bond in the polymer chain and the one corresponding to the Ppy+ at 1310 cm^{-1} . Finally the studies of the anticorrosive activity by Tafel slopes results in an optimum value of 0,004 mm/year of corrosion rate for polypyrrole film electrodeposited by 40 cycles in oxalic acid against the corrosion rate of metallic copper of 0,907 mm/year.

INTRODUCCIÓN

La corrosión de los materiales constituye un grave problema económico en la industria por el deterioro acelerado de equipos y maquinarias de alto valor. La corrosión se da en la naturaleza de forma natural, países industrializados invierten altos porcentajes de su PBI dedicados a este fenómeno en prevención y en reparación de los daños ocasionados por este. Las pérdidas ocasionadas por el fenómeno de la corrosión constituye el 25% del gasto en el presupuesto en industrias como la gasífera, petróleo y automotriz¹. Este fenómeno es capaz de producir problemas muy graves si no se tiene en cuenta el tipo de material y diseño del mismo y la posible aparición de fallas tienen implicancias sanitarias y ambientales, es por ello que es necesaria la administración de una estrategia para la protección en medios agresivos². Países tales como Chile, el mayor productor de cobre del mundo con alrededor del 35% del total, basan su economía en la extracción de este metal, y tal es la dependencia respecto al cobre en Chile que se calcula que el 52% de las ganancias debidas a las exportaciones son producto de ella². Por ello, el desarrollo de un nuevo tipo de materiales que permita la protección del cobre de la corrosión, en medio ácido, alcalino y neutro es un campo de mucha utilidad. Es conocido que el mecanismo de protección de la corrosión del polipirrol sobre metales se debe a su propiedad de transportar electrones e iones en su cadena polimérica, este polímero tiene la propiedad de autoprototonarse manteniendo la propiedad conductora a una gran escala de valores de pH³. Esta propiedad ha llevado incluso al reemplazo de piezas metálicas por materiales poliméricos en algunos casos de estudio⁴. Entre los polímeros conductores más estudiados se encuentra el polipirrol (PPy), en este trabajo de investigación, estudiamos un monómero como el pirrol para formar mediante síntesis electroquímica, en diferentes medios, el polímero PPy para su aplicación en la protección del cobre de la corrosión.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis electroquímica del polipirrol sobre cobre es necesario primero el pasivamiento de este material, consiste en generar una película intermedia entre cobre y pirrol, en este procedimiento se usó la voltamperometría cíclica de barrido en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹, buffer de fosfato a una concentración de Dihidrogenofosfato de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de 0,10 mol L⁻¹ y acetato de sodio 0,25 mol L⁻¹ en 8 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ versus un electrodo de Ag/AgCl como referencia y una barra de grafito como contra electrodo. Ya teniendo el cobre pasivado, la síntesis electroquímica del polipirrol se realiza en los medios mencionados y a una concentración del monómero pirrol de 0,5 mol

L⁻¹. Las placas de cobre con área 0,25 cm² fueron previamente pulidas con finas lijas de tamaño 2000 y 2500 en alúmina con un tamaño menor a 0,05 μm, enjuagadas con acetona y sonicadas en agua ultrapura. En cada ensayo realizado se usó agua ultra pura obtenida de un sistema Millipore-MilliQ (18,2 MΩ cm). Los experimentos electroquímicos fueron realizados usando un potenciostato Ivium, (Ivium Technologies, Eindhoven, The Netherlands), la caracterización de Espectroscopía Raman se realizó mediante un Espectroscopio Raman HORIBA Scientific.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la realización del pasivado de las placas de cobre se utilizó 3 electrolitos diferentes: solución de ácido oxálico, buffer de fosfato y solución de acetato de sodio, adecuando el pH dada la capacidad del Ppy de mantener su forma conductora en un amplio rango de pH, según estudios ya realizados⁵. Cada electrolito, según su naturaleza y a determinado número de ciclados, imprimen en la superficie del cobre películas que inhiben su disolución, ya sea mediante óxidos, hidróxidos o complejos de cobre. Son estas películas las que servirán luego de plantillas para la electrodeposición del polipirrol a ser analizadas. Este proceso es necesario debido a los bajísimos potenciales de oxidación del cobre, que están por debajo de -500 mV frente a un electrodo de referencia de Ag/AgCl⁵. En la figura 1 se muestran picos únicos del cobre señalados como I, II, III y IV, los 4 picos anódicos mencionados son atribuidos a la formación de especies oxidadas de cobre como Cu₂O, Cu(OH)₄⁻², CuO y Cu(OH)₄⁻⁴, respectivamente y los picos catódicos respectivos, siendo la especie correspondiente al cobre (III) muy inestable y por ello es formada en poquísima proporción⁵. Estas especies se producen mediante las siguientes reacciones⁵:

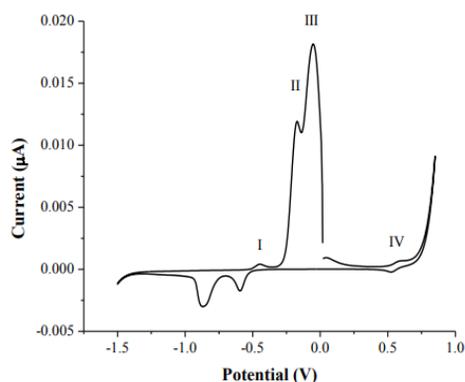
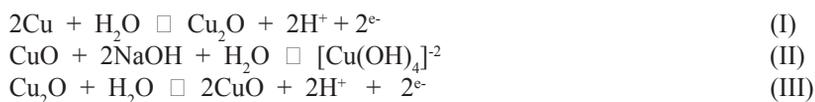
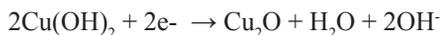
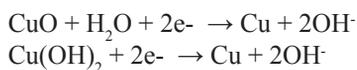
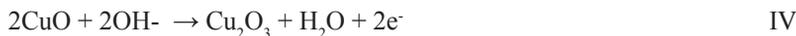
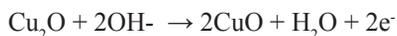
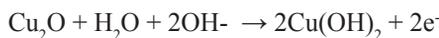
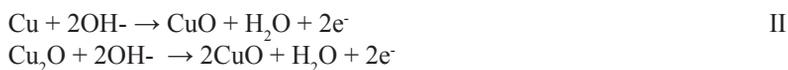


Figura 1. Voltamperometría cíclica correspondiente al electrodo de cobre en solución de NaOH 0,1 mol L⁻¹, a una velocidad de 30 mV s⁻¹ y picos correspondientes a sus estados de oxidación⁵.

Con la finalidad de evitar que la corrosión de cobre ocurra antes que se forme la primera monocapa de polipirrol se debe hacer una pasivación superficial, esta película intermedia facilitará la oxidación del pirrol, el cual ocurre a 900 mV aproximadamente⁶.

Pasivación del cobre y electropolimerización del Ppy en Acetato de sodio

El voltamperograma obtenido para el cobre en solución 0,25 mol L⁻¹ de acetato de sodio, pH 8 se muestra en la figura 2a, en ella se observan cuatro picos de corriente anódica (I, II, III y IV) y dos picos de corriente catódica (IV y V), que dan cuenta de la formación y reducción de películas en la superficie del cobre descritas por una serie de reacciones que se detallan a continuación⁷.



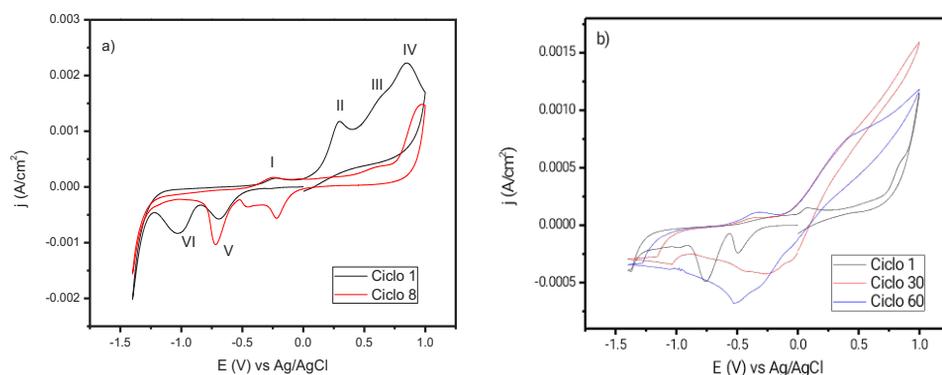


Figura 2. a) Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8) a 20 mV s^{-1} y b) Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ del monómero a una velocidad de 10 mV s^{-1} para 1, 30 y 60 ciclos usando como medio una solución de acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

Un primer pico de oxidación es observado alrededor de $-0,25 \text{ V vs Ag/AgCl}$, correspondiente a la formación de Cu_2O en la superficie del electrodo, seguido por la formación de hidróxidos y óxidos de cobre en el rango de $0 - 1 \text{ V vs Ag/AgCl}$ correspondientes a los picos II, III, y IV^{7,8}. En la zona catódica se observan dos picos de reducción en el rango de $-1,25 - -0,5 \text{ V vs Ag/AgCl}$ asignados a la formación de Cu y Cu_2O ⁸. Estas reacciones dan lugar a una estructura doble de películas pasivantes que recubren al cobre metálico, ocasionando así la caída de la densidad de corriente de oxidación del cobre que se incrementa conforme aumenta la cantidad de ciclos en la voltamperometría cíclica, figura 2a, ocasionada por el pasivamiento de la placa de cobre. Debido a esto, es posible el crecimiento del polímero sobre la placa de cobre, en la figura 2b se observa este proceso. Es claro que la reacción de disolución del cobre es menor en comparación a las presentadas en el proceso de pasivamiento, esto debido a que sus corrientes anódicas son considerablemente bajas en presencia del monómero. Estas corrientes anódicas se incrementan a un valor aproximado de 90 mV (Ag/AgCl) , que es consistente con la oxidación del monómero, un segundo pico es observado a un valor cercano a 1300 mV , esto también correspondiente a una segunda oxidación del pirrol. Similar comportamiento se da para los ciclos consecuentes, donde es notorio el aumento de la densidad de corriente y de la capacitancia del sistema conforme se aumentan los números de ciclos, este comportamiento es típico de la sobredeposición de polímeros conductores, donde el incremento de la conductividad del material y cambios estructurales inducidos durante la oxidación ocasionan estos cambios.

Pasivación del cobre y electropolimerización del Ppy en buffer de fosfato

El voltamperograma obtenido para el cobre metálico, en solución de buffer de fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, se muestra en la figura 3a, en ella se observa un evidente incremento en la densidad de corriente anódica en una ventana de potencial de $-0,4 - 1,8$

V, estas elevadas corrientes anódicas concuerdan con la disolución del cobre metálico para formar iones Cu^+ y Cu_2^+ , en solución para el primer ciclo⁹. Mientras que en los ciclos siguientes se presenta un considerable decaimiento en la densidad de corriente anódica, que es consistente con la pasivación del electrodo de cobre. Las especies fosfatadas formadas se ligan formando sales insolubles de fosfato de cobre, estas especies forman las películas pasivantes que se adhieren a la superficie del electrodo protegiendo al cobre de la disolución. Dichas especies fosfatadas son principalmente H_2PO_4^- y en menor proporción HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} , que se acomplejan fácilmente con los óxidos de cobre formando $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁹. Luego de este proceso es posible el crecimiento del polímero sobre la superficie pasivada, en la figura 3b se observa la electropolimerización de pirrol. Es claro que la reacción de disolución del cobre es menor en comparación a las presentadas en el proceso de pasivamiento, esto debido a que sus corrientes anódicas son considerablemente bajas en presencia del monómero. Estas corrientes anódicas se incrementan a un valor aproximado de 90 mV (Ag/AgCl), que es consistente con la oxidación del monómero, un segundo pico es observado a un valor cercano a 1300 mV, esto también correspondiente a una segunda oxidación del pirrol. Similar comportamiento se da para los ciclos consecuentes, donde el aumento de la densidad de corriente y de la capacitancia del sistema conforme se aumentan los números de ciclos es notoria, esto es ocasionado por el crecimiento del polímero sobre la superficie inerte del cobre pasivado.

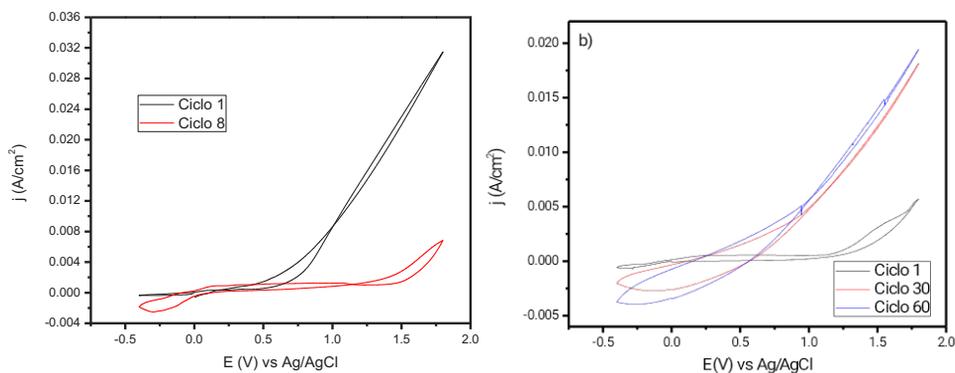


Figura 3. a) Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en buffer de fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ a 20 mV s^{-1} y b) Electropolimerización del pirrol sobre cobre pasivado a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ del monómero a una velocidad de 10 mV s^{-1} para 1, 30 y 60 ciclos en buffer de fosfato.

Pasivación del cobre y electropolimerización del Ppy en ácido oxálico

El voltamperograma obtenido para el cobre en una solución $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico pH 1.0 se muestran en la figura 4a, en el gráfico se observa que en el primer ciclo aparece un pico intenso de corriente en el potencial cercano a los -70 mV/Ag/AgCl relacionado a el proceso de oxidación del cobre¹⁰, con el aumento de número de ciclos voltamperométricos la intensidad de pico disminuye hasta estabilizarse en el ciclo número 8, este comportamiento es muy propio de procesos de pasivamiento del cobre^{10,11}, el pico de oxidación del cobre baja de un valor de $0,0179$ a $0,00244 \text{ A cm}^{-2}$ de densidad de corriente y ocurre debido a la formación de compuestos de cobre insolubles sobre la superficie del electrodo¹². Especies como oxalatos de cobre y óxidos son las responsables de este comportamiento, Cu(Ox) y Cu(Ox)^{2-} los cuales se fijan sobre la superficie del electrodo inhibiendo su disolución¹¹. El pico de reducción observado en los valores catódicos de corriente es atribuido a la reducción del Cu(Ox) y Cu(Ox)^{2-} , a valores aproximados de 150 mV^{10} . La película pasiva permite una posterior etapa de electropolimerización del Ppy, el cual se realiza en una ventana de potencial entre $0,4$ y $0,9 \text{ V}$, en la figura 4b se presenta el voltamperograma correspondiente a este proceso, donde a un potencial de 630 mV inicia un aumento significativo de la densidad de corriente el cual está relacionado a la formación del Ppy. La intensidad de la corriente aumenta conforme aumenta el número de ciclos, deduciéndose que la película formada tiene propiedades conductoras, además con el aumento de espesor es observable por su característico color negro.

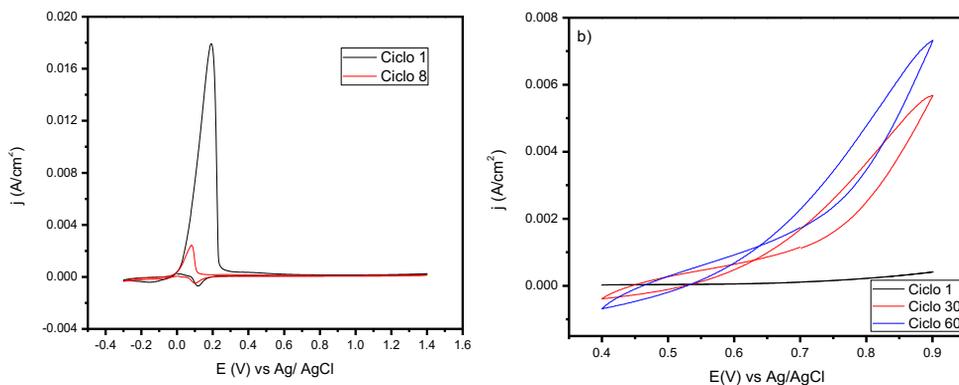


Figura 4. a) Voltamperograma del cobre luego de 1 y 8 ciclos en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1 a una velocidad de 20 mV s^{-1} y b) Electropolimerización del pirrol sobre cobre a una concentración de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ del monómero a una velocidad de 10 mV s^{-1} para 1, 30 y 60 ciclos en ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1.

Caracterización de las películas de Polipirrol mediante Espectroscopia Raman

En la figura 5 se muestran los espectros correspondientes a las películas obtenidas y los valores de los picos característicos del Ppy se muestran en la tabla 1. El pico observado a un valor de 1540 cm^{-1} correspondiente a su longitud de onda de vibración, es asignado al estiramiento del monómero pirrol en la estructura del polímero en su forma oxidada, el polipirrol, a través del enlace $\text{C}=\text{C}$, este pico es apreciable en los tres espectros mostrados, siendo esto evidencia de la presencia de este grupo funcional en las familias de polipirrol sintetizadas¹³. Sin embargo, este pico presenta una intensidad notoriamente diferente en la muestra correspondiente al Ppy sintetizado en ácido oxálico, esto debido a que el grupo funcional mencionado se encuentra rodeado de diferentes tipos de compuestos que ocasionan esta ligera variación, el pirrol presenta diferentes tipos de estructuras mostradas en la figura 6, siendo estas diferentes resonancias las que ocasionan este tipo de cambios de intensidad¹³. Además de esta banda, en una longitud onda de 1310 cm^{-1} se aprecia otro pico intenso, siendo este asignado al estiramiento provocado por el anillo en su estructura básica¹⁴. Las estructuras de polipirrol sintetizadas en bufer fosfato de sodio y acetato de sodio presentan una intensidad similar para esta, sin embargo, la señal obtenida para el polipirrol electropolimerizado varía, esto es consecuencia de la diferente forma de polipirrol lograda y sus formas de vibración¹⁴. Por otro lado, la señal obtenida a 1242 cm^{-1} es atribuida a la deformación fuera del plano correspondiente a la vibración del grupo CH , siendo este pico muy similar en las tres síntesis del polipirrol. El pico que es señalado en una longitud de onda de 1078 cm^{-1} se asocia a una débil deformación del plano NH , siendo este más intenso en la señal obtenida en la síntesis realizada en ácido oxálico. Finalmente la banda correspondiente a 963 cm^{-1} corresponde a la deformación provocada por el CH en el plano del pirrol, señal que también es muy intensa en la muestra correspondiente a la síntesis realizada en ácido oxálico¹⁵. La espectroscopia Raman da muestra entonces de los picos característicos del polipirrol en las películas formadas en diferentes medios, variando estas señales en intensidad de acuerdo a las diferentes formas obtenidas de este polímero conductor.

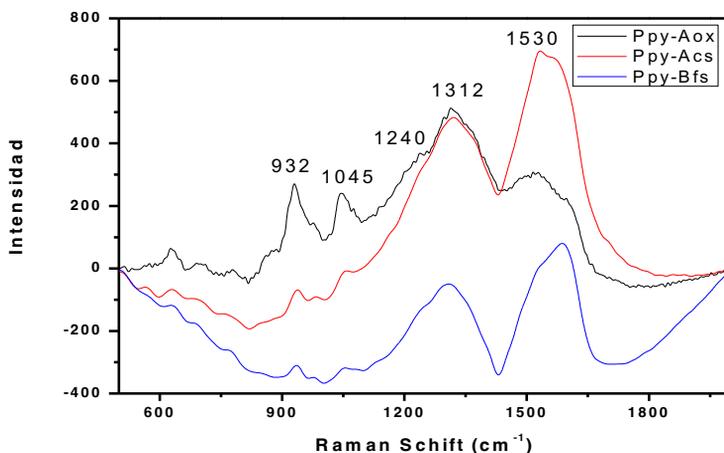
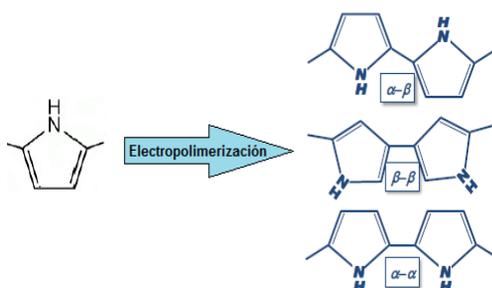


Figura 5. Espectroscopia RAMAN de las películas de Ppy electrodepositadas sobre cobre, utilizando un láser de 785 nm y una potencia de 25%.

Tabla 1. Picos asignados mediante Espectroscopia RAMAN en las películas sintetizadas de Polipirrol.

Modo vibracional asociado	Raman Schiff (cm ⁻¹)
-C=C-	1540
Ppy+	1310
CH fuera del plano	1242
NH en el plano	1078
CH en el plano	963

**Figura 6.** Estructura básica del Pirrol y formas del Polipirrol [4].

Evaluación de los parámetros de corrosión mediante el método de Pendientes de Tafel.

Se estudiaron los parámetros de corrosión para cada placa protegida con el polímero Polipirrol (Ppy) en solución de NaCl 3%, se muestran las tablas de los resultados obtenidos y las gráficas de las Pendientes de Tafel para las mejores muestras de cada familia respecto a la velocidad de corrosión.

Tabla 2. Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en Bufer de fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹.

Muestras	ba (V dec ⁻¹)	bc (V dec ⁻¹)	-E corr (V)	J corr (μA cm ⁻²)	Rp (Ωcm ²)	P(%)	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1,796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,086	0,051	-0,189	0,987	128,2	0,500	45,9	0,011
20 ciclos	0,078	0,041	-0,149	0,585	155,2	0,682	55,3	0,014
30 ciclos	0,070	0,053	-0,141	0,851	145,2	0,781	52,3	0,019
40 ciclos	0,069	0,050	-0,185	0,331	212,2	0,035	67,3	0,007
50 ciclos	0,072	0,442	-0,165	0,665	152,1	1,176	54,4	0,184
60 ciclos	0,081	0,018	-0,158	1,13	112,1	1,275	38,2	0,264

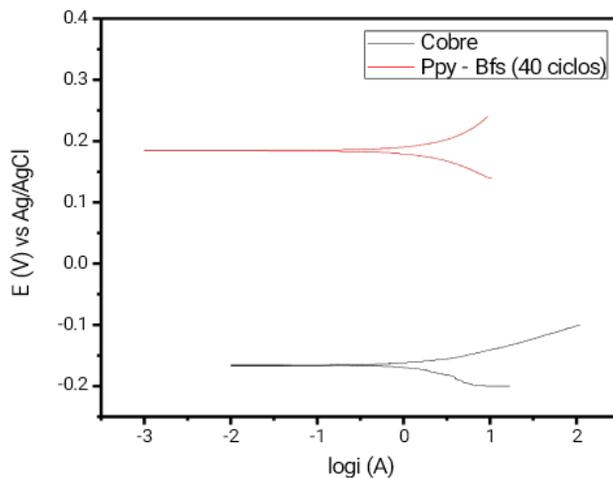


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Bufer de fosfato pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e Hidrógeno fosfato de sodio de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabla 3. Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Acetato de Sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

Muestras	ba (V dec^{-1})	bc (V dec^{-1})	-E corr (V)	J corr ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Rp (Ωcm^2)	P	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1,796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,030	0,084	-0,0897	1,346	120,2	0,696	42,3	0,098
20 ciclos	0,045	0,030	-0,057	1,384	141,1	0,543	51,0	0,089
30 ciclos	0,028	0,159	-0,097	1,12	131,3	0,431	47,2	0,056
40 ciclos	0,025	0,126	-0,095	1,151	142,6	0,519	51,4	0,070
50 ciclos	0,041	0,100	-0,074	1,946	212,7	0,126	67,4	0,045
60 ciclos	0,029	0,029	-0,067	1,138	119,3	0,973	41,9	0,101

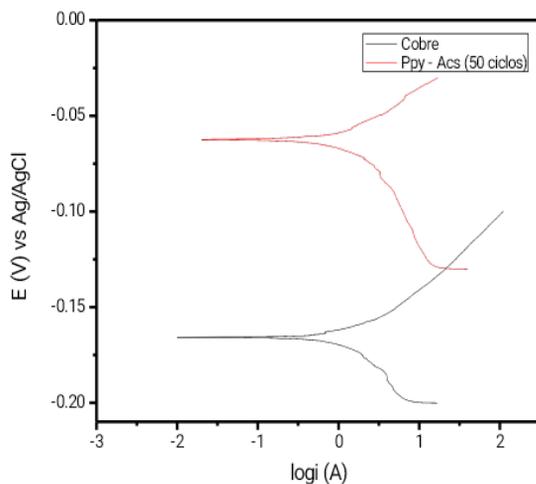


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Acetato de sodio $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8.

Tabla 4. Resultados de las mediciones de polarización potenciodinámica en NaCl 3% de las placas de cobre recubiertas por Ppy en solución de Ácido oxálico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1.

Muestras	ba (V dec^{-1})	bc (V dec^{-1})	-E corr (V)	J corr ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	Rp (Ωcm^2)	P	PE%	CR (mm/año)
Cobre	0,089	0,055	0,170	1,796	69,3	-	-	0,907
10 ciclos	0,084	0,045	-0,131	1,407	151,1	0,190	54,1	0,033
20 ciclos	0,242	0,050	-0,062	1,152	131,3	0,013	47,2	0,012
30 ciclos	0,058	0,034	-0,275	1,185	128,3	0,058	46,0	0,020
40 ciclos	0,053	0,016	-0,062	1,190	278,3	$6,15 \times 10^{-3}$	75,1	0,004
50 ciclos	0,065	0,049	-0,096	1,169	146,2	0,049	52,6	0,016
60 ciclos	0,036	0,032	-0,153	1,177	109,8	0,822	36,9	0,176

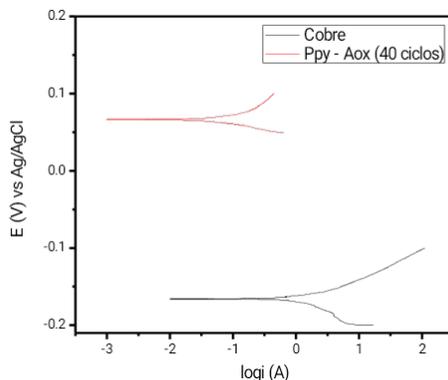


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica tomadas en NaCl 3% para una placa de cobre metálico y placa de cobre recubierta por Ppy en solución de Ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ a pH 1.

Los parámetros de corrosión obtenidos, tales como el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (j_{corr}), pendiente anódica de Tafel (ba), pendiente catódica de Tafel (bc) y resistencia a la polarización (R_p), son mostrados en las tablas 2, 3 y 4, medidos para las placas de cobre protegidas por el Ppy y polimerizado en soluciones de buffer de fosfato, acetato de sodio y ácido oxálico respectivamente, así mismo, estos valores fueron calculados usando el software Ivium Technologies. La resistencia a la polarización está relacionada con la densidad de corriente de corrosión, que es directamente proporcional a la velocidad de corrosión por la ecuación de Stearn – Geary, que tiene la siguiente forma^{16,17}:

$$R_p = \frac{abc}{2,303(ba+bc)} \times \frac{1}{j_{corr}}$$

Estos valores de R_p , se relacionan con la propiedad inhibidora de la corrosión del cobre recubierto y se puede comparar con una muestra blanco (cobre sin protección), la electropolimerización del pirrol sobre el cobre pasivado da como resultado dos efectos, primero es el desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) a valores más positivos y un aumento del valor de R_p ambos relacionados a una menor tendencia a la corrosión¹⁷. Por lo tanto, la resistencia a la polarización es una variable que nos da una idea de la capacidad anticorrosiva de las películas de Ppy formadas. En las muestras se observa un menor valor de R_p en la muestra de cobre ($69,3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$) y como máximo valor al medido en la muestra de Ppy crecido en ácido oxálico por 40 ciclos ($278,3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$), que nos da muestra de la capacidad anticorrosiva de las películas de Ppy sintetizadas. La densidad de corriente de corrosión guarda relación con la velocidad de corrosión según la siguiente expresión¹⁷:

$$Cr = (j_{corr} \times M_{cu}/n_p) \times 3,268 \times 10^{-3}$$

Donde M_{cu} es el peso molecular del cobre, n es el número de electrones transferidos en la reacción de corrosión y p es la densidad del cobre en (g cm^{-3}). Los valores de la velocidad de corrosión del cobre sin tratamiento y con tratamiento mediante las diferentes familias de Ppy reportados en las tablas 2, 3 y 4 dan como resultado un menor valor de corrosión para

la muestra crecida en bufer fosfato por 40 ciclos de 0,007 mm/año, un menor valor para la muestra crecida en acetato de sodio por 50 ciclos de 0,045 mm/año, un menor valor de 0,004 mm/año para la muestra crecida en ácido oxálico por 40 ciclos, los resultados obtenidos para ciclos mayores presentan mayor velocidad de corrosión y esto podría ser atribuido al colapsamiento de la película de Pppy influenciado por el aumento de espesor y estrés entre las capas formadas, la aparición de grietas ocasionaría que el medio agresivo pueda tener contacto con el cobre y reflejarse en las medidas de descenso de los valores de R_p . La velocidad de corrosión del blanco o muestra de cobre metálico es de 0,907 mm/año, en comparación se observa una menor velocidad de corrosión para la muestra de Ppy electrodepositada por 40 ciclos sobre cobre en ácido oxálico disminuyendo en casi 200 veces, esto como resultado de la protección que aporta el Ppy al cobre. Es conocido que las películas de Ppy pueden brindar un efecto estabilizador y acelerador hacia la formación de óxidos protectores en la superficie del cobre¹¹. De igual manera, los enlaces dobles conjugados presentes en la cadena polimérica posibilitan una deslocalización de la carga en los estados dopados y transferencia de electrones hacia metales oxidantes¹⁸. Esto ocasiona dos hechos, el primero es asegurar que los compuestos pasivantes formados se mantengan encima de la superficie del cobre, es decir donde han sido formados inicialmente manteniendo así la inactividad en el cobre metálico, y segundo es el papel de barrera contra los iones corrosivos como cloruros y oxígeno que suelen penetrar a través de la superficie del material produciendo la formación de especies solubles que pueden romper la capa de pasivación. Es entonces que los depósitos de Ppy sobre cobre aseguran este hecho en diferentes grados de eficiencia, diferenciándose en la calidad de las películas sintetizadas. En la bibliografía consultada, se evalúa la calidad de estas películas mediante dos parámetros, la porosidad y la eficiencia de protección. Como se ha mencionado, las velocidades de corrosión obtenidas como resultado son muy diferentes, esto como consecuencia de la diferencia de morfología lograda, esto nos indica que la porosidad es primordial para tener una idea de la corrosión de nuestro cobre. Para su cálculo se usó la siguiente ecuación¹⁸.

$$P = \frac{R_p}{R_{pc}} \cdot 10^{-(|\Delta E_{corr}|/\beta_a)}$$

Donde P es la porosidad total, R_p es la resistencia a la polarización del cobre, R_{pc} es la resistencia a la polarización del cobre protegido, β_a es la pendiente de la recta de Tafel anódica para el cobre y ΔE_{corr} representa la diferencia entre los potenciales de corrosión. La aplicación de esta ecuación necesita asumir que el cobre es la especie electroquímicamente activa, es decir que es propensa a sufrir reacción de oxidación y reacciones de reducción, mientras que el depósito inhibitor es una especie absolutamente inactiva, es teniendo estas consideraciones que el cociente presentado es aproximadamente igual a la porosidad¹⁹. Como se puede ver en las tablas 2, 3 y 4, existe una correlación entre la porosidad y la velocidad de corrosión, esto es explicado porque mientras más poroso sea un material, más posibilidad tendrá el medio atacante, en nuestro caso iones cloruro, de tener contacto con el cobre y provocar su corrosión. Es por ello que el menor valor de porosidad encontrado, $6,15 \times 10^{-3}$, corresponde también a la placa de cobre que presentó una menor velocidad de corrosión, 0,004 mm/año. La eficiencia de protección, así como porosidad, nos da una idea

de la efectividad de inhibición de la corrosión del Ppy depositado sobre cobre. Para el cálculo de este parámetro fue usada la siguiente ecuación¹⁹.

$$PE\% = [R_{pc} - R_p / R_{pc}] \times 100$$

Donde PE, representa la eficiencia de protección, R_{pc} es la resistencia a la polarización del cobre protegido y R_p es la resistencia a la polarización del cobre. Esta ecuación aplicada a los valores obtenidos en nuestras mediciones nos da como mayor valor de eficiencia de protección a la placa de Ppy electrodepositado sobre cobre por 40 ciclos en ácido oxálico, obteniendo un valor de 75.1%, dato que es consecuente que las velocidades y porosidad medidas ya explicadas. La pobre inhibición de la corrosión presentada en el polímero formado en solución de acetato de sodio se atribuye a fenómenos presentes en las estructuras pasivantes formadas, explicado esto por la distorsión Jahn Teller presente en la estructura octaédrica del acetato de cobre, debido a esta interacción y a la lejanía entre un ión acetato en comparación al otro, da como resultado que el proceso de sustitución para el enlazamiento del polímero sobre este compuesto sea un proceso dificultoso, no logrando así fijar de forma efectiva las películas de Ppy sobre el cobre pasivado²⁰. Mientras que el ácido oxálico ha sido reportado en la bibliografía como un excelente entrecruzante y fijador de polímeros en superficies metálicas, y es por ello que la mejor adherencia del polímero en la superficie de sus compuestos pasivantes se sugiere como causa²¹.

CONCLUSIONES

Se pasivó las placas de cobre usando como medio ácido oxálico (Aox) 0,3 mol L⁻¹ a pH 1, buffer fosfato de sodio (Bfs) pH 4 a una concentración de Dihidrogenofosfato de Sodio de 0,10 mol L⁻¹ e Hidrógeno fosfato de sodio de 0,10 mol L⁻¹ y solución de acetato de sodio (As) 0,25 mol L⁻¹ pH 8. Se sintetizó electroquímicamente el polipirrol en estos medios a una concentración del monómero pirrol de 0,5 mol L⁻¹. Se caracterizó las películas pasivantes del cobre y películas de Ppy usando Espectroscopía Raman y voltamperometría cíclica, mostrando los espectros característicos de óxidos de cobre, especies complejas del cobre, así como los picos de oxidación y reducción de estos. Se estudió las propiedades anticorrosivas del material formado usando las Pendientes de Tafel, dando como resultado una menor velocidad de corrosión en la película formada por 40 ciclos en ácido oxálico 0,3 mol L⁻¹ pH 1.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias y al Vicerrectorado de Investigación de la de la Universidad Nacional de Ingeniería por las facilidades en infraestructura y equipamiento para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kermani MB, Harrop D. The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Prod Facil.* 1996;11(03):186–90.
2. Garcia P, Knights PF, Tilton JE. Labor productivity and comparative advantage in mining: the copper industry in Chile. *Resour Policy.* 2001;27(2):97–105.
3. Martin CR. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Acc Chem Res.* 1995;28(2):61–8.
4. Chronakis IS, Grapenson S, Jakob A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: electrical and morphological properties. *Polymer (Guildf).* 2006;47(5):1597–603.
5. Chandler GK, Pletcher D. The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution. *J Appl Electrochem.* 1986;16(1):62–8.
6. Bermúdez Rojas MC. Síntesis y caracterización de polipirrol dopado con poliestireno sulfonato de sodio. [Tesis]. Bogotá: Universidad Distrital Francisco José de Caldas; 2016.
7. Wilhelm SM, Tanizawa Y, Liu C-Y, Hackerman N. A photo-electrochemical investigation of semiconducting oxide films on copper. *Corros Sci.* 1982;22(8):791–805.
8. Strehblow H-H, Titze B. The investigation of the passive behaviour of copper in weakly acid and alkaline solutions and the examination of the passive film by ESCA and ISS. *Electrochim Acta.* 1980;25(6):839–50.
9. Duran B, Bereket G, Turhan MC, Virtanen S. Poly (N-methyl aniline) thin films on copper: Synthesis, characterization and corrosion protection. *Thin Solid Films.* 2011;519(18):5868–74.
10. Herrasti P, Del Rio AI, Recio J. Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection. *Electrochim Acta.* 2007;52(23):6496–501.
11. Tüken T, Yazıcı B, Erbil M. The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper. *Prog Org coatings.* 2004;51(2):152–60.
12. Ozyilmaz AT. Electropolymerization of poly (aniline-co-o-anisidine) on copper and its anticorrosion properties. *J Phys D Appl Phys.* 2008;41(6):65409. doi: 10.1088/0022-3727/41/6/065409.
13. Liu Y-C, Hwang B-J, Jian W-J, Santhanam R. In situ cyclic voltammetry-surface-enhanced Raman spectroscopy: studies on the doping–undoping of polypyrrole film. *Thin Solid Films.* 2000;374(1):85–91.
14. Ghosh S, Bowmaker GA, Cooney RP, Seakins JM. Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. *Synth Met.* 1998;95(1):63–7.
15. Liu Y-C, Hwang B-J. Identification of oxidized polypyrrole on Raman spectrum. *Synth Met.* 2000;113(1–2):203–7.

16. Angst U, Büchler M. On the applicability of the Stern–Geary relationship to determine instantaneous corrosion rates in macro-cell corrosion. *Mater Corros.* 2015;66(10):1017–28.
17. Sharifirad M, Omrani A, Rostami AA, Khoshroo M. Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper. *J Electroanal Chem.* 2010;645(2):149–58.
18. Tüken T, Yazici B, Erbil M. The use of polythiophene for mild steel protection. *Prog Org coatings.* 2004;51(3):205–12.
19. Creus J, Mazille H, Idrissi H. Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques. *Surf Coatings Technol.* 2000;130(2–3):224–32.
20. Reinen D, Krause S. Local and cooperative Jahn-Teller interactions of copper (2+) in host lattices with tetragonally compressed octahedra. Spectroscopic and structural investigation of the mixed crystals $K(Rb)2Zn_{1-x}Cu_xF_4$. *Inorg Chem.* 1981;20(9):2750–9.
21. Martyak NM, McAndrew P, McCaskie JE, Dijon J. Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. *Prog Org Coatings.* 2002;45(1):23–32.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA REMOCIÓN DE LOS IONES Cd(II) EN SOLUCIONES ACUOSAS MEDIANTE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE LA CÁSCARA DE NARANJA

Adolfo La Rosa-Toro G^{*a}, Andy A. Cardenas Riojas^a, Sandy L. Calderon Zavaleta^{a,b},
Ulises Quiroz Aguinaga^{a,c}, Golfer Muedas Taipe^a

RESUMEN

El aprovechamiento de desechos vegetales para la obtención de carbón activado se ha empleado en los últimos años para la remoción de contaminantes metálicos pesados en aguas. Por ello, este estudio presenta la obtención de carbón activado a partir de cáscara de naranja (CACN) reciclada, sintetizado por dos procesos de activación y luego tratamiento térmico, para la remoción de iones cadmio, Cd(II), debido a su toxicidad alta. Las caracterizaciones por espectroscopía Raman y FTIR, indicaron la presencia de los grupos funcionales característicos del carbón. La evaluación del área superficial calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), arrojó un área superficial específica de 154,96 m².g⁻¹ y una distribución de tamaño de poro de 6,70 nm y 12,39 nm calculada por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda). El proceso de remoción en diferentes electrólitos soportes, se evaluó por el método electroquímico de voltamperometría de onda cuadrada (VOC), obteniéndose como electrólito óptimo para la remoción 0,1 mol.L⁻¹ HCl. Además, el estudio del proceso cinético llevado a cabo en un tiempo de 6 horas, alcanzó una capacidad de remoción (qe) de Cd(II) de 7,52 g.g⁻¹ y un porcentaje de remoción (%R) de 60%. Este estudio establece que el proceso de adsorción del Cd(II) por el CACN, sigue un modelo de pseudo primer orden, representado por $\text{Log}(q_{\text{max}} - qt) = 0,94 - 0,0024t$ con $r^2 = 0,9134$.

Palabras clave: remoción, carbón activado, cáscara de naranja, iones Cd(II), electroquímica.

^{*a} Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima 25, Perú. E-mail: toro@uni.edu.pe.

^b Laboratorio Multifunción 1, Departamento de Ciencias, Universidad Privada del Norte, Av. Guardia Peruana 890, Chorrillos, Lima, Perú.

^c Laboratorio de Química Analítica Instrumental, Instituto Superior Tecnológico - TECSUP, Av. Cascanueces 2221, Santa Anita, Lima, Perú.

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE REMOVAL OF Cd(II) IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM ORANGE PEEL

ABSTRACT

The use of vegetable waste to obtain activated carbon has been used in recent years for the removal of heavy metal contaminants in water. For this reason, this study presents the obtaining of activated carbon from recycled orange peel (OPAC), synthesized by two activation processes and then thermal treatment, for the removal of cadmium ions, Cd(II), due to its high toxicity. Characterizations by Raman and FT-IR spectroscopy indicated the presence of characteristic functional groups of carbon. The evaluation of the surface area calculated by the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method, yielded a specific surface area of 154,96 m².g⁻¹ and a pore size distribution of 6,70 nm and 12,39 nm calculated by the BJH method (Barrett-Joyner-Halenda). The removal process in different supporting electrolytes was evaluated by the electrochemical method of square wave voltammetry (SWV), obtaining 0,1 mol.L⁻¹ HCl as the optimal electrolyte for removal. In addition, the study of the kinetic process carried out in a time of 6 hours, reached a removal capacity (q_e) of Cd(II) of 7,52 g.g⁻¹ and a removal percentage (%R) of 60%. This study establishes that the Cd(II) adsorption process by OPAC follows a pseudo first order model, represented by $\text{Log}(q_{\text{max}} - q_t) = 0,94 - 0,0024t$ with $r^2 = 0,9134$

Key words: removal, activated carbon, orange peel, Cd(II) ions, electrochemistry.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados se consideran tóxicos para el medio ambiente, siendo uno de estos el ion cadmio, Cd(II), el cual es altamente tóxico, encontrándose en muchos casos en aguas de ríos y en el agua potable¹. El Cd(II) es producido principalmente a partir de diversas actividades y fuentes, como desechos industriales, quema de carbón o petróleo, industrias de metales, baterías, fabricación de pintura y actividades de eliminación de desechos, produciendo un gran problema a la salud de las poblaciones aledañas². Por este motivo, se han desarrollado varios métodos para eliminar los iones de metales pesados del agua, como el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la precipitación, la cementación y la adsorción^{3,4}.

La adsorción se considera un método eficaz, eficiente y económico empleando carbón activado (CA)⁵. El CA es un adsorbente ampliamente utilizado, debido a su estructura porosa, que le proporciona una gran área superficial. Sin embargo, el alto costo del CA ha llevado al desarrollo de nuevos materiales eco-amigables con características similares pero con menores costos⁶, como lo son los CA obtenidos a partir de diferentes desechos de biomásas, como desechos agrícolas⁷, cascarilla de arroz⁸, semillas⁹, cáscaras de frutas, entre otros.

Existen diversos métodos para el control y evaluación del Cd(II), como la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), la espectrometría de absorción atómica

de llama (FAAS) y espectroscopia de emisión atómica (AES)¹⁰. Sin embargo, estas técnicas presentan instrumentos costosos, alto costo de mantenimiento, procedimientos operativos complejos. Una forma eficaz y eficiente para la determinación de iones metálicos es la voltamperometría de onda cuadrada (VOC) con la cual se detecta concentraciones bajas en el orden de nmol.L⁻¹; Además, según estudios previos, en los últimos años se han empleado diversos materiales eco-amigables (carbón activado proveniente de un desecho vegetal) en técnicas electroquímicas. Este uso se debe a su gran estabilidad y su bajo costo. La técnica de VOC se complementará con el proceso de adsorción para la cuantificación de iones cadmio(II) en aguas contaminadas^{11,12}.

Por esta razón, en este artículo se preparó carbón activado a partir del desecho: cáscara de naranja (CACN) y se evaluó su proceso de remoción de Cd(II) en aguas; el cual se cuantificó mediante la técnica electroquímica de voltamperometría de onda cuadrada.

PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos y soluciones

Todas las soluciones se prepararon con agua ultrapura (resistividad $\geq 18,2$ M Ω .cm a 25 °C) obtenida de un sistema de purificación Milli-Q (Millipore). La sal de Cd(NO₃)₂.4H₂O se obtuvo de Sigma-Aldrich. Se preparó una solución madre de $1,0 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹ de Cd²⁺ en 0,1 mol.L⁻¹ de HCl. Se prepararon los electrólitos de 0,1 mol.L⁻¹ de H₂SO₄, HCl, tampón acetato, tampón Britton Robinson (TBR), tampón fosfato, KCl, NaCl, KOH, ácido acético, los cuales fueron adquiridos de Merck.

2.2. Síntesis del carbón activado a partir de la cáscara de naranja

La cáscara de naranja se cortó en trozos pequeños y se enjuagaron varias veces con agua ultrapura. Los trozos se secaron en una estufa a 100 °C durante 8 h para su posterior pulverización. Luego se pesó 60 g de polvo de cáscara de naranja y se mezcló con 15 g de ácido fosfórico en 100 mL de agua ultrapura; la mezcla resultante se llevó en una autoclave de acero inoxidable para su tratamiento hidrotermal a 120 °C durante 2 h. A continuación, la muestra se lavó hasta pH 7, luego se secó a 60 °C durante 24 h. El sólido obtenido se mezcló con 5 mol.L⁻¹ de KOH a temperatura ambiente durante 24 h, se filtró y el sólido se secó en la estufa a 60 °C durante 48 h. El proceso de carbonización se llevó a cabo en un horno tubular bajo un flujo de gas nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹ hasta 800 °C durante 4 h. La muestra carbonizada se enjuagó con agua ultrapura hasta pH 7 y luego se secó a 100 °C por 24 h; y finalmente se obtuvo carbón activado a partir de la cáscara de naranja (CACN)^{13,14,15}, la secuencia del proceso de síntesis se indica en la figura 1.

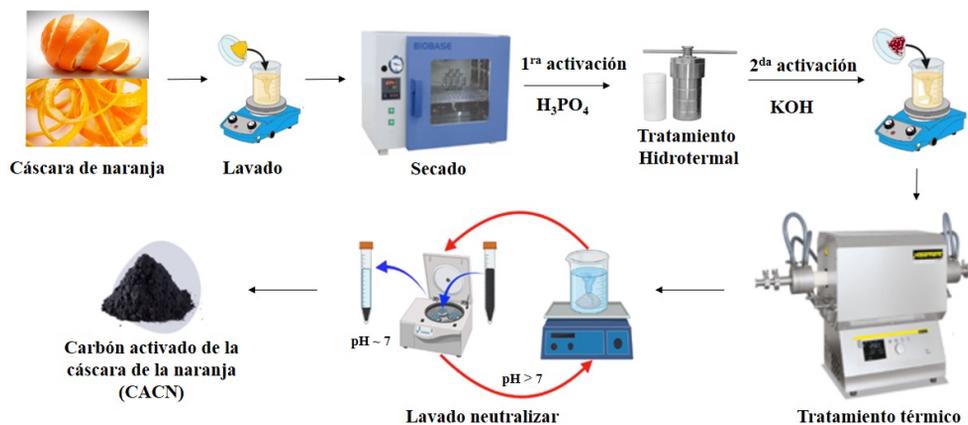


Figure 1. Esquema de la síntesis del carbón activado a partir de la cáscara de naranja.

2.3. Caracterización fisicoquímica del CACN

El análisis fisicoquímico del carbón activado a partir de cáscara de naranja (CACN) fue realizado utilizando un espectroscopio Raman Horiba Scientific y el FTIR Shimadzu IR prestige-21 para análisis vibracional de los grupos funcionales presentes. El análisis de la superficie BET fue realizado en un Micromeritics – Gemini VII 2390.

2.4. Evaluación de la remoción por métodos electroquímicos

El proceso de remoción se corroboró mediante las mediciones electroquímicas de voltamperometría de onda cuadrada (VOC) empleando un potenciostato-galvanostato PGSTAT204 Autolab (Eco-Chemie, Países Bajos) utilizando el software Nova. Las mediciones se realizaron en una celda electroquímica de vidrio con una configuración de tres electrodos. Se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl ($3 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$) como electrodo de referencia y un electrodo de pasta de carbón como electrodo de trabajo.

La evaluación electroquímica se realizó en diferentes electrolitos de soporte como HCl, H_2SO_4 , tampón acetato, tampón Britton Robinson, tampón fosfato, ácido acético, KCl, KOH y NaCl, y en presencia de $Cd^{2+} 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para la obtención del electrolito óptimo y luego se obtuvo el tiempo óptimo para la remoción del Cd^{2+} mediante el CACN.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica del CACN

El carbón activado sintetizado CACN y la cáscara de naranja se caracterizaron por espectroscopía Raman (figura 2a). En el espectro presentado se resaltan dos bandas, la banda D presente en 1350 cm^{-1} que nos indica el desorden proveniente del carbón amorfo y cualquier defecto presente, lo cual demuestra que el carbón sintetizado está activado; además la banda G presente en 1607 cm^{-1} es generado a partir de vibraciones de enlaces carbono-carbono debido a la alta grafitización. Adicionalmente, la ausencia de la banda G' de segundo orden armónico en aproximadamente 2690 cm^{-1} , es debido al débil grado de perfección de la red cristalina justificado por el grado de desorden que poseen los carbones porosos. El análisis FTIR se muestra en la figura 2b. En el espectro presenta las vibraciones características de los anillos aromáticos del tipo $\text{C}=\text{C}$ correspondientes a las vibraciones en 1591 y 1461 cm^{-1} , además se encuentra presente el enlace $\text{C}-\text{O}$ en 989 cm^{-1} , y los enlaces $\text{C}-\text{H}$ en 869 cm^{-1} ^{14,16}.

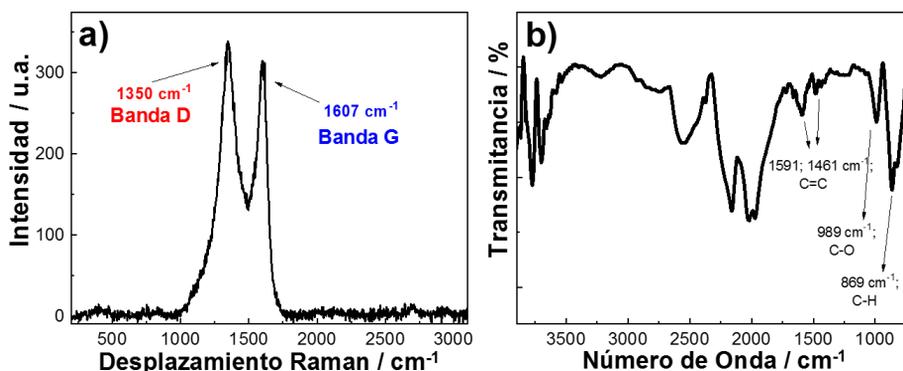


Figura 2. Análisis fisicoquímico del carbón activado por a) Espectroscopia Raman, laser 532 nm y potencia 10% y b) FTIR.

La figura 3 muestra la isoterma típica de adsorción-desorción de nitrógeno y su correspondiente distribución de tamaños de los poros presente en el carbón activado sintetizado. La isoterma obtenida es del tipo II (de acuerdo con la nomenclatura IUPAC), característica de los procesos de adsorción en sólidos porosos con presencia de mesoporos grandes o macroporos (figura 3a). El área superficial específica del carbón activado fue calculada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Los resultados arrojaron que el carbón activado presenta un área superficial específica de $154,96\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y una distribución de tamaño de poro de $6,70\text{ nm}$ y $12,39\text{ nm}$ calculada por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (figura 3b) ^{15,16}.

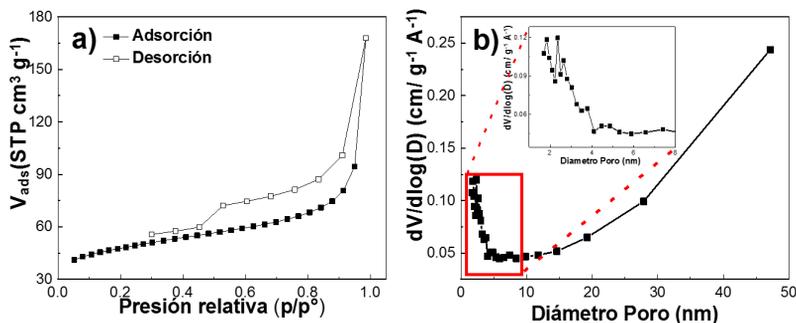


Figura 3. Análisis superficial de carbón activado. a) Isotherma de adsorción-desorción por el método BET y b) Distribución del tamaño del poro por el método BJH.

3.2. Evaluación electroquímica de la remoción de los iones Cd(II)

Para evaluar el proceso de remoción del Cd(II) se empleó la técnica electroquímica voltamperometría de onda cuadrada (VOC), mediante el análisis de las alturas de corriente del proceso de oxidación del cadmio (reacción 1). Primero fueron evaluados los diferentes electrolitos soportes mencionados a continuación: HCl, H₂SO₄, tampón acetato, tampón Britton Robinson, tampón fosfato, ácido acético, KCl, KOH y NaCl. Este análisis se realizó debido a que la presencia y naturaleza química de los electrolitos puede producir cambios en el proceso de óxido-reducción de los iones cadmio lo cual significa una mayor cantidad de iones adsorbidos en la superficie del electrodo de pasta de carbón. Los resultados se muestran en la figura 4a, en donde se identificó el pico máximo para el proceso de oxidación del cadmio a un potencial de -0,75 V. Asimismo, en la figura 4b se observa el efecto de los electrolitos, comprendidas en diferentes valores de pH, durante la detección de Cd²⁺. Los resultados muestran que el uso del electrolito 0,1 mol.L⁻¹ HCl (pH ~ 1) permite obtener una mayor señal de corriente de oxidación del cadmio lo cual contribuye al aumento de la sensibilidad del sensor de pasta de carbón y al mismo tiempo nos permite inferir que el proceso de adsorción de iones sobre una superficie carbonosa se ve favorecido en medio de HCl (pH ~ 1) tomando en cuenta las consideraciones teóricas del mecanismo y proceso de detección de iones metálicos por VOC¹⁷.



.... reacción 1

The effect of graphene, aloe and starch on melting temperatures (Tm) and heat of fusion

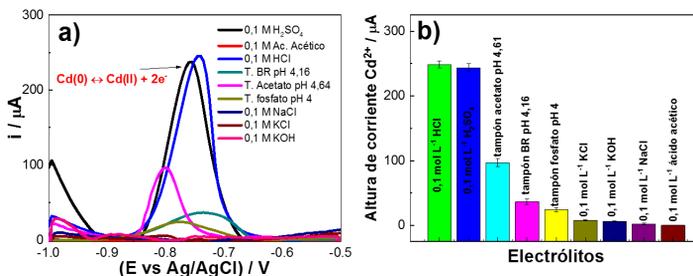


Figura 4. a) Análisis VOC de la oxidación Cd(II) en los diferentes electrolitos soportes, parámetros: frecuencia 10 Hz y amplitud 75 mV. b) Análisis de las alturas de corriente de la oxidación del Cd(II) en los diferentes electrolitos soportes.

Considerando los resultados anteriores, se procedió con el estudio de adsorción de Cd(II) en medio de HCl a diferentes intervalos de tiempo de 0, 60, 120, 180, 240, 300 y 360 minutos. Para determinar el equilibrio cinético y obtener la isoterma de adsorción, se aplicó VOC y se evaluaron las alturas de corrientes de oxidación del Cd(II) las cuales se indican en la figura 5a y 5b. Los resultados muestran que a un mayor tiempo de contacto entre el Cd(II) con el CACN, disminuye la altura de corriente de la señal de Cd ; lo que indica la efectiva remoción de Cd(II) . La capacidad de cantidad de Cd(II) retenido por el CACN y el porcentaje de adsorción representado por q_e y $\%R$ se calcularon mediante las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad \dots \text{ecuación 1}$$

$$\%R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad \dots \text{ecuación 2}$$

Dónde: C_i y C_f son la concentración inicial y final del Cd(II) en la solución (mg.L^{-1}) antes y después de la adsorción respectivamente, m es la masa del CACN (g), y V es el volumen de la solución (L). Los resultados del proceso de remoción se indican en la figura 5c y 5d. Se determinó una capacidad de remoción de $7,52 \text{ g.g}^{-1}$ y un porcentaje de remoción del 60% de Cd(II) .

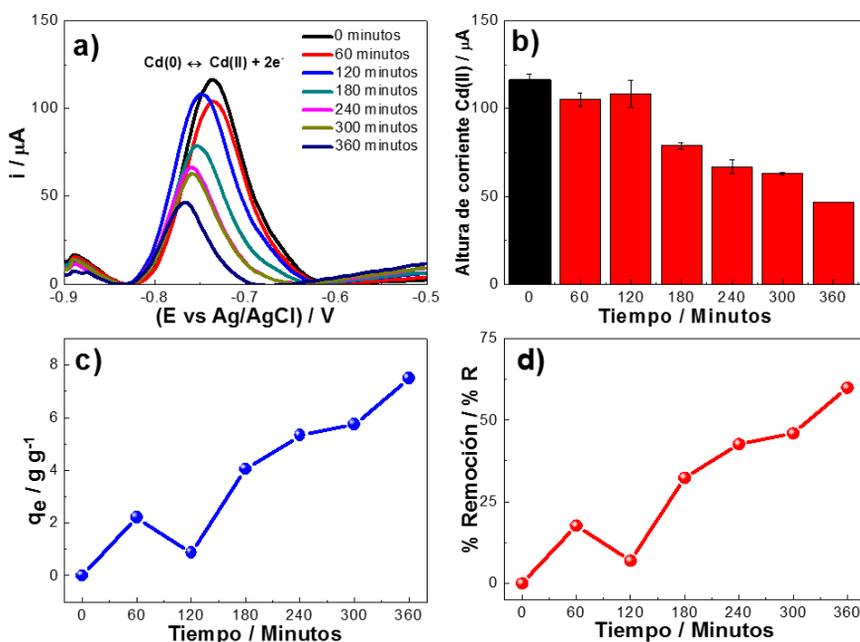


Figura 5. a) Análisis VOC de la oxidación Cd(II) en los diferentes intervalos de tiempo, parámetros: frecuencia 10 Hz y amplitud 75 mV. b) Análisis de las alturas de corriente de la oxidación del Cd(II) , empleando $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$. c) Evaluación de capacidad de remoción de Cd(II) y d) Porcentaje de remoción de (II).

El estudio nos presenta que el proceso de adsorción del Cd(II) por el CACN, sigue un modelo de pseudo primer orden indicado por la siguiente ecuación $\text{Log}(q_{\text{max}} - q_t) = 0,94 - 0,0024t$ con $r^2 = 0,9134$, donde la etapa limitante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa del Cd(II) en la solución hacia superficie del carbón activado.

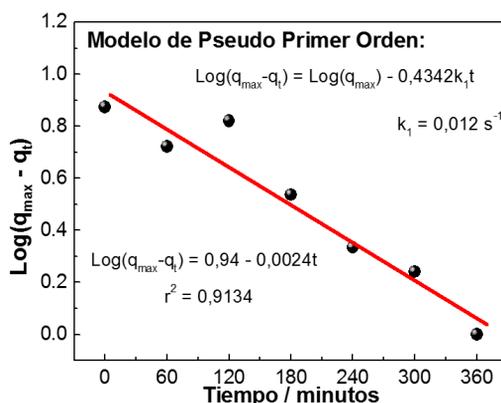


Figure 6. Análisis del modelo de pseudo primer orden de la remoción del Cd(II) mediante CACN.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar carbón activado a partir de cáscara de naranja reciclada. En base a los resultados de caracterización por Raman, FTIR y BET se puede resaltar que el método de síntesis aplicado permitió la obtención de carbón activado con alta pureza y con características apropiadas para su uso como adsorbente. El estudio a partir de voltamperometría de onda cuadrada que evaluó el estado de oxidación del Cd(II) mediante la relación de alturas de corriente, permitió el estudio cinético para la remoción de Cd(II) en diferentes intervalos de tiempo con el ajuste a un modelo de pseudo primer orden. El porcentaje de remoción del CACN fue de 60% en un tiempo de 6 horas.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Lima-Perú, por brindar los equipamientos e instalaciones. Los autores agradecen el apoyo financiero proporcionados por: Proyecto FC-F-5-2018 del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería y Proyectos de Investigación 2020 de la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ihsanullah, Al-Khaldi FA, Abusharkh B, Khaled M, Atieh MA, Nasser MS, et al. Adsorptive removal of cadmium(II) ions from liquid phase using acid modified carbon-based adsorbents. *J Mol Liq.* 2015; 204:255–263.
2. Mahmoud ME, Osman MM, Ahmed SB, Abdel-Fattah TM. Improved adsorptive removal of cadmium from water by hybrid chemically and biologically carbonaceous sorbents. *Chem Eng J.* 2011; 175: 84–94.
3. Kumar R, Chawla J, Kaur I. Removal of cadmium ion from wastewater by carbon-based nanosorbents: a review. *J Water Health.* 2015; 13: 18–33.
4. Satya A, Harimawan A, Haryani GS, Johir MdAH, Vigneswaran S, Kurniawan TA, et al. Integrated treatment of submerged membrane and adsorption using dried *Aphanothece* sp for removing cadmium from synthetic wastewater. *J Water Process Eng.* 2021; 41: 102022 doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102022.
5. Lo SF, Wang SY, Tsai MJ, Lin LD. Adsorption capacity and removal efficiency of heavy metal ions by Moso and Ma bamboo activated carbons. *Chem Eng Res Des.* 2012; 90: 1397–1406.
6. Ulmanu M, Marañón E, Fernández Y, Castrillón L, Anger I, Dumitriu D. Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents. *Water Air Soil Pollut.* 2003; 142: 357–373.
7. Ensuncho AE, Robles J, Carriazo JG. Adsorción del colorante amarillo anaranjado en solución acuosa utilizando carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas. *Rev Soc. Quím Perú.* 2015; 81:135–147.
8. Naveda RA, Jorge PA, Flores L, Figueroa LV. Remoción de lignina en el pretratamiento de cascarilla de arroz por explosión con vapor. *Rev Soc Quím Perú.* 2019; 85:352–361.
9. Sun-Kou M, Obregón-Valencia D, Pinedo-Flores Á, Paredes-Doig AL, Aylas-Orejón J. Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas del aguaje. *Rev Soc Quím Perú.* 2014; 80:225–236.
10. Hai TL, Hung LC, Phuong TTB, Ha BTT, Nguyen BS, Hai TD, et al. Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb₂O₃/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchem J.* 2020; 153: 104456. doi: 10.1016/j.microc.2019.104456.
11. Liu H, Yu X, Chen H, Liu Y. Preparation of porous carbon-manganese dioxide nanocomposite for sensitive determination of cadmium ion. *Int J Electrochem Sci.* 2017; 12: 9736–9746.
12. Kokab T, Shah A, Nisar J, Khan AM, Khan SB, Shah AH. Tripeptide Derivative-Modified Glassy Carbon Electrode: A Novel Electrochemical Sensor for Sensitive and Selective Detection of Cd²⁺ Ions. *Omega* 2020; 5 (17): 10123–10132.
13. Dhelipan M, Arunchander A, Sahu AK, Kalpana D. Activated carbon from orange peels as supercapacitor electrode and catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *J Saudi Chem Soc.* 2017; 21: 487–494.

14. Wei Q, Chen Z, Cheng Y, Wang X, Yang X, Wang Z. Preparation and electrochemical performance of orange peel based-activated carbons activated by different activators. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp.* 2019; 574:221–227.
15. Subramani K, Sudhan N, Karnan M, Sathish M. Orange Peel Derived Activated Carbon for Fabrication of High-Energy and High-Rate Supercapacitors. *ChemistrySelec.* 2017; 2(35): 11384–11392.
16. Xie Z, Guan W, Ji F, Song Z, Zhao Y. Production of biologically activated carbon from orange peel and landfill leachate subsequent treatment technology. *J Chem.* 2014; 2014:491912. doi: 10.1155/2014/491912.
17. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.* 2nd edition. Hoboken; Wiley; 2000.

TAMIZAJE FITOQUÍMICO, CONTENIDO DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y POTENCIAL ANTIOXIDANTE DE TRECE PLANTAS MEDICINALES DE LOS AFLORAMIENTOS ROCOSOS DEL BOSQUE DE PIEDRAS DE HUARACA EN PERÚ

Marco Rolando Aronés-Jara^a*, Edgar Cárdenas-Landeo^a, Hugo Roberto Luna-Molero^a,
Stephany Massiell Barbarán-Vilcatoma^a, Mónica Gómez-Quispe^a

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue realizar el tamizaje fitoquímico, determinar el contenido de compuestos fenólicos y evaluar el potencial antioxidante de trece plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú. Los metabolitos secundarios se identificaron mediante el tamizaje fitoquímico y el contenido de compuestos fenólicos incluyó la cuantificación de fenoles totales (TPC), flavonoides (TFC) y antocianinas (TAC). El potencial antioxidante en el extracto hidroalcohólico, expresado como concentración media inhibitoria (CI50), evaluada a 100 µg/mL, se realizó mediante el ensayo del 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH). Los resultados evidencian que los flavonoides, fenoles y/o taninos estuvieron presentes en las trece especies. El extracto de hojas de *Brachyotum naudinii* presentó mayor TPC (386,3 ± 9,7 mg GAE/g) y elevado potencial antioxidante (CI50: 42,9 ± 1,2 µg/mL), aunque estadísticamente diferente al Trolox (36,6 ± 0,4 µg/mL). El extracto de hojas de *Mutisia mathewsii* reportó mayor TFC (175,6 ± 0,7 mg RUE/g) y el extracto de frutos de *Gaultheria glomerata* presentó mayor TAC (2340,0 ± 2,26 mg/g). Se concluye que las trece plantas medicinales poseen mayoritariamente flavonoides, fenoles y/o taninos y presentan potencial antioxidante directamente proporcional al contenido de fenoles totales. **Palabras clave:** potencial antioxidante; afloramientos rocosos; plantas medicinales; polifenoles; tamizaje fitoquímico; Perú.

^a Departamento de Medicina Humana, Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga. 05001, Huamanga, Ayacucho, Perú
e-mail: marco.arones@unsch.edu.pe

PHYTOCHEMICAL SCREENING, PHENOLIC COMPOUND CONTENT AND ANTIOXIDANT POTENTIAL OF THIRTEEN MEDICINAL PLANTS OF THE ROCKY OUTCROPS OF THE BOSQUE DE PIEDRAS OF HUARACA, PERU

SUMMARY

The objective of this research was to perform the phytochemical screening, determine the content of phenolic compounds and evaluate the antioxidant potential of thirteen medicinal plants from the rocky outcrops of the Bosque de Piedras of Huaraca in Peru. Secondary metabolites were identified by phytochemical screening and the content of phenolic compounds included the quantification of total phenols (TPC), flavonoids (TFC) and anthocyanins (TAC). Antioxidant potential in the hydroalcoholic extract, expressed as mean inhibitory concentration (CI50), evaluated at 100 $\mu\text{g/mL}$, was performed using the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) assay. The results show that flavonoids, phenols and/or tannins were present in all thirteen species. *Brachyotum naudinii* leaf extract presented higher TPC (386.3 ± 9.7 mg GAE/g) and high antioxidant potential (CI50: 42.9 ± 1.2 $\mu\text{g/mL}$), although statistically different from Trolox (36.6 ± 0.4 $\mu\text{g/mL}$). *Mutisia mathewsii* leaf extract reported higher TFC (175.6 ± 0.7 mg RUE/g) and *Gaultheria glomerata* fruit extract presented higher TAC (2340.0 ± 2.26 mg/g). It is concluded that the thirteen medicinal plants possess mostly flavonoids, phenols and/or tannins and have antioxidant potential directly proportional to the total phenol content.

Keywords: antioxidant potential; rocky outcrops; medicinal plants; polyphenols; phytochemical screening; Peru.

INTRODUCCIÓN

La medicina tradicional basada en el uso de plantas medicinales deviene de civilizaciones antiguas y utiliza materiales vegetales como ingrediente principal en la síntesis de drogas. Así mismo, el rápido desarrollo de la obtención de fármacos farmacológicamente activos a partir de hierbas medicinales tiene un impacto tremendo en las prácticas medicinales actuales¹.

Las plantas poseen metabolitos secundarios que desempeñan un papel importante en su mecanismo de defensa contra contaminantes ambientales, insectos y otras amenazas externas para la planta. Además, los metabolitos secundarios poseen propiedades farmacológicas, son antioxidantes, antibacterianos y antifúngicos, entre otras. Entre los metabolitos secundarios con potencial bioactivo se encuentran los compuestos fenólicos con propiedad medicinal significativa para el ser humano en la prevención del daño causado por los radicales libres¹.

La evaluación de la actividad antioxidante, a través del uso de radicales libres estables coloreados como el 2,2-difenil-1-picrilhidracilo (DPPH), ácido 2,2-azino-bis-(3'-etilbenzotiazolina)-6-sulfónico (ABTS), o reactivos como el complejo férrico-2,4,6-

tripiridil-s-triazina (TPTZ), permite jerarquizar preliminarmente las distintas especies de plantas medicinales, sus extractos o fracciones de acuerdo con su actividad antioxidante. La actividad antioxidante es directamente proporcional al contenido de compuestos fenólicos. Además, las posiciones de los grupos hidroxilo también afectan la capacidad de la actividad de eliminación de radicales libres².

El tamizaje fitoquímico, la cuantificación del contenido de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante son ensayos *in vitro* que permiten evaluar el potencial terapéutico de las plantas y brindan la posibilidad de descubrir e identificar moléculas nuevas de interés farmacológico. Asimismo, contribuye a fomentar la conservación y la protección de los ecosistemas, en especial en hábitats poco perturbados y estudiados, como los afloramientos rocosos³.

Los afloramientos rocosos son hábitats que contribuyen a la biodiversidad, ya que el área circundante posee una vegetación única. Las grandes variedades de microhábitats, la topografía inaccesible, los cambios ecológicos lentos y los bajos niveles de competencia biótica hacen que los hábitats rocosos a menudo alberguen numerosos taxones relictos³. Así mismo, son hábitats de flora medicinal nativa y endémica, las cuales crecen en los lechos de abrigos rocosos, junto a las rocas, en medio de los afloramientos o incrustados entre sus grietas. Sin embargo, los afloramientos rocosos son hábitats poco estudiados y de atención limitada³.

Es por ello, que el Gobierno Regional de Ayacucho, en el proceso de zonificación ecológica económica, lo ha identificado como unidad ecológica económica y ha recomendado ejecutar actividades de investigación y conservación⁴.

En ese sentido, con la finalidad de aportar al conocimiento, difusión y conservación de las especies medicinales utilizadas por la población por generaciones, en este tipo de ecosistema, se planteó el objetivo de realizar el tamizaje fitoquímico, determinar el contenido de compuestos fenólicos y evaluar el potencial antioxidante de trece plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca del distrito de Vinchos en Perú.

PARTE EXPERIMENTAL

Colección de material vegetal

Las especies vegetales medicinales fueron recolectadas en los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca (Figura 1A), ubicada en la comunidad de Huaraca en el centro poblado de Anchacchuasi del distrito de Vinchos, provincia de Huamanga del departamento de Ayacucho en Perú. Las coordenadas geográficas son 13°18'58.9" latitud sur, 74°26'55.8" longitud oeste y una altitud de 3627 msnm⁴.

Material vegetal

Trece especies vegetales medicinales (Figura 1) fueron recolectadas entre los meses de abril a mayo y fueron seleccionadas de acuerdo con la información etnobotánica proporcionada por

la población aledaña al Bosque de Piedras de Huaraca (Tabla 1).

Un ejemplar de cada especie fue prensado para su respectiva identificación taxonómica, que fueron realizadas en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional de Mayor de San Marcos, Herbario Huamangüensis de la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga y el Museo Botánico Herbario de la Universidad Nacional de Cajamarca en Perú. Para el tamizaje fitoquímico, la determinación del contenido de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante, las plantas se secaron a la sombra y, luego en una estufa a 40 °C; posteriormente se pulverizaron con un molino de cuchillas y martillos y se almacenaron en envases de vidrio herméticamente cerrados hasta su análisis.

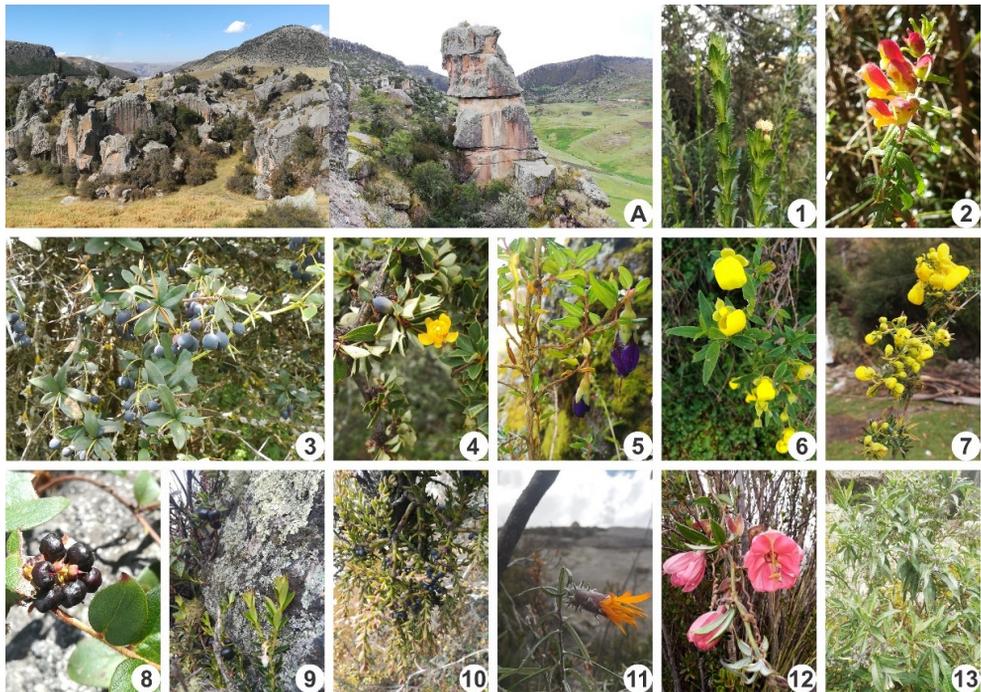


Figura 1. Fotografías de especies vegetales medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú

(A) Afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca; (1) *Baccharis uniflora* Ruiz & Pav.; (2) *Bartsia camporum* Diels; (3) *Berberis flexuosa* Ruiz & Pav.; (4) *Berberis lutea* Ruiz & Pav.; (5) *Brachyotum naudinii* Triana; (6) *Calceolaria engleriana* Kraenzl; (7) *Calceolaria rupestris* Molau; (8) *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer; (9) *Gaultheria myrsinoides* Kunth; (10) *Lepidoceras peruvianum* Kuijt; (11) *Mutisia mathewsii* Hook & Arn.; (12) *Passiflora trifoliata* Cav. (13) *Solanum nitidum* Ruiz & Pav.

Tabla 1. Información etnobotánica de trece plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú

N°	Especie	Parte usada	Uso medicinal	Modo de preparación	Forma de uso
1	<i>Baccharis uniflora</i> (FAM. Asteraceae)	Hoja	Reumatismo, fracturas	Emplasto	Tópica
2	<i>Bartsia camporum</i> (FAM. Buddlejaceae)	Hoja	Digestivo	Infusión	Oral
3	<i>Berberis flexuosa</i> (FAM. Berberidaceae)	Hoja	Purgante, analgésico	Infusión	Oral
		Fruto	Alimento	Bebida	Oral
4	<i>Berberis lutea</i> (FAM. Berberidaceae)	Hoja	Antibacteriano	Infusión	Oral
		Fruto	Alimento	Bebida	Oral
5	<i>Brachyotum naudinii</i> (FAM. Melastomataceae)	Hoja	Inflamación	Decocción	Tópica
6	<i>Calceolaria engleriana</i> (FAM. Scrophulariaceae)	Hoja	Aromatizante	Infusión	Oral
		Flor	Digestivo	Mate	Oral
7	<i>Calceolaria rupestris</i> (FAM. Scrophulariaceae)	Hoja	Mal de aire	Infusión	Oral
8	<i>Gaultheria glomerata</i> (FAM. Ericaceae)	Hoja	Dolor	Infusión	Oral
		Fruto	Alimento	Crudo	Oral
9	<i>Gaultheria myrsinoides</i> (FAM. Ericaceae)	Hoja	Dolor, somnífero	Infusión	Oral
10	<i>Lepidoceras peruvianum</i> (FAM. Santalaceae)	Hoja	Inflamación, dolor	Decocción	Tópica
11	<i>Mutisia mathewsii</i> (FAM. Asteraceae)	Hoja/ tallo	Tos, dolor	Decocción	Inhalación
12	<i>Passiflora trifoliata</i> (FAM. Passifloraceae)	Hoja	Sedante	Infusión	Oral
			Cicatrizante	Emplastos	Tópica
13	<i>Solanum nitidum</i> (FAM. Solanaceae)	Hoja/ fruto	Antiinflamatorio, cicatrizante	Cocimiento	Tópica

Nota: FAM = familia.

Preparación de extractos

Se pesó 2 g de hojas y/o frutos y para la extracción se añadió 20 mL de cloroformo, etanol 96 %, agua y ácido clorhídrico por separado⁵.

Ensayo fitoquímico

Nº	Ensayo	E.C.	E. E.	E.A.	E.Ac.	Especificación
1	Liebermann-Burchard (triterpenos y/o esteroides)	x	x			Color verde, azul, azul verdoso, violeta o rojo
2	Borntrager (quinonas)	x				Color rojo en fase acuosa
3	Shinoda (flavonoides)		x			Color rojo, amarillo, anaranjado
4	Kedde (cardiotónicos)		x			Color violeta, púrpura
5	Baljet (cumarinas)		x			Color púrpura
6	Cloruro férrico (taninos)		x	x		Color azul, verde
7	pH-diferencial (antocianinas)			x		Cambio de color
8	Espuma (saponinas)			x		Formación de espuma
9	Dragendorff (alcaloides)				x	Precipitado rojo a naranja
10	Meyer (alcaloides)				x	Precipitado de blanco a crema
11	Wagner (alcaloides)				x	Precipitado marrón

Nota: E.C. Extracto clorofórmico; E.E. Extracto etanólico; E.A. Extracto acuoso; E.Ac. Extracto acidulado.

La identificación de los metabolitos secundarios (Tabla 2) de los extractos se realizó por el método de análisis cualitativo de ensayo a la gota⁵.

Tabla 2. Ensayos realizados para la identificación de metabolitos secundarios

Determinación del contenido de fenoles totales y flavonoides

Preparación del extracto hidroalcohólico

Los extractos fueron obtenidos por percolación, usando como solvente etanol de 70°. El extracto fue filtrado y concentrado en un Rotavapor R-3000 a 40 °C. El extracto hidroalcohólico seco se obtuvo utilizando el Mini Spray Dryer B-290 a una temperatura de entrada de 120 °C, velocidad de flujo 2 mL/min y aspiración 100 %.

Contenido de fenoles totales

El contenido de fenoles totales (TPC) fue determinado colorimétricamente usando el reactivo de Folin-Ciocalteu (RFC)⁶. Se preparó una solución de 320 µg/mL del extracto en etanol de 70° por triplicado. Se midió 100 µL de cada solución y se adicionó 500 µL de RFC (1:10) y 400 µL de Na₂CO₃ 7,5 %. Transcurrido 30 min se midió la absorbancia a 765 nm. La concentración se calculó a partir de la curva patrón de ácido gálico ($y=0,0103x+0,0119$) y el TPC fue expresado en miligramos equivalentes de ácido gálico por gramo de extracto seco (mg GAE/g).

Contenido de flavonoides

Para la cuantificación de flavonoides (TFC) se utilizó el método colorimétrico de tricloruro de aluminio⁶. Se preparó una solución de 800 µg/mL del extracto seco en etanol de 70° por triplicado. Se midió 2,0 mL de cada solución y se adicionó 0,5 mL de AlCl₃ 2% y se completó a volumen de 5,0 mL con etanol 50°. Después de 30 min se midió las absorbancias a 415 nm. La concentración se calculó a partir de la curva patrón de rutina ($y=0,0282x+0,0047$) y el TFP fue expresado en miligramos equivalentes de rutina por gramo de extracto seco (mg RUE/g).

Determinación del contenido de antocianinas

Preparación del extracto

Se pesó 15 g de fruto seco y se maceró por 24 h en 200 mL de etanol 70° acidulado con ácido cítrico a pH 3,3; el macerado se filtró y concentró en un rotavapor a 40 °C. Los extractos fueron liofilizados a -42 °C y 0,013 mbar durante 48 h.

Cuantificación de antocianinas

El contenido de antocianinas (TAC) se determinó por el método de pH-diferencial⁷. Se preparó una solución de extracto de 10 mg/mL en etanol 70°, a partir del cual se prepararon una solución de 1 mg/mL en buffer pH 1,0 y otra en buffer pH 4,5 por triplicado. Se midió la absorbancia a 520 nm y 720 nm, usando como blanco las soluciones buffer respectivas. Se calculó el TAC (mg/100 g), a partir de la Ecuación (1).

$$\text{TAC (mg 100 g}^{-1}\text{)} = \left(\frac{A^* \times \text{PM}}{\epsilon \times l} \times \text{FD} \times \frac{V_{\text{mp(mL)}}}{W_{\text{mp(g)}}} \right) \times 100 \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde, A^* : diferencia de absorbancias en las dos longitudes de onda; PM: peso molecular para cianidina-3-glicósido (449,2 g mol); FD: factor de dilución; ϵ : coeficiente de extinción molar para cianidina-3-glicósido (26900 L/mL.cm); l: longitud de paso de celda (1 cm).

Determinación del potencial antioxidante

Ensayo con el radical libre DPPH

La evaluación del potencial antioxidante se realizó monitoreando el consumo del radical libre DPPH por las muestras, a través de la disminución de las absorbancias de las soluciones a diferentes concentraciones y teniendo como control positivo al Trolox⁶.

Construcción de la curva de calibración de DPPH

Se preparó 250 mL de solución de DPPH en metanol a una concentración de 40 $\mu\text{g/mL}$, mantenida en refrigeración y protegida de la luz. Se obtuvieron diluciones de 1 a 35 $\mu\text{g/mL}$. La curva de calibración ($y = 0,023 + 0,0079x$; $R = 0,9997$) fue construida con los valores de absorbancia leídos a 515 nm de todas las soluciones por triplicado (1 a 40 $\mu\text{g/mL}$), utilizando como blanco el metanol.

Lectura de las medidas de absorbancia de las muestras

Se prepararon soluciones de los extractos y el control positivo en etanol de 96° a una concentración de 500 $\mu\text{g/mL}$ a partir de los cuales se preparó diluciones de 25 a 250 $\mu\text{g/mL}$ en metanol. Se midió 300 μL de cada dilución y se adicionó 2,7 mL de solución de DPPH (40 $\mu\text{g/mL}$). Después de 30 min se midió la absorbancia a 515 nm, calibrando el espectrofotómetro con el blanco (300 μL de agua y 2,7 mL de DPPH). A partir de la curva de calibración de DPPH se determinaron los porcentajes de DPPH remanentes (%DPPH_REM) a partir de la Ecuación (2).

$$\% \text{DPPH}_{\text{REM}} = \frac{[\text{DPPH}]_{\text{T=t}}}{[\text{DPPH}]_{\text{T=0}}} \times 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde $[\text{DPPH}]_{\text{T=t}}$ corresponde a la concentración de DPPH en el medio después de la reacción con el extracto y el control positivo y $[\text{DPPH}]_{\text{T=0}}$ es la concentración inicial de DPPH.

La concentración eficiente, cantidad de antioxidante necesaria para disminuir la concentración inicial de DPPH en 50 % (CI_{50}), fue determinada utilizando el software OriginPro 8, a partir de una curva exponencial ($y=y_0+Ae^{R_0x}$) obtenida de los valores del porcentaje de DPPH remanente en función de la concentración de la muestra ($\mu\text{g/mL}$) o del control positivo.

Los porcentajes de actividad antioxidante (%AA) se calcularon a partir de la Ecuación (3):

$$\text{AA (\%)} = \left[\frac{A_c - (A_m - A_b)}{A_c} \right] \times 100 \quad \text{Ecuación (3)}$$

donde A_c es la absorbancia inicial de la solución metanólica de DPPH; A_m es la absorbancia de la mezcla de reacción (DPPH + muestra) y A_b es la Absorbancia del blanco.

La comparación del %AA se realizó con los valores obtenidos a la concentración 100 $\mu\text{g/mL}$.

Análisis estadístico

Los promedios del TPC, TFP, TAC y AA corresponden a la media de tres repeticiones. Previamente se realizó la prueba de normalidad de Shapiro-Wilk y la prueba de homocedasticidad de Levene. La comparación de medias se evaluó mediante el análisis de varianza y comparaciones múltiples de Tukey con un nivel de confianza de 95 %. Se calculó el Coeficiente de Correlación de Pearson para el TPC y AA. El análisis se realizó con el *software* IBM SPSS Statistics 23.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tamizaje fitoquímico

Los resultados del tamizaje fitoquímico de las trece especies vegetales medicinales se presentan en la Tabla 3. Se identificó la presencia de flavonoides y fenoles y/o taninos en todas las especies y drogas vegetales. De igual manera, se evidenció la presencia de triterpenos y/o esteroides (92,3 %), cumarinas (61,5 %), saponinas (61,5 %), quinonas (46,2 %), antocianinas (46,2 %) y alcaloides (53,8 %). Al respecto, los metabolitos secundarios incluidos los taninos, alcaloides, saponinas, flavonoides, glucósidos y resinas contribuyen significativamente a las actividades medicinales y fisiológicas de las plantas. La composición química de las plantas está relacionada con los mecanismos de defensa de la planta y los efectos del suelo y el clima. Por ejemplo, el contenido de taninos varía según la estación climática, la humedad y la luminosidad⁸. Las plantas que crecen en los afloramientos rocosos se desarrollan en ecosistemas con alta radiación ultravioleta, estrés abiótico y en frío extremos; y se desarrollan mecanismos de adaptación para sobrevivir, como la producción de metabolitos secundarios. Así mismo, la altitud y latitud determinan la viabilidad de las especies vegetales y determinan su composición química⁸.

Tabla 3. Tamizaje fitoquímico de plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú

Nº	Especie	Parte analizada	Triterpenos y/o esteroides	Quinonas	Flavonoides	Cardiotónicos	Fenoles y/o taninos	Antocianinas	Saponinas	Alcaloides	Cumarinas
1	<i>Baccharis uniflora</i>	Hoja	+	-	+	-	+	-	-	-	-
2	<i>Bartsia camporum</i>	Hoja	+	-	+	-	+	-	-	+	-
3	<i>Berberis flexuosa</i>	Hoja	+	+	+	-	+	-	+	+	+
		Fruto	+	-	+	+	+	+	+	-	+
4	<i>Berberis lutea</i>	Hoja	+	+	+	-	+	-	+	+	+
		Fruto	+	-	+	+	+	+	+	-	+
5	<i>Brachyotum naudinii</i>	Hoja	+	+	+	+	+	-	+	-	+
		Flor	-	+	+	+	+	+	+	-	+
6	<i>Calceolaria engleriana</i>	Hoja	+	-	+	-	+	-	+	-	+
7	<i>Calceolaria rupestris</i>	Hoja	+	+	+	-	+	-	+	-	+
8	<i>Gaultheria glomerata</i>	Hoja	+	-	+	+	+	-	-	-	-
		Fruto	-	-	+	+	+	+	-	-	+
9	<i>Gaultheria myrsinoides</i>	Hoja	+	-	+	+	+	-	-	+	-
		Fruto	-	-	+	+	+	+	-	-	+
10	<i>Lepidoceras peruvianum</i>	Hoja	+	+	+	+	+	-	+	-	+
		Fruto	+	-	+	-	+	+	-	-	-
11	<i>Mutisia mathewsii</i>	Hoja	+	-	+	-	+	-	-	+	-
12	<i>Passiflora trifoliata</i>	Hoja	+	-	+	+	+	-	+	+	-
13	<i>Solanum nitidum</i>	Hoja	-	+	+	-	+	-	+	+	-

Nota: (+) Positivo; (-) Negativo.

Contenido de fenoles totales, flavonoides y potencial antioxidante

En la Tabla 4, se evidencia que el extracto hidroalcohólico de las hojas de *Brachyotum naudinii* presentó mayor TPC, seguido por los extractos de las hojas *Gaultheria glomerata* y *Lepidoceras peruvianum*. El extracto de las hojas de *Mutisia mathewsii* presentó mayor TFC, seguido de los extractos de las hojas de *Solanum nitidum* y *Baccharis uniflora*, respectivamente.

Los resultados de la actividad antioxidante se evaluaron por el método DPPH a una concentración de la muestra de 100 µg/mL utilizando como control positivo al Trolox a la misma concentración. El extracto de hojas de *Brachyotum naudinii* presentaron mayor AA,

aunque estadísticamente menor al Trolox ($p < 0,05$). Los extractos de hojas de *Gaultheria glomerata* y *Lepidoceras peruvianum* presentaron AA superior al 40 %. Los extractos de hojas de *Calceolaria rupestris*, *Mutisia mathewsii*, *Gaultheria myrsinoides* y *Calceolaria engleriana* presentaron actividad antioxidante entre 20 a 30 %. Las demás especies presentaron AA menor al 20 %. Además, se confirmó la relación directamente proporcional entre el TPC y la actividad antioxidante ($r = 0,938$).

En la Tabla 4, también se presentan los resultados de la Concentración Media Inhibitoria (CI_{50}) de la actividad antioxidante por el método DPPH de los extractos y el control positivo (Trolox). Según este método a menor valor de CI_{50} mayor es la actividad antioxidante. Todos los extractos presentaron valores de CI_{50} estadísticamente superiores al Trolox ($p < 0,05$). El extracto de las hojas de *Brachyotum naudinii* presentó un CI_{50} muy significativo y promisorio, aunque estadísticamente diferente al Trolox ($p < 0,05$).

El TPC del extracto de hojas de *Gaultheria glomerata* concuerda con lo reportado con Oré⁹ quien determinó un TPC de 359,4 mg GAE/g y una actividad antioxidante de 48,9 %, evaluado por el método de DPPH. Los resultados tienen relación con las evidencias en el género *Gaultheria*, por ejemplo, *Gaultheria procumbens* y *Gaultheria fragrantissima* que son conocidas por la producción de "aceite de gaulteria" a partir de sus hojas y presentan propiedades antimicrobianas y antioxidantes¹⁰.

Otra especie de especial interés es *Mutisia mathewsii*, cuyo extracto hidroalcohólico de las hojas presentó mayor TFC, lo cual se contrasta con lo determinado por Condoli¹¹, quien además reportó una elevada actividad antioxidante. Hay estudios de otras especies del género *Mutisia*, por ejemplo, *Mutisia friesiana* contiene en sus partes aéreas mutisicoumarina, metilfenona, metilcumarina, cromona, mutisifenonas y aceites esenciales; esta especie presentan actividad antifúngica y antioxidante, atribuido a su contenido de ácido caféico y quercetina¹².

Respecto a *Lepidoceras peruvianum*, es la primera vez que se reportan estudios químicos y biológicos. Los resultados evidencian que el extracto hidroalcohólico de las hojas de *Lepidoceras peruvianum* presenta TPC y actividad antioxidante apreciable. Esta especie hemiparásita y endémica, habita las zonas altoandinas del distrito de Vinchos en Perú. Fue recolectada y clasificada por primera vez por Weberbauer¹³ en 1910 y revisada posteriormente por Kuijt en 1988. La condición de ser una especie endémica de la región de Ayacucho, ya le agrega valor en la preservación del contenido genético de esta especie, comparada a *Lepidoceras chilensis* que sólo habita en el país de Chile.

En el caso de las especies del género *Calceolaria*, diferentes estudios demostraron que los extractos de las partes aéreas de *Calceolaria integrifolia* y *Calceolaria talcana* contienen triterpenos, flavonoides verbascósido, martinósido, naftoquinonas que pueden ser usados como fumigantes, repelentes y bioinsecticidas; asimismo, son inhibidores de la colinesterasa¹⁴. El extracto hidroalcohólico de las hojas de *Solanum nitidum*, posee un contenido moderado de TPC y TFP, comparado con lo reportado para especies como *Solanum havanense* que además contiene en sus hojas la havanina, acetil etiolina y la solamarina¹⁵.

Baccharis uniflora es una especie sin estudios de bioactividad ni composición química; sin embargo, se han reportado investigaciones sobre la actividad antifúngica en especies del género *Baccharis* relacionados al contenido de terpenoides y flavonoides polihidroxilados y metilados¹⁶.

Tabla 4. Contenido de compuestos fenólicos y potencial antioxidante de las hojas de las plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú

N°	Especie	TPC (mg GAE/g)	TFC (mg RUE/g)	Potencial antioxidante	
				AA (%)	CI ₅₀ (µg/mL)
1	<i>Brachyotum naudinii</i>	386,3 ± 9,7 ^a	76,3 ± 1,3 ^c	80,0 ± 1,1 ^a	42,9 ± 1,2 ^a
2	<i>Gaultheria glomerata</i>	369,5 ± 1,2 ^b	55,0 ± 0,2 ^d	49,5 ± 0,9 ^b	90,6 ± 0,1 ^b
3	<i>Lepidoceras peruvianum</i>	292,4 ± 2,1 ^c	44,0 ± 1,1 ^f	46,3 ± 0,9 ^c	106,1 ± 0,7 ^b
4	<i>Mutisia mathewsii</i>	258,4 ± 0,2 ^d	175,6 ± 0,7 ^a	36,8 ± 0,6 ^d	118,7 ± 0,3 ^b
5	<i>Gaultheria myrsinoides</i>	255,1 ± 0,5 ^d	55,2 ± 0,5 ^d	36,5 ± 0,2 ^d	120,3 ± 1,4 ^b
6	<i>Calceolaria rupestris</i>	248,5 ± 0,8 ^d	61,5 ± 0,1 ^h	29,1 ± 0,8 ^e	157,2 ± 4,9 ^c
7	<i>Calceolaria engleriana</i>	212,0 ± 1,2 ^d	55,5 ± 0,1 ⁱ	24,2 ± 0,7 ^f	183,1 ± 0,9 ^d
8	<i>Solanum nitidum</i>	177,0 ± 0,4 ^{e,f}	114,0 ± 0,1 ^b	19,5 ± 0,5 ^g	228,7 ± 0,3 ^c
9	<i>Berberis flexuosa</i>	163,8 ± 2,4 ^{f,g}	53,9 ± 1,1 ^d	16,8 ± 2,7 ^h	291,1 ± 4,9 ^f
10	<i>Berberis lutea</i>	162,1 ± 1,3 ^g	50,7 ± 1,3 ^c	16,7 ± 1,3 ^h	293,6 ± 2,7 ^f
11	<i>Baccharis uniflora</i>	155,1 ± 0,2 ^g	80,4 ± 0,1 ^c	16,6 ± 0,1 ^h	296,8 ± 1,1 ^f
12	<i>Passiflora trifoliata</i>	62,9 ± 0,7 ^h	55,7 ± 0,3 ^d	4,2 ± 0,4 ⁱ	767,7 ± 4,5 ^g
13	<i>Bartsia camporum</i>	28,9 ± 0,4 ⁱ	32,7 ± 0,2 ^g	3,7 ± 0,3 ⁱ	1356,8 ± 8,5 ^h

Nota: Trolox (100 µg mL⁻¹): AA (%) = 95,5 ± 0,1^h; CI₅₀ (µg mL⁻¹) = 36,6 ± 0,4ⁱ; Correlación de Pearson TPC-AA: $r = 0,938$

Tabla 5, reporta el TAC en los extractos de cinco frutos y su respectiva actividad antioxidante. El extracto de los frutos de *Gaultheria glomerata* reportó mayor TAC y presentó mayor actividad antioxidante, aunque estadísticamente menor al Trolox ($p < 0,05$). Asimismo, los extractos de *Gaultheria myrsinoides* y *Berberis lutea* presentaron actividad antioxidante mayor al 40% a la concentración de 100 $\mu\text{g/mL}$. Al respecto, se ha descrito que el fruto de *Gaultheria glomerata* contiene hasta diez antocianinas identificadas; además, las hojas y frutos poseen elevada de capacidad antioxidante¹⁷.

El género *Berberis*, presenta muchas especies distribuidas en las zonas altoandinas de nuestro país y se caracterizan por tener frutos de un color morado, debido a la presencia de antocianinas. Así, del Carpio *et al.*⁷, reportaron un contenido importante de antocianinas en frutos de *Berberis boliviana*. Diversos estudios de las especies del género *Berberis*, han reportado el uso de las hojas, corteza, frutos e inclusive las raíces. Los frutos de estas especies contienen antocianinas, ácido ascórbico, ácido clorogénico y quercetina, compuestos fenólicos y flavonoides; asimismo, poseen actividad antioxidante y antimicrobiana⁷.

Tabla 5. Contenido de antocianinas y actividad antioxidante en cinco frutos de plantas medicinales de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca en Perú.

N°	Especie	TAC (mg/100 g)	Potencial antioxidante	
			AA (%)	CI ₅₀ ($\mu\text{g/mL}^{-1}$)
1	<i>Gaultheria glomerata</i>	2340,0 \pm 2,26 ^a	47,9 \pm 0,41 ^a	203,6 \pm 0,50 ^a
2	<i>Gaultheria myrsinoides</i>	1655,2 \pm 0,53 ^b	46,5 \pm 0,21 ^a	220,3 \pm 1,40 ^a
3	<i>Berberis lutea</i>	1535,9 \pm 7,14 ^c	44,1 \pm 0,64 ^b	229,8 \pm 4,91 ^c
4	<i>Lepidocera peruvianum</i>	1463,6 \pm 37,8 ^d	19,4 \pm 0,51 ^c	761,5 \pm 4,11 ^d
5	<i>Berberis flexuosa</i>	1206,8 \pm 33,8 ^e	10,3 \pm 0,44 ^d	864,3 \pm 11,6 ^e

CONCLUSIONES

Las trece plantas medicinales recolectadas y estudiadas de los afloramientos rocosos del Bosque de Piedras de Huaraca poseen mayoritariamente flavonoides, fenoles y/o taninos y presentan actividad antioxidante directamente proporcionalmente al contenido de sus compuestos fenólicos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga, por el financiamiento en el marco del Concurso de Proyecto de Investigación Científica y Tecnológica para Docentes, financiado con recursos del Fondo de Desarrollo Socioeconómico de Camisea (FOCAM).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abeyasinghe DT, Kumara KAH, Kaushalya KAD, Chandrika UG, Alwis DDDH. Phytochemical screening, total polyphenol, flavonoid content, in vitro antioxidant and antibacterial activities of Sri Lankan varieties of *Murraya koenigii* and *Micromelum minutum* leaves. *Heliyon*. 2021; 7(7): e07449. doi:10.1016/j.heliyon.2021.e07449.
2. Tanase C, Cosarcă S, Muntean DL. A critical review of phenolic compounds extracted from the bark of woody vascular plants and their potential biological activity. *Molecules*. 2019; 24(6): 1182. doi:10.3390/molecules24061182
3. Naqinezhad A, Esmailpoor A. Flora and vegetation of rocky outcrops/cliffs near the Hyrcanian forest timberline in the Mazandaran mountains, northern Iran. *Nord J Bot*. 2017; 35(4): 449–466.
4. Gobierno Regional de Ayacucho. Plan de desarrollo regional concertado 2013 - 2021. Ayacucho: GRA; 2013.
5. Pérez F, León G, Rodríguez F, Vásquez L. Estudio fitoquímico preliminar de plantas medicinales del norte del Perú. *Pueblo Continente*. 2016; 22(2): 421–426
6. Cano-Lamadrid M, Lech K, Calín-Sánchez Á, Rosas-Burgos EC, Figiel A, Wojdyło A, et al. Quality of pomegranate pomace as affected by drying method. *J Food Sci Technol*. 2018; 55(3): 1074–1082. doi:10.1007/s13197-017-3022-9
7. del Carpio C, Serrano C, Giusti M. Caracterización de las antocianinas de los frutos de *Berberis boliviana* Lechler. *Rev Soc Quím Perú*. 2009; 75(1): 76–86.
8. Santacoloma LE, Granados JE. Interrelación entre el contenido de metabolitos secundarios de las especies *Gliricidia sepium* y *Tithonia diversifolia* y algunas propiedades fisicoquímicas del suelo. *RIAA*. 2012; 3(1): 53. doi:10.22490/21456453.934
9. Oré Y. Contenido de fenoles totales, flavonoides y actividad antioxidante del extracto atomizado de las hojas de *Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer. “coca – coca” Ayacucho - 2018. [Tesis de grado]. Ayacucho: Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga; 2019

10. Kujur A, Kiran S, Dubey NK, Prakash B. Microencapsulation of *Gaultheria procumbens* essential oil using chitosan-cinnamic acid microgel: Improvement of antimicrobial activity, stability and mode of action. *LWT Food Sci Technol.* 2017; 86: 132–138.
11. Condoli RE. Contenido de fenoles totales, flavonoides y actividad antioxidante del extracto atomizado de las hojas de *Mutisia mathewsii* Hook & Arn. “chinchilcuma”, Ayacucho – 2018. [Tesis de grado]. Ayacucho: Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga; 2019
12. Viturro CI, de La Fuente JR, Maier MS. Antifungal methylphenone derivatives and 5-methylcoumarins from *Mutisia friesiana*. *Z. Naturforsch. C.* 2003; 58(7–8): 533–540.
13. León B. Eremolepidaceae endémicas del Perú. *Rev Perú Biol.* 2006; 13(2): 284–285.
14. Cespedes CL, Lina-García L, Kubo I, Salazar JR, Ariza-Castolo A, Alarcon J, et al. *Calceolaria integrifolia* s.l. complex, reduces feeding and growth of *Acanthoscelides obtectus*, and *Epilachna varivestis*. A new source of bioactive compounds against dry bean pests. *Ind Crops Prod.* 2016; 89: 257–267.
15. Basterrechea MJ, Ferrer A, Calzadilla M, Rodríguez M, Navarro AE. Algunos componentes esteroidales del *Solanum havanense* Jacq. *CIENCIA ergo-sum.* 2000; 7(2): 126–128.
16. Carrizo SL, Zampini IC, Sayago JE, Simirgiotis MJ, Bórquez J, Cuello AS, et al. Antifungal activity of phytotherapeutic preparation of *Baccharis* species from Argentine Puna against clinically relevant fungi. *J Ethnopharmacol.* 2020; 251: 112553. doi:10.1016/j.jep.2020.112553
17. Espinoza M, Gómez E, Quispe S, Sánchez-González, JA, León-Vargas J. Physicochemical and nutraceutical characterization of sirimbache fruit (*Gaultheria glomerata* (Cav.) Sleumer). *Scientia Agropecuaria.* 2017; 8(4): 411–417.

INFORMACIONES

Gastón Pons Muzzo (1922-2004) In memoriam. Recuerdos personales de Lothar Beyer

El día 6 de junio de 1922 – hace 100 años - nació en la ciudad Tacna en el Sur de Perú [1] Gastón Pons Muzzo (Fig. 1). Esta fecha ha sido para el autor el motivo, para recordar a un hombre valioso, a un químico excelente, una persona de gran prestigio, Catedrático, Decano de la Facultad de Química (1964-1967), Rector Titular de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos UNMSM (1977-1985) y presidente de la Sociedad Química del Perú (1974-1977) - un amigo muy cercano, siempre con buena voluntad y de confianza.



Fig. 1 Prof. Dr. h.c. Gaston Pons Muzzo

Yo tuve la suerte y el honor, de conocer a Gastón Pons Muzzo, en ocasión de mi primera visita a Lima, para una estancia de Conferencias en 1976, invitado por el entonces Sr. Rector de la UNMSM (1971- 1977) y además Secretario General de la Sociedad Química del Perú (SQP), el Prof. Dr. Juan de Dios Guevara (*1910-†2000), quien estuvo de visita en nuestra Universidad de Leipzig en el año 1975, conjuntamente con el industrial comerciante Sr. Enrique Heredia Alarcon (*1910-†2006). Como consecuencia de esta visita, el Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú en sesión del 5 de enero de 1977, tomó el acuerdo unánime de elegirme como Socio Correspondiente de esta prestigiosa institución, este gran honor para mi persona, me fue comunicado para mi sorpresa, por su presidente el Químico



Fig.2 Carta oficial de la Sociedad Química del Perú

Gastón Pons Muzzo y por el Secretario General Dr. Juan de Dios Guevara (Fig. 2). A partir de este primer encuentro personal en diciembre de 1976, hasta su fallecimiento en diciembre del año 2003 – más que 25 años -mantuvimos un estrecho contacto, que se consolidó a través de visitas mutuas, tanto en Lima como en Leipzig; además de innumerables correspondencias, las que guardé con mucho celo en biblioteca personal, como testimonio histórico y para el recuerdo [2]. En esas circunstancias, conocí a un hombre sabio, de ingenio humano, gran Maestro de Química, muy buen amigo que me ayudó en situaciones difíciles de salud, durante mi estancia en Lima el año 1983.

En lo que sigue, yo quiero recordar solamente algunos aspectos relevantes para poder caracterizar a este gran peruano, prohombre de las ciencias químicas y en algunos momentos destacar nuestra vinculación amical y científica, que me parecen importantes.

Gastón Pons Muzzo fue maestro de Físicoquímica

Debido a la escasez de equipos y materiales de investigación en aquella época – esa era mi impresión y opinión visto desde afuera – él tomó como tarea primordial reforzar la enseñanza universitaria en fisicoquímica, por tal motivo puso a disposición de los estudiantes, importantes contribuciones escritas con materiales muy didácticos de alta calidad, para que complementen las clases impartidas y los estudiantes reciban los fundamentos más ricos para poder actuar con facilidad en las diferentes ramas del conocimiento y el quehacer profesional y la investigación. En este sentido he visto también sus propuestas y evaluado sus actuaciones como Rector de la UNMSM para reforzar la Maestría en Química (tal como me escribió en una carta, solicitándome propuestas). Gastón Pons Muzzo fue autor de tres libros de enseñanza en Físicoquímica [3,4,5] (Fig. 3a, 4a, 5a). Libros que tuvieron varias ediciones exitosas. Tuve la fortuna de que él me dedicara cada una de estas obras con palabras muy personalizadas (Fig. 3b, 4b, 5b).

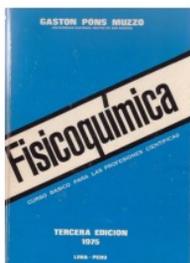


Fig. 3a Físicoquímica



Fig. 3b Dedicación personal



Fig. 4a Química General

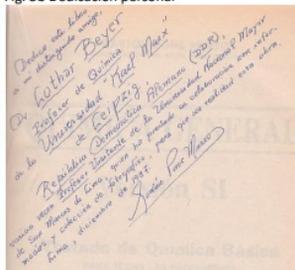


Fig. 4b Dedicación personal

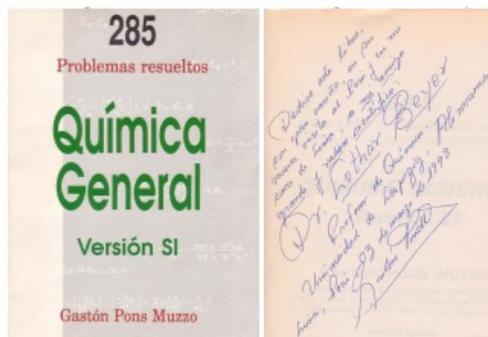


Fig. 5a Química General-Problemas Fig. 5b Dedicación personal

Gastón Pons Muzzo y Guillermo Ostwald

Gastón Pons Muzzo tenía una gran admiración por uno de los tres fundadores de la Físicoquímica, el Premio Nobel de Química del año 1909, Wilhelm (Guillermo) Ostwald (*1853-†1932). Wilhelm Ostwald fue Catedrático de Físicoquímica en la Universidad Leipzig/Alemania desde 1887 hasta 1905 y fundador de la mundialmente conocida “Escuela de la Físicoquímica de Leipzig”, esta situación motivó más nuestra estrecha unión entre nosotros dos. Su admiración por el Nobel se expresó más cuando incluyó en su libro de “Físicoquímica” (Fig. 6) la imagen dibujada al carboncillo de los tres fundadores de la físicoquímica.

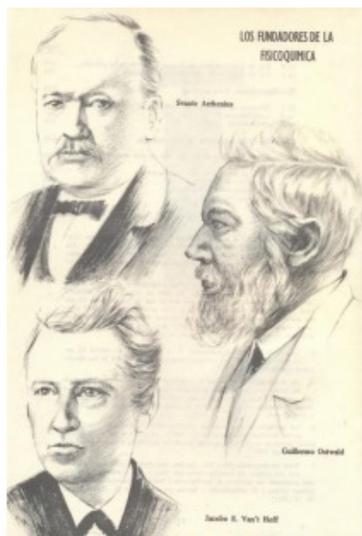


Fig. 6 Los tres fundadores de la Físicoquímica: Svante Arrhenius, Wilhelm Ostwald, Jacobu Hendricus van `t Hoff

El estudio de la obra y de las actividades de Wilhelm Ostwald, nos ocupó buena parte de nuestras colaboraciones, y como consecuencia de ello, publicamos juntos en revistas peruanas y alemanas, entre otros:

- Gastón Pons-Muzzo, Lothar Beyer y Horst Remane: “Guillermo Ostwald- Fundador de la Fisicoquímica y promotor de la ciencia” [5] (fig.9) y
- Gastón Pons Muzzo, Lothar Beyer y Horst Remane: “Wilhelm Ostwald 4 (1853-1932) - Mitbegründer der modernen Physikalischen Chemie. Begründer der Leipziger Schule der Physikalischen Chemie und Förderer der Wissenschaften“ [6].

Durante la visita de Gastón Pons Muzzo, en mayo de 1979 (7-05-1979 a 16-05-1979) como Rector de la universidad más antigua de Latinoamérica “Universidad Nacional Mayor de San Marcos” fundada en 1551, a la segunda universidad más antigua de Alemania “Universidad de Leipzig” fundada en 1409, tuvimos la oportunidad y la fortuna de visitar juntos con Gastón Pons Muzzo y el responsable de la oficina relaciones internacionales el escritor peruano Dr. Augusto Tamayo Vargas (*1914-†1992), los lugares donde vivió y trabajó Wilhelm Ostwald. Visitamos el pueblo Großbothen (11.5.1979) cerca el rio Mulde, donde trabajaba Wilhelm Ostwald en la casa “Energía” (Fig.7) entre los años 1906 hasta su muerte 1932 (Fig.8). Tuvimos un encuentro muy emocionante con la Sra. Gretel Brauer (*1918-†2008), nieta de Wilhelm Ostwald, quien cuidaba con diligencia esta herencia de Ostwald.



Fig.7 Gaston Pons Muzzo y Gretel Brauer en la entrada de la casa “Energía” en Großbothen



Fig. 8 Gaston Pons Muzzo ante la tumba de Wilhelm Ostwald en Großbothen

Aquella visión histórica de la Química a partir de la visita a Leipzig, nos dio el impulso para ocuparnos de la Historia de la Química tanto en el Perú como en España, lo que realizamos en cooperación entre los Catedráticos Gastón Pons Muzzo, Vicente Fernández Herrero (Universidad Autónoma de Madrid) y Lothar Beyer [6,7,8,9]. En 1993, Juan de Dios Guevara Romero ya había publicado su gran obra "Historia de la Química en el Perú" [10] y en 2003 “Figuras Cumbres de la Física y de la Química” [11].

Como personalidades bien educadas, Gastón Pons Muzzo y Augusto Tamayo Vargas se interesaron también por la cultura universal: la ciudad Weimar (12.5.1979) con los héroes de la literatura Johann Wolfgang von Goethe (*1749-†1832) y Friedrich (Federico) Schiller (*1759-†1805) (Fig. 9) y la ciudad de Dresden, capital de los reyes de Sajonia (Fig. 10 y 11) y la famosa Empresa Carl Zeiss en la ciudad Jena (10.5.1979). Esta experiencia quedó grabada en la mente de Gastón Pons Muzzo, quien me escribió el 31 de enero de 1996, para decirme con nostalgia: “Hace 17 años que estuve en Leipzig! ¡Que bella ciudad! ¡Los recuerdos de Goethe y Schiller, fantásticos!”



Fig. 9 Gaston Pons Muzzo, Lothar Beyer, Augusto Tamayo Vargas (de izquierda) frente al monumento de Johann Wolfgang von Goethe y Friedrich Schiller en la ciudad Weimar



Fig 10 Los visitantes en la “Terasse Brühl” en la capital de Sajonia Dresden



Fig. 11 Los visitantes frente al palacio de los reyes de Sajonia en Dresden

Gastón Pons Muzzo – Promotor las relaciones científicas entre la UNMSM y de la SQP con la Universidad de Leipzig/Alemania

Gastón Pons Muzzo, fue el Magnífico Rector Magnífico de la UNMSM entre 1978 hasta 1985. Él principal gestor para el desarrollo de las relaciones científicas con las Universidades en el exterior, especialmente con la Universidad de Leipzig. Durante su Rectorado se firmó el primer “Convenio Universitario sobre la colaboración académica entre la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y la Universidad de Leipzig”, que tuvo vigencia durante muchos años (en partes incluía la UNSAAC Cusco). Este convenio sirvió de sustento para la activación de nuevas prórrogas, como en 1999 (Rector Dr. Manuel Paredes Manrique-Rector Dr. Volker Bigl) y en 2004 (Rector Dr. Manuel Burga Diaz- Rector Dr. Franz Häuser). A partir de esa fecha el convenio interuniversitario queda activa y no se requiere firmar nuevas prórrogas cada cinco años (Información actual del Director de Relaciones Internacionales de la Universidad Leipzig, 2022). Previo a la firma de estos últimos convenios marco entre las universidades, se firmó en 1996/1997, un convenio entre la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y la Facultad de Química y Mineralogía de la Universidad de Leipzig (Decanos Wilber Gil Benites UNMSM; Dr. Patrick Moyna y Dr. Joachim Reinhold Univ. Leipzig, 7.10.1996), en la que tuvimos participación directa con el Director de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Química e Ingeniería Química Dr. Jorge Angulo Cornejo. Hubo una prórroga a este convenio de 2001-2006 bajo la misma modalidad (Decanos: Dr. Juan Arroyo Cuyubamba UNMSM y Dra. Evamarie Hey-Hawkins, Univ. Leipzig, firmados 27.09.2001).

Desde la suscripción del primer convenio promovido por Gastón Pons Muzzo, hubo mucha actividad de intercambio de estudiantes y profesores especialmente de las disciplinas de Botánica, Química e Historia, en ambos sentidos. Nos viene al recuerdo algunos intercambios importantes de investigadores, docentes y estudiantes alemanes, por ejemplo, los Doctores de Botánica Gerd Müller (*1929-†2012) y Peter Gutte, los Químicos Lothar Beyer, Lothar Hennig (*1953-†2020), José A. C. Broekaert y Uwe Schröder, el Historiador Manfred Kossok (*1930-†1993), el Médico Rector Volker Bigl (*1942-†2005) quienes dictaron varios cursos de posgrado y conferencias en la UNMSM y otras Universidades en Perú, así como en el sede de la Sociedad Química del Perú, o trabajaron en la selva (los botánicos) o hicieron una pasantía de estudios en los laboratorios de la FQIQ (el estudiante de Química Marcus Finger), o participaron activamente en Congresos de Química de Perú y Latinoamericano de Química ejecutado en Lima el año 2000. El autor de este artículo, estuvo en el Perú en 12 oportunidades dentro del marco del convenio con la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, con visitas adicionales para conferencias en la Universidad San Antonio Abad del Cusco, Universidad Nacional Trujillo, Universidad Jorge Basadre Gromann de Tacna, Pontificia Universidad Católica del Perú, Universidad Nacional Técnica de Callao, Universidad Cayetano Heredia, Universidad Ricardo Palma, Universidad Cristiana María Inmaculada, gracias al impulso iniciado y continuado por Juan de Dios Guevara, Gastón Pons Muzzo y Jorge Angulo Cornejo. Con relación a la contraparte peruana de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, el mayor número de profesores y estudiantes de Química de la UNMSM que llegaron y trabajaron en la Universidad de Leipzig para realizar estancias de

investigación, docencia y pasantías por varios meses cada uno y en repetidas oportunidades. En ese marco se realizaron estancias para el dictado de conferencias (Dr. Jorge Angulo Cornejo), estancias posdoctorales (Dr. Jorge Angulo Cornejo, Dr. Mario Ceroni) y el desarrollo experimental de la tesis de doctorado que han sido defendidos con mucho éxito: Dr. Antonio Arrieta (Doctorado en Univ. Leipzig, 1986), Dr. Mario Alva (Doctorado en Univ. Leipzig, 1991), Dr. Wilfredo Hernández Goritti (Doctorado en Univ. Santiago de Chile, 2004), Dr. Andrés Israel H. Jiménez Zapata (Doctorado en Univ. Hamburg, 2008), Dr. Gonzalo R. Malca Garcia (Doctorado en Univ. Leipzig, 2015), Dra. María Lino Pacheco (Doctorado en UNMSM Lima, 2022), asimismo se realizaron entrenamiento en técnicas de caracterización utilizando métodos físico-químicos espectroscopia RNM. XPS, espectrometría de masas, análisis estructural por difracción de rayos X y participaron en prácticas, investigaciones y cursos especializados. Muchos estudiantes de Química de la UNMSM realizaron en laboratorio químico-práctico cada uno por lo menos dos meses en Leipzig: Fernando Anaya Meléndez (1997), Rosario Flores (1998), Israel Jiménez Zapata (2002/2003), Mary Castillo Montoya (2003), Olga Angulo Gutiérrez (2003), Ketty Ayala León (2005), Carolina Duran Aguilar (2008). Todas estas estancias sobre la base del Convenio de Cooperación y el financiamiento del DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst).

El Prof. Dr. Jorge Angulo Cornejo, actual Decano de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNMSM Lima, fue desde los noventa del siglo pasado hasta hoy día, el motor activo de la cooperación científica entre la Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima, la Sociedad Química del Perú y la Universidad de Leipzig en el campo de la Química. Gracias a él queda viva la herencia de Gastón Pons Muzzo y de Juan de Dios Guevara Romero en las relaciones amistosas entre nuestros países.

Encuentros con Gastón Pons Muzzo y acontecimientos

Gastón Pons Muzzo fue un buen amigo. Cada vez que estuve en Lima, él me recibió en su oficina en el Rectorado Edificio Kennedy, para intercambiar ideas y experiencias. También nos encontramos en el local de la Sociedad Química del Perú (Fig.12) y en los Congresos Nacionales y Latinoamericano de Química (Fig. 13)



Fig. 12 Después de una conferencia 1993 en el local de la Sociedad Química del Perú, Av. Nicolas de Aranibar 696 (de izquierda a derecha): Dr. Leonidas Unzueta Romero, Ing. Dionisio Ugaz Mont, Quím. Luis Dante Binda Aranda, Dr. Gastón Pons Muzzo, Dr. Lothar Beyer, Ing. Rómulo Ochoa Luna, Ing. Félix Echevarría, Mg. Abilio Anaya (Primera línea)



Fig. 13 Gastón Pons Muzzo y Lothar Beyer, XXIV. CLQ 2000

El año, 2000 durante el Congreso Nacional de Química y Congreso Latinoamericano del nuevo milenio desarrollado en Lima, el Dr. Gastón Pons Muzzo me hizo llegar una invitación, conjuntamente con algunos colegas y amigos peruanos, para una cena en el barrio chino de Lima. Aquel día tuvimos un percance en el trayecto al lugar de encuentro debido que ese día se estaba llevando a cabo la marcha de cuatro suyos, por lo que llegamos tarde al local, donde nos esperaba el Dr. Gastón Pons Muzzo y todos los amigos, preocupados por lo ocurrido. Luego departimos muy gustosos la comida en la chifa del Jr. Paruro. (Fig. 14)



Fig. 14 Un encuentro en un chifa del "Barrio Chino" del Jr. Paruro: (de izquierda a derecha): Ing. Carlos Velasco, Dr. Jorge Angulo Cornejo, Sra. Lita Angulo, Sra Danuta esposa de Gastón Pons Muzzo, Gastón Ponsz Muzzo y Lothar Beyer, octubre 2000.

En los últimos años que visité San Marcos, me invitó a su vivienda privada en el Ovalo Gutiérrez, Santa Cruz 779 en el barrio residencial de Miraflores, donde él vivía con su Señora Danuta (casado 1996).

Conocí a sus hermanas Elsa, Margarita y Marta y a su hermano, el reconocido Historiador y Catedrático Dr. Gustavo Pons Muzzo (*1916-†2008), entre otro muy conocido por su obra sobre la Historia de Perú (para la Secundaria).

Gastón como verdadero amigo me ayudó en una situación excepcional y crítica. En el año 1983 participé en el Congreso Iberoamericano de Ciencias Químicas en Lima. Llegué con retraso por problemas del visado, y tuve problemas de salud por la "gripe" que se complicó tras varias horas de vuelo de Berlin/Alemania – Moscú/Unión Soviética – Shannon/Irlanda – La Habana/Cuba Caracas/Venezuela – Lima/Perú. Este viaje se tardó aproximadamente unos ocho días con cambios de clima y pocas posibilidades para dormir. Llegando tuve que en seguida dictar el día 22 de octubre 1983 una conferencia sobre "Guillermo Ostwald, creador de la Fisicoquímica y promotor de las ciencias" (Gastón Pons Muzzo y Lothar Beyer). Al final se complicó mi salud y tenía un problema medicinal grave. En esa situación crítica Gastón Pons Muzzo me ayudó personalmente y como amigo gestionó el tratamiento médico

oportuno y organizó mi retorno a Leipzig. Después de dos semanas de recuperación estuve en la plenitud de mi salud. Nunca olvidaremos conjuntamente con mi familia esa ayuda extraordinaria. Él escribió al Rector de la Universidad Leipzig al 4.12.1983: “La salud de Dr. Beyer ha sido nuestra preocupación. Ha sido evaluado por el médico jefe de nuestro Centro de Salud, quien le encontró un estado de surménage, por exceso de trabajo. La Universidad le hizo entrega de medicinas. Debido a esto, su estadía en Lima se acortó en unos días.”

En una carta del 1 de junio de 1998, él me contó sobre un acontecimiento privado: “El martes 28 de abril de 1998 a las 20:30 horas, hubo un incendio en nuestro edificio, que tu conoces. Precisamente en el departamento 502, abajo de nosotros, en el quinto piso, en el cual vive un hombre solo de 65 años de edad, a quien se volteó un primus. Estábamos Danute y yo en nuestro departamento. Yo trabajando en mi escritorio en el living. A la gritería en los pasadizos del edificio, salimos y al darnos cuenta que se debía a un incendio, toqué el timbre de nuestras dos vecinas y regresé a mi escritorio, en el cual al frente tengo un aviso de la Municipalidad de Miraflores, de una serie de teléfonos para llamar en casos de incendios etc. Llamé al primero y luego a mi sobrina Elvira Pons...Al colgar el teléfono, vimos con Danute unas llamas que subían a nuestras ventanas abiertas del dormitorio. Nos refugiamos en el cuarto de baño y nos echamos a la cabeza mucha agua. Felizmente llegaron las bombas y tres jóvenes bomberos entraron y nos mandaron poner las frazadas de las dos camas, en la posa de la ducha, rompiendo los vidrios de living y del dormitorio. Salvaron primero a Danute y a los siete minutos volvieron por mí, cuando el baño estaba lleno de una nube o niebla espesa, blanca, que yo no veía un centímetro y sentía una presión grande en el pecho. Médicos amigos me dicen que en un minuto más yo hubiera muerto asfixiado. Me envolvieron con una frazada humedecida y al bajar por la escalera la temperatura era tan alta en el quinto piso, que otros bomberos me empararon a manguerazos. ¡Debo a Dios la vida!”

En fin: Gastón Pons Muzzo, era una persona de ingenio humano, fraterno y excelente, un gran sabio con una visión clara, siempre actuando en favor de la Universidad de San Marcos y de la Sociedad Química del Perú y sus miembros, en favor de la ciencia Química. Gastón fue un gran amigo.

Prof. emérito Dr. Lothar Beyer
Universidad de Leipzig / Alemania
Doctor honoris causa de la UNMSM,
Socio Honorario de la Sociedad Química del Perú

Leipzig, 04 de mayo de 2022

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Lothar Beyer: Prof. Dr. h. c. Gastón Pons Muzzo (1922-2004). Rev. Soc. Quim. Perú 70 (2004), No. 2, 93-107.
- [2] Colección de cartas de Gastón Pons Muzzo al Lothar Beyer, Leipzig, archivo privado.
- [3] Gastón Pons Muzzo: Fisicoquímica. Curso Básico para las Profesiones Científicas, 3. Edición 1975 (primera Ed. 1969, segunda Ed. 1973) Lima-Perú. 560 páginas.
- [4] Gastón Pons Muzzo: Química General Version SI. Tratado de Química Básica para todas las profesiones científicas universitarias, 1. Edic. 1987, Editorial Bruno-Lima, Perú.
- [5] Gastón Pons Muzzo: Química General versión SI. 285 problemas resueltos. 1. Ed. 1992, Asociación Editorial Stella, Lima-Perú.
- [6] Gastón Pons-Muzzo, Lothar Beyer, Horst Remane: "Guillermo Ostwald- Fundador de la Fisicoquímica y promotor de la ciencia" Bol.Soc.Quim.Perú XLIX (1983) 67-90.
- [7] Gastón Pons Muzzo, Lothar Beyer, Horst Remane: Wilhelm Ostwald (1853-1932) - Mitbegründer der modernen Physikalischen Chemie. Begründer der Leipziger Schule der Physikalischen Chemie und Förderer der Wissenschaften.
 - a) Manuskripte zur Chemiegeschichte. Pädagogische Hochschule Halle-Köthen 2 (1991) 44- 62.
 - b) Wissenschaft und Schulbildung, Studien zur Hochschul- und Wissenschafts-Geschichte, Alma Mater Jenensis 7 (1991) 84-96.
- [8] Lothar Beyer, Vicente Fernández, Gastón Pons Muzzo: Desarrollo y evolución de la Química en el Perú. Bol. Soc. Quim. Perú 64 (1998) No. 3, 214-229.
- [9] Lothar Beyer, Vicente Fernández, Gastón Pons Muzzo: Die Entwicklung der Chemie in Perú von den Anfängen bis zur Gegenwart (Survey). Internationale Zeitschrift für Geschichte und Ethik der Naturwissenschaften, Technik und Medizin, 7(1999) 193-207.
- [10] Juan de Dios Guevara Romero: UNMSM Lima - CONCYTEC Lima, 1993.
- [11] Juan de Dios Guevara Romero: Figuras Cumbres de la Física y de la Química, Asociación Peruana de la Soka Gakkai Inter, Lima, 2002.

**Setenta y seis años de creación de la Facultad de Química e
Ingeniería Química - Universidad Nacional Mayor de
San Marcos
Marco Guerrero Aquino**



El 24 de abril del 2022, la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos conmemorará el septuagésimo sexto aniversario de su creación. Es por ello que debemos remontarnos a hechos históricos importantes que se detallan:

Desde la creación de la Facultad de Ciencias el 7 de Abril de 1855 por el Presidente de la República Mariscal Don Ramón Castilla Marquesado, estuvo conformada por las secciones de: Matemática, Biología, Mineralogía y Fisicoquímica. Los egresados se titulaban como Licenciados en Matemática, Biología, Mineralogía y Estudios Fisicoquímicos. Los primeros profesores de esa época que enseñaron a los estudiantes de la Sección Fisicoquímica hasta 1935 fueron: José Eboli, José Anselmo de los Ríos, Aurelio León, Miguel Aljovin, Teodorico Olaechea, Augusto Benavides, Bartolomé Trujillo, Ignacio de la Puente, Enrique Guzmán y Valle, Antonino Alvarado, Camilo Márquez, Federico Remi, Lauro Curletti, Abraham Rodríguez Dulanto, Carlos Rospigliosi Vigil, Ángel Maldonado, Guillermo Almenara, Miguel Noriega del Águila, Luis Pro y Castillo, Jorge Broggi, Cesar Delgado Bermúdez y Enmanuel Pozzi Escott.

En el año 1935 el Decano de la Facultad de Ciencias, y posteriormente Rector de la UNMSM, Dr. Godofredo García Díaz, crea la especialidad de Química, y en diciembre de 1937, se titulan los primeros Químicos sanmarquinos: Agustín Iza Arata, Aníbal Llanos Pineyro, Adolfo Bragagnini Zapater, Alberto Enríquez Vera, César Gamarra Cangahuala, Julio Swayne López, Raúl Martinot Mendiola, Rómulo Zapata Valle, Valentín Sanabria Peña, Armando Martens Bonnatti, Mario Costa Chávez, Francisco Balbi Basauri, Hoshi Sakurai, Dante Binda Aranda, Felipe Duffaut Uribe y Carlos Mindreau Goycochea.

Los primeros Químicos titulados pertenecían inicialmente a la sección Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. La Sociedad Química del Perú, en el año 1945, en sesión de Consejo Directivo, presidido por el Dr. Artidoro Alvarado Garrido e integrado por los miembros: Dr. Víctor Cárcamo Márquez,

Quím. Farm. Juan de Dios Guevara Romero, Ing. Luis Bustamante Amir, Q.F. Julio López Guillén, Ing. Luis Armas Berensohn y Quím. Mario Costa Chávez, promovieron la creación de un Instituto de Química o Facultad de Química, en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, cuyos acuerdos son elevados a la Comisión Parlamentaria de Reforma Universitaria.

En marzo de 1946, el Dr. Víctor Cárcamo Márquez, profesor de la Facultad de Ciencias y Diputado por Arequipa, proyecta en su Cámara la propuesta de creación de la Facultad de Química en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, la cual fue aceptada por la Comisión de Educación.

Es así que, el 24 de abril de 1946, el Presidente de la República Dr. José Luis Bustamante y Rivero promulga la Ley N° 10555, con la cual se crea la Facultad de Química en San Marcos. El primer Consejo de Facultad se instaló el 08 de mayo de 1946 en el salón de sesiones de la Facultad de Ciencias. El Dr. Enrique Arnáez Naveda presidió este Consejo en su calidad de presidente de la Comisión Organizadora de la Facultad de Química, el cual estuvo integrado por los señores catedráticos: Dr. Santiago Antúnez de Mayolo Gomero, Dr. Alejandro Moser Blessing, Dr. Miguel Noriega del Águila, Dr. Gil Rivera Plaza, Dr. Alfredo Guillermo Otero, Dr. Arturo Reátegui Page, Dr. Tomás Godínez Portales, Quím. Felipe Duffaut y el Ing. Leonardo Gómez García, y los delegados estudiantiles: Luis Felipe Ricci, José Mazzerini, Christian Villarán, Alfredo Vargas y Ramiro Vargas Eleorraga.

El Dr. Enrique Arnáez Naveda manifestó que el motivo de la sesión era para elegir a las autoridades de la nueva Facultad de Química de San Marcos. Siendo electos como: Decano el Dr. Alejandro Moser Blessing, Vicedecano el Quím. Felipe Duffaut y el Dr. Arturo Reátegui Page como delegado docente al Consejo Universitario.

El Dr. Alejandro Moser Blessing, primer Decano, junto a los miembros del Consejo, inician la reorganización de la Facultad, y consideran la necesidad de crear la especialidad de Ingeniería Química, analizando que nuestro país es rico en productos naturales, los cuales podían ser industrializados para darles un valor agregado.

Es así que, el 13 de enero de 1947, el Consejo Universitario de San Marcos aprueba la creación de la primera carrera de Ingeniería en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos: Ingeniería Química. La primera promoción de Ingenieros Químicos que egresaron de las aulas sanmarquinas estuvo integrada por: Carlos Velazco Verástigue, Alfonso Lafosse Sara, José Mazzerini Hernández, José Bustamante Amir, Leónidas Castro Bastos, Demetrio Espada Cecilio, Rómulo Ochoa Luna, Esteban Barrutia Ramos, Mario Cornejo Altamirano, Luis Blest Zavala, Carlos Doig Montenegro, Isaac Furman Tenenbaum, Alfredo Grossman Valencia, Alfonso López Oré, Luis Felipe Ricci Bohorquez, Julio Roncheta Basurto, Guillermo Tantaleán Vanini, Manuel Vegas Garrido Lecca, Huber Bacigalupo Barbieri, Alfredo Bellido Delgado, Odón Espinoza Gala, Javier Rivas Ramos, Pedro Salomón Morales y Vicente Benlloch Piquer.

Cabe mencionar que la primera Facultad de Ingeniería Química en el Perú se creó en la Universidad Nacional de La Libertad – Trujillo, el 22 de enero de 1946, y, en virtud de ello se conmemora en esa fecha el “Día del Ingeniero Químico”, según el acuerdo tomado por la X Asamblea de la Asociación Peruana de Facultades y Escuelas de Química e Ingeniería Química (APFEIQ) del 02 de noviembre de 1996, realizada en el paraninfo de la Universidad Nacional de La Libertad – Trujillo y con Resolución firmada por el Ing. Dionisio Ugaz Mont (Presidente), Dr. Mario Alva Astudillo (Vicepresidente), Quím. Marco Guerrero Aquino (Secretario ejecutivo), Ing. Wilber Gil Benítez (Tesorero), Ing. José Alvarado Rivadeneira (Vocal) e Ing. Mariano Rosario Armas (Vocal).

Mediante Resolución Rectoral N° 06803-R-05 del 30 de noviembre del 2005 se crea la Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial, durante la gestión del Decano, Dr. Nelson Tapia Huanambal, la cual se une a las dos Escuelas Profesionales existentes en la Facultad, Química e Ingeniería Química creadas en 1946 y 1947.

Durante los 75 años de vida, la Facultad de Química e Ingeniería Química ha sido dirigida por los Decanos titulares que a continuación se detallan y cuyas obras más resaltantes se indican:

Dr. Alejandro Moser Blessing (1946-1948)



Nació en Moscú. Químico e Ing. Químico y Electroquímico, con especialidad en Electroquímica por la Universidad de Moscú, Berlín y Ginebra. Colaboró con el profesor Haber en la “pila eléctrica del carbón”. Fue Primer Decano de la Facultad de Química en San Marcos. Durante su gestión se creó los estudios profesionales de Ingeniería Química en San Marcos, el 13 de enero de 1947. Se conformó el nuevo cuerpo docente de Química sin discriminación de títulos profesionales: Químicos, Ing. Químicos, Médicos e Ing. de Minas. Se alquilaron locales para la nueva Facultad, en los cuales se adaptaron aulas y los laboratorios de Mineralogía y Curtiembre.

Dr. Víctor Cárcamo Márquez (1948)

Nació en Arequipa. Químico de profesión. Dirigió el Laboratorio Bromatológico de la Municipalidad del Callao. Fue jefe del Laboratorio de Control de Dopping del Jockey Club del Perú. Cofundador de la Sociedad Química (1933) y de la Facultad de Química (1946). Diputado por Arequipa (1945-1948). Completó la gestión en el cargo del Dr. Alejandro Moser durante tres meses. Dotó de equipos, materiales y reactivos a la nueva Facultad.

Dr. Enrique Arnáez Naveda (1948-1951)

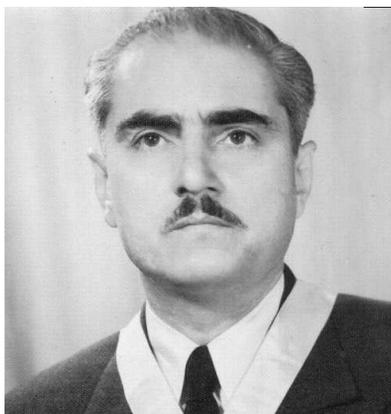
Nació en Barranco el 1 de Abril de 1889. Estudió en la Facultad de Ciencias de la UNMSM y obtuvo el grado de Doctor en la misma Universidad. Durante su gestión de 2 años y 4 meses, el Dr. Arnáez dio gran impulso a la organización de la Facultad, homologando al cuerpo docente. Se agruparon a los docentes por especialidades: Química Inorgánica, Química Orgánica, Química Analítica, Fisicoquímica e Ingeniería. Se implementaron los Laboratorios de Análisis Especiales Orgánicos y el Laboratorio de Curtiembre. Fue elegido Vicerrector de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos en febrero de 1951, lamentablemente falleció pocos días después, el 08 de marzo de 1951.

Ing. Ernesto Diez Canseco (1951-1953)

Ingeniero de Minas. Profesor principal de los cursos de Metalurgia General y Metalurgia Especial. Durante su gestión se creó la especialidad de Metalurgia, dentro de los estudios de Ingeniería Química, y se sustentaron tesis en esta área. Durante esa época, una gran cantidad de egresados de la Facultad comenzaron a trabajar en concentradoras de minerales. Se implementó el gabinete de Mineralogía.

Dr. Santiago Antúnez de Mayolo Gobero (1953-1956, 1956-1960)

Nació en Aija, Áncash el 10 de Enero de 1887. Doctor en Ciencias Matemáticas por la Universidad Nacional Mayor de San Marcos e Ingeniero Electricista por la Universidad Grenoble de Francia. Profesor Emérito de San Marcos. Es considerado el “visionario de la energía en el Perú”. Asume el cargo de Decano el 26 de agosto de 1953 y es reelegido en 1956, asumiendo el cargo hasta el 10 de marzo de 1960. Consiguió dos donaciones del Gobierno de los Estados Unidos por la suma total de \$198,300 dólares americanos, con los cuales se modernizó la enseñanza de los cursos básicos de Química. Inauguró e implementó los laboratorios modernos de Análisis por Instrumentación, Fisicoquímica, Química Orgánica y Química General e Inorgánica, con equipos de última generación. Se ofrecieron los primeros cursos internacionales de Análisis por Instrumentación, a cargo el Dr. Albert F. Dagget, con el personal docente especializado. En 1966 recibe la condecoración “Medalla del Congreso del Perú”.

Quím. Agustín Iza Arata (1961-1964)

Nació en Lima el 25 de febrero de 1911. Realizó estudios de Química en la sección Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNMSM. Fue elegido Decano por unanimidad, en sesión de Consejo de Facultad del 17 de marzo de 1960 para completar el periodo del Dr. Antunez de Mayolo, quien viajó a Europa por asuntos personales. El 19 de abril de 1961 fue elegido Decano titular de la Facultad. Dio paso al régimen de estudios semestrales. Se adaptó el local de propiedad de la Universidad, situado en la Av. Grau N° 1250, para funcionar como Laboratorio de Operaciones Unitarias, el cual entró en funcionamiento en 1962 y contaba con un caldero, maestranza y equipos. Fue gestor principal de la edificación del Pabellón de Química en la Ciudad Universitaria de San Marcos. Se compraron nuevos equipos para los laboratorios de Química Orgánica, Química Inorgánica, Química Analítica y Físicoquímica. Se implementaron los talleres de vidrio, electrónica y carpintería.

Renovó la biblioteca de la Facultad con libros originales y revistas internacionales de prestigio para Química e Ingeniería Química.

Se contó con la mayor oferta de empleos y prácticas remuneradas de las fábricas, tanto para alumnos de Química como de Ingeniería Química, al haberse promulgado la primera Ley de Promoción Industrial en noviembre de 1959.

Fue profesor Emérito de la UNMSM. Falleció el 21 de febrero de 1997.

Gastón Pons Muzzo (1964-1967)

Nació en Tacna el 03 de Julio de 1922. Realizó estudios de Química en la sección Físicoquímica de la Facultad de Ciencias de la UNMSM. Asumió el decanato el 12 de mayo de 1964 y culminó en 1967.

La tarea principal de su gestión fue la construcción de la primera etapa del Pabellón de Química en la Ciudad Universitaria de San Marcos, que se inauguró el 17 de octubre de 1965. Dotó de mobiliario y equipamiento total para el nuevo pabellón, con un préstamo del BID de \$300,000 dólares americanos.

Se obtuvo el récord de profesores visitantes a la Facultad de Química, tanto de Estados Unidos, Canadá, México, Europa y Sudamérica.

Se continuaron con los Cursos Internacionales de Análisis por Instrumentación, dirigidos por el Dr. Javier Rivas Ramos conjuntamente con los doctores: Gladys Yong Olazábal, Carlos Rodríguez Pichiling e Ing. Medardo Echeagaray Rosales.

Profesores de la Facultad realizaron viajes de perfeccionamiento al extranjero.

Ing. Dagoberto Sánchez Mantilla (1967-1969)



Nació en Arequipa. Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en la Universidad de Indiana (EEUU). Fue elegido Decano titular de la Facultad en junio de 1967. El primero de sus éxitos fue la elaboración de los Planes de Estudios en 1968, de las profesiones de Químico e Ingeniero Químico, comisión presidida por él e integrada por los profesores: Dr. Ricardo Lama Ramírez, Dr. Segundo Gibaja Oviedo, Dr. Gastón Vargas Núñez y los ingenieros Odón Espinoza Gala y Eloy Moyano Santos. El segundo de sus éxitos fue la construcción, con gran avance, de la segunda etapa del Pabellón de Química correspondiente a los pisos tercero, cuarto y quinto del ala de laboratorios paralelos a la Av. Venezuela. Se culminó el programa de becas otorgado por la Fundación Ford.

Cabe mencionar que el decanato del Ing. Dagoberto Sánchez Mantilla es interrumpido debido a la promulgación de la Nueva Ley Universitaria, que reemplazó las Facultades por las Direcciones de Programas Académicos y los Departamentos Académicos. El Ing. Sánchez Mantilla asume la dirección de los Programas Académicos de Química e Ingeniería Química, por encargo del rectorado de la Universidad. Le sucedieron: el Quím. César Díaz Tassara (1969-1971) y el Dr. Segundo Gibaja Oviedo (1972-1973 y 1973- 1976). En 1977 vuelve a asumir el cargo el Quím. César Díaz Tassara. El 02 de enero de 1978, es elegido el Dr. Ricardo Lama Ramírez, hasta el 31 de diciembre de 1980. A partir del 02 de enero de 1981 hasta el 09 de febrero de 1985, asume nuevamente el cargo el Ing. Dagoberto Sánchez Mantilla.

El 9 de diciembre de 1983 la Ley Universitaria N° 23733 eliminó el sistema de Departamentos Académicos y dio paso nuevamente al sistema facultativo. Tras la elaboración del Estatuto de la Universidad que la Asamblea Universitaria promulgó el 22 de setiembre de 1984, la Facultad de Química creada el 24 de abril de 1946, cambió de nombre a Facultad de Química e Ingeniería Química con dos Escuelas Profesionales: Química e Ingeniería Química.

Es así que se realizan las elecciones para el decanato de la nueva Facultad de Química e Ingeniería Química y sale elegido Decano, el Ing. Abilio Anaya Pajuelo.

Ing. Abilio Anaya Pajuelo (1985-1988 y 1988-1990)

Nació en Aija, Áncash. Estudió la carrera de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en Química Inorgánica en la Universidad Nacional Autónoma de México. Asume el decanato el 09 de febrero de 1985. Durante su gestión se implementó la nueva legislación en la Facultad. Se reagruparon a los profesores por Departamentos Académicos para el funcionamiento de las Escuelas Académico Profesionales de Química e Ingeniería Química. Se mejoraron las instalaciones y servicios del Pabellón de Química. Se hizo la distribución orgánica de los ambientes en la nueva tercera etapa del pabellón, dotando de mobiliario y butaquería al nuevo auditorio, hoy llamado auditorio “Gastón Pons Muzzo”.

No concluyó el periodo correspondiente por haber sido elegido Vicerrector administrativo de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (1990-1995). Fue impulsor de los estudios de Posgrado en Química e Ingeniería Química de nuestra Facultad. En su gestión como Vicerrector se realizaron los estudios y la construcción del Pabellón nuevo de aulas de la Facultad de Química e Ingeniería Química.

Ing. Olga Lock Sing (1990-1991)

Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en Ciencias en el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (México). En su gestión se ordenaron los sistemas administrativos de la Facultad. Se compraron equipos y materiales para los laboratorios vía Concytec. Se compraron libros para la biblioteca con recursos propios. En enero de 1991 se aprobó un nuevo plan curricular.

Ing. Mario Bautista Castro (1991-1994)



Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en Ingeniería de Alimentos en la Universidad Estatal de Campinas (Brasil). Durante su gestión se construyó el edificio del pabellón nuevo de nuestra Facultad (cuarta etapa). También de ambientes para la unidad de posgrado y aulas, contando para ello con el apoyo del Vicerrectorado a cargo del Ing. Abilio Anaya Pajuelo. Se implementó el auditorio y la oficina del CEUPS. Se adquirió una caldera para el Laboratorio de Operaciones Unitarias. Se implementó el laboratorio en la Planta Piloto de Alimentos. Se dio inicio al funcionamiento del Laboratorio de Cómputo cuyos equipos fueron donados por el Gobierno. Se adquirió la central telefónica de la Facultad. En los laboratorios de la Facultad se reemplazaron las tuberías antiguas por unas nuevas.

Ing. Wilber Gil Benítez (1994-2000)



Nació en 1946 en la ciudad de Usquil, Otuzco-Departamento de La Libertad. Estudió la carrera de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en Ingeniería Química en el Instituto Tecnológico de Georgia, Atlanta (EEUU). Mantuvo el vínculo entre Universidad y empresa. Durante su gestión se aprobó la creación e implementación de los estudios de Doctorado en Química e Ingeniería Química propuestos por la Unidad de Posgrado de la Facultad y con el apoyo de la Escuela de Posgrado de la Universidad a cargo del Dr. Jorge Angulo Cornejo. Su principal logro fue la creación de la Unidad de Servicios de Análisis Químicos (USAQ), dotada con instrumentación de alta resolución y tecnología digitalizada. Implementó los programas de Titulación y Actualización Académica para las Escuelas de Química e Ingeniería Química. Se dio inicio a la publicación de la REVISTA PERUANA DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA bajo la presidencia del Dr. José Grimaldo Morón. Durante su gestión se apoyó considerablemente los estudios de posgrado de la Facultad en coordinación con la Unidad de Posgrado habiéndose suscrito importantes convenios de

cooperación interinstitucional con la Universidad de Leipzig, Universidad Carolina de Praga, Universidad de la República de Montevideo Uruguay. Se priorizó el intercambio de profesores con estas universidades y otras; contexto en el cual se desarrollaron en la Facultad cursos de posgrado con profesores visitantes de EEUU, Alemania, Escocia, España y Uruguay. Se priorizó la investigación como sustento de los estudios de posgrado de la Facultad, dando como resultado el incremento del número de graduados de magister.

La Facultad de Química e Ingeniería Química propuso el nombramiento de Doctor Honoris causa a los profesores: Dr. Mario Molina Pasquel, premio Nóbel de Química 1995 y Dr. Lothar Beyer de la Universidad de Leipzig – Alemania, que se concretó en el mes de Octubre del 2000. Fallece el 17 de Abril del 2004.

Dr. Juan Arroyo Cuyubamba (2001-2004)



Nació en Tarma. Realizó sus estudios de pregrado en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y obtuvo el título de Químico. Realizó una Maestría en la Universidad Peruana Cayetano Heredia y, posteriormente, un doctorado en la Universidad St. Andrews en Gran Bretaña, Especialista en Química Teórica y Química Cuántica. Durante su gestión, se compraron equipos de UV-visible y absorción atómica para el Laboratorio de Análisis por Instrumentación. Se construyó la ampliación del Laboratorio de Operaciones Unitarias, además, se compraron e instalaron campanas extractoras para los laboratorios del tercer, cuarto y quinto piso del pabellón antiguo. Elaboró el proyecto de creación de la Escuela de Ingeniería Agroindustrial. Se digitalizó el servicio de búsqueda de la biblioteca, implementándose el servicio Biblionet. Se aprobaron tres diplomaturas: Análisis Instrumental, Ingeniería de la Corrosión e Ingeniería Ambiental. Se remodelaron los servicios higiénicos de la Facultad.

Dr. Nelson Tapia Huanambal (2004-2007)

Nació en Chota, Cajamarca. Realizó estudios de pregrado en la Escuela de Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y en Rusia, posteriormente realizó una Maestría y un doctorado en el mismo país. Realizó un posdoctorado en Arizona State University, Estados Unidos. Se desempeña en las siguientes áreas de investigación: Termodinámica, Catálisis, Adsorción y Química Coloidal. Durante su gestión, se acondicionó el Laboratorio de Absorción Atómica, ubicado en el primer piso, se compró un equipo de HPLC, se adquirieron balanzas analíticas para los laboratorios de Operaciones Unitarias, Fisicoquímica y USAQ. Se creó la Escuela de Ingeniería Agroindustrial mediante Resolución Rectoral N° 06803-R-05 del 30 de noviembre de 2005. En octubre de 2006, se dio inicio a la construcción del Pabellón de Ingeniería Agroindustrial en la sede ubicada en el distrito de San Juan de Lurigancho.

Ing. Tomás Acero Rosales (2007-2010)

Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM. Durante su gestión, se inauguró el nuevo Pabellón de la EAP de Ingeniería Agroindustrial, en la sede de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos ubicada en el distrito de San Juan de Lurigancho. Se realizaron las gestiones para el futuro nombramiento de profesores en la Escuela de Ingeniería Agroindustrial. Se implementaron equipos para la biblioteca virtual de la Facultad por un valor de \$20,000 dólares americanos. Se instaló un sistema automatizado, para la enseñanza a los estudiantes de Ingeniería Química, en el Departamento Académico de Operaciones Unitarias.

Dr. Nelson Tapia Huanambal (2010-2013)

Se proyectó la remodelación del pabellón de la Facultad de Química e Ingeniería Química, así como de la planta piloto. Se nombraron 30 docentes en la categoría de profesor auxiliar, la mayoría para cubrir las plazas y especialidades en la EAP de Ingeniería Agroindustrial y los faltantes en los Departamentos Académicos de la Facultad. Se gestionó la derogación de la ley que retiraba la sede de San Juan de Lurigancho a la universidad, y, por ende, a la Facultad de Química e Ing. Química. Se inició el proceso de acreditación internacional de la Escuela de Química. Se gestionó la compra de un Espectrómetro de Masas y un Espectrómetro Infrarrojo para la Unidad de Servicios de Análisis Químico. Se entregaron equipos a los Departamentos académicos mediante el CARE. El 27 de abril de 2011, se otorgó el doctorado Honoris Causa al empresario Dionisio Romero Seminario.

Ing. Cesario Condorhuamán Ccorimanya (2013-2016)



Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM y la Maestría en Ingeniería Química en la misma universidad. Se inició el proceso de reforma curricular en las tres Escuelas Profesionales de la Facultad. La Escuela de Química fue acreditada internacionalmente por la Red Internacional de Evaluadores (RIEV). Se otorgó el título de profesor Emérito de San Marcos al Ing. Abilio Anaya Pajuelo, past decano de la Facultad y ex Vicerrector administrativo de la Universidad. Se implementaron computadoras en el Laboratorio de Cómputo en el Departamento Académico de Análisis y Diseño de Procesos. Se recibió una donación de Equipos de Bombas para el Laboratorio de Operaciones Unitarias, como parte del convenio suscrito entre la Refinería La Pampilla – Repsol y la FQIQ. Se habilitaron laboratorios de investigación gracias a los proyectos FYNCYT-INNOVATE en los Departamentos de Química Orgánica, Química Inorgánica y Fisicoquímica, a cargo de los profesores Julio Santiago Contreras, Ana María Osorio y Aldo Guzmán Duxtan, respectivamente. Se optimizaron los procesos de gestión administrativa y se reestructuró el ambiente de la Unidad de Matrícula, Grados y Títulos. Se mejoraron los ambientes del área de lectura de la biblioteca, se automatizó el material bibliográfico. Se acondicionó la sala de docentes. Se implementó la asistencia virtual para docentes y administrativos. Se instalaron cámaras de seguridad en todos los pisos del pabellón. El Ing. Cesario Condorhuamán falleció el 13 de Agosto del 2020.

Dr. Alberto Garrido Schaeffer (2016-2020)

Realizó estudios de Ingeniería Química en la UNMSM y el Doctorado en la Universidad Autónoma de Madrid (España). Durante su gestión se renovaron los nuevos Planes de Estudios para las tres Escuelas Profesionales. Se acreditaron las Escuelas Profesionales de Ingeniería Química e Ingeniería Agroindustrial por la acreditadora ICACIT. Se gestionó la compra de los equipos: DRX monocristal, RMN 90 MHz, Raman y un equipo piloto de fermentación y destilación de alcoholes, así mismo se compraron 220 equipos para los laboratorios incluyendo un Laboratorio de Control de Procesos. Se remodeló la Planta Piloto de Alimentos y se concretó la donación de la Planta Piloto de Efluentes Líquidos. Se mejoraron los espacios de la facultad implementando dos aulas de calidad A1 en el pabellón nuevo y habilitando la Plaza "Alejandro Moser", la Plaza del Estudiante "Antoine Lavoissier" y la nueva cafetería. Se remodeló la fachada y la entrada principal de la Facultad, así como el auditorio del CERSEU, las Direcciones de Escuela y se acondicionaron salas de estudio para los alumnos en ambas sedes. Se implementó el servicio de comedor en la sede de San Juan de Lurigancho. Se Implementaron dos centros de cómputo en el Pabellón nuevo de la sede de Ciudad Universitaria y se mejoró el centro de cómputo de San Juan de Lurigancho con un total de 100 computadoras core i-5 y core i-7 y se adquirieron además 25 laptops core i-5 para diferentes usos. Se instalaron equipos de Data Display en todos los salones, así como el WiFi parcial en ambas sedes. Se mejoraron y modernizaron los procesos administrativos, incluyendo software especializados para inventarios para OSGYM y para el escalafón de la Oficina de personal. Se mejoraron los servicios de agua, Internet, seguridad eléctrica y física con la construcción de pozos a tierra, la instalación de 40 cámaras de seguridad, la instalación de lavaojos y de extintores para todos los laboratorios. Se creó el acceso a los sistemas de la Universidad a través de un servidor VPN. Se implementó un sistema de gestión de aulas, así como los sistemas virtuales de gestión de documentos.

Dr. Jorge Angulo Cornejo (2020-2024)

Realizó estudios de Química en la UNMSM y el Doctorado en la Universidad Técnica Eslovaca en Bratislava (Checoslovaquia) y Posdoctorado en la Universidad de Leipzig (Alemania). Por RR N° 017244 de fecha 16 de Noviembre de 2020, se establece la elección del Dr. Jorge Reinaldo Angulo Cornejo como Decano de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos para el periodo del 16 de Noviembre de 2020 hasta el 15 de Noviembre del 2024.

Se debe destacar que dos egresados de nuestra Facultad han ejercido el más alto cargo en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, en su calidad de RECTOR:

Dr. Gastón Pons Muzzo (1977-1985)

Dr. Ricardo Lama Ramírez (2001)



La Facultad de Química e Ingeniería Química al cumplir 75 años agradece a todo su personal docente, administrativo, ex alumnos, alumnos quienes contribuyeron y contribuyen al desarrollo del País.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Guevara Juan de Dios (1993). Historia de la Química en el Perú. 1ª Ed. Lima, 1993. Págs.: 261- 292.
2. Guerrero Marco (1996). Facultad de Química – UNMSM conmemoró el cincuentenario de su creación (1946-1996). Revista de la Sociedad Química del Perú. Jun 1996. Vol. LXII: Págs.:115-117.
3. Guerrero Marco (1996). Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM - BODAS DE ORO. Revista El Ingeniero Químico - Colegio de Ingenieros del Perú. Oct 1996. Vol. IX: Págs.:32-33.
4. Pons Muzzo Gaston (1996). Discurso del Dr. Gastón Pons Muzzo, ex rector de la UNMSM en homenaje a la Facultad de Química al conmemorarse el cincuentenario de su creación. Revista de la Sociedad Química del Perú. Jun 1996. Vol. LXII: Págs.:117-121.
5. Guerrero Marco (2016). Setenta años de creación de la Facultad de Química e Ingeniería Química – UNMSM. Revista Peruana de Química e Ingeniería Química. Vol. 19 N° 1, 2016. Págs.:9-17.



**Comentarios a la publicación del libro “Chemistry as a University Degree-
Development and impact/ European laboratories- University Dorpat- The naturalist
Alexander Pazholdt**

Por Jorge R. Angulo Cornejo

En diciembre del 2021, la Editorial universitaria de la Leipzig ha publicado el libro “Chemistry as a University Degree- Development and impact/ European laboratories- University Dorpat- The naturalist Alexander Pazholdt” de los autores Reiner Salzer (Universidad Técnica de Dresden, Alemania), Duncan Thorburn Burns (Universidad Queen’s de Belfast, Irlanda) y Lothar Beyer (Universidad de Leipzig, Alemania). El libro consta de 244 páginas, dividido en 4 capítulos:

1. Introducción.
2. Evolución de la enseñanza de química en las universidades europeas.
3. La universidad imperial de Dorpat y su cátedra relacionada con la química.
4. El naturalista Alexander Petzholdt

En este libro los autores, destacan la importancia de la Química en el desarrollo de la ciencia y la industria en Europa a partir del siglo XIX, en el marco de una creciente demanda de productos químicos para satisfacer la demanda de la floreciente industria textil y la aparición de importantes aplicaciones en la industria de los medicamentos, que aceleraron el desarrollo de la industria química en Europa y el mundo entero. En este contexto los autores describen de manera magistral como se inició la cooperación de los académicos y las empresas químicas, que en algunos países europeos como en Francia, se desarrollaron a través de los propios académicos que dirigían sus propias empresas químicas o administraban algunas empresas estatales del rubro de la química. Según los autores esto llevó a que se iniciara una fuerte interacción entre la industria química y los académicos, dejando en claro que no es correcto ver a la industria química como una consecuencia de la ciencia, así como tampoco es correcto entender a la industria química independientemente de la ciencia.

Otro aspecto importante que los autores colocan como relevante, han sido “las revistas científicas que aparecieron de manera temprana en el desarrollo de las ciencias y permitieron a muchos químicos ganar un nombre al publicar los resultados de sus investigaciones, al mismo tiempo que enriquecían la docencia universitaria. Todo esto provocó un intercambio de experiencias entre los químicos jóvenes a través de visitas a laboratorios y universidades atraídos por los nuevos métodos de lectura y tecnologías de laboratorio, para transferirlas directamente a sus universidades de origen”

En ese contexto histórico el desarrollo de la enseñanza de la química en las universidades europeas en el siglo XVIII/XIX, según los autores “fue moldeado por estos protagonistas, y por el establecimiento de una cátedra de química, el intercambio de conocimientos por parte de profesores y estudiantes visitantes, la difusión de libros de texto, y la ayuda de fondos gubernamentales e industriales. Las diferentes formas de gobierno y legislación fueron las principales causas del desigual desarrollo en la enseñanza universitaria europea, lo que a su vez influyó en el progreso de la investigación en química. Es así como se produjo la evolución de la química como un título universitario en los países de Europa occidental y Europa central”

“La cooperación entre Europa Central y Europa Occidental por un lado y el Imperio Ruso (países bálticos, Bielorrusia, Ucrania y Polonia) por otro lado, dependía significativamente de la estabilidad política y de las relaciones entre los emperadores que eran muy cambiantes en periodos de tiempo cortos, en algunos casos las interacciones eran abiertas a la cooperación y en otros conducían al aislamiento. Los logros de las universidades de Europa Central y Europa del Este a menudo se vieron eclipsados por los acontecimientos políticos de los últimos 150 años”

Los autores señalan que a pesar de que existen muchos ejemplos sobre el desarrollo de la enseñanza de química en las universidades europeas, como una disciplina universitaria independiente, han creído conveniente destacar en el Capítulo 3, a la Universidad de Dorpat (Estonia, hoy Universidad de Tartu). En lo que sigue hacemos un esfuerzo para resumir los principales acontecimientos que se destacan en este capítulo expresados por los propios autores.

“La Universidad de Dorpat fue una de las pioneras y sirvió de nexo en el desarrollo de la ciencia en toda Europa, de este a oeste. En el segundo cuarto del siglo XIX, la Universidad de Dorpat se convirtió en una de las universidades más destacadas de Europa y en un importante mediador entre las diferentes culturas del oeste y del este de Europa”

“La fundación de la Universidad de Dorpat en 1802 fue parte del primer intento serio de crear un sistema educativo estatal centralizado integral en el Imperio Ruso. Para 1850, aproximadamente un tercio de todo el personal académico de todas las universidades rusas había estudiado en Dorpat. Aproximadamente, cincuenta graduados y profesores de la Universidad de Dorpat, entre ellos Guillermo Oswaldt, emigraron al oeste en la segunda mitad del siglo XIX, ejerciendo una fuerte influencia en el desarrollo de nuevas orientaciones en el campo de la medicina, la farmacología, la química física y en otras ramas de la ciencia. Durante la época soviética, el papel de la Universidad de Dorpat decreció de manera sistemática”

“El capítulo 4 de este importante trabajo, trata a manera de ejemplo la contribución del científico naturalista Alexander Petzholdt y demuestra que el intercambio científico a través de las fronteras entre Europa del este y occidente en ambos sentidos fue muy exitoso. En este capítulo los autores presentan la trayectoria Petzholdt, quien desde muy joven tuvo contribuciones científicas en geología, paleobotánica y química en su patria Sajonia/Alemania. Luego sus aportes como catedrático en la Universidad de Dorpat, durante el gobierno ruso de Livonia que le permitió desarrollar la agroquímica y realizar importantes viajes de investigación por todo el imperio ruso que favorecieron su desarrollo económico. De esta manera, su aporte la podemos ubicar en la misma línea de otros importantes naturalistas y exploradores como, Alexander von Humboldt, Georg Forster, August von Haxthausen y Eduard Friedrich Poeppig”

De la lectura, se intuye que los autores han seleccionado estas experiencias propias de su conocimiento sobre la realidad del desarrollo de la enseñanza universitaria de la química en sus respectivos ámbitos regionales, que no descalifican otras experiencias, sino que por el contrario ayudan a entender el contexto total del desarrollo de la enseñanza de química en el nivel universitario y la formación científica de investigadores y docentes en Europa y en todo el mundo que involucra al Perú y Latinoamérica.



XXX CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

"Dra. Olga Lock Sing"

Del 16 al 20 de Octubre 2023