Universidad del Atlántico

Química: Avances y Perspectivas

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

Universidad del Atlántico
PROGRAMA DE QUÍMICA

Grupo de Investigación
Ciencia, Educación y Tecnología
CETIC

II congreso de QUÍMICA DEL CARIBE

27 Febrero a 01 Marzo | 2019

QUÍMICA:
AVANCES Y PERSPECTIVAS

Memorias II Congreso de Química del Caribe

1º Edición

Editorial Universidad del Atlántico

QUÍMICA: AVANCES Y PERSPECTIVAS

Editores Literarios:
Farrah Cañavera Buelvas
Victoria Arana Rengifo

Editorial: Sello Editorial Universidad del Atlántico

Título: Congreso de Química del Caribe (Universidad del Atlántico)

Título abreviado: Congr. Quim. Caribe (Univ. Atl.)

ISSN: 2745-293X

Primera edición

Barranquilla, Colombia

Fecha de asignación: 08/07/2021

Los artículos se publican bajo la responsabilidad exclusiva de sus autores y no son más que la expresión de las opiniones de estos.
Los errores y las omisiones son de exclusiva responsabilidad de los autores de cada documento.

En esta obra se dan a conocer los últimos avances en la química y su relación con otras áreas del saber como la biología y la física; a través de las investigaciones desarrolladas por grupos de investigación de Colombia y países de la región; presentados en el marco del II Congreso Internacional de Química del Caribe.

En los diferentes trabajos aquí presentados, se explora la situación actual de la química y los retos que enfrentará en el futuro: nuevas formas de energía, medio ambiente, nuevos materiales, desarrollos tecnológicos, recursos hídricos, contaminación ambiental, alimentos.

	Titulo	Pag.
1.	**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUIMICA Y TECNO-FUNCIONAL DE HARINA DE YACON (*Smallanthus sonchifolius*)** Leguizamón Delgado, María Alejandra; Duque Cifuentes, Alba Lucia	1.
2.	**ESTUDIO DEL PROCESO DE MOJADO DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS EN RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENOS** Pacheco Martínez, Ana Laura; López Cervantes, José Luis; Gracia Fadrique, Jesús; Sandoval Ibarra, Federico Daniel	6
3.	**USO DE DIAGRAMAS CUATERNARIOS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO** García Figueroa, Arturo Antonio; López Cervantes, José Luis; Sandoval Ibarra, Federico Daniel; Gracia Fadrique, Jesús	12
4.	**EXTRACCIÓN Y DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA A MICROESCALA DE FLAVONOIDES EN *Camellia sinensis* (L.) KUNTZE** Mora Mejía, Sebastián; Acosta Lozano, Karen Nicole; Torres Castañeda, Harlen Gerardo	18
5.	**CARACTERIZACIÓN DE PECTINA OBTENIDA DE CÁSCARAS DE PLÁTANO (*Musa paradisíaca*) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN SISTEMAS COLOIDALES** Méndez Morales, Paula Andrea; López Osorio, Betty Lucy	23
6.	**MODIFICACIÓN DE CATÉTERES DE POLI(CLORURO DE VINILO) CON POLÍMEROS TERMO Y pH SENSIBLES PARA POTENCIALES APLICACIONES EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS** Duarte Peña, Lorena; López Saucedo, Felipe; Bucio Carrillo, Emilio	29
7.	**NANOCRISTALES LUMINISCENTES DE CdTe SOPORTADOS SOBRE NANOCELULOSA COMO SENSOR EN LA DETECCIÓN DE METALES PESADOS (Hg^{+}, Hg^{2+}, Ag^{+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN ACUOSA: UNA APLICACIÓN MEDIO AMBIENTAL** Peña González, Paula Tatiana; Rueda Wandurraga, Veronic Lucia;[1] Hernández Celi, Inés; Martínez-Bonilla, Carlos Andrés	34
8.	**APLICACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO (CLORURO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO) EN LA OBTENCIÓN DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL** Natagaima Gómez, Cindy Gisel; Zambrano Bothía, Marcela Andrea	39
9.	**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FUNGISTÁTICA DEL EXTRACTO DE SEMILLA DE *Persea Americana* Mill SOBRE EL DESARROLLO *In Vitro* DE *Botrytis cinérea*** Peña González, Paula Tatiana; Rueda Wandurraga, Veronic Lucia; Hernández Celi, Inés; Martínez-Bonilla, Carlos Andres	45
10	**BIOACTIVIDAD DEL EXTRACTO APOLAR DE LA SEMILLA DE *Annona montana* Macfad**	50

	Giraldo Rivera, Ana Isabel; Guerrero Álvarez, Gloria Edith	
11	**CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA GULUPA (*Passiflora edulis f. eduliss sims*) PRODUCIDA EN EL MUNICIPIO DE CAJAMARCA - TOLIMA** Reyes Méndez, L aura María; Hernández López, July Alexandra; Espinosa Trullijo, Julián Mauricio; [2] Rodríguez Guevara, Luz Yolanda	55
12.	**IRRADIACIÓN SIMULTÁNEA INFRARROJO-ULTRASONIDO EN SINTESIS ORGÁNICA: ACETILACIÓN DE AMINAS** Luna-Mora, Ricardo; Ortega-Jiménez, Fernando; García-Estrada, José; Ríos-Guerra, Hulme; González-Carrillo, Jessica; Torres-Reyes, Ángeles; Moreno-González, Linda; Martínez-Zaldívar, Alejandro; Penieres-Carrillo, José Guillermo	60
13.	**PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE PECTINAS EXTRAÍDAS DE CÁSCARAS DE PLÁTANO (*Musa paradisíaca*), UTILIZANDO DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS** Valencia Arias, David; Méndez Morales, Paula Andrea	66
14.	**COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN PROXIMAL, FUNCIONAL Y COLOR DE HARINAS DE PLATANO DOMINICO HARTÓN (*Musa Paradisiaca* L.) NATIVA Y MODIFICADA** Montoya López, Jairo; Orozco Parra, Julieth; Giraldo Giraldo, German Antonio	71
15.	**CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS PARA HIDRODEOXIGENACIÓN: EFECTO DEL SOPORTE** Montoya-Miranda, Raúl; Klimova Beretsneva, Tatiana; Vargas Villagrán, Haydee	76
16.	**EFECTO DE DOS VARIEDADES DE CAFÉ SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS COMO INDICADORES DE CALIDAD DEL SUELO** Pardo Plaza, Yuri Janio; Paolini Gómez, Jorge Emilio; Cantero Guevara, Miriam Ele	82
17	**EXTRACCIÓN DE PECTINA DE LA MATRIZ VEGETAL CIDRA (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.) EN BASE HÚMEDA Y SECA** Guerrero Prieto, Maira Alexandra; Mejía Doria, Clara María; Duque Cifuentes, Alba Lucia	87
18.	**FOTO-OXIDACIÓN PLASMÓNICA DEL GLICEROL CON NANOPARTÍCULAS DE ORO DEPOSITADAS SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO** Neira Dulcey, Jane; Blach Vargas, Diana; Martínez Ortega, Fernando	92
19	**PHOTOLUMINESCENCE QUANTIFICATION OF NEOMYCIN IN PHARMACEUTICAL COMPOSITION AND IN RUBELLA VACCINE USING AMINO FUNCTIONALIZED GRAPHENE QUANTUM DOTS WITH MEDIATION BY Fe^{3+}** Toloza Toloza, Carlos Alberto; Araujo Pinto, Igor; de Moraes Santos Almeida, Joseany; da Silva, Andrea Rosane; Queiroz Aucélio, Ricardo	97

20	**ELECTROCHEMICAL STUDY FOR THE SELECTIVE DETERMINATION OF A-LAPACHONE AND B-LAPACHONE USING AN EPOXY-GRAPHITE COMPOSITE ELECTRODE** de Moraes Santos Almeida, Joseany;Toloza Toloza, Carlos Alberto; Oliveira Azevedo, Ana Beatriz;[1] da Silva, Andrea Rosane; Queiroz Aucélio, Ricardo	103
21	**OBTENCION DE PRODUCTOS CON VALOR AGREGADO A PARTIR DE LA PLANTA *Cannabis Sativa L., COMO ALTERNATIVA DE GENERACION DE INDUSTRIA EN COLOMBIA*** Medina Tovar, Karol Tatiana; Gutiérrez Estupiñan, Ana María; Dávila Rincón, Javier Andrés	109
22	**OBTENCION DE AZUCARES REDUCTORES MEDIANTE REACCION CON AGUA SUB CRITICA A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ A ESCALA PLANTA PILOTO** Medina Tovar, Karol Tatiana; Gutiérrez Estupiñan, Ana María; Dávila Rincón, Javier Andrés	114
23	**OBTENCION DE EXTRACTOS RICOS EN COMPUESTOS FENOLICOS Y ANTOCIANINAS A PARTIR DEL RESIDUO DE LA MORA (*Rubus glaucus benth*) USANDO CO_2 SUPERCRÍTICO** Medina Tovar, Karol Tatiana; Santamaría, Carlos Julio; Dávila Rincón, Javier Andrés	118
24	**CONSIDERACIONES CINÉTICAS SOBRE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES AZODERIVADOS MEDIANTE PROCESOS DE OZONIZACIÓN** Quiñones Murillo, Diego Hernán; Ardila Vélez, Luis José; Ariza Reyes, Angélica Alejandra	123
25	**EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY AND TOTAL PHENOLIC CONTENT OF THE OIL EXTRACTED FROM DEFFECTIVE GREEN COFFEE BEANS (*Coffee Arabica*) USING SUPERCRITICAL CO_2** Santacruz Ordoñez, Carlos Julio; Díaz Castillo, María Paola; Espitia Puentes, Nicolás; Rodríguez Yaznó, Johan Steven; Dávila Rincón, Javier Andres	129
26	**CALIDAD DE ZONAS INUNDABLES DEL BAJO RÍO MAGDALENA, SUBCUENCA CANAL DEL DIQUE, APLICANDO EL ÍNDICE DE CALIDAD ECOLÓGICA CON BASE EN MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS (ICE_{MAE})** Ramos Cano, Juliett Cecilia; Gutiérrez Moreno, Luis Carlos; García-Alzate, Carlos Arturo	135
27	**BIOSORCIÓN DE CROMO EMPLEANDO CÁSCARA DE CIDRA *Sechium edule* (Jacq.) Sw.** Flórez Ríos, Vanessa; Giraldo Castaño, Yula; Mejía Doria, Clara	141
28	**OBTENCION DE UN FERTILIZANTE DEL EFLUENTE DE DIGESTION ANAEROBIA CON BIOMASA RESIDUAL**	146

	Ochoa Martínez, Carolina; Candela, Angélica María; Bayona, Olga Lucia[1]; Hernández Pardo, Mario Andrés	
29	**DETERMINACIÓN DE DI(2-ETILHEXIL) ADIPATO EN AGUAS DEL LAGO YPACARAI POR MICROEXTRACCION LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA** Rodríguez Bonet, Sergio; Benítez Villalba, Julio	151
30	**OPTIMIZACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA APLICACIÓN DE ESTIMULACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA ESPECIE CULTIVADA (YUCA)** Escobar Martínez, Luis Miguel; Arrieta Almario, Álvaro Ángel; Pinedo Hernández, José Joaquín; Rodríguez Páez, Luis Alfonzo	156
31	**BIOCONVERSIÓN DE DESECHOS DE CRUSTÁCEOS MEDIANTE FERMENTACIÓN LÁCTICA Y MALOLÁCTICA PARA LA OBTENCIÓN DE QUITOSANO** Rosero Narváez, Christian Jesús; Novillo Logroño, Fernando	161
32	**IDENTIFICACIÓN DE MICROORGANISMOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIXIVIADOS DE RESIDUOS ORGÁNICOS DOMÉSTICOS** Mayor-Torrez, Víctor; Agudelo-Tejada, Alexander; García-Alzate, Luz; Padilla-Sanabria, Leonardo.	167
33	**ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FIBROÍNA DE *Bombyx mori* L.** Guerrero Álvarez, Gloria Edith; Baena, Luz Marina; Giraldo González, María Camila	171
34	**DESARROLLO DE UNA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA DETERMINAR IBUPROFENO EN MUESTRAS FARMACÉUTICAS** Ospino Bossa, Orangel José; Ramos Hernández, Andrea; Méndez López, Maximiliano	177
35	**CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA BIOMASA VEGETAL (CASCARILLA DE CAFÉ) COMO SUSTRATO PARA LA PRODUCCIÓN DE HONGOS *Pleurotus ostreatus*** González-Morales, David; Cifuentes-Wchima, Ximena; García-Alzate, Luz Stella	183
36	**SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA ELECTROHILADA Y FUNCIONALIZADA CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO POTENCIAL SECUESTRADOR DE IONES DE MERCURIO** Cárdenas-Torres, Daniela[1]; Pataquiva-Mateus, Alis	187
37	**DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PROGESTERONA EN MUESTRAS FARMACEUTICAS** De la Hoz Cajuana, Anuar; Ramos Hernández, Andrea; Ospina Castro, María Liliana; De los Reyes Ríos, Aldeir	190
38	**EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE COBRE Y CROMO CON BIOMASA LIGNOCELULÓSICA FUNCIONALIZADA CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA**	195

	Candela Soto, Angélica María; Guevara Bernal, Daniel Fernando; Castillo Fernández, Paola Andrea	
39	**IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL PRINCIPIO ACTIVO PIROXICAM POR ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL (NIR Y MIR) DURANTE EL PROCESO DE PRODUCCIÓN EN CAPSULAS BLANDAS** Herrera Márquez, John; Fontalvo Gómez, Miriam; Ropero Vega, Jorge	198
40	**SÍNTESIS DE COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO VIA IRRADIACIÓN POR MICROONDAS** Echeverry González, Carlos Alberto; Puerto Galvis, Carlos Eduardo; Kouznetsov, Vladimir	204
41	**DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE IBUPROFENO Y AGUA POR ESPECTROSCOPÍA NIR DURANTE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE LA FORMA FARMACEUTICA CAPSULA BLANDA** Puche Mercado, José Francisco; Fontalvo Gómez, Miriam; Ropero Vega, Jorge	208
42	**ESTUDIO DE LOS AGENTES DE CORTE PRESENTES EN COCAÍNA INCAUTADA EN COLOMBIA ENTRE LOS AÑOS 2008-2018 DE LA REGIÓN NORTE** Arango Meriño, Liz Jajari; Arana Rengifo, Victoria Andrea[1]; Granados Reyes, Judith Cecilia	213
43	**USO DE LAS PLANTAS DE SORGO (*S. bicolor*) Y ALFALFA (*M. sativa*) COMO BIOINDICADORES DE TOXICIDAD DE NÍQUEL (Ni^{+2}) Y CADMIO (Cd^{+2}) EN COEXISTENCIA CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC** Vargas Vásquez, Daniela; Hernández Montalvo, Yuliana; Doria Manzur, Alonso; Tejeda Benítez, Lesly	216
44	**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CITOTÓXICA DE COMPLEJOS NHC DE Ir(I) DERIVADOS DE 5,6-DINITRO-BENZIMIDAZOL** Sánchez-Mora, Arturo Trinidad; Valdés Rivas, Hugo; Morales-Morales, David	221
45	**AMINAS BIÓGENAS COMO INDICADOR DE LA CALIDAD DE GRANOS DE CACAO** Delgado Ospina, Johannes; Chaves López, Clemencia; Martuscelli, María	227
46	**OLIESTERIFICACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO PROMOVIDA POR MICROONDAS** Mosquera Ramírez Marco Fidel; Martin Franco Jaime; Rojas Jiménez Giovanni; Benítez Benítez Ricardo	231
47	**CORRELACIÓN ENTRE VARIABLES DETERMINADAS EN FORMA TEÓRICA Y EXPERIMENTAL PARA LA ELECTROSINTESIS DE LOS DERIVADOS DE TIOFENO Y DE PIRROL** Arteaga Arroyo, Gean; Ramos Hernández, Andrea; Romero Calonge, Mario; Montesino Escobar, Rodrigo Andrés; Del Valle De la Cortina, María Angélica	235

48	**ANÁLISIS DE INTERACCIONES MOLECULARES EN HETEROCTÁMEROS (ETANOL)$_7$-AGUA, (METANOL)$_7$-AGUA y OCTÁMEROS (ETANOL)$_8$ Y (METANOL)$_8$** Vargas Cerquera, Jenny Carolina; Casas Tapia, Lesma Ivonne; Chacón Osorio, Kevin; Mejía Chica, Sol Milena	242
49	**DESARROLLO DE AGENTES DE RECUBRIMIENTO (*COATING*) A PARTIR DE RESINAS DE POLIAMIDOAMINAS CATIÓNICAS PARA SU COMERCIALIZACIÓN EN EL SECTOR PAPELERO** Valencia Valbuena, Cesar Andres; Grande-Tovar, Carlos David	248
50	**DESARROLLO DE DOS ANTIESPUMANTES EN DISPROQUIN S.A.S CON APLICACIÓN EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PAPEL** Rojas Daza, Andrés Felipe; Flórez López, Edwin; Grande Tovar, Carlos David	253
51	**EVALUACION DE LA CONCENTRACIÓN DE POLEN APÍCOLA EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y FISICOQUÍMICAS DEL JUGO DE NARANJA** Villa-Ramírez, Rigoberto; Arbeláez-Arias, Lina	258
52	**ESTUDIO CONFORMACIONAL DE UNA ESTRUCUTRA REPRESENTATIVA DE TANINOS DE QUEBRACHO Y SU INTERACCIÓN CON MERCURIO Hg^{2+}** Siabato Corredor, Brayan Sneyder; Pardo Rodríguez, Daniel Ándres; Espejo Pabón, Camilo Ándres; Celis Zambrano, Crispín Astolfo; Mejía Chica, Sol Milena	263
53	**ADSORCIÓN DE MERCURIO MEDIANTE UN CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LA CÁSCARA DEL FRUTO *Terminalia catappa*** Blanquicett Pérez, Miguel; Ricardo Alba, Katherin; Orrego Miranda, Juan; Fernández Hincapié, Jhon	269
54	**ALGUNAS EXPERIENCIAS, RETOS Y APORTACIONES RELEVANTES DE LA QUÍMICA PARA EL DESARROLLO DE LA INGENIERÍA DE SUPERFICIES** Barba Pingarrón, Arturo; Covelo, Alba; González Parra, Jesús Rafael; Agredo Díaz, Dayi Gilberto; Valdez Navarro, Raúl Gilberto; Hernández Gallegos, Miguel Ángel; Trujillo Barragán, Magdalena; Bolarín Miró, Ana María; Sánchez de Jesús, Félix; Olaya Flórez, Jhon Jairo	275
55	**AUTOINDUCTORES DE ORIGEN NATURAL Y SINTÉTICO COMO REGULADORES DEL QUORUM SENSING BACTERIANO. NUEVAS ESTRATEGIAS EN EL DESARROLLO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS** Henríquez Ruiz, Caterine; Mendoza Torres, Evelyn; Meléndez Gómez, Carlos Mario	281
56	**ESTUDIO DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE HEXAHIDRO-2*H*-PIRANO[3,2-C] QUINOLÍNAS VÍA REACCIONES IMINO DIELS-ALDER CATIÓNICA / *N*-DESBENCILACIÓN**	287

	Mendoza Salgado, Arturo; Kouznetsov, Vladimir; Meléndez Gómez, Carlos Mario	
57	**FLUOROQUINOLONAS ANTIMICROBIANAS SINTETICAS, EVOLUCIÓN, APLICACIONES Y PERSPECTIVAS** José Luis Valencia Peña; Carlos Mario Meléndez Gómez	293
58	**IMPLEMENTACIÓN DE SIG EN UN CULTIVO DE CACAO Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (CÁSCARA DE CACAO) COMO ALTERNATIVA DE BIORREMEDIACIÓN** Mejía-Agudelo, Yisel; Ortiz-García, Juan; García-Alzate, Luz Stella	298
59	**REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE UN HUMEDAL, USANDO LAS SEMILLAS DE *Moringa oleífera* COMO COAGULANTE** Riaños Donado, Katherine; Meza Leones, María Carolina; Mercado Martínez, Iván Darío; Olivero Verbel, Rafael Enrique[4]; Angulo Mercado, Edgardo Ramón	303
60	**MODULADORES EPIGENÉTICOS COMO ALTERNATIVA DE TRATAMIENTO SOBRE DIVERSOS TIPOS DE CÁNCER** Rodelo Gutiérrez, Jorseth; Rosales Rada, Wendy; Meléndez Gómez, Carlos Mario	209
61	**SÍNTESIS, ESTUDIOS TEÓRICOS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $K[Cr(CN)_3(fen)NO]$** Castañeda Trujillo, Lady Diana; Güida, Jorge Alberto	315
62	**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE BIOMASA** Rada Arias, Eduardo; Bertero, Melisa; Sedran, Ulises; Falco, Marisa	319
63	**SÍNTESIS DE 2,4-DIFENILQUINOLINAS SUSTITUIDAS VÍA REACCIÓN ASISTIDA POR RADIACIÓN DE MICROONDAS ENTRE ANILINAS, BENZALDEHÍDOS Y FENILACETILENO** Orozco, Dayana; Puerto, Carlos; Arango, Gabriela; Kouznetsov, Vladimir, Meléndez Gómez, Carlos Mario	324
64	**ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA INTERACCIÓN DE NUEVOS POSIBLES INHIBIDORES DE LAS DEMETILASAS SELECTIVAS DE LISINA DE DOMINIO JUMONJI-C** Sampayo, Fernel[1]; Rozo, Ciro[2]; Curtidor, Hernando[3]; Meléndez Gómez, Carlos Mario	330
65	**GLICOLISIS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) CATALIZADA POR HIDROTALCITAS A BASE DE Zn-Mg-Al** Torres, Karina; Meza, Edgardo; Rodríguez, Johana; Pájaro, Adolfo.	336
66	**ESTRATEGIAS SINTÉTICAS PARA DIVERSIFICAR EL NÚCLEO HETEROCÍCLICO DE CRIPTOLEPINA, UN AGENTE ANTICANCERÍGENO DE ORIGEN NATURAL** Simanca, Diana; Pacheco, Dency José; Salazar, Jairo	341

67	**EVALUACIÓN DE CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS A BASE DE Ni/Zn/Mg/CeO2 EN LA DEGRADACIÓN DE PET VÍA GLICOLISIS** Gómez, Luis; Meza, Edgardo; Rodríguez, Johana; Pájaro, Adolfo	347
68	**EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DE MANJAR BLANCO DEL CAUCA** Ortiz Muñoz, Lina Gabriela; Chito Trujillo, Diana María; Ortega Bonilla, Rubén Andrés; Rada Mendoza, Maite del Pilar; Sánchez Chala, Carlos Felipe	352
69	**ESTUDIO DE MICROORGANISMOS MARINOS TOLERANTES A CROMO HEXAVALENTE PARA SU POTENCIAL USO EN BIOREDUCCIÓN DE AGUAS RESIDUALES** Sáez Petro, Yordan Andrés; Escorcia Herrera, Andrés Camilo; Echeverri Jaramillo, Gustavo Eugenio; Ramírez Wilches, Laura Sofia	357
70	**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ANTIBACTERIANAS DE NUEVAS ((FORMAMIDO-1,2,3,4-TETRAHIDROQUINOLIN-2-IL)FURAN-2-IL)METIL ACETATO EN CULTIVO DE *Pseudomona aeruginosa*** González, Alex; Suarez, Roxana; Rosales, Wendy; Mendoza-Torres, Evelyn, Meléndez Gómez, Carlos Mario	362
71	**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE IMIDACLOPRID MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON UN DIÓXIDO DE TITÁNIO FUNCIONALIZADO CON Pt Y Ag** Guerra Goez, Fernanda Victoria; Suarez Escobar, Andrés Felipe, Antolínez Pérez, Mónica Fernanda	368
72	**EVALUACION DEL COAGULANTE NATURAL OBTENIDO DE LA PLANTA *Tropaelum Tuberosum* PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS NATURALES DE BAJA TURBIEDAD. COMPARACIÓN ENTRE EL COAGULANTE NATURAL Y POLICLORURO DE ALUMINIO EMPLEANDO SUPERFICIES DE RESPUESTA** Peña Alfonso, Ana Milena; Suarez Escobar, Andrés Felipe	373
73	**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, ESTUDIOS TEÓRICOS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE COMPLEJOS DERIVADOS DE LA CURCUMINA DEL TIPO: $[ML_m]^n$, CON M= Cu, Fe; L=CURCUMINA** González, Cristian; Castañeda, Diana	378
74	**EFECTO DE LA INTERMITENCIA DE LA LUZ LED SOBRE EL CRECIMIENTO Y PRODUCCIÓN DE METABOLITOS DE *Scenedesmus obliquus*** Garzón Fandiño, Angelica; González Cardozo, Jeimy Daniela; Piñeros Castro, Nuvia Yineth	384
75	**FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC DOPADAS CON COBALTO PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO** Cantillo, Álvaro; Vallejo, William ; Díaz Uribe, Carlos; Salazar, Briyitte	390

76	**ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA Y ANTIBACTERIANA DEL ACEITE ESENCIAL DE *Thymus capitatus*** Rada-Mendoza, Oriana; Chaves-López, Clemencia; Peralta-Ruiz, Yeimmy; Grande-Tovar, Carlos-David	396
77	**ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE LA CIÉNAGA DE MALAMBO-ATLÁNTICO, USANDO LA MEZCLA SULFATO DE ALUMINIO-ALMIDÓN DE YUCA (*Manihot esculenta*) COMO COAGULANTE** Padilla, Kevin; Pimienta, Gisela; Mercado, Iván	402
78	**EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE METALES PESADOS EN EL CONTINENTE ANTÁRTICO USANDO COMO BIOINDICADOR LA COMUNIDAD DE COPÉPODOS CALANOIDEOS PELÁGICOS** Obando, Yessica; Rincón, Alejandro; Quintero, Andrés; Campos, Néstor; Ibarra, Humberto	406
79	**NON-ADIABATIC DYNAMIC ON THE SINGLET STATES OF 4,4-DIFLUOROBUT-2-ENAL USING TD-DFT AND TSH APPROACHES** Castro, Pedro J.; Castro, Fernando; Morokuma, Keiji	410
80	**REACCIONES CLÁSICAS EN LA SÍNTESIS Y DIVERSFICACIÓN MOLECULAR DEL NÚCLEO DE LA QUINOLINA** Mayra Hernández Trespalacios, Armando Bermúdez, Carlos Mario Meléndez Gómez	417
81	**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE LA CIÉNAGA DE MALAMBO-ATLÁNTICO, USANDO LA MEZCLA SULFATO DE ALUMINIO-GELATINA COMO COAGULANTE** Moreno, Gabriel; Ricardo, Iván; Mercado, Iván	423
82	**COMPORTAMIENTO FISICOQUÍMICO Y MICROBIOLÓGICO DE UNA GALLETA A BASE DE HARINA DE QUINUA (*Chenopodium quinoa* Willd) DURANTE SU ALMACENAMIENTO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIPOS DE EMPAQUE** Púa Rosado, Amparo Luz; Barreto Rodríguez, Genisberto Enrique; Ospino Pérez, Cindy Lorena; Varela Rivera, Yolima del Rosario	427
83	**EVALUACION ANALITICA DE MERCURIO EN SEDIMENTOS DE CHONTILLOZA, SANTA ROSA (CAQUETA) Y LIMITES CON PUTUMAYO** Guzmán, Arbey; Merlano -Suarez Armando, Barbosa, Aida Liliana	432
84	**DFT STUDIES ON THE Al(III) CATALYZED FORMATION OF CYCLIC CARBONATES FROM CO_2 AND EPOXIDES: TOWARDS QUANTITATIVE EVALUATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY** Castro-Gómez, Fernando; Castro, Pedro J.; Bo, Carles	437
85	**EVALUACIÓN DE UN ADSORBENTE NATURAL A PARTIR DE RESIDUOS DE CASCARA DE MANDARINA PARA LA ADSORCIÓN DE MERCURIO DE AGUAS RESIDUALES ARTIFICIALES** Vargas Bernal, Karen Marcela; Suarez Escobar, Andrés Felipe	445

86	**ANÁLISIS PRÓXIMAL DE DOS SUBPRODUCTOS DERIVADOS DEL BENEFICIO DEL CAFÉ EN COLOMBIA** Escamilla, Ana Milena; Martínez, Mabel; Sánchez-Camargo, Andrea del Pilar, Parada-Alfonso, Fabián	450
87	**EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE LOS METALES Cu, Fe, Zn, PRESENTES EN LA UVA ISABELLA (*Vitis labrusca*), ORIGINARIA DEL VALLE DEL CAUCA, COLOMBIA** Ramírez Bejarano, David Fernando; Castillo A, Jorge Enrique.	455
88	**ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE NANOPRISMAS Y NANOESFERAS DE PLATA EN *Escherichia coli* Y *Staphylococcus aureus*** Rodríguez-Bravo, Jose; Leyva-Rojas, Jorge A. Pacheco-Londoño, Leonardo C. y Galán-Freyle, Nataly J.	462
89	**ELABORACIÓN Y ANÁLISIS DE UN NÉCTAR DE ARÁNDANO (*Vaccinium macrocarpon ait*) Y CEREZA (*Prunus avium*) COMO BEBIDA POTENCIALMENTE FUNCIONAL** Arrieta Madrid José; Barreto Rodríguez, Genisberto, Acuña Martínez Shirly, Martínez Almanza Karina	469
90	**DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS SOBRE γ-Al_2O_3.** Castillo, Katty; Romero, Jonatan; Puello, Esneyder; Ayala Mónica	474
91	**DETERMINACIÓN DE MINERALES ESENCIALES HIERRO (Fe) y ZINC (Zn) POR EL MÉTODO ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN MUESTRAS DE CHONTADURO (*Bactris gasipaes*)** Castro, Maricel Jhohanna; Ramírez, David Fernando; Carabalí Joaquín Ernesto; Patiño, Julián	480
92	**POLIOXOMOLIBDATO ANDERSON-EVANS DE CoMo SOPORTADO SOBRE γ-Al_2O_3-SnO_2 PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO.** Leal, José., Reales Yelitce., Puello-P Esneyder	486
93	**SÍNTESIS, EVALUACIÓN, SAR ANTITUBERCULOSIS Y CRIBADO MOLECULAR DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO 2-HIDROXICINÁMICO** España, Pierine; Insuasty, Daniel; Márquez, Edgar	491
94	**DESARROLLO DE *BEADS* DE QUITOSANO/ÓXIDO DE GRAFENO/DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADOS CON RESIDUOS DE MORA PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO** Solano Guerrero, Moisés; Grande-Tovar, Carlos-David; Lozada Vallejo, William	497
95	**CARACTERIZACIÓN FOTOFISICA DE LA 5,10,15,20 TETRAQUIS-(4-ETILFENIL)-PORFIRINA COMO POTENCIAL AGENTE FOTOSENSIBLIZADOR** Díaz Uribe Carlos Enrique; Vallejo Lozada William Andrés; Rueda Martínez Gabriel Alfredo; Espitia Fabian; Valle Roger; Gómez Doris; Romero Arnold	502

96	**OBTENCIÓN DE DERIVADOS PIRAZÓLICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA PROTECCIÓN QUÍMICA DE CULTIVOS** Trilleras, Jorge; León, Jhair; González, Edwin	508
97	**EFECTO DE RECUBRIMIENTOS DE QUITOSANO Y ACEITE ESENCIAL DE RUDA (*Ruta graveolens*) SOBRE EL DETERIORO EN POSCOSECHA DE LA PAPAYA (*Carica papaya L.*)** Bermont-Díaz, Daniel; Sinning-Mangonez, Angie; Chaves- López, Clemencia; Grande-Tovar, Carlos; Peralta-Ruiz, Yeimmy	512
98	**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA VINÍCOLA COLOMBIANA USANDO TECNOLOGÍAS VERDES** Sánchez Sánchez, Jhonattan; Cuta Martínez, Ana María; Castro-Vargas, Henry Isaac; Parada-Alfonso, Fabian	519
99	**AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DE ALCALOIDES INDÓLICOS ACTIVOS CONTRA LARVAS DEL MOSQUITO *Aedes aegypti L*, A PARTIR DEL EXTRACTO ETANOLICO DE SEMILLAS DE *TABERNAEMONTANA CYMOSA.*** Oliveros-Díaz, Andrés; Pájaro-González, Yina; Mulett-Vidal, Jadys, Quiñonez Fletcher, Winston[2]; Díaz-Castillo, Fredyc	525
100	**ACTIVIDAD LARVICIDA DE VOACANGINA Y RUPICOLINA, ALCALOIDES INDÓLICOS AISLADOS DE LA ESPECIE *Tabernaemontana cymosa* Jacq., CONTRA LARVAS DEL MOSQUITO *Aedes aegypti* L.** Cabrera Barraza, Julián; Gómez Arteaga, Julis; Pájaro González, Yina; Oliveros Díaz, Andrés; Quiñonez Fletcher, Winston; Díaz Castillo, Fredy	531
101	**INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Zn^{+2} MEDIANTE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE CARBÓN MINERAL DE MEDIO RANGO** Quiroz, Hilaris; Colpas, Fredy; Taron, Arnulfo	537
102	**CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y ANÁLISIS BROMATOLÓGICO DE RECIDUOS SÓLIDOS DE CARACOL PALA (*Strombus gigas*) COMO ALTERNATIVA PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES** Martínez Díaz, Jhoanis; Navarro Díaz, María; Colpas Castillo, Fredy	542
103	**DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS MATERIALES CARBONOSOS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)** Colpas, Fredy; Ramos, Gemma, Tarón, Arnulfo	549
104	**COMPARACIÓN DE REMOCIÓN DE PLOMO EN SOLUCIONES ACUOSAS A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS XANTADOS** Bermúdez, Fabricio; Colpas, Fredy; Núñez, Jaider; Vásquez, Yelitza	553
105	**SÍNTESIS HIDROTERMAL DE DOS FLUORUROS METÁLICOS DE NIOBIO, IMPLEMENTADO OLAFLUR, COMO FUENTE DE FLUORURO.** Estrada, Eduardo; Ospina, María; Barbosa, Aida	558
106	**OPTIMIZACIÓN DE LA RUTA SINTÉTICA PARA LA SÍNTESIS DE N-GLICOPÉPTIDOS: CONTRIBUCIÓN AL DISEÑO Y DESARROLLO DE**	564

	MOLÉCULAS PARA COMBATIR INFECCIONES BACTERIANAS POR LA APROXIMACIÓN ECOLÓGICA Rodríguez, A Verónica; Román, Julieth T; Rivera, Zuly J.; García, Javier E	
107	**MICROPLASTICOS EN AMBIENTES MARINOS: SUSTANCIAS QUÍMICAS** Katelediana Mora Rebolledo; Victoria Andrea Arana Rengifo; Jorge Enrique Trilleras Vásquez	570
108	**DEGRADACIÓN EN SANGRE DE PÉPTIDOS DERIVADOS DE LA *Lactoferricina Bovina*** Cárdenas, Káren J.; Insuasty, Diego S.; Rivera, Zuly J.; García, Javier E	575
109	**UNA METODOLOGÍA SIMPLE, RÁPIDA Y EFICIENTE PARA LA SEPARACIÓN DE PÉPTIDOS SINTÉTICOS** Insuasty, Diego S.; Rodríguez, A. Verónica.[1]; Rivera, Zuly J.; García, Javier E	580
110	**OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE PÉPTIDOS SINTÉTICOS POR RP-HPLC EMPLEANDO COLUMNAS Core-Shell** Huertas, Kevin A.; Insuasty, Diego S.; Rivera, Zuly J.; García, Javier E.	587
111	**UN ACERCAMIENTO TEÓRICO A LA FORMACIÓN DE DÍMEROS DE PIRIMIDINA CICLOBUTANO (CPDs) EN ADN INDUCIDO POR LUZ ULTRAVIOLETA.** Rada, Kevin; Torres, Jesús; Parga, Carlos; Moreno, Alberto	593
112	**ESTADO ACTUAL DE LOS ARTEFACTOS METÁLICOS QUE DATAN DE LA COLONIA EN LA FORTIFICACIÓN DEL ÁNGEL DE SAN RAFAEL USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN** Ruiz Loris; Vergara Cristam, Barbosa Aida Liliana	598
113	**QUÍMICA VERDE EN PROCESOS DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN** Jaramillo-Echeverry, Lina María; García-Alzate, Luz Stella; Serna-Jiménez, Johanna; Muñoz-Carvajal, Viviana	605

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUIMICA Y TECNO-FUNCIONAL DE HARINA DE YACON (*Smallanthus sonchifolius*)

Leguizamón Delgado, María Alejandra[1]; Duque Cifuentes, Alba Lucia [2]

[1,2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de Investigación Agroindustria de frutas tropicales. Universidad del Quindío. Colombia
[1]Maleguizamond@uqvirtual.edu.co
[2] Albduque@uniquindio.edu.co

Resumen

El Yacon es una planta cultivada desde hace varios siglos por culturas prehispánicas, destaca su alto contenido de fructooligosacáridos que le atribuyen importantes características funcionales. El objetivo de esta investigación fue obtener harina de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por la técnica de secado por aire caliente (SAC) y determinar sus propiedades tecno-funcionales. El yacon se secó en una estufa de recirculación de aire caliente a 60 °C y se molió, el tubérculo fresco se caracterizó fisicoquímicamente y a la harina se le realizaron análisis de índice de absorción de agua, índice de solubilidad en agua y poder de hinchamiento, como principales parámetros tecno funcionales de las harinas. Los resultados obtenidos mostraron un alto contenido de humedad (85,96 %), de fibra (12,31 %) y de solidos solubles totales (14,6° Brix), se evidenció una de las principales características del yacon que es la ausencia de almidón, por esto la estabilidad, en cuanto a los parámetros analizados de la harina a diferentes temperaturas. se observó un comportamiento estable de la harina cuando se somete a hidratación a diferentes temperaturas.

Palabras claves: *funcionalidad, Harina, inulina, secado, yacon.*

1. INTRODUCCIÓN

El Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) es una raíz andina con múltiples beneficios y características funcionales. Las raíces de yacon se consideran la mejor fuente natural de fructooligosacáridos (FOS) [1]. El contenido de compuestos fenólicos como los derivados del ácido cloro génico y cafeíco, son antioxidantes naturales de gran impacto en la salud humana [2]. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) incluyó el yacon en el Codex Alimentarius desde el año 2017. En Colombia la cadena hortofrutícola aun no incluye el yacon como un producto promisorio y competitivo dentro de la misma [3]; es por esto que no existen datos precisos de su producción en el país y se encuentra dentro de las estadísticas en el grupo de "otras hortalizas".

Dadas las propiedades nutricionales y funcionales es importante formular alimentos a partir de técnicas de transformación y conservación como el secado convencional y la obtención de harina, evaluando su funcionalidad tecnológica.

La harina de yacon utilizada para la formulación de productos de panadería, como panes y galletas ha tenido buenos resultados en el análisis de su potencial prebiótico como principal característica

funcional, tal como lo reportó Rolim en 2011 [4].

Se presenta entonces una tendencia a la utilización de harina de yacon para formulación de alimentos que presentan, entre otras, características sensoriales y tecno-funcionales satisfactorias [5]. Por lo anterior, el objetivo de esta investigación fue obtener harina de yacon (*Smallanthus sonchifolius*) por la técnica de secado por aire caliente (SAC) y determinar sus propiedades tecno-funcionales.

2. METODOLOGÍA

2.1 Caracterización fisicoquímica del yacon.

El yacon variedad blanca proveniente del departamento de Caldas, se analizó en estado fresco después de un proceso de lavado, desinfección, pelado y troceado en láminas en los siguientes parámetros:

2.1.1 Actividad de agua (aW): empleando un higrómetro de punto de rocío marca Aqualab previamente calibrado, con 0.001 de sensibilidad y un rango de temperatura de 20 a 25°C. [6].

2.1.2 Contenido de humedad (Xw): por método gravimétrico según el método A.O.A.C [7]; en estufa de circulación de aire caliente marca Binder, a una temperatura de 40°C realizando pesadas sucesivas hasta obtener peso constante y se determinó el porcentaje de humedad de acuerdo a la ecuación 1:

$$\%X_w = \frac{\text{muestra húmeda (g)} - \text{muestra seca (g)}}{\text{muestra húmeda (g)}} * 100\% \quad \text{Eq (1)}$$

2.1.3 Grados °Brix (contenido de sólidos solubles totales): por el método refracto métrico, mediante un refractómetro marca THERMO escala de 0 a 85 °Brix, acoplado a un baño termostatado marca P-SELECTA siguiendo el método A.O.A.C [8].

2.1.4 Potencial de Hidrógeno (pH): por el método potenciómetro siguiendo el método de la AOAC [9].

2.1.5 Acidez titulable (%AT): se determinó siguiendo la norma NTC [10] y se expresó como porcentaje de ácido cítrico, determinado con la ecuación 2:

$$\%AT = \frac{V\ NaOH \times N_{NaOH} \times Peq\ ácido}{Wa} \times 100\% \quad \text{Eq. (2)}$$

Donde:

V= Volumen en ml de NaOH gastado en la titulación

N = Normalidad del NaOH (0.1 N)

Peq= Peso equivalente expresado en gramos del ácido predominante

Wa= Peso de la muestra en gramos.

2.1.6 Color: se determinó en un colorímetro MINOLTA CR-10 con un iluminante D65 y con observador estándar de 10° estableciendo las coordenadas CIE-L*a*b*.

2.1.7 Cenizas: el porcentaje de cenizas se realizó mediante el método de AOAC adaptado [11], calculado mediante la ecuación 3.

$$\%Cenizas = \frac{\text{Peso de cenizas}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100\% \quad \text{Eq. (3)}$$

2.1.8 Minerales: el contenido de Calcio, Sodio, Hierro, Magnesio y Potasio se determinó de acuerdo a la NTC 5151 [12], empleando el espectrofotómetro de llama Thermo Electron Corporation S4AA Spectrometer.

2.1.9 Porcentaje de fibra total: se cuantificó siguiendo el método AOAC [13] realizando una digestión ácida y una digestión básica.

2.1.10 Determinación de grasa: mediante método de Soxhlet [14]. El porcentaje de grasa se determinó mediante la ecuación 4.

$$\%Grasa = \frac{(\text{Peso extracto})}{\text{Peso muestra fresca}} * 100\% \quad \text{Eq. (4)}$$

2.2 Obtención de harina de yacon: las láminas de yacon se llevaron a secado convectivo con

recirculación de aire caliente a 60°C por 48 horas. La harina se obtuvo con un molino de cuchillas marca IKA y se tamizó para obtener harina con tamaño de partícula menor a 150 micras.

2.3 Caracterización fisicoquímica de la harina. Se realizaron los análisis de los parámetros presentados en el numeral 2.1

2.4 Caracterización tecno-funcional de la harina de yacon.

El análisis tecno-funcionalidad de la harina de yacon se realizó a diferentes temperaturas (60, 70, 80 y 90°C), Siguiendo la metodología de Bryant y Hamaker (1997) [15]:

Índice de absorción de agua (IAA), Índice de solubilidad en agua (ISA) y Poder de hinchamiento (PH).

2.4.1 Preparación de la muestra: se pesaron 250mg de muestra en un tubo de centrífuga se adicionaron 5 ml de agua destilada y se calentaron los tubos a 60, 70, 80 y 90°C por 15 min, agitando cada 5 min. Se centrifugó 1000 g durante 15 min, el sobrenadante se llevó a un tubo de peso conocido y se secó en estufa por 24 horas y se pesó. Con esta muestra se determinaron los valores de IAA, ISA Y PH con las ecuaciones 5,6 y 7 respectivamente.

$$IAA = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{Peso de la muestra (g)}} \qquad \text{Eq. (5)}$$

$$\% ISA = \frac{\text{Peso de solubles (g)}}{\text{Peso de la muestra)g)}} * 100 \qquad \text{Eq. (6)}$$

$$PH = \frac{\text{Peso del gel (g)}}{\text{muestra (g)-pesos de solubles (g)}} \qquad \text{Eq. (7)}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica de yacon:

En la Tabla 1 se muestran los parámetros fisicoquímicos del yacon fresco, donde se destaca el alto contenido de humedad, solidos solubles totales que indican alto contenido de azúcares, alto contenido de fibra total y en cuanto a las coordenadas colorimétricas indican una tendencia hacia las tonalidades verdes y amarillas.

Estos valores son similares a los reportados por Calderón, *et al.*, [4], quienes analizaron el yacon como una alternativa agrícola en Colombia destacando su composición química y nutricional.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica de yacon fresco.

Parámetros		Yacon
Humedad (%)		85,96±1,36
a_w		0,983±0,004
Sólidos solubles °Brix		14,6±0,7
Acidez titulable (%) ácido cítrico		2,10±0,23
pH		6,31±0,04
Extracto Etéreo (%)		0,23±0,02
Fibra total (%)		12,31±1,92
Cenizas (%)		0.58±0.01
Color	**L***	43,32±1,32
	a*	(-)1,02±0,53
	b*	10,68±1,04

3.2 Caracterización fisicoquímica de harina de yacon: Los parámetros de cenizas y extracto etéreo son similares a los reportados por Valdez en 2013 [16]. La actividad de agua y el contenido de humedad cumplen con los límites establecidos para productos similares, como harina de trigo, aunque difieren de los resultados reportados por Tostes y colaboradores en 2014 [17], quienes reportan para harina de yacon 5.92% de humedad, 10,68% de fibra total y 2.94% de cenizas.

El cambio de color, expresado como Δε es significativo entre yacon fresco y la harina obtenida, para esta, el valor de luminosidad es mayor y el color tiende más hacia tonalidades amarillas, mientras que el tubérculo fresco tiende hacia el color verde.
Los resultados se observan en la tabla 2.

Tabla 2. Caracterización fisicoquímica de Harina de yacon.

Parámetros		Harina de Yacon
Humedad (%)		1,86±0.23
aw		0,257±0,003
Sólidos solubles °Brix		8.5±0,1
Acidez titulable (%) ácido cítrico		0.558±0,053
pH		6,242±0,028
Extracto Etereo (%)		1,0372±1,0973
Fibra total (%)		6.08±0,01
Cenizas (%)		3,41±0,01
Color	**L***	69,1±0,82
	a*	1,62±0,08
	b*	17,1±0,10

3.3 Obtención de harina de yacon

Se obtuvo yacon deshidratado con 1,86% de humedad en 48 horas, empleando secado convectivo con recirculación de aire caliente.
El alto contenido de humedad presente en el yacon (85%) hace necesario esta tecnología de secado, ya que, comparado con los procesos de secado convencionales como el solar o la refrigeración, el secado convectivo es más eficiente y presenta menores riesgos de contaminación [18].

3.4 Caracterización tecno-funcional de harina de yacon:

El comportamiento de la harina de yacon, con respecto al incremento de temperatura, es estable como se observa en la figura 1, esto se puede atribuir a la ausencia de almidón, lo que evita procesos de gelatinización y cambios en la estructura de la harina al ser hidratada. Los resultados son similares a los reportados por Valdez., *et al (2013),* quienes atribuyen este comportamiento al contenido de fructanos en la harina de yacon [16].

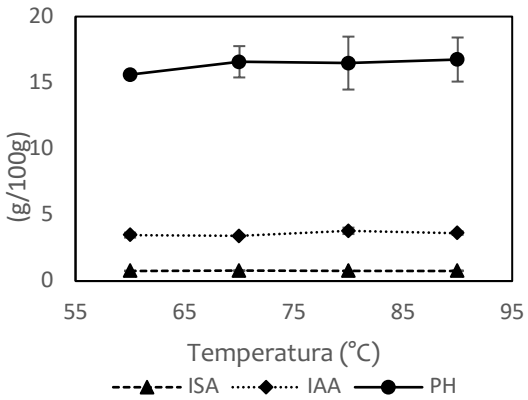


Figura 1. Análisis tecno-funcional de harina de yacon.

4. CONCLUSIONES

El yacon fresco presenta un alto contenido de humedad (85.96%), de fibra total (12.31%), sólidos solubles (14.6), pH (6.3) y baja acidez titulable (2.10%).

Se obtuvo harina de yacon, con características fisicoquímicas dentro de los parámetros de calidad sin verse afectados por el proceso de secado de yacon con aire caliente y se evidenció la ausencia de almidón, a través, de las propiedades tecno-funcionales mostrando un comportamiento estable de la harina cuando se somete a hidratación a diferentes temperaturas.

5. REFERENCIAS

[1] Y. Cao, Z. F. Ma, H. Zhang, Y. Jin, Y. Zhang y F. Hayford. Phytochemical properties and

nutrigenomic implications of yacon as a potential source of prebiotic: Current evidence and future directions. 2018. Foods. 7 (4): p. 59-72.

[2] G. T. Choque, W. M. Da Silva, M. R. Márostica y G. M. Pastore. Yacon (*Smallantus sonchifolius*): A functional food. 2013. Plant Foods for Human Nutrition. 68 (3): p. 222-228.

[3] J. Seminario, I. Manrique y M. Valderrama. El yacón: Fundamentos para el aprovechamiento de un recurso promisorio. 2003. Centro Internacional de la Papa (CIP), Universidad Nacional de Cajamarca y Agencia suiza para el Desarrollo y la Cooperacion (Cosude), Lima – Peru.

[4] C.A. Calderon, D.M. Fandiño y T.M. Chávez. El Yacón: una alternativa para el sector agrícola colombiano. 2017. Colombia, Universidad de la Salle.

[5] P.M. Rolim. Glycemic profile and prebiotic potential "in vitro" of bread with Yacon (*Smallanthus sonchifolius*) flour. 2011. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 31 (2): p.467- 474.

[6] A.P. Gusso, P. Mattanna y N. Richards. Yacon: benefícios à saúde e aplicações tecnológicas. 2015. Ciência Rural, Santa Maria. 45 (5): p. 912-919.

[7] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 78.18.

[8] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 20.013.

[9] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 932.12.

[10] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 981.12.

[11] Norma Técnica Colombiana, NTC 4623. Productos de frutas y verduras. Determinación de la acidez titulable. ICONTEC 1999.

[12] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 7009/84, 942, 05/90.

[13] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 920, 86.

[14] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 1997. Methods 31.4.02.

[15] C. M. Bryant y B. R. Hamaker. Effect of Lime on Gelatinization of Corn Flours and Starch. 1997. Cereal Chemistry. 74 (2): p. 171-175.

[16] G.A. Valdez, M.I. Margalef y M.I. Gómez. Formulación de barra dietética funcional prebiótica a partir de harina de yacon (*Smallanthus sonchifolius*).2013. Diaeta. 31 (142): p. 27-33.

[17] M. Tostes, M. Viana, M. Grancieri, T.C. Luz, H. De Paula, R. Pedrosa y N.M. Brunoro. Yacon effects in immune response and nutritional status of iron and zinc in preschool children. 2014. Nutrition 30 (2014): p. 666-672.

[18] S. A. Aasa, O. O. Ajayi. y O.A Omotosho. Design optimization of hot air dryer for yam flour chunk. 2012. Asian Hournal of Scientific Reserch. 5 (3): p. 143-152.

ESTUDIO DEL PROCESO DE MOJADO DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE TENSOACTIVOS ETOXILADOS EN RECUBRIMIENTOS DE ASFALTENOS

Pacheco Martínez, Ana Laura[1]; López Cervantes, José Luis[2]; Gracia Fadrique, Jesús[3]; Sandoval Ibarra, Federico Daniel[4]

Laboratorio de Superficies. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
[1]analaurasia@gmail.com, [2]joseluislopezcervantes@gmail.com, [3]jgraciaf@unam.mx, [4]sandovalfed@gmail.com

Resumen

La explotación de los yacimientos petroleros deja grandes cantidades de hidrocarburos remanentes, por lo que investigaciones que posibiliten la formulación de nuevas y mejores tecnologías que formen parte de la recuperación mejorada de petróleo son imperiosas. En el presente trabajo se estudió a la fracción asfalténica extraída de petróleo mexicano. Se desarrolló un método para la generación de películas delgadas de asfáltenos en vidrio y se estudió la mojabilidad de los recubrimientos de asfáltenos frente a disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados mediante determinaciones de ángulo de contacto (θ). Los resultados muestran que recubrimientos tratados con tensoactivos a la concentración micelar crítica (CMC) forman ángulos de contacto con glicerina de hasta 61°, mientras que a concentraciones mayores a la CMC forman ángulos de 48° a 52°, el valor mínimo de ángulo de contacto (43°) se obtuvo a concentraciones menores que la CMC.

Palabras claves: *asfáltenos, ángulo de contacto, tensoactivos etoxilados, recuperación mejorada.*

1. INTRODUCCIÓN

La explotación de los yacimientos petroleros se lleva cabo en un primer momento mediante producción natural, una vez que la presión en el pozo se iguala a la exterior se inyectan fluidos (gases inertes o agua) para elevar la presión al interior y así el petróleo pueda fluir, esto se conoce como recuperación secundaria, sin embargo, lo recuperado en estas dos etapas, representa entre el 30% y el 50% del total de crudo [1], los hidrocarburos remanentes pueden extraerse utilizando distintas tecnologías que en su conjunto son denominadas *recuperación mejorada de petróleo*. Uno de los diversos compuestos que conforman el petróleo son los asfáltenos (ASF) [2], los cuales estabilizan la emulsión de agua en aceite que se forma en el proceso de extracción del crudo, debido a sus características fisicoquímicas se localizan preferentemente en la interface agua-aceite [3]. Una consecuencia de la *barrera* que forman los ASF alrededor de las gotas de agua es dificultar el desalado de crudo provocando la corrosión y el desgaste de maquinaria y equipos ocupados para la extracción, refinación y traslado. La limpieza de equipos y maquinaria no es trivial, pues otra de las características de la fracción asfalténica es su insolubilidad en disolventes polares como el agua [4]. Las propiedades que definen a la fracción asfalténica, así como las condiciones propias del proceso de extracción y conversión del crudo -cambios de temperatura, presión, perturbación por movimientos bruscos del fluido- generan materiales tóxicos; óxidos de nitrógeno, azufre, níquel y vanadio [3]. Por razones ambientales y económicas estudiar la fracción asfalténica es imperante. En este trabajo se estudió la fracción asfalténica extraída de crudo proveniente de la refinería Francisco I. Madero ubicada en Tamaulipas,

México. En primer lugar, se desarrolló un método para la generación de películas delgadas de ASF en vidrio, de forma que los ASF formen una superficie sólida sobre el vidrio la cual pueda ser estudiada como análoga de la barrera que forman en la interface agua-aceite en el petróleo. Posteriormente se analizó la mojabilidad de los ASF frente a disoluciones acuosas de tensoactivos etoxilados mediante determinaciones de ángulo de contacto (θ). El ángulo de contacto es la técnica experimental que permite caracterizar las interfaces sólidas, dado que es posible estimar las tensiones interfaciales sólido-líquido (σ_{SL}) y sólido-vapor (σ_{SV}) a partir de datos de tensión superficial líquido-vapor (σ_{LV}) mediante la ecuación de Young [5] (Eq. 1). Los tensoactivos utilizados son los nonil fenol etoxilados (Figura 1) debido a que se usan en la formulación de diversos detergentes y tienen aplicaciones en el mojado de roca para la extracción de crudo puesto que modifican la tensión superficial del agua [6], cambiando a su vez las interacciones agua-ASF [7] [8] [9].

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \qquad (Eq.1)$$

Las determinaciones fueron realizadas en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, ubicada en la Ciudad de México.

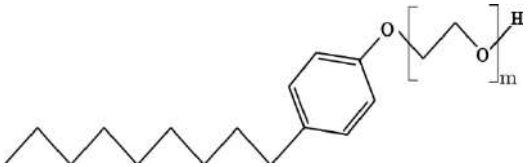


Figura 1. Estructura general de los nonil fenol etoxilados (NFm).

2. METODOLOGÍA

Se desarrolló una metodología para recubrir placas de vidrio con ASF. El primer paso fue la búsqueda de un lavado de vidrio eficiente, de bajo costo y amigable con el ambiente. Posteriormente, se estudiaron las interacciones entre los recubrimientos de ASF y tensoactivos, así como los parámetros experimentales incidentes, siendo el ángulo de contacto (θ) el parámetro de evaluación y análisis. Las determinaciones de ángulo de contacto se realizaron con un goniómetro (G40, Krüss, Alemania).

Cinco diferentes técnicas de lavado de vidrio se estudiaron, evaluando la eficacia de cada uno midiendo el ángulo de contacto que forma el vidrio lavado con 3 diferentes líquidos de referencia (agua destilada, glicerina y aceite mineral) [8].

2.1 Técnica de formación de recubrimiento de ASF.

Una vez encontrado el lavado óptimo se procedió a desarrollar un método para el recubrimiento de vidrio con ASF. Para la formación de recubrimientos se prepararon disoluciones de ASF en xileno a distintas composiciones, desde 0.001 y hasta 10 en porcentaje masa (% g/g). Se sumergió placas de vidrio en disoluciones de ASF, posteriormente se retiraron de la disolución y se colocaron en un desecador a vacío. Una vez evaporado el disolvente se determinó el ángulo de contacto de los recubrimientos de ASF frente a glicerina; los datos obtenidos se muestran en la sección de resultados. La evaporación del disolvente inicia al retirar las placas de vidrio de la disolución de ASF en xileno y se evaluó durante la investigación colocando gota de glicerina sobre los recubrimientos y con observaciones a microscopio (ICM 405, ZEIZZ, EUA), las imágenes se muestran en la sección de resultados.

2.2 Interacción de los recubrimientos de ASF con disoluciones acuosas de NFm.

Los tensoactivos utilizados fueron 4 miembros de la familia homóloga de los nonil fenol etoxilados, con 7, 9, 10 y 35 moles de óxido de etileno (NF7, NF9, NF10 y NF35 respectivamente) cada uno a concentraciones distintas; 0.5, 1, 2, 4 y 8 veces la concentración micelar crítica (CMC) en fracción mol (x_{cmc}). Se sumergieron placas recubiertas con ASF en disoluciones acuosas de NFm, una vez retiradas y secas, se determinó el ángulo de contacto de la superficie resultante frente a glicerina.

3. RESULTADOS

En la Figura 2 se observan los datos obtenidos de la evaluación de ángulo de contacto en función de la concentración de la disolución de ASF en que fueron sumergidas las placas de vidrio limpias. La línea discontinua representa el ángulo de contacto entre gotas de glicerina y vidrio limpio (θ = 42°). Se observa que no existe una tendencia entre el ángulo de contacto y las concentraciones de ASF disueltos en xileno, sin embargo, hay un proceso de adsorción de ASF sobre el vidrio esto se evidencia al elevarse el ángulo de contacto de los recubrimientos con respeto al del vidrio.

En la Tabla 1 se muestran los ángulos de contacto formados por gotas de glicerina a diferentes tiempos de inmersión, los cuales oscilan entre 77° y 80°, es decir, el ángulo de contacto no presenta una dependencia significativa con el tiempo de inmersión de las placas de vidrio limpias en la disolución de ASF; no obstante, tiempos largos de inmersión disminuyen la incertidumbre de las determinaciones, por lo que las subsecuentes determinaciones se realizaron con tiempos de inmersión mayores a 16 horas.

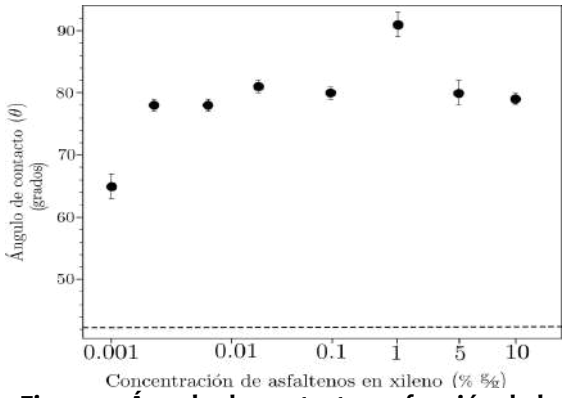


Figura 2. Ángulo de contacto en función de la concentración de ASF en xileno.

Tabla 1. Evaluación de los tiempos de inmersión de las placas de vidrio

Concentración (% g/g)	Tiempo de inmersión	θ (grados)
5	15min	77°± 7°
10	15min	78°± 5°
5	15hrs	80°± 2°
10	15hrs	79°± 1°

En la Figura 3 se observan fotografías de gotas de glicerina sobre recubrimientos de ASF observadas al microscopio, en las imágenes d, e y f se percibe la formación de grietas en el recubrimiento, tal que la gota de glicerina se expande sobre la superficie de forma no simétrica y conforme aumenta el acercamiento es posible notar la ruptura del recubrimiento y como la glicerina entra por los resquicios. Este efecto se presentó en placas sumergidas a distintas concentraciones, por lo que se descartó a la composición como parámetro responsable de la formación de las grietas, siendo un factor determinante para ello el tiempo de evaporación del disolvente. Puesto que tiempos de evaporación lentos y graduales generan recubrimientos sin la aparición de fisuras (Figura 3 a, b y c), en consonancia la gota de glicerina se expande sobre la superficie de forma simétrica indicando homogeneidad del recubrimiento. En los experimentos posteriores una vez retiradas las placas de las disoluciones de ASF se colocaron en un desecador donde

permanecían al menos 1 hora, para promover que la atmósfera del desecador se saturase con xileno, posteriormente se iniciaba el secado a vacío hasta secado total.

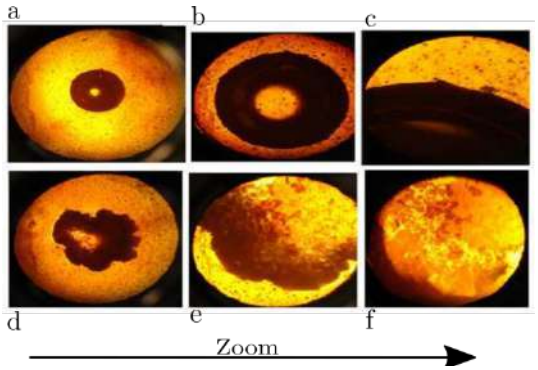


Figura 3. Fotografías de observaciones al microscopio de 2 diferentes gotas de glicerina. Gota 1 (a, b y c), gota 2 (d, e y f).

En la Figura 4 se observan los resultados de ángulos de contacto de gotas de glicerina sobre las superficies resultantes luego se sumergir recubrimientos homogéneos de ASF en disoluciones acuosas de NFm, se puede notar que para las concentraciones estudiadas de NFm el ángulo de contacto de placas tratadas con NF7 es mayor que para NF35 en todos los casos. Además, para todos los tensoactivos el ángulo de contacto aumenta conforme aumenta la concentración del NFm, por lo tanto, el valor mínimo de θ se da a concentraciones menores a la CMC, mientras que el máximo valor de ángulo de contacto se da a CMC.

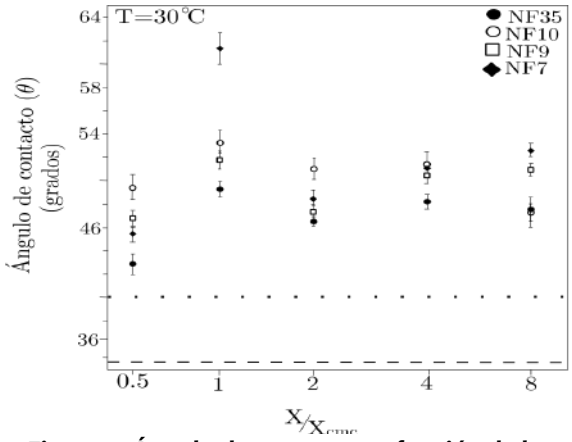


Figura 4. Ángulo de contacto en función de la concentración de NF7, NF9, NF10 y NF35 en agua.

Para concentraciones posteriores a la CMC el ángulo de contacto es prácticamente constante. Los valores de ángulo de contacto sobre las placas después de ser tratadas con los tensoactivos son mayores en relación al ángulo de contacto de glicerina/vidrio (θ=33°), línea discontinua en Figura 4, y glicerina/asfáltenos (θ=40°), línea punteada en Figura 4.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Dado que, para todas las concentraciones estudiadas, el ángulo de contacto para NF7 es siempre mayor al ángulo de contacto para NF35, se infiere que el NF7 es más hidrofóbico que el NF35, esto puede ser resultado de un mejor acomodo de las moléculas de NFm sobre los recubrimientos de ASF, el tamaño de la molécula es un factor en este sentido, pues en las moléculas de NF7 se presenta el menor impedimento estérico.

Placas recubiertas con ASF fueron sumergidas en disoluciones de tensoactivo a diferentes composiciones (Figura 5); a concentraciones menores a la CMC los ángulos de contacto de gotas de glicerina son cercanos a los ángulos formados sobre superficies de ASF sumergidas en agua destilada. Lo cual indica que a bajas concentraciones de tensoactivo en agua, las moléculas de tensoactivo se adsorben en los ASF en pequeñas cantidades apenas cuantificables con el ángulo de

contacto. Por otro lado, recubrimientos de ASF sumergidos en disoluciones a la X_{cmc} exhiben ángulos de contacto mayores, se propone que esta situación sea consecuencia de la adsorción de micelas de tensoactivo sobre los ASF, sin embargo, no recubren la totalidad de la película de ASF, esto provoca una mayor rugosidad y por tal un aumento en el ángulo de contacto (θ). En la Figura 4 se observa que a concentraciones mayores a X_{cmc} (2, 4 y 8 veces la CMC) el ángulo de contacto permanece prácticamente constante. Esto se explica debido a la orientación de los NFm sobre el recubrimiento de ASF los cuales de adsorben por la parte aromática y polar –fenol– del tensoactivo mediante interacciones tipo π- π, dejando expuesta a la superficie la región no polar, la cual es la misma en todos los casos, dicha comportamiento se esquematiza en la Figura 5 (C, D y E). Esto explica que el número de óxido de etileno en la molécula no sea el factor determinante en el ángulo de contacto y los ángulos de contacto formados por placas sumergidas a estas concentraciones sean prácticamente constantes.

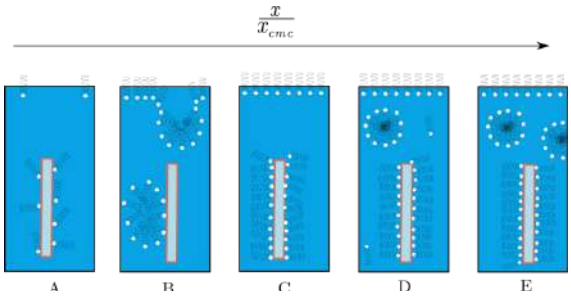


Figura 5. Esquematización de la adsorción de las moléculas de tensoactivos en disolución sobre recubrimientos de ASF, en función de la concentración de NFm, donde A y B representan concentraciones menores a la CMC, mientras que C, D y E representan concentraciones mayores.

La evidencia de la adsorción de los ASF sobre vidrio es el aumento del ángulo de contacto del par glicerina/ASF (θ = 79°) en relación al ángulo de contacto de glicerina/vidrio (θ = 33°). Por otro lado, gotas de glicerina sobre superficies de ASF las cuales fueron sumergidas en agua destilada forman ángulos de contacto de θ = 40°, dicha disminución en el valor del ángulo de contacto indica remoción de ASF y señala que la adsorción se da por interacciones débiles o menores a las generadas por puentes de hidrógeno. Los ángulos de contacto observados en la Figura 4 caen en el intervalo de θ = 48 - 52°; lo cual evidencia que la inmersión disoluciones de NFm remueve parte del recubrimiento. En disoluciones acuosas de NFm a CMC, gotas de glicerina forman ángulos de contacto θ = 61°, el incremento en el ángulo de contacto se le atribuye a una conformación de las moléculas de tensoactivos sobre las placas en forma similar a la estructura micelar que adquiere en disolución (Figura 5, B) esta conformación de fuera de disolución provoca que fracciones de micela se adsorban, generando una alta rugosidad y provocando un aumento en el valor de ángulo de contacto, el valor experimental (θ = 61°) coincide con el valor reportado por Bartell [10] para una superficie rugosa del par parafina/glicerina (θ = 63 - 69°), indicando que la porción alifática de las moléculas de NFm queda expuesta al contacto con glicerina.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se desarrolló un método experimental reproducible para recubrir placas de vidrio con ASF, el cual puede extenderse a la adsorción de otros compuestos sólidos orgánicos de alto peso molecular.

El ángulo de contacto formado por gotas de glicerina sobre superficies de ASF las cuales fueron sumergidas en disoluciones acuosas de NFm no es función del número de óxidos de etileno en la molécula de NF. La inmersión de placas recubiertas de ASF en disoluciones acuosas de NFm produce una adsorción de moléculas de tensoactivo sobre la superficie de ASF, las cuales se adsorben orientadas con la zona hidrofóbica del NFm hacia la superficie. Los estudios subsecuentes deben ser de tensoactivos con diferentes

estructuras, que permitan generar una relación entre su arreglo espacial y el ángulo de contacto, para a su vez vincularlo con parámetros termodinámicos.

REFERENCIAS

[1] J. L. Salager, Recuperación mejorada del petróleo, Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes, Facultad de, 2005.

[2] J. Gracia y J. López, Asfáltenos. Estructura, fuerzas intermoleculares, actividad superficial y agregación, Ciudad de México: UNAM, 2015.

[3] J. G. Delgado, Asfáltenos. Composición, agregación, precipitación, Mérida-Venezuela: Universidad de los Andes, Facultad de Ingeniería, 2006.

[4] L. W. Corbett, «Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphaltening, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization, *Analytical chemistry,* vol. 41, nº 4, p. 576–579, 1969.

[5] A. B. D. Cassie, «Contact Angle» *Discussions of the Faraday Society,* vol. 3, pp. 11-16, 1948.

[6] E. Calvo, R. Bravo, A. Amigo y J. Gracia, «Dynamic surface tension, critical micelle concentration, and activity coefficients of aqueous solutions of nonyl phenol ethoxylates» *Fluid Phase Equilibria,* vol. 282, nº 1, pp. 14-19, 2009.

[7] M. S. Akhlaq, P. Götze, D. Kessel y W. Dornow, «Adsorption of crude oil colloids on glass plates: measurements of contact angles and the factors influencing glass surface properties» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , nº 126, pp. 25 - 36, 1997.

[8] M. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre, P. Lettelier y H. Toulhoa, «Study of asphaltenes adsroption» *Physical Chemistry of Colloids and Interfaces in Oil Production,* nº TECHNIP, pp. 89-96, 1992.

[9] B. Jill S, «Effective wettability of minerals exposed to crude oil» *Current Opinion in Colloid & Interface Science,* vol. 6, nº 3, pp. 191 - 196, 2001.

[10] F. Bartell y J. Shepard, «Surface roughness as related to hysteresis of contact angles.» *Journal of Physical Chemistry,* vol. IV, nº 57, pp. 455-458, 1953.

USO DE DIAGRAMAS CUATERNARIOS EN LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO

García Figueroa, Arturo Antonio[1]; López Cervantes, José Luis[2]; Sandoval Ibarra, Federico Daniel[3]; Gracia Fadrique, Jesús[4]

Laboratorio de superficies 331. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
kisuke_urahara92@msn.com [1], joseluislopezcervantes@gmail.com [2], sandovalfed@gmail.com [3], jgraciaf@unam.mx [4]

Resumen

En este trabajo se analizaron las interacciones entre agua-tolueno-tensoactivo-cotensoactivo para mejorar el proceso de miscibilidad a través de la construcción de los diagramas de fases ternario y cuaternario. La mejora de la miscibilidad en este sistema permitirá definir la estructura molecular de tensoactivos y cotensoactivo empleados en la recuperación mejorada de petróleo. Se determinó que la estructura molecular del cotensoactivo debe ser homologa a la parte hidrofílica del tensoactivo para aumentar la solubilidad.

Palabras claves: *mezclas complejas, diagrama de fase, equilibrio líquido-líquido, recuperación mejorada.*

1. INTRODUCCIÓN

Una vez agotada la producción de un pozo petrolero a partir de un gradiente de presión natural entre el pozo y la superficie, o del trabajo mecánico de equipos de bombeo, es necesario inyectar al pozo una mezcla química capaz de remover más del 50% del crudo que se encuentra embebido en la roca [1]. La mezcla química que se inyecta debe lograr ingresar a los poros de la roca sedimentaria venciendo fuerzas capilares y viscosas, disolver el petróleo y emulsificarlo con el agua congénita, soportar cambios drásticos de temperatura y presión, lograr estados de ultrabaja tensión interfacial, entre otras demandas [2]. Una vez que se tiene un fluido mezcla química-petróleo-agua recuperado en la superficie se debe lograr una separación entre hidrocarburos y el agua congénita del pozo que contiene electrolitos y sólidos finamente divididos que afectan negativamente las operaciones subsecuentes [3]. Para asegurar que el desempeño del sistema es apropiado, resulta necesario definir el diagrama de fases agua-petróleo-coadyuvantes para conocer la formulación del sistema a inyectar [4]. En esta línea de investigación se han presentado diversos trabajos que se enfocan en el papel que desempeñan principalmente los tensoactivos y moléculas de menor masa molecular llamadas co-tensoactivos [5, 6]. El interés en el desempeño de este tipo de compuestos se debe a la diversidad de sistemas que pueden generar y las propiedades de estos sistemas responsables de la solvatación y/o emulsificación de fases parcialmente miscibles [7, 8]. Los diferentes comportamientos macroscópicos del sistema están determinados por las interacciones moleculares entre los diferentes componentes del sistema, los cuales se resumen en los diagramas de fases [9]. La

diversidad en la composición del petróleo debida a diferencias en la materia orgánica acumulada en los sedimentos, la etapa de extracción, localidad, profundidad, etc., conlleva que la mezcla química tenga una composición igualmente compleja [10]. Sin embargo, el estudio de este tipo de mezclas multicomponentes se puede analizar a través de las interacciones de mezclas binarias, ternarias, etc. más básicas ya que contienen esencialmente los mismos comportamientos [11].

2. METODOLOGÍA

El objetivo de este trabajo fue analizar las interacciones entre los componentes del fluido mezcla química-petróleo-agua a partir del diagrama cuaternario tensoactivo-alcohol-tolueno-agua y analizar el efecto de la estructura del tensoactivo y alcohol en la solubilización agua-tolueno. Para la construcción de los diagramas se emplearon las relaciones descritas en las ecuaciones 1 a 3.

$$\xi = \frac{w_{NFm}}{w_{tolueno}+w_{NFm}} \quad \textit{Eq. (1)}$$

$$\alpha = \frac{w_{agua}}{w_{agua}+w_{tolueno+NFm}} \quad \textit{Eq. (2)}$$

$$\Delta x_{OH} = x_{OH}^{sin\,sin\,NFm} - x_{OH}^{con\,NFm} \quad \textit{Eq. (3)}$$

Donde w_i representa la masa del componente *i* y x_i la fracción mol. Primero se determinó el alcohol y tensoactivo que permitieran la solubilización de tolueno-agua con la menor cantidad de los primeros, mediante la determinación del punto de miscibilidad total con α=0.5 variando ξ, cf. Figura 1. Posteriormente se construyeron los diagramas ternario y cuaternario con el alcohol y tensoactivo que presentaron el mejor desempeño. Como tensoactivos se empleó la familia homologa de los nonilfenol con *m* moles de óxido de etileno *NFm* ya que son materiales muy conocidos y cuya hidrofobicidad depende del número de moléculas de óxidos de etileno condensadas. Respecto a los alcoholes se emplearon los primeros n-alcoholes C_i, los isómeros del butanol (2-butanol $C_{(2)4}$, ter-butanol C_{4t}, iso-butanol C_{4i}) y el 2-butoxi-etanol C_4E_1 para establecer el efecto del número de carbonos y las ramificaciones. Como modelo de petróleo se escogió al tolueno para tener un sistema controlado que representara los componentes aromáticos del petróleo. La pureza de los reactivos se presenta en las tablas 1 y 2. Se empleó el método sintético para la construcción de diagramas de fase [12]. El control de temperatura se efectuó con un baño de temperatura Cole-Parmer Polystat 300 a 30°C, todos los experimentos se realizaron por triplicado y para la construcción de los diagramas de fases se dejó en reposo al sistema durante 2 h.

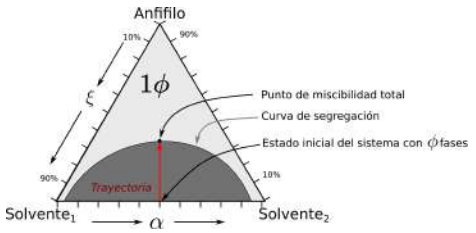


Figura 1. Trayectoria usada en el método sintético y la ubicación de los componentes del diagrama ternario, así como sus relaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1 Selección del par tensoactivo-alcohol. La selección del par solubilizante se fundamentó en la diferencia entre las concentraciones de alcohol para solubilizar al sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH}. En el incremento de Δx_{OH} indica una interacción sinérgica entre tensoactivo y cotensoactivo, $\Delta x_{OH}=0$ denota que no ejerce un efecto el alcohol en la solubilización de agua-tolueno por parte del tensoactivo, y si Δx_{OH}□0 muestra que el alcohol es antagónico al tensoactivo. Bajo las relaciones de tensoactivo ξ=0.1,0.2 no se observó efecto del número de óxido de etileno en la interacción alcohol-tensoactivo,

cf. figuras 2 y 3. En ξ=0.1 existe un antagonismo entre el C_{4t} y el C_4E_1 ya que Δx_{OH}□0, y la mayor sinergia ocurre con etanol, cf. Figura 2. En este caso también se observa que el C4 no tiene efecto sobre el sistema y que el C_{4i} tiene las mayores desviaciones, por lo que no se emplearon para la siguiente relación de tensoactivo. Al aumentar ξ=0.2, el C_{4t} adquiere un efecto sinérgico en el sistema mientras que el C_4E_1 no ejerce efecto sobre el sistema y dado que C_{4t} presenta grandes desviaciones no se emplearon a mayores valores de ξ. Para ξ=0.4 se observa una tendencia de aumentar el efecto sinérgico al aumentar *m* para el caso de etanol por lo que se seleccionó este alcohol para construir el diagrama de fases. Respecto al tensoactivo, aunque existe un efecto de m sobre el sistema, el efecto es mínimo y debido al desviación estándar que presentó en su espectro de masas se seleccionó al NF7 como tensoactivo.

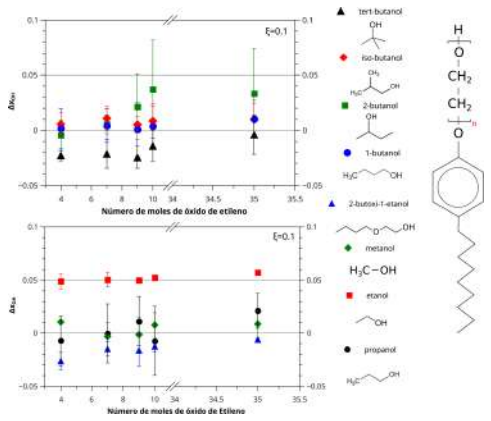


Figura 2. Diferencia entre las concentraciones de alcohol para solubilizar al sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH}. Relación de tensoactivo ξ=0.1, relación de solventes α=0.5 y concentración de tensoactivo x_{te}=0.020±0.005. Superior, isómeros del butanol; inferior, C_1, C_2, C_3, C_4E_1.

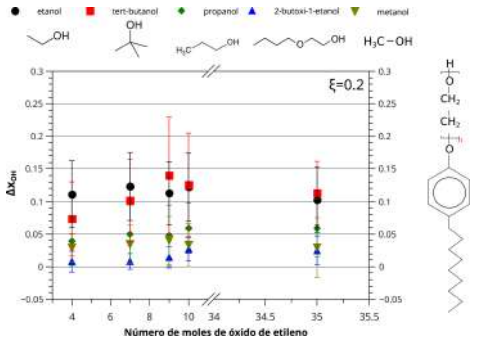


Figura 3. Diferencia entre las concentraciones de alcohol para solubilizar al sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH}. Relación de tensoactivo ξ=0.2, relación de solventes α=0.5 y concentración de tensoactivo x_{te}=0.050±0.010.

3.1.2 Diagrama cuaternario. En la Figura 5 se presenta el diagrama ternario NF7-agua-tolueno donde la curva punteada indica un equilibrio monofásico-multifásico, similar a un diagrama Windsor I y II [13]. Dentro de la región monofásica se observa que la zona de mayor composición tensoactivo-agua aumenta la viscosidad indicado por la retención de burbujas. A bajas concentraciones de NF7 el sistema presente dos fases claramente divididas y conforme aumenta la concentración de tensoactivo la capacidad de emulsificar el sistema se incrementa, denotado por la aparición de regiones opacas. Cerca del vértice del tolueno el sistema es trifásico y en las vecindades del binario agua-tensoactivo la zona se divide en bifásico con turbidez superior e inferior. La aparición de la turbidez inferior contradice la regla de Bancroft [14].

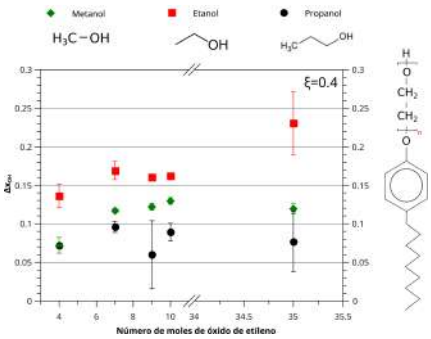


Figura 4. Diferencia entre las concentraciones de alcohol para solubilizar al sistema con y sin tensoactivo Δx_{OH}. Relación de tensoactivo ξ=0.4, relación de solventes α=0.5 y concentración de tensoactivo x_{te}=0.110±0.010.

Finalmente, al añadir el etanol se construyó el diagrama cuaternario que se presenta en la Figura 6, presentándose cortes a relación constante NF7-tolueno y se observa que el aumento de tensoactivo aumenta la solubilidad agua-tolueno ya que aumenta la región de 1 fase. En esta figura se presenta la curva de segregación monofásica-multifásica, donde la zona superior es de una sola fase. A bajas concentraciones la curva tiene un comportamiento simétrico, a medida que aumenta el contenido de alcohol la curva se inclina hacia el binario agua-etanol y presenta dos puntos de solubilidad superior cuando ξ>0.5, los cuales se encuentran dentro de las dos regiones bifásicas del ternario

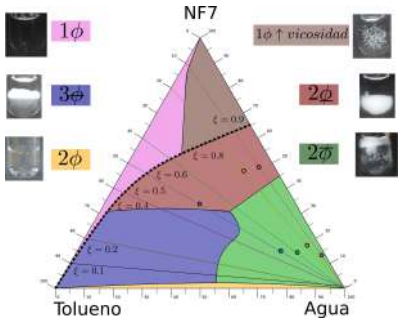


Figura 5. Diagrama ternario tolueno-agua-NF7. ▯ indica fases donde la línea que atraviesa marca la fase opaca.

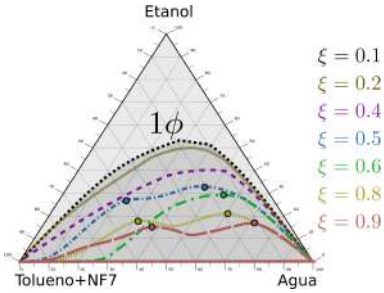


Figura 6. Diagrama cuaternario tolueno-agua-etanol-NF7.

3.2 Discusión de resultados. A partir de la determinación del punto de miscibilidad total se puede establecer que el grado de etoxilación no tiene efecto en la miscibilidad agua-tolueno a bajas concentraciones (ξ<0.4). Al aumentar la concentración el NF4 y NF35 son antagónicos y sinérgicos respectivamente, lo cual se debe al carácter dominante de cada tensoactivo (hidrofóbico e hidrofílico respectivamente) ya que al disminuir la hidrofobicidad la interacción con los alcoholes de alta solubilidad no se ve favorecida. El efecto antagónico de los isómeros del butanol se puede explicar por el predominio de las fuerzas de dispersión de London que permiten una mayor interacción con el tolueno que con el agua por tanto migran a la fase oleosa incorporando muy poca agua a tolueno. El caso de terbutanol, propanol y 2-butoxi-1-etanol mejoran la solubilización del sistema ya que para el caso del terbutanol su geometría aumenta su polaridad, en el caso del C4E1 la mol de óxido de etileno le favorece al interactuar con los tensoactivos, pero la cadena de hidrocarburo no permite una mayor interacción con el agua, y en el caso del propanol la menor cantidad de fuerzas de London aumentar la interacción con el agua. El mejor desempeño del etanol sobre el metanol se debe al incremento en un CH2 incrementa las fuerzas de dispersión lo suficiente para favorecer la interacción con tolueno y también el tamaño permite la mejor interacción óxido de etileno-

etanol, permitiendo que se acople a la estructura del tensoactivo. La pérdida del CH_2 en el metanol incrementa la cantidad de alcohol para solubilizar el sistema.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se analizaron las interacciones entre las moléculas del sistema tolueno-agua-tensoactivo-cotensoactivo para mejorar la miscibilidad del sistema. Se determinó que los tensoactivos aumentan la solubilidad del sistema tolueno-agua al aumentar su carácter hidrofílico (*m*) entre las concentraciones $\xi \geq 0.4$ y una fracción mol de tensoactivo de 0.11. Se observó que los tensoactivos empleados no siguen la regla de Bancroft. Finalmente se observó que el comportamiento del diagrama ternario determina el comportamiento del cuaternario.

5. REFERENCIAS

[1] J.-L. Salager, Recuperación mejorada de petróleo, Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Escuela de Laboratorio de Formulación, Interfases, Reología y Procesos., 2005.

[2] H. Singh y J. Cai, «Screening improved recovery methods in tight-oil formations by injecting and producing through fractures» *International Journal of Heat and Mass Transfer,* vol. 116, pp. 977-993, 2018.

[3] K. Pedersen y P. Christensen, Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, Boca Raton, Florida, USA.: Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

[4] A. Bera, T. Kumar, K. Ojha y A. Mandal, «Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery» *Fuel,* vol. 121, pp. 198-207, 2014.

[5] M. Abe, D. Schechter, R. Schechter, W. Wade, U. Weerasooriya y S. Yiv, «Microemulsion formation with branched tail polyoxyethylene sulfonate surfactants» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 114, nº 2, pp. 342-356, 1986.

[6] S. Engelskirchen, N. Elsner, T. Sottmann y R. Strey, «Triacylglycerol microemulsions stabilized by alkyl ethoxylate surfactants—A basic study: Phase behavior, interfacial tension and microstructure» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 312, nº 1, pp. 114-121, 2007.

[7] M. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena, New Jersey, NY, USA.: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

[8] K. Birdi, Surface and Colloid Chemistry. Principles and Aplications, Boca Ratón, FL, USA.: Taylor and Francis Group, LLC, 2010.

[9] J. Prausnitz, R. Lichtenthaler y E. Gomez de Azevedo, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Englewood Cliffs, NJ, USA.: Prentice-Hall Inc., 1986.

[10] R. L. B. Robert T. Johansen, «Chemistry of Oil Recovery» de *ACS Symposium Series*, Washington, D.C., USA., 1979.

[11] A. Bellocq, J. Biais, P. Bothorel, B. Clin, G. Fourche, P. Lalanne, B. Lemaire, B. Lemanceau y D. Roux, «Microemulsions» *Advances in Colloid and Interface Science,* vol. 20, nº 3-4, pp. 167-272, 1984.

[12] A. Novelo-Torres y J. Gracia-Fadrique, «Trayectorias en diagramas ternarios,» *Educación Química,* vol. 21, nº 4, pp. 300-305, 2010.

[13] J. M. Sorensen, T. Magnussen, P. Rasmussen y A. Fredenslund, «Liquidliquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction part i: Retrieval» *Fluid Phase Equilibria,* vol. 2, nº 4, pp. 297-309, 1979.

[14] W. D. Bancroft, «The theory of emulsification I» *The Journal of Physical*

Chemistry, vol. 16, nº 3, pp. 177-233, 1911.

Tabla 1. Pureza de los cotensoactivos y solventes empleados.

Substancia	Origen	η_D medido	η_D teórico
Metanol	Distribuidora Química ALVI 99.5%	1.3279±0.0000	1.3268
Etanol	Analytyka 99.9% lote C26JCG1301	1.3600±0.0000	1.3598
Propanol	Mallinckrodt 99.9% G.A. lote 7169KMJG	1.3841±0.0006	1.3837
1-butanol	Química Barsa S. de R.L 99.4% 09349	1.3980±0.0002	1.3981
2-butanol	Merck 99% lote 503K4726930	1.3953±0.0003	1.3953
Tert-butanol	Baker Analyzed lote 41147	1.3851±0.0001	1.3852
Iso-butanol	Química Dinámica, S.A. de C.V. 99%	1.3943±0.0000	1.3941
2-butoxi-1-etanol	Sigma-Aldrich 99.4% lote 17103TA	1.4180±0.0001	1.418
Tolueno	J.T. Baker 99.99% lote L02C77	1.4918±0.0005	1.4913
Agua	Laboratorio de Ingeniería Química, FQ, UNAM.	1.3323±0.0001	1.3323

Tabla 2. Pureza de los tensoactivos usados. m_{max} indica el promedio en número de m en el espectro de masas. IP, índice de polidispersidad. σ_m, desviación estándar en moles de óxido de etileno.

Substancia	Origen	m_{max}	IP	σ_m
NF4	G.T.	7.7	1.0222	3.7
NF7	Sigma lote 92H0575	10.7	1.0226	4.2
NF9	Sigma lote 47F0002	11.7	1.0205	4.5
NF10	Sigma lote 92H0575	11.8	1.0151	4.6
NF35	Sigma lote 56C0018	15.8	1.0082	5.6

EXTRACCIÓN Y DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA A MICROESCALA DE FLAVONOIDES EN *Camellia sinensis* (L.) KUNTZE

Mora Mejía, Sebastián[1]; Acosta Lozano, Karen Nicole [2]; Torres Castañeda, Harlen Gerardo[3]

[1] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingeniería y Administración. Grupo de Investigación en Procesos Agroindustriales. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira.smoram@unal.edu.co.

[2] Ingeniería Agronómica. Facultad de Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. knacostal@unal.edu.co.

[3] Departamento de Ciencias Básicas. Facultad de Ingeniería y Administración. Grupo de Investigación en Procesos Agroindustriales. Universidad Nacional de Colombia sede Palmira. hgtorresc@unal.edu.co

Resumen

La extracción de compuestos fenólicos es una práctica común en diferentes campos de investigación, ya que ellos están asociados a una variedad de aplicaciones y a efectos benéficos para salud. En este trabajo se realizaron extracciones sobre las hojas de *C. sinensis* empleando diferentes solventes de extracción. La eficiencia en las extracciones se evaluó mediante métodos espectrofotométricos con los cuales se determinó el CTF, CTFl y CTC en procesos a microescala. El sistema de solventes cloroformo-metanol-agua, se mostró como el mejor método de extracción, debido a que se pueden obtener en un solo proceso dos extractos con los cuales se puede no solo realizar estimaciones de compuestos polares, sino también de compuestos de polaridad baja. Las fracciones obtenidas mediante la cromatografía de columna sobre Diaion HP-20, mostraron mejores resultados en la determinación de fenoles frente a las fracciones obtenidas mediante extracción líquido-líquido con acetato de etilo, lo cual resalta la importancia de la cromatografía sobre Diaion HP-20 como método más eficiente para la purificación de extractos naturales con el objetivo de obtener fracciones ricas en compuestos fenólicos.

Palabras claves: *Camellia sinensis, Catequinas, Fenoles, Flavonoides.*

1. INTRODUCCIÓN

Los flavonoides hacen parte de un gran grupo de compuestos llamados fenoles y frecuentemente son considerados responsables de los efectos benéficos que, para la salud, tiene el consumo de algunas frutas y vegetales [1]. Estos abarcan una gran variedad de compuestos entre los cuales se encuentran flavanonas, flavonoles, catequinas, antocianinas, entre otros. Se ha encontrado que los flavonoides pueden ayudar en el control de enfermedades cardiovasculares [2, 3], algunos tipos de cáncer [4, 5] y, especialmente, en el control de enfermedades causadas por especies radicalarias actuando como agentes antioxidantes. Tal es el caso de la especie *Camellia sinensis* (L.) Kuntze, cuyas hojas secas se utilizan para obtener la famosa bebida de té y la cual ha sido ampliamente estudiada en cuanto a su contenido de compuestos fenólicos y sus efectos sobre la salud [6-9]. Por tales razones, la obtención de extractos, así como la cuantificación de flavonoides y fenoles en general, es una práctica frecuente

y muy importante en la búsqueda de fuentes naturales con propiedades antioxidantes y nutracéuticas. El fraccionamiento de dichos extractos se realiza fundamentalmente por extracción líquido-líquido o mediante cromatografía de columna, siendo la primera la más común. Sin embargo, la extracción líquido-líquido tiene la desventaja de ser una técnica con baja selectividad hacia los compuestos fenólicos.

El objetivo de este trabajo fue comparar diferentes solventes para la extracción exhaustiva de compuestos fenólicos a partir de *C. sinensis*, así como determinar la eficiencia de la cromatografía de columna sobre HP-20 como método de purificación frente a la extracción líquido-líquido. Para la determinación del contenido total de fenoles (CTF), el contenido total de flavonoles (CTFl) y el contenido total de catequinas (CTC), se empleó una metodología espectrofotométrica. Tanto la extracción como el análisis de los compuestos fenólicos, se desarrolló mediante procedimientos a microescala, lo cual permite menor consumo de solventes, reactivos y tiempo en el análisis.

2. METODOLOGÍA

2.1. Reactivos, solventes y estándares

Para la determinación espectrofotométrica del contenido de fenoles, se utilizaron los siguientes estándares: ácido gálico, hidrato de (+)-catequina, hidrato de rutina, todos Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) con pureza superior al 94%. Los solventes y reactivos utilizados fueron J.T. Baker grado analítico. Para el método de purificación cromatográfico se utilizó Dian HP-20 (Supelco, USA) como fase estacionaria.

2.2. Material vegetal

Las muestras de té verde (*C. sinensis*), se compraron en un supermercado local. Las muestras fueron identificadas mediante códigos y sometidas a extracción.

2.3. Extracción y purificación

Utilizando microtubos de 2 mL, se pesaron aproximadamente 200 mg de material vegetal pulverizado. Las muestras fueron previamente desengrasadas con hexano (1,5 mL x 3). Después de la extracción con hexano, los marcos se sometieron a extracción empleando los siguientes sistemas de solventes (1,5 mL x 3): 1. acetona-agua (70:30), 2. metanol-agua (80:20), 3. metanol, 4. agua a 80 °C y 5. cloroformo-metanol-agua (50:25:25). Todas las extracciones fueron asistidas por ultrasonido empleando un baño ultrasónico (Modelo 2510, Branson; Danbury, CT, USA).

El extracto con el mayor contenido de compuestos fenólicos se purificó utilizando dos métodos: 1. extracción líquido-líquido con acetato de etilo y 2. cromatografía de columna utilizando Diaion HP-20 como fase estacionaria y como fase móvil tres eluyentes; agua, agua-metanol (1:1) y metanol. Todos los extractos y fracciones obtenidas se guardaron bajo refrigeración hasta su utilización en los análisis.

2.4. Análisis espectrofotométrico

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron en un lector de microplacas (Modelo ELx800, BioTek, USA). Para la determinación del CTF se empleó el método de Folin-Ciocalteu [10, 11] con medición a 750 nm, este método se ha usado ampliamente para la cuantificación de los fenoles totales presentes en extractos vegetales [12-14]. El CTFl se determinó mediante reacción con cloruro de aluminio [15, 16] con medición a 405 nm, mientras que el CTC se determinó mediante el método de reacción con vainillina [17] con medición a 515 nm. El CTF, CTFl y CTC se expresó como miligramos del estándar correspondiente por gramo de muestra seca (mgE/gMS) de acuerdo con curvas de calibración elaboradas con el estándar correspondiente (ácido gálico para CTF, hidrato de rutina para CTFl e hidrato de (+)-

catequina para CTC). Todas las extracciones y determinaciones se realizaron por triplicado.

2.5. Análisis estadístico

Todas las medidas fueron hechas por triplicado. Se usó un análisis de varianza de un factor (ANOVA) empleando Microsoft Excel® 2016 con un nivel de significancia de 0,5%. Se utilizó la prueba t-stud
ent para encontrar diferencias entre las medias de las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El mayor rendimiento en el proceso de extracción se obtuvo con la mezcla metanol: agua (80:20) (37,85%) seguido de acetona: agua (70:30) (36,65%) (Figura 1).

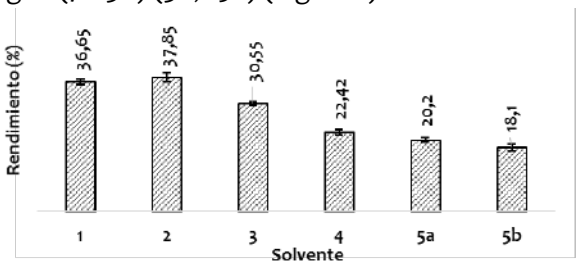


Figura 1. Porcentajes de rendimiento en la extracción de *C. sinensis* mediante diferentes solventes

El sistema heterogéneo cloroformo-metanol-agua (50:25:25), produce dos extractos, de los cuales el acuoso (5a) tuvo un rendimiento del 20,2%, mientras que el de cloroformo (5b) tiene un rendimiento del 18,1%.

Como se mencionó anteriormente, el método de Folin-Ciocalteu se utiliza para cuantificar el contenido total de compuestos fenólicos sean flavonoides o no, mientras que las reacciones con cloruro de aluminio y con vainillina se utilizan para cuantificar específicamente flavonoles y catequinas respectivamente.

En todos los casos, las catequinas son el principal tipo de fenoles presentes en los extractos de *C. sinensis*. La fase acuosa de la extracción con sistema heterogéneo, se muestra como la de mayor CTF y CTC, debido presumiblemente a que el cloroformo realiza una extracción simultánea de compuestos liposolubles tales como grasas y pigmentos entre otros, dejando el extracto acuoso con mayor concentración de compuestos fenólicos (Figura 2).

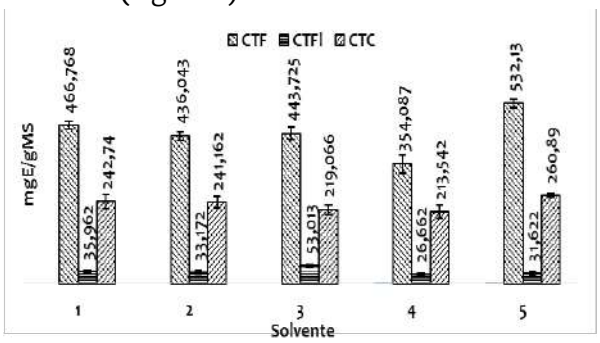


Figura 2. Determinación del CTF, CTFl y CTC en extractos de *C. sinensis* obtenidos con diferentes solventes

De acuerdo con la figura, las catequinas representan cerca del 50% de los fenoles presentes en los extractos de *C. sinensis*, mientras que los flavonoles representan menos del 10%.

Tanto en el CTF y el CTC se encontraron diferencias significativas entre los diferentes solventes de extracción, sin embargo, no hubo diferencias significativas en la determinación del CTFl.

El extracto 5a se dividió en dos partes, una de ellas se sometió a fraccionamiento mediante extracción líquido-líquido con acetato de etilo para obtener las fracciones Cs5.1 y Cs5.2, mientras que la otra parte se fraccionó mediante cromatografía de columna sobre Diaion HP-20, para obtener las fracciones Cs5.3, Cs5.4 y Cs5.5 (Figura 3).

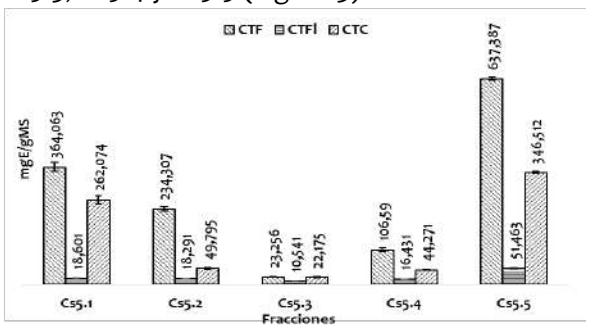


Figura 3. Determinación del CTF, CTFl y CTC en diferentes fracciones de *C. sinensis*

Los resultados del análisis del contenido de fenoles muestran que el proceso de fraccionamiento por extracción líquido-líquido, es menos eficiente en la obtención de extractos ricos en fenoles que el fraccionamiento mediante cromatografía con Diaion HP-20. La fracción Cs5.5 es la de mayor CTF, CTFl y CTC en todo el proceso.

El fraccionamiento mediante cromatografía de columna empleando la resina Diaion HP-20 es un excelente método de purificación. Así, la extracción con sistema heterogéneo cloroformo-metanol-agua (50:25:25) seguido del fraccionamiento mediante cromatografía de columna empleando Diaion HP-20, es una metodología recomendada para la obtención de fracciones ricas en compuestos fenólicos en *C. sinensis* y podría ser aplicada también en otras especies vegetales (Figura 4).

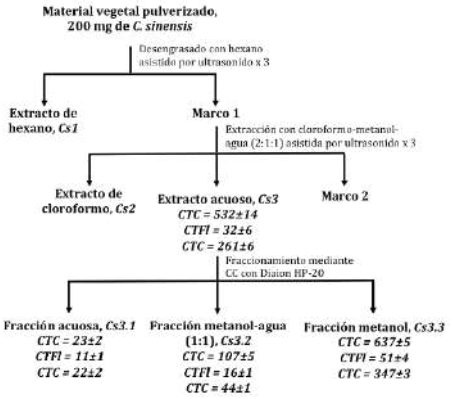


Figura 4. Metodología sugerida para la obtención de una fracción rica en compuestos fenólicos de *C. sinensis*

4. CONCLUSIONES

El empleo de metodologías a microescala tanto para la extracción como para la determinación de compuestos fenólicos, es muy recomendable ya que permite trabajar con grandes lotes de muestras en menor tiempo y con menor consumo de solventes en comparación con el método tradicional.

La obtención de extractos mediante el sistema de solventes cloroformo-metanol-agua, no solo ofrece un extracto acuoso con alto contenido de fenoles, sino que además ofrece un extracto de cloroformo en el cual se podrían identificar otro tipo de metabolitos secundarios.

El fraccionamiento de extractos de *C. sinensis* mediante cromatografía de columna sobre Diaion HP-20 permite obtener fracciones con mayor contenido de compuestos fenólicos frente a la extracción tradicional con acetato de etilo.

5. REFERENCIAS

1. Balasundram, N., K. Sundram, and S. Samman, *Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses.* Food Chemistry, 2006. 99(1): p. 191-203.
2. Hirvonen, T., et al., *Intake of flanonols and flavones and risk of coronary heart disease in male smokers.* Epidemiology, 2001. 12(1): p. 62-67.
3. Mennen, L.I., et al., *Consumption of Foods Rich in Flavonoids Is Related to a Decreased Cardiovascular Risk in Apparently Healthy French Women.* Journal of Nutrition, 2004. 134(4): p. 923-926.
4. Birt, D.F., S. Hendrich, and W. Wang, *Dietary agents in cancer prevention: flavonoids and isoflavonoids.* Pharmacology & Therapeutics, 2001. 90(2–3): p. 157-177.
5. Arai, Y., et al., *Structure–activity relationship of flavonoids as potent inhibitors of carbonyl reductase 1 (CBR1).* Fitoterapia, 2015. 101(0): p. 51-56.
6. Lorenzo, J.M. and P.E.S. Munekata, *Phenolic compounds of green tea: Health benefits and technological application in food.* Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2016. 6(8): p. 709-719.
7. Ng, H.S., et al., *Thermo-sensitive aqueous biphasic extraction of polyphenols from*

Camellia sinensis var. assamica leaves. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017. 79: p. 151-157.

8. Azevedo, R.S.A., et al., *Multivariate analysis of the composition of bioactive in tea of the species Camellia sinensis.* Food Chemistry, 2019. 273: p. 39-44.
9. Sutherland, B.A., R.M.A. Rahman, and I. Appleton, *Mechanisms of action of green tea catechins, with a focus on ischemia-induced neurodegeneration.* The Journal of Nutritional Biochemistry, 2006. 17(5): p. 291-306.
10. Folin, O. and V. Ciocalteu, *On tyrosine and tryptophane determinations in proteins.* J. Biol. Chem., 1927. 73: p. 627-650.
11. Singleton, V.L. and J.A. Rossi, *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents.* Am. J. Enol. Vitic., 1965. 16: p. 144-158.
12. Ainsworth, E.A. and K.M. Gillespie, *Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin-Ciocalteu reagent.* Nat. Protocols, 2007. 2(4): p. 875-877.
13. Céspedes, C.L., et al., *Antioxidant and cardioprotective activities of phenolic extracts from fruits of Chilean blackberry Aristotelia chilensis (Elaeocarpaceae), Maqui.* Food Chemistry, 2008. 107(2): p. 820-829.
14. Sanchez-Rangel, J.C., et al., *The Folin-Ciocalteu assay revisited: improvement of its specificity for total phenolic content determination.* Analytical Methods, 2013. 5(21): p. 5990-5999.
15. Goulas, V. and G.A. Manganaris, *Exploring the phytochemical content and the antioxidant potential of Citrus fruits grown in Cyprus.* Food Chemistry, 2012. 131(1): p. 39-47.
16. Pękal, A. and K. Pyrzynska, *Evaluation of Aluminium Complexation Reaction for Flavonoid Content Assay.* Food Analytical Methods, 2014. 7(9): p. 1776-1782.
17. Sun, B., J.M. Ricardo-da-Silva, and I. Spranger, *Critical Factors of Vanillin Assay for Catechins and Proanthocyanidins.* Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. 46(10): p. 4267-4274.

CARACTERIZACIÓN DE PECTINA OBTENIDA DE CÁSCARAS DE PLÁTANO (*Musa paradisíaca*) CON POTENCIAL APLICACIÓN EN SISTEMAS COLOIDALES

Méndez Morales, Paula Andrea [1]; López Osorio, Betty Lucy [2]

[1] Química. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería. GIEPRONAL. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. mendez515@gmail.com

[2] Instituto de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. CIENMATE. Universidad de Antioquia. bettylope@gmail.com

Resumen

La pectina es un heteropolisacárido de naturaleza hidrofílica y aniónica, que se encuentra en la pared de las células vegetales; y se obtiene principalmente por hidrólisis ácida de frutas, verduras y tubérculos. Colombia tiene gran variedad de frutos y verduras, y muchos de estos generan residuos orgánicos, los cuales podrían aprovecharse en estos procesos; permitiendo potencializar su uso y disminuir su impacto ambiental. A nivel industrial, la pectina tiene un amplio uso en la industria alimentaria y farmacéutica como gelificantes y estabilizantes. Estudios recientes han mostrado que la pectina tiene propiedades anti-inflamatorias, lo cual hace éste polímero atractivo para la preparación de sistemas coloidales que transporten principios activos en nanomedicina. El presente estudio se basa en la química de los materiales; donde se muestra la extracción de pectina de plátano *Musa paradisíaca*, utilizando un diseño factorial 2^2, donde el tipo de ácido (ácido clorhídrico (HCl) y ácido cítrico (AC)) y el pH (1-2), fueron las variables estudiadas; y se evalúo el efecto en el rendimiento de reacción, el peso molecular, el grado de esterificación, estabilidad térmica y aplicación en sistemas coloidales. Los resultados evidencian que la pectina obtenida a partir de HCl presenta un grado de esterificación (92-96%), menor peso molecular (28500 Da), menor rendimiento de reacción (6.2-7.8%) y menor estabilidad térmica (274.1 °C); pero permiten obtener coloides con menor tamaño de partícula (238-278 nm) y distribuciones de tamaño homogéneas, debido a que presentan mayor número de grupos carboxilatos (-COO-) que estabilizan los sistemas coloidales por repulsión electrostática (-34 y -42 mV).

Palabras claves: *coloide, pectina, peso molecular, polímero, residuo orgánico.*

1. INTRODUCCIÓN

Las pectinas son complejos heteropolisacáridos de naturaleza hidrofílica y aniónica, que se encuentran en la lámina media de la pared celular. A nivel biológico tiene la función de gel, adhesión y suavidad para proveer elongación a la pared de la célula vegetal; además confiere propiedades mecánicas a la planta. La estructura está compuesta en su mayoría de unidades de ácido galactosilurónico (GalA), y otros monosacáridos diferentes, como el GalA metilesterificado [1]. La pectina se obtiene principalmente por hidrólisis ácida de frutas como manzana, cítricos, cáscaras de plátano y naranja [2]; lo cual es una alternativa para el aprovechamiento de residuos orgánicos. En Colombia, la mayoría de las industrias no tienen un plan para la reutilización de estos residuos [3], por ello es importante explorar alternativas que minimicen el impacto ambiental. Actualmente, las pectinas son de importancia en la industria alimenticia como

gelificante y en la industria farmacéutica como estabilizante [4]. Además, estudios recientes han mostrado que presenta propiedades anti-inflamatorias, lo cual es de interés en el diseño de materiales funcionales en el transporte de principios activos, en nanomedicina [5]. Los nanotransportadores son sistemas biocompatibles que pueden prepararse a partir de polímeros biodegradables como la pectina, el quitosano [6], [7], el poliácido láctico, entre otros materiales que permiten obtener sistemas coloidales estables, a través de las diferentes fuerzas intermoleculares como repulsiones electrostáticas e intramoleculares como interacciones hidrofóbicas intercadena. La presente propuesta busca explorar el uso de residuos orgánicos de cáscaras de plátano *Musa paradisíaca*, en la extracción de pectinas para su aplicación en nanomedicina, a través del estudio del efecto de variables como pH y tipo de ácido; en las propiedades de peso molecular, el grado de esterificación; y a su vez, cómo afectan estas propiedades la formación de sistemas coloidales. El estudio está estructurado en tres etapas, la extracción de la pectina, la caracterización y aplicación en la formación de sistemas coloidales.

2. METODOLOGÍA

2.1 Extracción de la pectina

La pectina se extrajo de cáscaras de plátano verde *Musa paradisíaca* previamente secas y pulverizadas; por medio de hidrólisis ácida con disoluciones de ácido clorhídrico (HCl) y ácido cítrico (AC) a pH 1 y 2, durante 60 minutos y 85 °C. La pectina obtenida se caracterizó por: espectroscopia infrarroja en un equipo FTIR Perkin Elmer spectrum one, dispersando las muestras en KBr. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo Q500 de TA Instruments; las muestras fueron calentadas desde 30 °C hasta 750 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno. El peso molecular se obtuvo por viscosidad intrínseca, utilizando un viscosímetro No. 638H Canon-Fenske con Standard Test según ASTM D445, IP 71 e ISO 3104, y de acuerdo con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada. El grado de esterificación se determinó por titulación potenciométrica.

2.2 Obtención de sistemas coloidales a partir de la pectina extraída

Se prepararon disoluciones de pectina en dos concentraciones (1 y 2 mg/mL), utilizando como solvente agua ultrapura, y como método sonicación con una sonda de ultrasonido SONICS VCX130 vibra-cell, con una función de pulso on 2 s y off 2 s, con 90% de amplitud, 130 kW, durante 2 minutos. Los sistemas obtenidos se caracterizaron por dispersión de luz dinámica para establecer el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y el índice de polidispersidad (PdI), en un equipo HORIBA LB 550, en medio acuoso y a temperatura ambiente. Se determinó el potencial zeta en un equipo Malver zetasizer (nano series), para establecer la carga superficial de los sistemas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Extracción de pectina

Se nombrará Lote 1 y 2, a las muestras de pectina obtenidas con ácido clorhídrico a pH 1 y 2, respectivamente. Por su parte, los Lote 3 y 4, a las muestras obtenidas con ácido cítrico a pH 1 y 2, respectivamente.

3.1.1 Análisis infrarrojo

Las figuras 1a) y 1b) presentan los espectros infrarrojos de la pectina obtenida con HCl y AC, respectivamente. Se observa la presencia de las mismas bandas, sin embargo, de forma cualitativa se evidencia que el Lote 3 presenta de forma pronunciada la banda del grupo carbonilo de éster (1735 cm^{-1}), lo cual indica que tiene mayor porcentaje de grupos esterificados o un grado de esterificación mayor.; mientras que el Lote 4 presenta de forma pronunciada la banda de carboxilato (1648 cm^{-1}), lo cual implica que tiene un grado de esterificación menor.

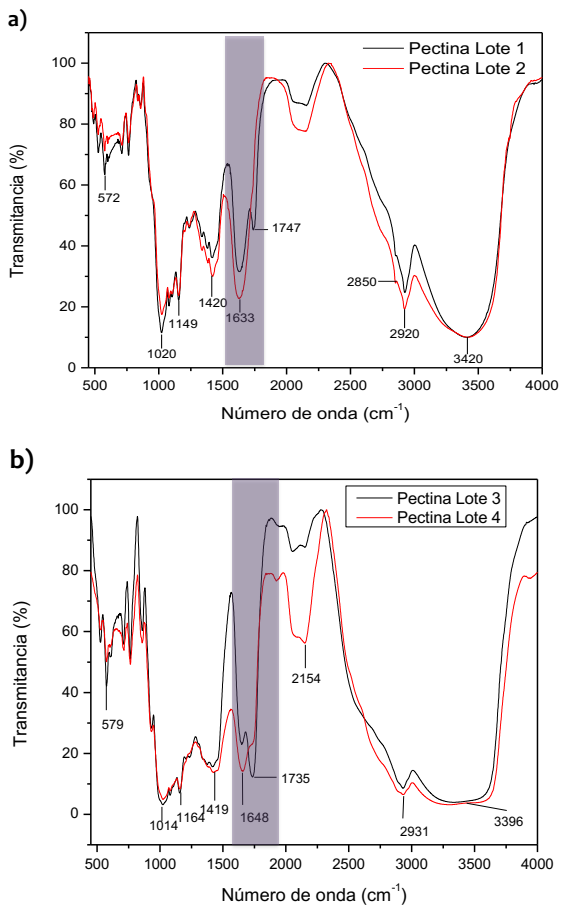


Figura 1. Análisis infrarrojo de la pectina obtenida con a) ácido clorhídrico y b) ácido cítrico.

3.1.2 Rendimiento de la extracción y medida del grado de esterificación por titulación potenciométrica e infrarrojo.

De acuerdo con la Tabla 1, se observa que los ácidos orgánicos como el AC favorecen un mayor rendimiento de la reacción, mientras que ácidos minerales como el ácido clorhídrico o ácido nítrico favorecen rendimientos de reacción bajos [8]; esto debido a que los ácidos fuertes pueden generar daños en la pared de la célula vegetal disminuyendo su extracción. Por su parte, los ácidos orgánicos favorecen grados de esterificación mayor y los ácidos fuertes menor grado de esterificación. Además, a través de la deconvolución de las áreas de las bandas de infrarrojo (1634 cm^{-1} y 1747 cm^{-1}) [9] se obtuvo el grado de esterificación y se comparó con los resultados obtenidos por titulación potenciométrica (TP); lo cual evidencia que dada la propiedad de gelificación, las cadenas de polímero pueden enrollarse y evitar una cuantificación confiable de los grupos –COOH libres por TP.

Tabla 1. Rendimiento de la extracción y grados de esterificación obtenidos por TP e infrarrojo.

Muestra	Rendimiento de la reacción	Grado de esterificación TP - (FTIR)
Lote 1	7.8%	96% - (33%)
Lote 2	6.2%	92% - (11%)
Lote 3	23.9%	43% - (79%)
Lote 4	18.1%	86% - (40%)

La Tabla 2 nos muestra que la pectina es aniónica, con una potencial zeta negativo. Por su parte, el peso molecular es mayor en el sistema obtenido con HCl; ya que un sistema menos esterificado no favorece la eliminación beta en las cadenas de pectina y por ende la depolimerización no se favorece [10].
La estabilidad térmica indica que el sistema con mayor peso molecular (pectina de HCl) es más estable.

Tabla 2. Potencial zeta, peso molecular y análisis termogravimétrico de la pectina extraída a diferentes condiciones de hidrólisis.

Muestra	Potencial zeta (mV)	Peso molecular (Da)	TGA (°C)
Lote 1	**-28.6 ± 1.6**	**30000**	**298**
Lote 2	**-34.8 ± 0.9**	**28500**	
Lote 3	**-11.8 ± 0.3**	**3000**	**274**
Lote 4	**-9.8 ± 1.3**	**4500**	

3.2 Obtención de sistemas coloidales a partir de la pectina extraída

Un sistema coloidal es un sistema heterogéneo, el cual se basa en pequeñas partículas dispersas en una solución [11]. En este trabajo se evalúo la obtención de sistemas coloidales a partir de pectina con diferentes propiedades fisicoquímicas (peso molecular, grado de metoxilación), y como estas influyen en el tamaño de partícula, PdI y carga superficial de los coloides. De acuerdo con la Figura 2, se observa que a menor concentración de pectina se favorece un menor tamaño de partícula >300 nm. Se observa que la muestra L1, con mayor peso molecular y grado de esterificación, presenta un tamaño de partícula más homogéneo a diferentes concentraciones, posiblemente las interacciones hidrofóbicas de los grupos metoxilo presentes en la estructura y las repulsiones electrostáticas de los grupos carboxilo, favorecen la formación de sistemas coloidales más estables [12].

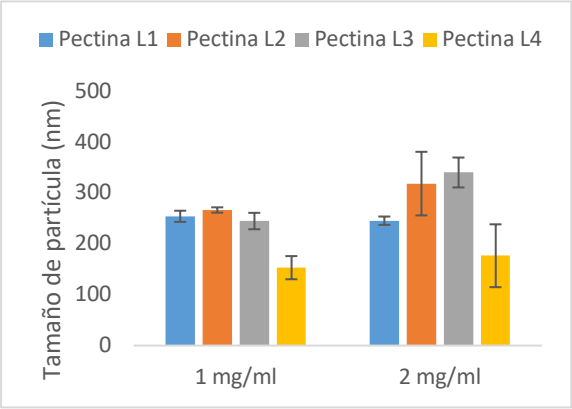


Figura 2. Tamaño de partícula de los sistemas coloidales obtenidos con los diferentes lotes de pectina, con concentración 1 y 2 mg/ml.

La Figura 3 evidencia que las muestras Lote 1 y 2, con mayor peso molecular y longitud de cadena mayor, permiten que los grupos $-COO^-$ estén más expuestos y distribuidos a lo largo de la cadena; evidenciando un potencial zeta más negativo, independiente de la concentración.

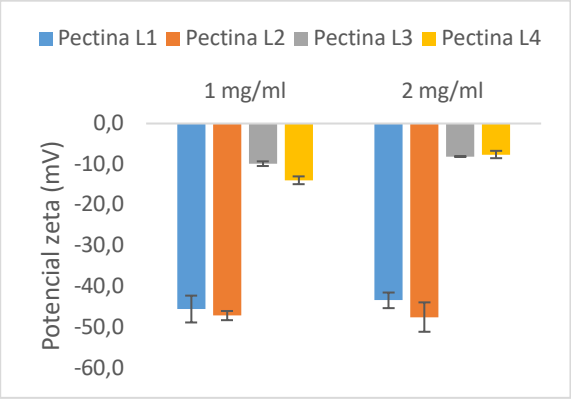


Figura 3. Potencial zeta de los sistemas coloidales obtenidos con los diferentes lotes de pectina, con concentración 1 y 2 mg/ml.

La Figura 4 evidencia la estabilidad o distribución de tamaño de partícula. Los Lotes 3 y 4 presentan una distribución de tamaño más amplia a mayor concentración de pectina, esto debido a que el PM bajo no favorece las interacciones intermoleculares y posiblemente no se favorecen las interacciones hidrofóbicas entre los grupos metoxilo, dada la heterogeneidad de las cadenas del polímero.

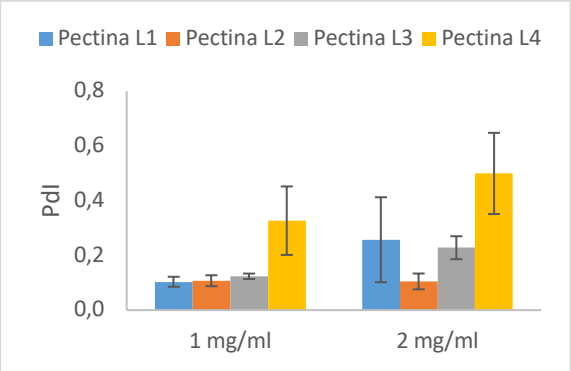


Figura 4. PdI de los sistemas coloidales obtenidos con los diferentes lotes de pectina, con concentración 1 y 2 mg/ml.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La pectina se extrajo bajo condiciones de hidrólisis ácida, donde el tipo de ácido presenta efecto en las propiedades como peso molecular, grado de esterificación,

rendimiento de la reacción y estabilidad térmica. Así, ácidos fuertes favorecen menor %DE, mayor PM, mayor estabilidad térmica y menor rendimiento de reacción.

La pectina extraída permite obtener sistemas coloidales; encontrándose que el grado de esterificación de la pectina y el peso molecular influyen en el tamaño de partícula, PdI y potencial zeta de los coloides; logrando obtener sistemas coloidales más estables con pectina de menor grado de esterificación. Dado que el peso molecular y las repulsiones electrostáticas de los grupos carboxilo favorecen la formación de partículas y su estabilidad en medio acuoso.

REFERENCIAS

[1] S. Y. Chan, W. S. Choo, D. J. Young, and X. J. Loh, "Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology," *Carbohydr. Polym.*, 2016.

[2] T. Í. S. Oliveira *et al.*, "Optimization of pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology," *Food Chem.*, vol. 198, pp. 113–118, 2016.

[3] E. N. Medellín *et al.*, "Valoración de residuos agroindustriales - frutas- en Medellín y el sur del Valle de Aburrá, Colombia," *Rev. Fac. Nac. Agron.*, vol. 61, no. 1, pp. 4422–4431, 2008.

[4] M. Pagliaro *et al.*, "Pectin Production and Global Market," *Agro Food Ind. Hi Tech*, vol. 27, no. 5, pp. 17–20, 2016.

[5] S. V. Popov *et al.*, "Chemical composition and anti-inflammatory activity of a pectic polysaccharide isolated from sweet pepper using a simulated gastric medium," *Food Chem.*, vol. 124, pp. 309–315, 2011.

[6] V. B. V. Maciel, C. M. P. Yoshida, and T. T. Franco, "Chitosan/pectin polyelectrolyte complex as a pH indicator," *Carbohydr. Polym.*, vol. 132, pp. 537–545, 2015.

[7] S. V. Popov, P. A. Markov, G. Y. Popova, I. R. Nikitina, L. Efimova, and Y. S. Ovodov, "Anti-inflammatory activity of low and high methoxylated citrus pectins," *Biomed. Prev. Nutr.*, vol. 3, pp. 59–63, 2013.

[8] X. Huang, D. Li, and L. jun Wang, "Characterization of pectin extracted from sugar beet pulp under different drying conditions," *J. Food Eng.*, vol. 211, pp. 1–6, 2017.

[9] J. Mierczyńska, J. Cybulska, and A. Zdunek, "Rheological and chemical properties of pectin enriched fractions from different sources extracted with citric acid," *Carbohydr. Polym.*, 2017.

[10] O. Kurita, T. Fujiwara, and E. Yamazaki, "Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid," *Carbohydr. Polym.*, vol. 74, no. 3, pp. 725–730, 2008.

[11] C. Hiemenz, Paul. Rajagopalan, Raj. "Principles of Colloid and Surface Chemistry", *Third edition*, Marcel Dekker editorial, chapter 1 , 1997.

[12] H. Jonassen, A. Treves, A. L. Kjøniksen, G. Smistad, and M. Hiorth, "Preparation of ionically cross-linked pectin nanoparticles in the presence of chlorides of divalent and monovalent cations," *Biomacromolecules*, 2013.

MODIFICACIÓN DE CATÉTERES DE POLI(CLORURO DE VINILO) CON POLÍMEROS TERMO Y pH SENSIBLES PARA POTENCIALES APLICACIONES EN LIBERACIÓN CONTROLADA DE FÁRMACOS

Duarte Peña, Lorena*; López Saucedo, Felipe; Bucio Carrillo, Emilio

Instituto de Ciencias Nucleares. Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica, Universidad Nacional Autónoma de México. lorena.duarte@nucleares.unam.mx

Resumen

Catéteres de poli(cloruro de vinilo) (PVC) grado médico fueron modificados superficialmente con *N*-isopropilacrilamida (NIPAAm) y 4-vinilpiridina (4VP), para la formación de polímeros con propiedades termo- y –pH sensibles, respectivamente. El proceso se realizó empleando radiación ionizante (rayos gamma) por los métodos de preirradiación oxidativa e irradiación directa. Una vez obtenido el copolímero de injerto (PVC-*g*-NIPAAm)-*g*-4VP se purificó extrayendo el homopolímero y monómero residual con metanol, para su posterior caracterización mediante infrarrojo (FTIR), hinchamiento límite, determinación de temperatura crítica de solución (LCST) y pH crítico.

Palabras claves: Poli(cloruro de vinilo); *N*-isopropilacrilamida; 4-vinilpiridina, polímeros estimulo-sensibles; radiación ionizante.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los biomateriales poliméricos son una herramienta de uso común en los tratamientos médicos, debido a la versatilidad de sus propiedades [1]. Sin embargo, las superficies poliméricas son propensas a la formación de biopelículas bacterianas [2], lo cual conlleva a un incremento de la resistencia a los antibióticos, causando infecciones de difícil tratamiento. Las infecciones nosocomiales afectan a una gran cantidad de pacientes a nivel mundial, siendo una de las principales causas de aumento en el tiempo de hospitalización; elevando la mortalidad y produciendo mayor gasto de recursos [3].

Una alternativa para la prevención de este tipo de enfermedades es la producción de materiales con la capacidad de evitar la colonización bacteriana o fúngica. Con este fin se han formulado algunas alternativas, por ejemplo, Arenas, et al [4], realizaron la modificación de catéteres de PVC injertando (NIPAAm) mediante radiación gamma; Ogata, et al [5], modificaron películas de PVC con 4-vinilpiridina para proveerles propiedades antimicrobianas; y Wu, et al [6], estudiaron la aminación y cuaternización de fibras de PVC; en que se logró mejorar las propiedades antiadherentes.

El objetivo de la presente investigación es la modificación superficial de catéteres de PVC, utilizando radiación gamma, para proporcionales la capacidad de cargar y liberar fármacos, a través de un sistema de liberación estímulo-sensible. Este sistema tiene la ventaja de proteger al sistema de las infecciones evitando efectos colaterales de la administración sistémica de altas dosis de antibióticos.

Se propone la modificación mediante radiación gamma, de la superficie de catéteres de PVC con un injerto binario de NIPAAm y 4VP, [(PVC-*g*-NIPAAm)-*g*-4VP]. El PNIPAAm es termosensible, mientras que la P4VP es pH sensible; siendo un sistema con características que podrían permitir la

liberación de fármacos a condiciones semejantes a las del cuerpo humano. El uso de radiación ionizante permite la obtención de materiales con alta pureza, ya que elimina el empleo de catalizadores, iniciadores o aditivos que son necesarios para el proceso de polimerización y en algunos casos presentan toxicidad [7]. Para el primer injerto se utilizó el método de preirradiación oxidativa y se estudió el efecto de dosis bajas. El segundo injerto se realizó por el método directo y se estudió el efecto del porcentaje de primer injerto, dosis, la concentración de monómero y disolvente. Los materiales se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja y se realizó el estudio de hinchamiento límite, temperatura critica de solución (Lower Critical Solution Temperaure, LCST) y pH crítico.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Catéteres de PVC de Spectra Hardware Inc, fueron utilizados como sustratos. NIPAAm de Aldrich Co, USA, la cual fue recristalizada en una mezcla tolueno: hexano (1:4). 4VP de Aldrich Co, USA, destilada al vacío a 65 °C. Fuente de cobalto60 (^{60}Co Gammabeam 651-PT) con una actividad de 2.35 x 10^{15} Bq, del Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

2.2. Síntesis de PVC-g-NIPAAm por preirradiación oxidativa

Se colocó un catéter de 6 cm, previamente pesado, en una ampolleta de vidrio, la cual se irradió a diferentes dosis 5, 10, 15, 20, 25 kGy en presencia de aire. Posteriormente, se agregó 10 mL de solución acuosa 1M de NIPAAm, se desgasificó por desplazamiento de aire con burbujeo de argón. Las muestras fueron selladas y calentadas en un baño maría a 70 °C durante 12 horas. Finalmente, se lavaron con metanol para retirar el monómero no injertado, se secaron 12 h a 60 °C, y se calculó el porcentaje de injerto siguiendo la ecuación 1.

$$\text{Injerto (\%)} = [(W_f - W_i)*100]/W_i \qquad \text{Eq. (1)}$$

Donde:

- W_f: peso de la muestra injertada (g)
- W_i: peso inicial de la muestra (g)

2.3. Síntesis de (PVC-g-NIPAAm)-g-4VP por método directo

Se colocó la muestra de PVC-g-NIPAAm en una ampolleta de vidrio, se agregó la solución correspondiente de H2O/MeOH y 4VP, se desgasificó por desplazamiento de aire con burbujeo de argón. Se irradiaron las ampolletas selladas empleando radiación gamma. Posteriormente, los catéteres injertados se lavaron, secaron y se calculó el porcentaje de injerto utilizando la ecuación 1.

Se estudiaron los efectos de las condiciones de reacción sobre el porcentaje de injerto, variando:

- Relación agua: metanol en el disolvente: (20:80), (30:70), (40:60), (50:50), (60:40), (70:30) y (80:20), con una concentración de 50 % 4VP y una dosis de 15 kGy.

- Concentración de 4VP: 20, 30, 40, 50, 60 y 70 % de 4VP en agua: metanol (1:1) a una dosis de 15 kGy.

- Dosis: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 kGy, a una concentración de 50 % 4VP en solución agua: metanol (1:1).

2.4. Caracterización por espectroscopia infrarrojo (FTIR)

El catéter de PVC testigo y los catéteres modificados se analizaron por espectroscopia FTIR en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 (Perkin Elmer Cetus Instruments, Norwalk, CT) con 16 escaneos.

2.5. Determinación de hinchamiento límite

Se pesó la muestra seca y se colocó en un vaso con agua destilada a 25 °C, cada 15 minutos durante las primeras dos horas y después cada 4 horas durante 12 horas y finalmente cada 12 hasta completar 48 h, se retiró la muestra, se eliminó el agua excedente y se pesó. El porcentaje de hinchamiento (H %) se determinó utilizando la ecuación 2.

$$H (\%) = [(W_2-W_1)*100]/W_1 \quad \text{Eq. (2)}$$

Donde:

- W_2: peso de la muestra después de hinchar (g)
- W_1: peso inicial de la muestra (g)

2.6. Determinación de la LCST

Se pesó la muestra seca y se colocó en un vaso con agua destilada, se varió la temperatura de 5 a 60 °C, utilizando un baño maría. La muestra se mantuvo en el baño durante 24 h para cada temperatura, después de lo cual se retiró el exceso de agua y se determinó el porcentaje de hinchamiento (Eq. 2).

2.7. Determinación del pH Crítico

Se prepararon soluciones amortiguadoras de fosfatos de pH: 2, 4, 6, 8, 10 y 12. Se pesó la muestra seca y se adicionó la primera solución, manteniendo a 25 °C durante 24 h, posteriormente se retiró el exceso de solución y se calculó el porcentaje de hinchamiento con la Eq. 2, el mismo procedimiento fue utilizado con las demás soluciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de PVC-g-NIPAAm por el método de preirradiación oxidativa

El análisis de las diferentes variables que afectan el injerto de NIPAAm sobre PVC fue estudiado por Arenas, et al [4], encontrando las condiciones óptimas de reacción. Sin embargo, este trabajo estudió dosis altas, por lo que se realizó una cinética a dosis menores. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos. Se observa que a mayores dosis el porcentaje de injerto es mayor, lo cual puede atribuirse a la mayor presencia de radicales [8].

Tabla 1. Efecto de la dosis en el porcentaje de injerto de PVC-g-NIPAAm

Dosis (kGy)	Injerto (%)	Dosis (kGy)	Injerto (%)
5	0.0	20	26.8
10	4.2	25	41.9
15	16.8		

3.2. Síntesis de (PVC-g-NIPAAm)-g-4VP por método directo

Catéteres de PVC modificados, PVC-g-NIPAAm (42%) fueron utilizados para estudiar las diferentes variables que afectan el porcentaje de injerto por el método directo:

3.2.1 Efecto de la relación agua: metanol: se observó un comportamiento de campana, con un máximo a una relación agua: metanol (30:60), el solvente tiene un efecto importante en la polimerización, ya que sufre radiólisis al ser expuesto a la radiación gamma, produciendo especies radicalarias que pueden promover o inhibir la reacción [9].

3.2.2 Efecto de la concentración de 4VP: se evidenció un comportamiento de campana, con un injerto máximo de 50 %, con una solución de 4VP al 60%. A concentraciones mayores de 60% el porcentaje de injerto disminuyó, lo cual puede atribuirse una mayor formación de homopolímero debido a la saturación del sistema.

3.2.3 Efecto de la dosis: se determinó un incremento continuo en el porcentaje de

injerto de 4VP con la dosis, con un máximo de 87.5% a 30 kGy.

Adicionalmente, se estudió la modificación de catéteres de PVC testigo con injertos de 4VP, al comparar los resultados con los obtenidos sobre catéteres modificados, en las mismas condiciones se observó que los catéteres modificados permiten injertos de 4VP mayores, posiblemente por una mejor interacción entre la superficie y la solución monomérica.

3.3. Caracterización por espectroscopia infrarrojo

El espectro FTIR del catéter de PVC testigo presentó bandas a: 2292 cm^{-1} de los estiramientos C-H de grupos $-CH_2-$, 1459–1267 cm^{-1} de los estiramientos C-Cl; adicionalmente, una banda 1745 cm^{-1} característica del plastificante. El espectro de PVC-*g*-NIPAAm, además de las señales propias del PVC, mostró bandas en: 2970 cm^{-1} atribuida a los estiramientos C-H de grupos $-CH_3$, 1655 cm^{-1} característica de los estiramientos C=O y en 3268 y 1542 cm^{-1}de vibraciones N-H. Finalmente, el espectro de (PVC-*g*-NIPAAm)-*g*-4VP, a parte de las bandas anteriores presentó señales a 1597 y 1557 cm^{-1} de la amina aromática, y a 820 cm^{-1} de las vibraciones C-H fuera del plano [9].

3.4. Determinación del hinchamiento límite

El porcentaje de hinchamiento de los catéteres modificados PVC-*g*- NIPAAm (42 %) y (PVC-*g*-NIPAAm (42 %))-*g*-4VP (23%) presentó un incremento acelerado en las primeras 4 horas, posteriormente este disminuyó hasta permanecer constante a las 24 h, tiempo de hinchamiento límite. El PVC testigo no mostró hinchamiento.

3.5. Determinación de la LCST

Tabla 2. LCST*

Muestra	LCST (°C)
PVC	No presenta
PVC-*g*-NIPAAm (42%)	33
(PVC-*g*-NIPAAm (42%))–*g*-4VP (23%)	37

*hinchado 24 h

En la Tabla 2 se muestran las LCST de los catéteres de PVC, y los catéteres modificados.

El catéter de PVC testigo no presentó termosensibilidad, el modificado con NIPAAm mostró una LCST ⊕ 33 °C la cual corresponde la LCST del PNIPAAm, al realizar el segundo injerto, se observó un desplazamiento de la LCST a una temperatura mayor, lo que indica que una buena interacción entre los injertos.

3.6. Determinación del pH crítico

En la Tabla 3 se muestran los pH críticos de los catéteres de PVC, y los catéteres modificados.

Tabla 3. pH critico*

Muestra	pH critico
PVC	No presenta
PVC–*g*–4VP (23%)	5
PVC-*g*-NIPAAm (42 %)	No presenta
(PVC-*g*-NIPAAm (442%))–*g*-4VP (23%)	6

*25 °C, hinchado 24 h

La P4VP es un polímero pH sensible, a pH ácidos la amina se encuentra protonada y permite mayor interacción con el medio acuoso a través de fuerzas intermoleculares; a pH básicos la amina se desprotona, favoreciendo las fuerzas intramoleculares, lo que conlleva al colapso la cadena.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La modificación de PVC con radiación gamma fue exitosa, logrando la síntesis de copolímero de injerto de (PVC-*g*-NIPAAm)-*g*-4VP. El cual presenta termo y pH respuesta a condiciones cercanas a las corporales (LSCT 37 °C y pH critico 6), además de mostrar afinidad con soluciones hidrofílicas.

Se propone usar este sistema estimulo-sensible para la liberación de fármacos que permitan evitar la formación de biopelículas bacterianas, mediante la dosificación continúa de un antibiótico de amplio espectro o un antiséptico.

AGRADECIMIENTOS

Al PROYECTO DGAPA-PAPIIT IN201617 por el financiamiento. Al M. en C. Benjamín Leal, al Sr. Martín Cruz y al Dr. Guadalupe G. Flores-Rojas del ICN-UNAM por el apoyo técnico.

REFERENCIAS

[1] Khan, H., Kanwal, F. and Mehboob, R. Nosocomial infections: Epidemiology, prevention, control and surveillance. Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, vol 7, 2017, p. 478–482.

[2] Stickler, D.J. Bacterial biofilms in patients with indwelling urinary catheters. Nat. Clin. Pract, vol. 5, 2008, p. 598–608.

[3] Jenkins, D. Nosocomial infections and infection control. Prevention and control of infection. Medicine, vol.45, 2017, p. 629–633.

[4] Arenas, E., Bucio, E., Burillo, G. and López, G. Radiation grafting of N-isopropylacrylamide onto poly (vinyl chloride) tubes by gamma irradiation. Polymer Bulletin, vol. 58, 2006, p. 401–409.

[5] Ogata, T., Nagasako, T., Umeki, Y., Kurihara, S. and Nonaka, T. Synthesis, properties, and functions of thermosensitive copolymers having pyridyl and/or pyridinium groups. Reactive &Functional Polymers, vol 67, 2007, p. 700–707.

[6] Wua, C., Wanga, Z., Liua, S., Xieb, Z., Chena, H. and Lua, X. Simultaneous permeability, selectivity and antibacterial property improvement of PVC ultrafiltration membranes via in-situ quaternization. Journal of Membrane Science, vol. 548, 2018, p. 50–58.

[7] Meléndez-Ortiz, I., Varca, G., Lugão, A. and Bucio, E. Smart Polymers and Coating Obtained by Ionizing Radiation: Synthesis and Biomedical Applications. Open Journal of Polymer Chemistry, vol. 5, 2015, p. 17-33.

[8] Contreras-García, A., Ramírez-Jiménez, A. and Bucio, E. Gamma Rays: Technology, Applications, and Health Implications. Chapter 12: Grafting polymerization induced by gamma rays. Nova Publishers, Editor: Istvan Bikit, 2013, p. 287-317.

[9] Meléndez-Ortiz H. I., Bucio, E. and Burillo, G. Radiation grafting of 4-vinylpyridine and N-isopropylacrylamide onto polypropylene to give novel pH and thermo-sensitive films. Radiation Physics and Chemistry, vol. 78, 2009, p. 1–7.

NANOCRISTALES LUMINISCENTES DE CdTe SOPORTADOS SOBRE NANOCELULOSA COMO SENSOR EN LA DETECCIÓN DE METALES PESADOS (Hg^{+}, Hg^{2+}, Ag^{+} y Pb^{2+}) EN SOLUCIÓN ACUOSA: UNA APLICACIÓN MEDIO AMBIENTAL

Peña González, Paula Tatiana;[1] Rueda Wandurraga, Veronic Lucia;[1] Hernández Celi, Inés;[1,2] Martínez-Bonilla, Carlos Andres[1,3]

[1] Química Ambiental, Facultad de Química Ambiental, Laboratorio de Investigación y Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.

[2] GICIBAYA, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.

[3] GINMEA, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.

E-mail: carlos.martinez02@ustabuca.edu.co; camartinez885@gmail.com

Resumen

El desarrollo de sensores ha tomado gran parte del interés científico en la última década. El origen de dicho interés reside en el importante papel que juegan al momento de detectar la presencia de ciertos analitos. En general, los sensores están anclados a dispositivos o materiales compuestos y son empleados principalmente para identificar cuali- y/o cuantitativamente un analito bajo ciertas condiciones. Dentro del conjunto de analitos que pueden ser detectados por este tipo de sensores sobresalen los metales pesados (MPs) por su presencia latente en el ambiente y reservorios de agua natural potable. Pese a que algunos MPs son biológicamente esenciales para la supervivencia de animales y plantas, otros pueden conducir la toxicidad al medio en concentraciones altas y causar afectaciones a la salud humana. En el presente trabajo, puntos cuánticos (*quantum dots*, QDs) de CdTe recubiertos por ácido tioglicólico (TGA) son utilizados como sondas fluorescentes para la detección de metales pesados. Estas nanopartículas fueron soportadas sobre nanocelulosa bacteriana generando un nanocomposito denominado *nanopapel*. El efecto de la evaluación de diferentes metales sobre el *nanopapel* reveló una marcada sensibilidad al Pb^{2+}, Ag^{1+}, Hg^{1+} y Hg^{2+} luego de que el composito perdiera su luminiscencia a concentraciones < 1 mM. Este enfoque representa un sinergismo entre las reconocidas propiedades de los QDs y la nanocelulosa bacteriana, un material reconocido su carácter renovable, sus propiedades mecánicas y su adaptable superficie química.

Palabras claves: nanopartículas, puntos cuánticos, nanocelulosa, metales pesados.

1. INTRODUCCIÓN

La polución se refiere a la contaminación del medio ambiente, inicialmente del aire y por efectos de precipitación finalmente del agua [1]. Las actividades humanas relacionadas principalmente con la industria aportan la mayor parte de esta polución global. Eventos geológicos como erupciones volcánicas aportan también polución al medio, sin embargo, la naturaleza tiene la capacidad de amortiguar dicho desequilibrio a través de procesos biológicos evolucionados durante el tiempo de vida del planeta. Caso contrario ocurre con la polución por actividades humanas en donde se ha desplazado la balanza de manera casi irreversible

eliminando la posibilidad de restablecer el equilibrio de manera natural. El mapa de distribución del índice de polución ubica a Colombia en un valor intermedio (63.19/120), un dato alarmante para un país no industrializado que evidencia un nivel de contaminación elevado en relación con su producción industrial. Datos específicos para Colombia en el año 2013 revelan muestreos de MPs como cadmio (Cd), cromo (Cr), plomo (Pb) y mercurio (Hg) realizados por el IDEAM en diferentes ríos a través de todo el territorio [2].

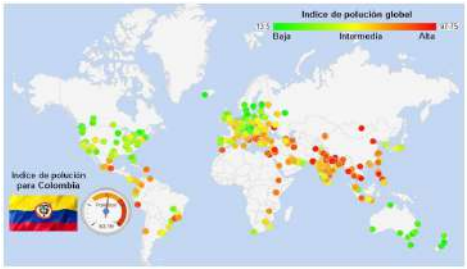
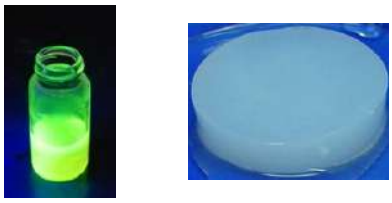


Figura 1. Índice de polución global reportado para el año 2017 [2].

Esta situación obliga a iniciar, promover y fortalecer los programas de saneamiento, los cuales abarcan la detección o monitoreo de MPs en agua naturales en primera instancia. Estos programas deben estar apoyados por tecnologías emergentes como la *bio-* y *nano*tecnología, ya que tienen la capacidad de desarrollar procesos y estrategias experimentales que permitan la detección, cuantificación y último término, remediación de la contaminación.

El desarrollo de materiales a escala *nano*-métrica, es decir entre 1 a 100 nanómetros (1nm, la millonésima parte de un cabello humano) ha revolucionado parte del interés científico mundial. Los bloques de construcción de los nanomateriales o nanoestructuras son las nanopartículas (NPs), entidades atómicas que pueden tener diferente origen, composición y morfología; sin embargo, confluyen en un solo aspecto, las propiedades físicas, químicas, ópticas, térmicas y eléctricas son totalmente únicas y diferentes que las del mismo material con tamaño macroscópico (> 1 mm). En este grupo, sobresalen las NPs de semiconductores nanocristalitos o QDs y la nanocelulosa bacteriana [3].



(a) (b)

Figura 2. Nanomateriales: puntos cuánticos (a) y nanocelulosa bacteriana (b).

En el área de los sensores, la incorporación de nanomateriales y nanoestructuras ha llevado a un avance significativo en el desempeño de dispositivos de detección en términos de sensibilidad, selectividad, multi detección y portabilidad [4].

En el presente trabajo se presenta el desarrollo de un nanocomposito basado en QDs compuestos de CdTe-TGA y nanocelulosa bacteriana. La evaluación del nanocomposito frente a soluciones equimolares (1 mM) de diferentes MPs mostro la detección selectiva de algunas especies en solución acuosa. La detección estuvo asociada a la perdida de la fluorescencia de las NPs por acción de la interacción con la superficie del nanopapel.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de QDs

Los QDs fueron sintetizados en medio acuoso siguiendo el procedimiento descrito por Ramírez y Weiss [5a,b], con algunas modificaciones. El procedimiento consiste en la reacción de la fuente de cadmio (dicloruro de cadmio, $CdCl_2$), y el ligando (ácido tioglicólico, TGA) para la formación del

carboxilato bajo pH básico (pH 8 – 10). Este complejo reacciona en solución acuosa a 100 °C con la fuente de calcogenuro (NaHTe), el cual es preparado previamente por la reacción entre el telurio (telurio metálico, Te) y el borohidruro de sodio ($NaBH_4$).

2.2. Producción de nanocelulosa bacteriana

La nanocelulosa fue producida por bacterias del género *Gluconacetobacter* bajo crecimiento estático utilizando como medio de cultivo glucosa, extracto de salvado, extracto de levadura, Na_2HPO_4 y ácido cítrico [6]. Bajo este método se produce la nanocelulosa en forma de película superficial en la interfase aire-líquido a temperatura ambiente visiblemente plana la cual puede ser procesada posteriormente con un tratamiento alcalino.

2.3. Ensamble del nanocomposito: nanopapel

El ensamble se realizó mezclando los QDs en disolución acuosa con pulpa de nanocelulosa previamente sonicada. La mezcla es dispuesta sobre una maya (tamiz N° 100) para permitir que el solvente remanente sea eliminado. Una vez formadas las membranas se realiza el secado por medio de una estufa a 60 °C hasta obtener una película delgada o *nanopape*l que corresponde al nanocomposito.

2.4. Evaluación de nanopapel frente a MPs

El nanopapel fue puesto en contacto en forma de tiras en soluciones equimolares ($1x10^{-3}$ mol L^{-1}, 1 mM) de los MPs arsénico (As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), plata (Ag), cobre (Cu), mercurio (Hg), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn) y cinc (Zn). A partir de esta de la observación bajo luz ultravioleta se considera positivo el ensayo si el MP genera un cambio en la intensidad de la luminiscencia o cambio de color sobre el nanosensor.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de las nanopartículas fue realizada exitosamente mostrando la luminiscencia característica de los QDs bajo luz UV (254 nm) (Figura 3). Este tipo de nanopartículas modifica su longitud de onda de emisión de acuerdo con el tamaño de la NP y el tiempo de reacción. A mayor tiempo de reacción hay un corrimiento desde el verde hasta el rojo.

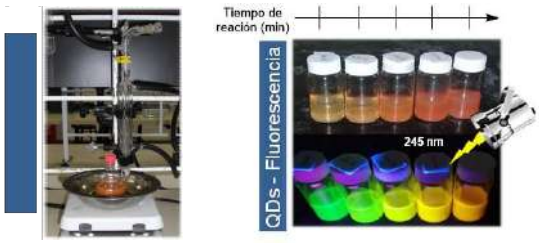


Figura 3. Síntesis de los QDs compuestos de CdTe-TGA.

Los rasgos estructurales de los QDs fueron analizados por espectroscopia UV-vis e IR (Figura 4), reconociendo las longitudes de absorción máximas y las señales correspondientes a los grupos funcionales presentes en el ligando utilizado en la síntesis.

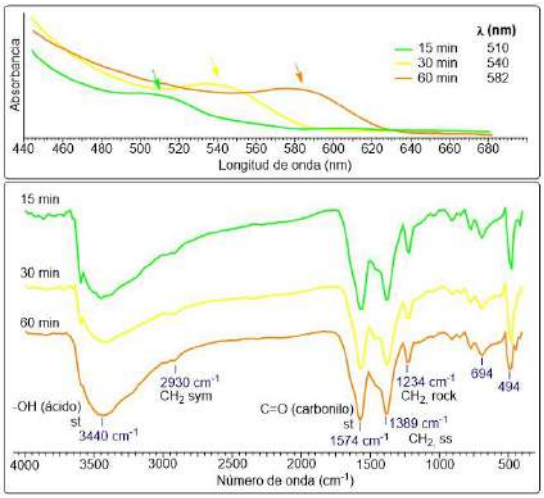


Figura 4. Caracterización de los QDs preparados.

Una vez obtenidos los QDs, en ensamble del nanocomposito fue realizado generando una membrana o nanopapel. Se evidencio que la nanocelulosa bacteria retiene los QDs en sus

fibras. Este comportamiento fue verificado al introducir parte del nanopapel en agua destilada (donde los QDs son solubles) y observar que los QDs no se liberan de la celulosa al agua. Con este comportamiento se puede garantizar que la interacción entre los MPs y su detección se dará sobre el nanopapel y no en la disolución (Figura 5).

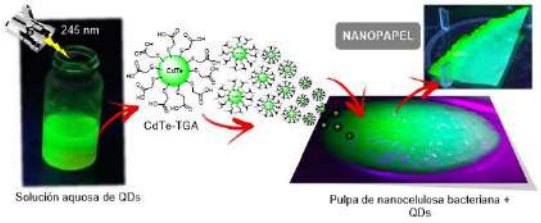
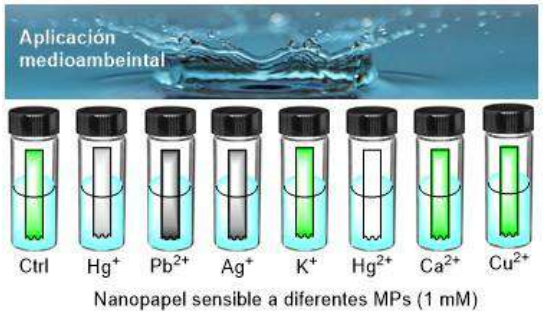


Figura 5. Ensamble de nanopapel.

La evaluación realizada del nanopapel mostró una respuesta positiva a las especies metálicas Pb^{2+}, Ag^{1+}, Hg^{1+} y Hg^{2+}. Muchas de estos metales son el origen de numerosos problemas medioambientales asociados a la toxicidad en medio acuáticos y por ende del agua natural. Se resalta que el nanosensor evaluado fue selectivo, es decir, mostró una respuesta diferenciada para cada especie de MPs. En el caso de Pb^{2+}, Ag^{1+}, Hg^{1+} se observó la desaparición de la luminiscencia acompañada de la aparición del color gris y negro diferenciado para cada MPs. Selectivamente para el Hg^{2+} se observó la desaparición de la luminiscencia acompañada de la coloración blanca sobre la superficie del papel. Estos resultados postulan al nanopapel desarrollado como una herramienta sensible y selectiva para la detección MPs que puede ser optimizada.



4. CONCLUSIONES

- ✓ La detección de MPs por acción de nanocomposito QDs-celulosa bacteriana representa una aplicación nanotecnológica en el desarrollo de quimiosensores que a la fecha no se ha reportado en investigación alguna.
- ✓ La detección y respuesta por parte del nanosensor es selectiva al MPs presente en la solución.
- ✓ Se plantea exponer el nanopapel ensamblado a soluciones de menor concentración para evaluar la concentración mínima en la cual es posible observar una respuesta consistente.
- ✓ Los resultados obtenidos abren la puerta al desarrollo y optimización el nanocomposito ensamblado, actividad que hace parte de la hoja de ruta del desarrollo de las líneas de investigación en el grupo de investigación GINMEA.

5. REFERENCIAS

[1] Estrada Paneque, A., Gallo González, M., & Nuñez Arroyo, E. Contaminación ambiental, su influencia en el ser humano, en especial: el sistema reproductor femenino. Universidad y Sociedad [seriada en línea], 2016, 8 (3). p. 80-86.

[2] IDEAM, Estudio Nacional del Agua. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales., 2015.

[3] H. S. Mansur. Quantum dots and nanocomposites. Wiley Interdiscip. Rev. Nanomed. Nanobiotech. 2010, 2 (2), p. 113-129.

[4] Zhang, Z.; Zhang, J.; Chen, N.; Qu, L. Energy Environ. Sci. 2012, 5 (10), p. 8869.

[5] S. O. Oluwafemi, N. Revaprasadu, A. J. Ramirez. J. Cryst. Growth. 2008, 310 (13), p. 3230-3234; (b) J. M. Tsay, M. Pflughoefft, L. A. Bentolila, S. Weiss. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126 (7), 1926-1927.

[6] Hestrin, S., Schramm, M. Biochem. J., 1954, Vol. 58, p. 345-352.

APLICACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO (CLORURO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO) EN LA OBTENCIÓN DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL

Natagaima Gomez, Cindy Gisel[1]; Zambrano Bothía, Marcela Andrea [2]

[1] Química. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería. Grupo de Investigación GIEPRONAL. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Bogotá, Colombia. E-mail: cindynatagaima@hotmail.com

[2] Química. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería. Grupo de Investigación GIEPRONAL. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Bogotá, Colombia. E-mail: marcela.zambrano@unad.edu.co

Resumen

Se realizó un estudio sobre la obtención de celulosa a partir de residuos de la poda del pasto común, como un aprovechamiento integral de los residuos obtenidos de procesos de corte sin uso diferente a desecho. Se efectúo análisis de caracterización química tradicional usada en la primera fase del estudio: determinación de celulosa, lignina, cenizas, extraíbles y humedad usando técnicas de laboratorio tradicionales generadas para la madera y solo reemplazando el tipo de muestra por la de residuo de pasto, para así poder determinar si en las mismas técnicas de análisis, la eficiencia de este material como fuente alternativa de obtención de celulosa podría reemplazar a la madera. En la fase dos, se sometió la biomasa a reacción con liquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl] como estrategia de extracción y su verificación de la eficiencia, como fuente de obtención de este tipo de material lignocelulósico y como una alternativa de química verde enfocada a encontrar opciones que permitan el reemplazo de solventes contaminantes, por nuevas tecnologías más amigables con el medio ambiente. Esta metodología se realizó con el fin de establecer rendimientos de obtención, condiciones de extracción, calidad de producto y costos. El material lignocelulósico posteriormente, fue confirmado por método de caracterización ATR-FTIR. Mediante un diseño factorial, se evaluaron los factores más influyentes del proceso de obtención con el líquido iónico y las mejores condiciones de temperatura y tiempo de reacción para la recuperación de la celulosa.

Palabras claves: *caracterización, celulosa, líquido iónico, pasto, residuos.*

1. INTRODUCCIÓN

La celulosa es un material polimérico natural, empleado a nivel mundial como materia prima funcional para diversas áreas de la industria, en particular, la dirigida a la producción de papel. Actualmente, la fuente de obtención de celulosa en la mayoría de casos, continúa siendo la madera, pero en los últimos años se han incorporado diferentes alternativas tales como, el bagazo de la caña y otras fibras de tejidos naturales como algodón. Aunque se realice una obtención diferente a la tradicional, la cantidad de madera empleada para este tipo de procesos continúa siendo alta, respecto al uso de diferentes alternativas de obtención, lo que genera un impacto ambiental grave, produciendo deforestación que no solo afecta al planeta, sino a todos los que usan el recurso, representando de esta manera una

progresiva desaparición de la masa forestal, provocando pérdidas ambientales incalculables y de compleja recuperación, ya que el hombre depende de los ecosistemas y el ciclo de éstos, que permite el control de los cambios climáticos, así como el uso de la madera como materia prima para diferentes procesos industriales. La necesidad de hacer uso de alternativas para la obtención de celulosa igual que los procesos de extracción de la materia prima, son importantes para la reducción de vapores, gases y residuos al ambiente, por lo que el uso de diferentes procesos extractivos que sean más amigables con el ambiente y manejables a temperaturas más bajas, pero con la misma eficiencia de extracción, disminuyen la cantidad de pasos para obtención de celulosa.

Con base en lo anterior, esta investigación tuvo como finalidad, generar información acerca de la caracterización química de los residuos del pasto común generados a partir de la poda y su comparación con técnicas tradicionales de extracción de celulosa en la madera adaptadas al pasto, para posteriormente someterse a un tratamiento con el líquido iónico [BMIM][Cl], previamente seleccionado como disolvente potencial para extracción del material lignocelulósico y su viabilidad de uso como técnica alternativa de obtención de celulosa con solventes de la química verde. La información generada en el presente documento, junto con la verificación de la literatura y los resultados obtenidos, forman parte de los datos que permiten realizar una posterior evaluación del uso industrial de los residuos de pasto común y así ampliar el uso de estos en diferentes campos, especialmente en la industria del papel.

2. SECCIONES DEL ARTÍCULO

En esta sección se presentan los temas más importantes que identifican el proyecto a partir de conceptos desde la celulosa, estructura, líquidos iónicos, la botánica del pasto y sus características.

2.1 Biomasa Lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica, es considerada un material presente en el planeta con mucha abundancia debido a que conforma la estructura del tejido vegetal. En las plantas con coloración verde, sus células vegetales aseguran la energía tomada por el sol por medio de la fotosíntesis, con el fin de generar la transformación en biomasa vegetal, por lo que la biomasa lignocelulósica tiende a estudiarse como una ¨fuente de energía¨ [1]. Esta biomasa lignocelulósica se encuentra formada principalmente de tres componentes: **celulosa**, **hemicelulosa** y **lignina**; la proporción de cada una depende de las particularidades estructurales de la planta a utilizar. También posee otros componentes en menor cantidad tales como pectinas, proteínas, cenizas, sales y minerales, pero el primer componente que es la celulosa es el que concierne para la obtención de la materia prima en la fabricación de papel y sus derivados.

2.1.1 Celulosa: la estructura de la celulosa está constituida por unidades de D-glucosa unidas entre sí por enlaces β (1,4)-glicosídicos, y son las uniones glucosídicas las que se rompen con la adición de agua cuando la celulosa se somete a cualquier acción hidrolítica, tal como una hidrólisis ácida, completa o parcial [2]. Contiene tres grupos hidroxilos reactivos, uno primario en la posición C6 y dos secundarios en las posiciones C2 y C3, los cuales son accesibles a las modificaciones típicas de grupos hidroxilos primarios y secundarios. Los anillos de glucopiranosas están en la conformación C1, lo cual significa que los grupos CH_2OH y OH, así como las bandas glicosídicas, están en el plano ecuatorial, con respecto al plano principal de los anillos. A causa de estos grupos que son

capaces de formar puentes de hidrógeno, la celulosa tiene una alta energía de cohesión y es cristalina. En esta molécula los dos grupos terminales difieren entre sí: uno es reductor, debido al grupo hemiacetal y otro es no reductor. Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intramoleculares (entre unidades de glucosa de la misma cadena) e intermoleculares (entre unidades de glucosa de cadenas adyacentes). El primer tipo de interacciones es responsable de una cierta rigidez de cadenas unitarias y la segunda, de la formación de la fibra vegetal; es decir, las moléculas de celulosa se alinean formando microfibrillas, las cuales se ordenan para formar las paredes celulares de fibra. En los haces o microfibrillas, que se observan mediante un microscopio, algunas aéreas parecen estar nítidamente ordenadas, paralelas unas a otras y estrechamente empacadas, las cuales tienen un arreglo similar al de un cristal; en otras zonas, sin embargo, las moléculas dentro de las fibrillas están desordenadas y su arreglo es por completo al azar. Algunase las moléculas de celulosa pasarán a través de una o más zonas cristalinas y desordenadas, y dependiendo del origen de la celulosa o de su tratamiento, las áreas de cristalinidad y no cristalinidad variarían considerablemente. Dado que las zonas cristalinas compactas son más resistentes que las áreas no cristalinas o amorfas, éstas primeras son mucho más resistentes al ataque químico.

2.2 Pastos

Los residuos de la poda del pasto, pueden determinarse cómo pastizales naturales, que son especies residuales de corte como forraje natural del entorno y el cual dependiendo de su lugar de crecimiento se destina a consumo o corte, lo cual se puede considerar como un proveedor de una cubierta que se maneja como vegetación y que puede comprender una asociación de plantas y especies vegetales donde se puede encontrar: gramíneas es decir pastos, leguminosas forrajeras, seudopastos (plantas semejantes a los pastos), hierbas. Por lo anterior, se contempla que la mayoría del residuo de pastos sea gramíneas, pero al no realizarse una clasificación del residuo se consideran como pastizales, abarcando la posibilidad de encontrar las otras especies anteriormente citadas.

2.3 Líquidos Iónicos

Son sustancias liquidas que se forman únicamente por iones, los líquidos iónicos son sales que en un amplio rango de temperaturas se mantienen en estado líquido al igual que a temperatura ambiente, los cuales se encuentran formados por un catión y un anión, de carácter orgánico exclusivamente para los cationes a diferencia de los aniones que pueden tener carácter orgánico como inorgánico; a consecuencia de esta característica, tiene una amplia cantidad de combinaciones.

2.3.1 Líquidos iónicos como disolventes para celulosa: a partir de los estudios realizados por Swaltloski, Spear, Holbrrey, y Rogers [3], quienes encontraron que los cloruros de 1-alquil-3-metilimidazolio disolvían la celulosa y madera, se pudo inferir el uso de líquidos iónicos como alternativas extractivas, ya que en los procesos de disolución en celulosa lo que se analiza es el desmontaje de la estructura cristalina, dejando expuestos los enlaces β-(1-4)-D-glicosídicos para que intervengan los catalizadores. Este adelanto permitió que se diera otro tipo de perspectiva respecto a los procesos extractivos de la celulosa y de la biomasa lignocelulósica con los líquidos iónicos, por medio del estudio de la disolución, lo cual en los años posteriores ha generado importancia en los procesos que

ha dado lugar a una gran cantidad de publicaciones y estudios respecto a este tema [4]; estos estudios enfocados a la celulosa se deben a que es un polímero de gran demanda para diferentes usos y además, y por ser muy abundante en la naturaleza. Es importante aclarar que, el potencial de los materiales provenientes de la celulosa no ha sido explotados en su totalidad, debido a que no pueden ser disueltos en solventes convencionales a causa de su estructura supramolecular, por lo que no todos los líquidos iónicos son capaces de disolver la celulosa [5]. Por lo anterior, solo son buenos disolventes para la celulosa aquellos que tengan aniones con una muy buena capacidad de aceptar hidrógenos (H) en sus bandas de valencia y adicional a esto, tienen que tener la característica que el anión no sea hidrófobo o que contengan sustituyentes alquílicos voluminosos.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

El diseño metodológico desarrollado para la aplicación de [BMIM][Cl] en la obtención de material lignocelulósico a partir de biomasa residual, se desarrolló en dos fases como se muestra en la Figura 1.

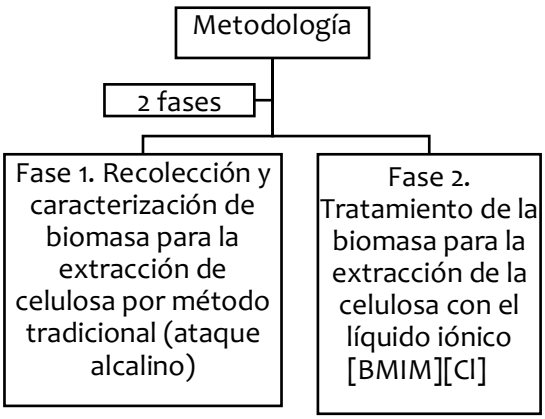


Figura 1. Diseño metodológico

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados producto de los experimentos y la determinación de la composición química de los residuos de la poda del pasto común por ataque alcalino, siendo cuatro los componentes analizados entre los cuales se tiene: celulosa, lignina, sustancias extraíbles y cenizas (Tabla 1), todos determinados como porcentaje en peso. Además, se determinó el contenido de humedad (Tabla 1), que fue analizado por separado ya que no es un componente propio de la estructura del pasto, y se realizó con el fin de tener información de la cantidad de materia seca obtenida.

Tabla 1. Promedio de resultados Fase 1

Análisis	Promedio
% Humedad	76,80
% Ceniza	10,45
% Extraíbles	23,01
% Lignina	45,45
% Celulosa	35,52

Posteriormente, la realización del proceso de solvatación de los residuos de la poda de pasto común con [BMIM][Cl] para la comparación de los mecanismos teóricos planteados respecto a la experimentación, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Promedio de resultados Fase 2

Grupos	Promedio	Varianza
% Lignina	12,08	1,15
% Celulosa	3,07	0,03

A partir de los resultados experimentales mostrados en la Tabla 2, se realizó el análisis de la media obtenida logrando así la localización y la tendencia de los conjuntos de datos, evaluando los parámetros del residuo de poda de pasto común calculado, para

realizar la comparación con la extracción por el método tradicional y finalmente se determinó el grado de significancia de cada uno de los factores sobre los porcentajes de recuperación de los residuos y el porcentaje de solvatación de la biomasa después del tratamiento con [BMIM][Cl], donde la reacción por ataque alcalino fue más eficiente que la reacción directa del residuo de pasto común que con [BMIM][Cl] y la no eficiencia del método alternativo para este tipo de biomasa lignocelulósica.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Para los residuos de pasto común se determinó que su composición química por los métodos tradicionales de extracción, presenta un 23,01% de extraíbles, 45,45% de lignina insoluble, 35,52% de contenido de α-celulosa; respecto a la cantidad de 12,08% de lignina insoluble, 3,07% de contenido de α-celulosa obtenida con la extracción por medio del líquido iónico [BMIM][Cl]; lo que indica que la utilización del líquido iónico no es un proceso eficiente para la extracción de α-celulosa para este tipo de material lignocelulósico como lo es el residuo de pasto común.

Se determinó que los residuos de pasto común molido, tratado con líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Cl], no logra un porcentaje máximo promedio de solvatación igual o superior al establecido por los métodos tradicionales.

Finalmente, se recomienda seguir realizando estudios moleculares diferente al ATR-FTIR, no solo con el fin de entender el comportamiento de las reacciones de solvatación, sino también para lograr representar las reacciones en diferentes escenarios de proceso tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Difracción de Rayos X (DRX), para este tipo de biomasa en donde se podría obtener información adicional de caracterización a partir de resultados cuantitativos en relación a la composición elemental y morfológica de la superficie de la α-celulosa, complementando así la caracterización química obtenida en el presente trabajo a partir de grupos funcionales.

REFERENCIAS

[1] Chang, M. M., Chou, T. Y., & Tsao, G. T. (1981). Structure, pretreatment and hydrolysis of cellulose. En *M. M. Chang, T. Y. Chou, & G. T. Tsao, Bioenergy* (1 ed., Vol. 20, págs. 15 - 42). Indiana, Estados Unidos.

[2] Carreño, S., & Murcia, L. D. (24 de Junio de 2005). Obtención de acetato de celulosa a partir de residuos celulósicos postconsumo. Proyecto trabajo de grado para optar el título de Químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Bucaramanga, Santander, Colombia.

[3] Swatloski, R., Spear, S., Holbrey, J., & Rogers, R. (2002). Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. *Communications. Journal of the American Chemical Society, 124*(18), 4974–4975. doi:10.1021/ja025790m

[4] Rosa, S. M. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulosica asistida con liquidos ionicos. *Universidad Autonoma de Madrid*. Madrid, España. Consejo Superior de Investigaciones Cientificas.

[5] Dopico-Ramírez, D., Hernández-Corvo, Y., León-Fernández, V., & Bordallo-López, E. (Enero - Abril de 2013). Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar [en linea] (Enero-Abril). 47. Quivicán, Mayabeque, Cuba. Recuperado el 01 de Mayo de 2017, de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223126409004

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD FUNGISTÁTICA DEL EXTRACTO DE SEMILLA DE *Persea Americana* Mill SOBRE EL DESARROLLO *In Vitro* DE *Botrytis cinérea*

Peña González, Paula Tatiana;[1] Rueda Wandurraga, Veronic Lucia;[1] Hernández Celi, Inés;[1,2] Martínez-Bonilla, Carlos Andres[1,3]

[1] Química Ambiental, Facultad de Química Ambiental, Laboratorio de Investigación y Ciencias Básicas, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.
[2] GICIBAYA, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.
[3] GINMEA, Universidad Santo Tomas de Bucaramanga, Bucaramanga, Colombia.
E-mail: carlos.martinez02@ustabuca.edu.co; camartinez885@gmail.com

Resumen

El uso de materiales renovables y el aprovechamiento de sus propiedades biológicas, químicas y físicas, representa parte del interés científico actual. La semilla del *Persea americana Mill* (nombre común: aguacate o palta) es considerada como un "*residuo*" de la industria alimenticia. En la actualidad, a partir del extracto de este material vegetal se han caracterizado compuestos antioxidantes, citotóxicos, diuréticos, larvicidas e insecticidas postulándose como alternativa de *biocontrol* a nivel agroindustrial. Particularmente se ha evidenciado su potencial controlador en cepas fúngicas y bacterianas lo que ha llevado a plantear el control fungistático de *Botrytis sp*, con este tipo de extractos como estrategia para el reemplazo de plaguicidas e insecticidas convencionales. En el presente trabajo se realizó la extracción de la semilla del *Persea americana Mill* por diversas técnicas (percolación, Soxleth, MWHD). La mayor cantidad de extracto fue obtenida a través de la extracción etanólica por medio de Soxleth utilizando el material pulverizado con un porcentaje de extracción de 2,3 %. El ensayo de inhibición sobre la cepa de *Botrytis cinérea DSM5144* del extracto obtenido demostró su poder fungistático con un porcentaje de inhibición del 47% a una concentración de 2.1 mg/L bajo la técnica de dilución en placa. Estos resultados postulan el extracto obtenido como un agente de control fungistático sobre el hongo fitopatógeno evaluado.

Palabras claves: extracto natural, *Botrytis*, fungistático, inhibición.

1. INTRODUCCIÓN

El control de plagas que afectan las diferentes actividades agrícolas es de vital importancia para la subsistencia de la cadena producción, de modo que el control de este tipo de afectaciones persiste dentro del interés general de numerosas investigaciones [1]. El género fúngico *Botrytis* es uno de los principales fitopatógenos causantes de perdidas agrarias en diversos países de Latinoamérica; afecta gran variedad de hortalizas y algunas frutas [2,3]. En Santander (Colombia), uno de los pilares económicos del departamento es la floricultura, la cual registra pérdidas entre el 10 y 20% en la cadena de producción, principalmente en la etapa de postcosecha asociado a proliferación fúngica de este hongo [4]. La evidencia física de su presencia se caracteriza por la aparición de manchas o tizones en

flores, al igual que la pudrición en los frutos, cogollos, bulbos, tallos y raíces. La razón de esta resistencia reside en el uso continuo y descontrolado de agentes químicos como el carbendazim, diethofencarb y fenhexamid (Figura 1).

Figura 1. Agentes químicos usados en el control de fitopatógenos como *Botrytis*.

Todos los anteriores agentes guardan en común un alto grado de toxicidad y teratogenicidad (capacidad de generar defectos durante la gestación), lo cual ocasiona un déficit en la seguridad alimentaria del consumidor [5]. Las implicaciones que presenta la resistencia y mecanismo de afección del *Botrytis* propicia la búsqueda de alternativas que permitan mejorar la actividad antifúngica o complementar los tratamientos convencionales. Entre las alternativas que se han venido investigando en los últimos años como tratamiento alterno se encuentra el uso de extractos obtenidos a partir de residuos vegetales de plantas, frutas y biomasa residual. Estos residuos vegetales son fuente renovable de compuestos que pueden actuar como fungistáticos y/o bacteriostáticos [6]. Los residuos vegetales de las plantas de la familia *Lauraceae* son un claro ejemplo del aprovechamiento de este tipo de materias [7]. Específicamente, los residuos de la semilla de la planta *Persea Americana Mill* (aguacate o palta) han sido estudiados como agentes fungistáticos [8].

En presente trabajo, se presenta el desarrollo experimental en las semillas de *Persea Americana Mill*, realizando procesos de extracción Soxleth, percolación, e hidrodestilación asistida por microondas (MWHD) con solventes como etanol, hexano y agua para la obtención del extracto en cada método. El extracto en mención fue evaluado frente a la cepa fúngica fitopatógena *Botrytis cinérea* utilizando el método de dilución en placa logrando identificar las concentraciones que inhibieron el crecimiento fúngico.

2. METODOLOGÍA

2.1. Material vegetal y extracción

Las semillas de *Persea Americana Mill* (aguacate o palta) fueron adquiridas en el mercado local (variedad *Choquette*). Los solventes de extracción utilizados como etanol y hexano fueron de grado analítico. Las semillas fueron cortadas hasta trozos y secadas hasta peso constante (60° C por 4 horas). Luego, fueron pulverizadas (maya # 10) para evaluar la influencia del tamaño en la extracción. Tres métodos de extracción fueron evaluados (Soxleth, percolación y MWHD), en cada caso se tomaron aprox. 400 g de material para la obtención de los extractos. En la MWHD de utilizó una potencia del 40% (1400 W) por tres ciclos de 20 min.

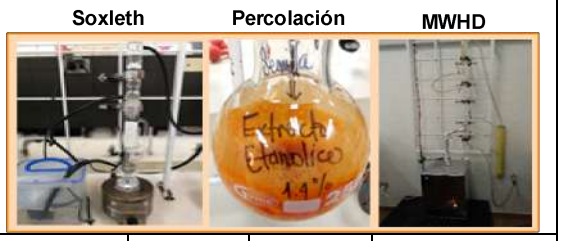
2.2. Ensayo antifúngico

El extracto fue evaluado frente a la cepa *Botrytis cinérea* (DSM N° 5144) utilizando el método de dilución en placa sobre agar papa dextrosa (PDA) [8]. Bajo este método el PDA fue empleado como testigo de crecimiento y carbendazim compuesto de referencia (control positivo). La inhibición del desarrollo radial se determinó por medio de la medición del halo del crecimiento del hongo respecto al control negativo. El diámetro de la colonia fue medido a los dos, cinco y siete días después de la inoculación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Extracción

Tabla 1. Resultados para la extracción de la semilla de *Persea Americana Mill*.



Método de extracción	Material	Solvente	Porcentaje de extracción (%)
Soxleth	MV1	Hexano	**No hay extracción**
	MV2	Hexano	
	MV1	Etanol	**0,8**
	MV2	Etanol	**2,3**
Percolación	MV2	Etanol	**1,0**
MWHD	MV2	Agua	**No hay extracción**

MV1 = material vegetal en trozos; MV2 pulverizado (maya #10).

Los resultados de los métodos de extracción utilizados son presentados en la Tabla 1. Los porcentajes de extracción muestran que los componentes solubles en solvente apolar como hexano no están presentes en la semilla de fruto al no presentarse la extracción de compuesto alguno. En general, los ácidos grasos y demás fitoconstituyentes de naturaleza alifática apolar están presentes en el mesocarpio y representan parte del valor nutricional de este fruto. La extracción etanólica haciendo uso del Soxleth mostró un porcentaje de extracción de 0,8 % para el uso de material vegetal en trozos (MV1). Un aumento en el porcentaje de extracción se registró cuando se hizo uso de material vegetal pulverizado (MV2) bajo el mismo método de extracción llegando hasta un 2,3 %. Este aumento está relacionado con el favorecimiento del proceso de extracción por la disminución del tamaño de partícula. Adicionalmente, la composición química reportada para este material sugiere compuestos de mediana y alta polaridad (ver Figura 2), los cuales por similitud con el solvente son extraídos. El método de percolación, por su simplicidad, es ampliamente utilizado en diversas extracciones [9]. Sin embargo, se observó que el proceso cíclico de Soxleth favorece la concentración generando mayor cantidad de extracto con la misma cantidad de solvente en comparación con el proceso de percolación de un solo paso. La MWHD es un método utilizado comúnmente para recuperar compuestos volátiles de material vegetal [10]. Bajo este método, los compuestos alcanzan rápidamente su punto de ebullición por acción del calor que es producido por la energía del microondas siendo destilados y posteriormente condensados. Pese a las bondades de la radiación microondas en los procesos de destilación, los resultados sugieren que los fitoconstituyentes del material vegetal utilizado no corresponden a compuestos volátiles, pues bajo la MWHD no se obtuvo extracto. De esta manera, la mejor condición encontrada para la extracción de los componentes corresponde a la extracción etanólica bajo el método Soxleth con material pulverizado. Este extracto denotado como *extracción etanólica Soxleth* o EES es seleccionado para el ensayo antifúngico frente a la cepa *Botrytis.*

3.2. Ensayo de inhibición antifúngica

La figura 2 muestra el efecto del extracto EES sobre el desarrollo del fitopatógeno *Botrytis cinérea*. En el ensayo de control negativo (agar papa dextrosa, Figura 2A) se observa el normal desarrollo del hongo, caracterizado por la pudrición gris, además de la abundante esporulación del hongo. La microscopia de luz visible muestra conidióforos largos, septados, pigmentados, con pared lisa, ramificados apicalmente y con racimos de conidios. El efecto del extracto en el crecimiento del hongo *Botrytis cinérea* resultó en la reducción significativa del micelio con respecto al control positivo. De esta manera el extracto EES tiene la capacidad de inhibir en un 47 % el crecimiento del hongo bajo una concentración de 2.1 mg/L.

4. CONCLUSIONES

✓ El mejor método de extracción corresponde al Soxleth utilizando el material vegetal pulverizado.

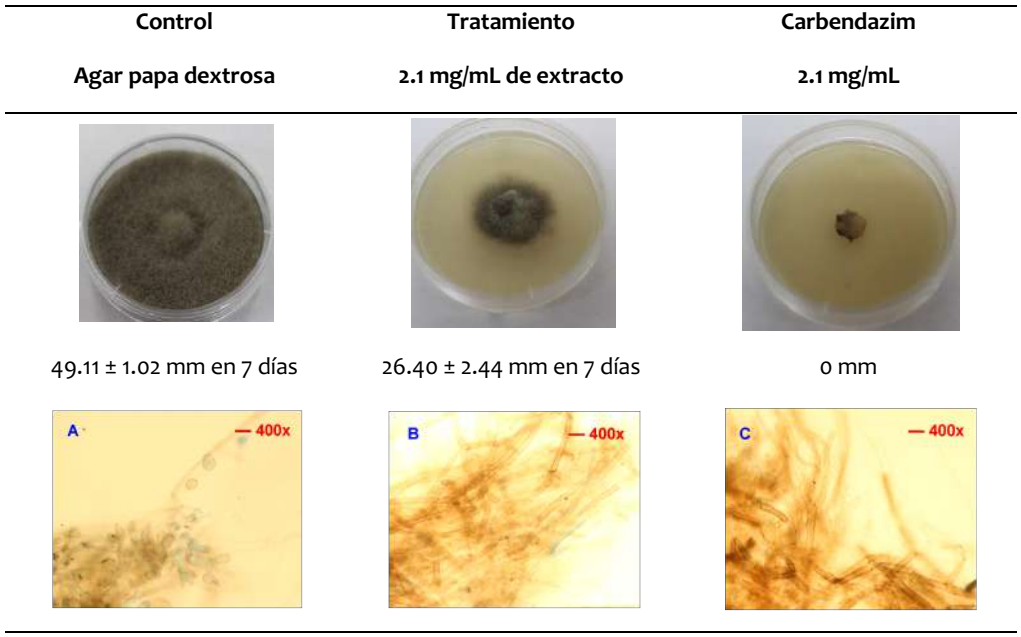


Figura 2. Ensayo de inhibición antifúngica *in vitro* del EES sobre el fitopatógeno *Botrytis cinérea*.

✓ Se selecciona el etanol como solvente de mayor recuperación para la obtención del extracto de semilla de *Persea americana Mill* con un porcentaje de extracción del 2,3%, aceptable en comparación con la mayoría de los extractos naturales obtenidos de semillas y frutos.

✓ El extracto de semilla de *Persea americana Mill* se postula como agente de control fungistático del hongo fitopatógeno *Botrytis cinérea* abriendo la posibilidad de futuras investigaciones en el área para optimizar aspectos como concentración eficaz y concentración fungicida.

✓ Se proyectan futuras actividades para la evaluación del extracto *in vivo* haciendo uso fresas inoculadas sobre las cuales se pueda evidenciar en tiempo real las potencialidades del extracto en mención.

5. REFERENCIAS

[1] ARUKWE, U., Amadi, B. and Duru, M. Chemical composition of *Persea americana* leaf, fruit and seed. (2012), IJRRAS, Vol. 11, p. 346-349.

[2] BOADI, N., Saah, S. and Mensah, J. (2015). Phytoconstituents, antimicrobial and antioxidant properties of the leaves of Persea americana Mill cultivated in Ghana. Journal of Medicinal Plants Research. Vol. 9, p. 933-939.

[3] B. Williamson, B. Tudzynski, P. Tudzynski And J. A. L. Van Kan, Mol. Plant Pathol., 2007, Vol. 8, p. 561–580.

[4] Tafur, R.; Toro, J.; Perfetti, J.; Ruiz, D.; and Morales, J. Plan Frutícola Nacional (PFN). Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, Fondo Nacional de Fomento Hortofrutícola, Asohofrucol, 2006, SAG, p. 43.

[5] V. Muthuviveganandavel, P. Muthuraman, S. Muthu and K. Srikumar, J. Toxicol. Sci., xz 2008, Vol. 33, p. 25–30.

[6] Bakkali F, Averbeck S, Averbeck D and Idaomar, M. Biological effects of essential oils -A review. Food and Chemical Toxicology, Vol. 46, p. 446-45.

[7] A. Simic, M. D. Sokovic, M. Ristic, S. Grujic-Jovanovic, J. Vukojevic and P. D. Marin, Phyther. Res., 2004, Vol. 18, p. 713–717.

[8] B. Melgar, M. I. Dias, A. Ciric, M. Sokovic, E. M. Garcia-Castello, A. D. Rodriguez-Lopez, L. Barros and I. C. R. F. Ferreira, Ind. Crops Prod., 2018, Vol. 111, p. 212–218.

[9] J. Singh, Maceration, Percolation and Infusion Techniques for the Extraction of Medicinal and Aromatic Plants, Vol. 1, p. 67.

[10] H.-F. Zhang, X.-H. Yang and Y. Wang, Microwave assisted extraction of secondary metabolites from plants: Current status and future directions, Trends Food Sci. Technol., 2011, Vol. 22, p. 672–688.

BIOACTIVIDAD DEL EXTRACTO APOLAR DE LA SEMILLA DE *Annona montana* Macfad

Giraldo Rivera, Ana Isabel[1]; Guerrero Álvarez, Gloria Edith[2]

[1] Maestría en ciencias Químicas, Grupo de Investigación de Oleoquimica. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. aigiraldo@utp.edu.co

[2] Tecnología Química, Grupo de Investigación de Oleoquimica. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. gguerrero@utp.edu.co

Resumen

El objetivo de esta investigación fue evaluar la actividad insecticida del extracto apolar de la semilla de *Annona montana* (Annonaceae) contra el piojito negro de la cebolla (*Thrips tabaci* L.) que es una importante insecto-plaga de distribución mundial que puede infestar más de 300 especies de plantas, por preferencia la familia Alliáceae. El extracto se obtuvo por la técnica de extracción Soxhlet. En la evaluación de la actividad insecticida se implementó un diseño experimental aleatorizado con 5 tratamientos y 6 réplicas, la supervivencia se evaluó 24 horas después de la exposición a los tratamientos. El extracto a una concentración de 100 mg/mL exhibió una mortalidad del 53,35 % sobre las larvas del thrips. Se analizó por cromatografía liquida de alta eficiencia (CLAE) la composición química del extracto, en donde el principal compuesto identificado fueron las acetogeninas.

Palabras claves: Annonaceae, Control de plagas, Acetogeninas

1. INTRODUCCIÓN

Annona montana Macfad (Annonaceae) también conocido como guanábana de monte o maroon soursop (Figura 1-A) es una planta nativa de América del sur y también encontrada en la India, que crece en climas tropicales (1).

Existen pocos estudios de la actividad biológica de extractos de *A. montana* en comparación con otras especies de esta familia, en la medicina popular tradicional se utilizan infusiones de las hojas para tratar piojos, influenza e insomnio, y de la semilla (Figura 1-B) se han aislados principalmente compuestos específicos como las acetogeninas, que tienen un potencial citotóxico, antitumoral, inseticida, antimalárico, anti-inflamatorio, anti-microbiano, anti-alimentaria y plaguicida (2,3).

Considerando el potencial de los extractos de Annonaceae, se desarrolló esta investigación para determinar el efecto insecticida de extractos de diferente polaridad de las semillas de *Annona montana* frente al insecto *Thrips tabaci* L. también conocido como el "Piojito negro de la cebolla" que infesta más de 300 especies de plantas de importancia económica (4,5).

Figura 1. *Annona montana* Macfad (A) Fruta (B) Semillas

2. METODOLOGÍA

Material Vegetal: Las semillas de *A. montana* fueron recolectadas en el Municipio de

Caicedonia, Valle de Cauca; la identificación taxonómica de la plata fue realizada por el Herbario Universidad del Quindío (HUQ) con numero de voucher 38331. Las semillas se lavaron y secaron. Posteriormente, el material se trituró y almacenó bajo refrigeración (6).

Obtención del extracto: El extracto apolar fue obtenido por la extracción por Soxhlet empleando como disolvente hexano según estudios previos (6).

Evaluación de la actividad insecticida frente a *Thrips tabaci* L*:* Los bioensayos se realizaron a temperatura ambiente de 21 ± 1 °C, con una humedad relativa (HR) de 50 ± 10% en la finca el jardín ubicada en el corregimiento de la florida, Pereira, Colombia.

Se implementó cajas Petri de plástico (Figura 2), cada unidad fue infestada con 10 larvas de thrips que se encontraban depositadas sobre hojas de cebolla (*Allium fistolosum*) que se recolectaron manualmente de una cosecha de cebolla. La supervivencia de las larvas fue evaluada 24 horas después de la aplicación de los extractos. El extracto se evaluó en un rango de concentración de 10 a 100 mg/L. El diseño experimental utilizado en cada ensayo fue aleatorizado, con cinco tratamientos y seis repeticiones.

Figura 2. Unidad experimental para la evaluación de la actividad biocida frente a *Thrips tabaci* L.

Caracterización Química: Para el análisis de las acetogeninas, el extracto se sometió a una separación liquido- líquido siguiendo la metodología descrita (10). El perfil químico se realizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (CLAE) en un cromatógrafo Jasco 2000 plus con detector inteligente de arreglo de diodos (MD-2015 Plus). Para la identificación de los metabolitos se trabajó con una Columna cromatográfica ODS2 Spherisil (250 x 4.6 mm i.d, 5µm) (CAPITAL HPLC, Broxburn, Reino Unido). Se empleó un método isocrático con una fase móvil de agua (A) y acetonitrilo (B) (30:70) con un flujo de 1 mL/min con un tiempo de corrida de 50 min. Se inyectaron 20 µL de la muestra a una concentración de 100 µg/mL. La identificación de acetogeninas se realizó con base al espectro UV-Vis del estándar Annonacina (6).

Análisis de los datos: Los resultados se presentan como Media ± SD. La diferencia en los valores medios se evaluó mediante un análisis de varianza (ANOVA). Para la determinación de la concentración letal (LC_{50}) se realizó un análisis PROBIT. Todos los resultados se realizaron en el software estadístico Infostat versión 2008.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el ensayo frente a *Thrips* se encontró que todas las dosis del extracto de *A. montana* exhibieron un efecto biocida frente a las larvas de Thrips. El mayor porcentaje de mortalidad correspondió a 53,35 % y se alcanzó a una concentración de 100 mg/L. Estos valores fueron significativamente diferentes del testigo y el blanco (Tabla 1).

Tabla 1. Mortalidad media (%) de las larvas de *Thrips tabaci* a las 24 horas después de la aplicación.

Tratamiento	Concentración (mg/L)	Mortalidad (%)
Blanco (DMSO)	0,04	0 a

EAH	10	33 ± 0,47 b
EAH	50	43 ± 0,89 b
EAH	100	50 ± 0,51 b
Control negativo (Lorsban)	96	78 ± 0,51 c

Los valores seguidas por diferentes letras indican diferencias significativas entre los tratamientos, seguido de una prueba de Hotelling con nivel corregido de Bonferroni, P <0,05).

Se observó un incremento en las tasas de mortalidad con la concentración (Figura 3). Según los resultados del análisis estadístico no hay una diferencia significativa entre las concentraciones evaluadas del extracto apolar y las tasas de mortalidad alcanzadas (rango de mortalidad del 30 al 55%). La concentración letal media (LC_{50}) correspondió LC50 = 97.5 mg/L Según este valor hay un potencial importante para los extractos de *A. montana* para el control de Thrips.

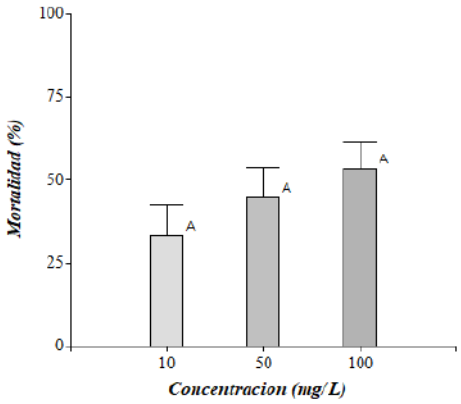


Figura 3. Mortalidad promedio (%) de larvas de *Thrips tabaci* 24 horas después de la aplicación de diferentes concentraciones del extracto apolar de la semilla de *A. montana*.

En la figura 4 se presentan el perfil cromatográfico de los compuestos identificados en el extracto. Se reconoció un total de 12 compuestos tipo acetogeninas de acuerdo con su espectro UV-Vis con máximos de absorbancia entre 200 a 220 nm (6).

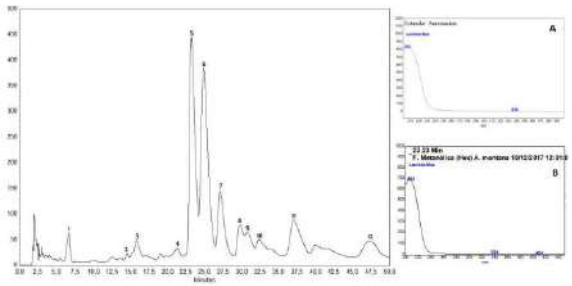


Figura 4. Perfil cromatográfico de acetogeninas del extracto Apolar de la semilla de *A. montana.* (A) Espectro UV del estándar Annonacina (B) Espectro UV de compuestos del extracto

Según estudios previos, *Annona montana* presenta diferentes tipos de acetogeninas con efecto insecticida, tóxicos y disuasivos de la alimentación; se han reportado del tipo bistetrahidrofurano como el squamocin y molvizarin; del tipo monotetrahidrofurano como: montalicinas A-E, cis-annoreticuinas y montalicinas F, I y J (7); acetogeninas lineales (8) y acetogeninas con anillo tetrahidropirano (9).

Extractos de *Annona montana* se han evaluado frente a otras plagas de importancia agrícola (10-13) indicando que hay una mayor potencial de extractos obtenido de la semilla en comparación con extractos obtenidos de otra parte de la planta.

De acuerdo con las observaciones realizadas, las larvas de Thrips después de 24 horas de aplicación de los diferentes tratamientos estaban inmóviles y conservaron su color original, este efecto puede explicarse por la acción de las Acetogeninas presentes (Figura 5); la cuales por contacto o ingestión inhiben el complejo mitocondrial I (NADH: ubiquinona oxidorreductasa), e interfieren con los

canales de sodio, lo que causa parálisis seguida de muerte (10).

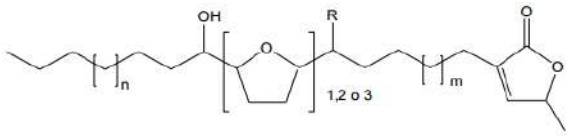


Figura 5. Estructura general de las Acetogeninas de Annonaceae

Lo anterior permite inferir que la actividad encontrada en el extracto apolar puede ser atribuida al tipo de acetogeninas presentes en el extracto, ya que las características estructurales de las acetogeninas pueden determinar el tipo de bioactividad así como su grado de letalidad (11–13).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con esta investigación se pudo establecer que la especie *Annona montana* Macfad se pueden usar como alternativa para el control de importantes plagas económicas y en especial podrían funcionar para minimizar la incidencia del *Thrips tabaci* que afecta los cultivos de cebolla a nivel mundial. Lo anterior amplía el espectro de acción para los derivados de especies de la familia Annonaceae. Con el análisis químico se inferir que la bioactividad se deriva principalmente de la acción de las acetogeninas.

Es importante realizar nuevos estudios para identificar todos los compuestos bioactivos presentes en los extractos obtenidos de la semilla de *Annona montana*, dilucidar sus mecanismos de acción sobre los organismos y establecer dosis de aplicación y seguras para garantizar la efectividad de los estos.

5. REFERENCIAS

1. Lim. TK. Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants:Fruits. Springer. 2012. 221-226 p.

2. Castillo L, Jiménez J, Delgado M. Secondary metabolites of the Annonaceae, Solanaceae and Meliaceae families used as biological control of insects. Trop Subtrop Agroecosystems [Internet]. 2010 [cited 2017 Jun 22];12(3). Available from: http://www.redalyc.org/html/939/93915170004/

3. Krinski D, Massaroli A, Machado M. Potencial inseticida de plantas da familia Annonaceae. Rev Bras Frutic [Internet]. 2014 [cited 2017 Jun 22];36(spe1):225–42. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-29452014000500027&lng=pt&tlng=pt

4. Zamar MI, Arce de Hamity MG, Andrade A, Amendola de Olsen A, Hamity V. Efecto De Productos No Convencionales Para El Control De Thrips Tabaci (Thysanoptera: Thripidae) En El Cultivo De Ajo (Allium Sativum) En La Quebrada De Humahuaca (Jujuy-Argentina). Idesia (Arica). 2007;25(3):41–6.

5. Salas J. Efecto de productos no convencionales para el control de thrips tabaci (thysanoptera: thripidae) en el cultivo de ajo (allium sativum) en la quebrada de humahuaca (jujuy-argentina). Bioagro. 2003;15(1):47–54.

6. Giraldo A, Guerrero G. Rollinia mucosa (Jacq.) Baillon (Annonaceae) active metabolites as alternative biocontrol agents against the lace bug Corythucha gossypii (Fabricius): an insect pest. Univ Sci [Internet]. 2018 Feb 6 [cited 2018 Mar 6];23(1):21–34. Available from: http://revistas.javeriana.edu.co/index.php/scientarium/article/view/18857/16578

7. Liaw CC, Chang FR, Wu CC, Chen SL, Bastow KF, Hayashi KI, et al. Nine new cytotoxic monotetrahydrofuranic annonaceous acetogenins from Annona montana. Planta Med. 2004;70(10):948–59.

8. Liaw C-C, Chang F-R, Chen S-L, Wu C-C, Lee

K-H, Wu Y-C. Novel cytotoxic monotetrahydrofuranic Annonaceous acetogenins from Annona montana. Bioorg Med Chem [Internet]. 2005 Aug [cited 2017 Jul 6];13(15):4767–76. Available from: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0968089605003937

9. Wang LQ, Zhao WM, Qin GW, Cheng KF, Yang RZ. Four novel annonaceous acetogenins from Annona montana. Nat Prod Lett. 1999;14(2):83–90.

10. Colom OÁ, Neske A, Chahboune N, Zafra-Polo MC, Bardón A. Tucupentol, a novel mono-tetrahydrofuranic acetogenin from Annona montana, as a potent inhibitor of mitochondrial complex I. Chem Biodivers. 2009;6(3):335–40.

11. Brasil da Silva Bandeira, Pernambuco Falkyner H, Lima S, Cesar A, Trassato B, Jesus Vieira D, Falkyner da Silva Bandeira H, et al. Bioactivity of Annona montana Macfad extracts on the black cowpea aphid (Aphis craccivora Koch). Rev Bras Ciências Agrárias Univ Fed Rural [Internet]. 2017 [cited 2017 Jul 6];12(11):41–6. Available from: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=119050448007

12. Souza CM, Baldin ELL, Ribeiro LP, Silva IF, Morando R, Bicalho KU, et al. Lethal and growth inhibitory activities of Neotropical Annonaceae-derived extracts, commercial formulation, and an isolated acetogenin against Helicoverpa armigera. J Pest Sci (2004). 2017;90(2):701–9.

13. Ribeiro LP, Vendramim JD, Andrade MS, Bicalho KU, Silva MFGF, Vieira PC, et al. Tropical Plant Extracts as Sources of Grain-Protectant Compounds Against Sitophilus zeamais Motschulsky (Coleoptera: Curculionidae). Neotrop Entomol. 2014;43(5):470–82.

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LA GULUPA (*Passiflora edulis f. eduliss sims*) PRODUCIDA EN EL MUNICIPIO DE CAJAMARCA - TOLIMA

Reyes Mendez, L aura María;[1] Hernández Lopéz, July Alexandra;[2] Espinosa Trullijo, Julian Mauricio;[2] Rodríguez Guevara, Luz Yolanda[2]

[1]Ingeniería de Alimentos. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería ECBTI. GIEPRONAL. Universidad nacional abierta y a distancia. Colombia. laura.reyes@unad.edu.co
[2]Química. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería ECBTI. GIEPRONAL. Universidad nacional abierta y a distancia. Colombia. alexandra.hernandez@unad.edu.co; maoospinet@hotmail.com; curalito2013@gmail.com

Resumen

La Gulupa (*Passiflora Edulis Sims*), es considerada como un fruto exótico con características sensoriales notables como su coloración morada, fragante olor y sabor agridulce. La región del Municipio de Cajamarca – Tolima se caracteriza por su clima húmedo, propicio para el cultivo de este fruto. El objetivo del trabajo fue analizar las características fisicoquímicas de frutos de gulupa cultivados en el municipio de Cajamarca – Tolima. Los parámetros humedad, cenizas, actividad de agua potencial de hidrógeno, acidez, conductividad eléctrica, solidos solubles totales y color fueron evaluados por triplicado en muestras de 10 lotes ubicados en la finca La Florida, municipio Cajamarca – Tolima. Los extractos presentaron diferencias significativas en todos los parámetros evaluados, con valores altos de humedad (78.8 – 80.7 %), actividad de agua (0.956 – 0.988), presentando carácter ácido, pH entre 2.85-2.96 y acidez entre 5.68 - 8.10 % Ac. cítrico, con tendencia a los cromas rojo - verde (a*) y amarillo – azul (b*) y baja Luminosidad (L*). La caracterización fisicoquímica de la gulupa producida en el sector de Cajamarca-Tolima permite identificar sus posibles usos y potencialidades para el desarrollo de nuevos productos en el sector de los alimentos, permitiendo de esta forma dar un valor agregado al fruto en fresco.

Palabras claves: *química de alimentos, propiedades fisicoquímicas, agroindustria, cadenas productivas.*

1. INTRODUCCIÓN

El municipio de Cajamarca - Tolima, se caracteriza por ser una de las despensas agrícolas del país, donde se cultivan diferentes frutas consideradas exóticas, como lo es la Gulupa (*Passiflora Edulis Sims*), la cual presenta características organolépticas notables como su color morado, sabor agridulce y aroma [1,2]. La gulupa aún es desconocida en algunos mercados de índole nacional e internacional, lo cual ha generado un desaprovechamiento de todas las potencialidades y usos que pudiera tener [2]. Diversas propiedades funcionales han sido atribuidas a este fruto. [3,4,5] determinaron el contenido de alcaloides en hojas y pulpa, y lo asociaron a disminución de presión arterial, propiedades antiespasmódicas y sedantes. Otros estudios se han enfocado en demostrar el efecto del consumo del fruto, sobre células

cancerígenas en estudios a nivel de laboratorio e In vitro, atribuido al contenido de carotenoides y polifenoles [6,7]. Además, el nivel de aceptación por parte de los consumidores del fruto fresco y procesado debido a sus características sensoriales y nutricionales permite visualizar su uso para el desarrollo de productos en la industria de alimentos, agropecuaria, farmacéutica y cosmética [5,8].

Es por ello que el objetivo del presente trabajo se enfoca en el análisis de las características fisicoquímicas de los frutos de Gulupa obtenidos de la región de Cajamarca – Tolima, con el fin de potencializar su comercialización y aprovechamiento como materia prima en la elaboración de diversos productos alimenticios.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materia prima: Los frutos de gulupa (*Passiflora Edulis Sims*) utilizados en el estudio fueron colectados en el mes de octubre de 2018, de 10 lotes ubicados en la finca La Florida, Vereda La leona, Municipio de Cajamarca – Tolima (LN:4°28´02´´ LO:75°22´23´´ - bmh-PM – T:10°C – Altitud: 2213 msnm).

2.2 Extractos de gulupa: Inicialmente fueron realizados procedimientos de limpieza y desinfección de los frutos y posterior corte de forma ecuatorial; extracción y tamizado de la pulpa. Los extractos fueron dispuestos en frascos de vidrio y llevados a refrigeración (±4°C) hasta posterior análisis.

2.3 Caracterización fisicoquímica: La caracterización fisicoquímica de los extractos de gulupa se realizaron siguiendo criterios establecidos por [9,10,11] para los parámetros humedad, actividad de agua (Aw Sprint – Wovasina TH-500), conductividad eléctrica (Hanna TM Edge, electrodo Hi7631000), potencial de hidrógeno (pH) (Hanna TM Edge, electrodo Hi11310), acidez, cenizas y solidos solubles totales (Milwaukee MA871 Refractometer). Los parámetros cromaticidad rojo/verde (a*), cromaticidad amarillo/azul (b*) y Luminancia (L*) fueron obtenidos de la lectura directa en colorímetro Smart Probe 400 (IMS inc. Milford, CT, USA); Croma (C*) y ángulo de tono (h) fueron obtenidos empleando las ecuaciones Eq. (1) y Eq. (2) respectivamente [12]:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$h = arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad \text{Eq. (2)}$$

2.4 Análisis estadístico: La evaluación de los resultados fue realizada a través de análisis multivariado (ANOVA), estableciendo diferencias significativas entre los valores medios observados en cada uno de los lotes a través del Test de Fisher a 95% de confianza utilizando el paquete estadístico STATISTICA® v.8.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los extractos de gulupa analizados de diez (10) lotes diferentes de la región de Cajamarca – Tolima presentan diferencias significativas para todos los parámetros evaluados; con valores de humedad entre 78,8 ± 0,02 y 81,2 ± 0,04 y actividad de agua (Aw) próxima a 1.0. El contenido de cenizas en las muestras analizadas se encuentra entre 0,28 ± 0,01 – 0,45 ± 0,01%. Los sólidos solubles se asocian directamente con el grado de maduración de los frutos, muestras del lote 9 presentan un mayor contenido (16,5 ± 0,56g/100g) (Tabla 1).

Estudios realizados en gulupa cosechada en diferentes estados de maduración en la región de Cota - Cundinamarca [13], presentan resultados similares a los reportados en este estudio en relación a los parámetros humedad (83,2 ± 0,1%), sólidos solubles totales (15,8 ± 0,9 g/100g) y cenizas (0,5 ± 0,1%) en frutos en segundo estado de maduración.

Tabla 1. Resultados de las propiedades fisicoquímicas de extractos de gulupa (*Passiflora edulis f. eduliss sims*)

Lote	Humedad (%)	Aw	Cenizas (%)	Sólidos solubles totales (g/100g)	Conductividad eléctrica (mS/cm)
1	80,6 ± 0,06 ^{e}	0,956 ± 0,003 ^{a}	0,38 ± 0,01 ^{e}	14,8 ± 0,45 ^{ad}	4,40 ± 0,08 ^{f}
2	80,7 ± 0,07 ^{f}	0,960 ± 0,016 ^{a}	0,45 ± 0,01 ^{g}	14,4 ± 0,12 ^{a}	3,72 ± 0,07 ^{b}
3	79,5 ± 0,08 ^{d}	0,974 ± 0,006 ^{cd}	0,40 ± 0,01 ^{f}	15,7 ± 0,12 ^{c}	4,13 ± 0,06 ^{d}
4	79,3 ± 0,03 ^{c}	0,988 ± 0,004 ^{e}	0,45 ± 0,01 ^{g}	15,9 ± 0,21 ^{cd}	3,21 ± 0,05 ^{a}
5	78,8 ± 0,06 ^{a}	0,981 ± 0,003 ^{de}	0,37 ± 0,01 ^{de}	15,7 ± 0,40 ^{c}	4,24 ± 0,07 ^{e}
6	81,2 ± 0,04 ^{g}	0,974 ± 0,001 ^{cd}	0,33 ± 0,01 ^{b}	14,2 ± 0,26 ^{a}	4,01 ± 0,07 ^{c}
7	80,0 ± 0,03 ^{b}	0,963 ± 0,002 ^{ab}	0,36 ± 0,01 ^{cd}	15,9 ± 0,45 ^{cd}	4,00 ± 0,02 ^{c}
8	78,8 ± 0,06 ^{a}	0,961 ± 0,001 ^{a}	0,28 ± 0,01 ^{a}	15,9 ± 0,45 ^{cd}	3,97 ± 0,05 ^{c}
9	78,8 ± 0,02 ^{a}	0,964 ± 0,002 ^{abc}	0,35 ± 0,01 ^{c}	16,5 ± 0,56 ^{d}	3,98 ± 0,07 ^{c}
10	78,8 ± 0,08 ^{a}	0,973 ± 0,003 ^{bcd}	0,36 ± 0,01 ^{cd}	15,4 ± 0,64 ^{bc}	4,40 ± 0,08 ^{e}

n=3. a,b letras minúsculas diferentes en la misma columna indican diferencia significativa entre los lotes

En frutas, el pH incrementa con la maduración debido a la hidrólisis del almidón en azúcar, comportamiento característico de carbohidratos durante este proceso, mientras que la acidez disminuye debido al consumo de ácidos orgánicos durante el proceso de respiración [13]. Esto comportamiento se observa en los extractos analizados (tabla 2), donde muestras con mayor contenido de acidez (7,02 ± 0,09 %Ac. cítrico) presentan los menores valores de pH (2,88 ± 0,03).

Tabla 2. Resultados de acidez y potencial de hidrógeno (pH) de extractos de gulupa (*Passiflora edulis f. eduliss sims*)

Lote	Acidez (% Ac. cítrico)	pH
1	6,59 ± 0,38 ^{de}	2,90 ± 0,02 ^{bc}
2	6,45± 0,11 ^{cd}	2,96 ± 0,01 ^{d}
3	6,37 ± 0,09 ^{cd}	2,93 ± 0,02 ^{cd}
4	8,10 ± 0,51 ^{g}	2,90 ± 0,01 ^{bc}
5	7,02 ± 0,09 ^{f}	2,88 ± 0,03 ^{ab}
6	6,15 ± 0,03 ^{bc}	2,91 ± 0,02 ^{bc}
7	6,11 ± 0,02 ^{bc}	2,89 ± 0,03 ^{b}
8	5,68 ± 0,03 ^{a}	2,91 ± 0,02 ^{bc}
9	5,98 ± 0,10 ^{ab}	2,90 ± 0,02 ^{bc}
10	6,82 ± 0,03 ^{ef}	2,85 ± 0,02 ^{a}

n=3 . a,b letras minúsculas diferentes en la misma columna indican diferencia significativa entre los lotes

Valores inferiores fueron reportados por [13] para muestras de gulupa en diferentes estados de maduración cultivados en la

región de Cota - Cundinamarca; pH (2,45 ± 0,20 – 2,77 ± 0,20) y acidez (2,51 ± 0,60 – 4,68 ± 0,39 % Ac. cítrico). Por su parte, [14] reportaron valores similares en estados de maduración de 0 a 3 para el parámetro pH (2,99 – 3,00), pero valores inferiores para acidez titulable (4,65 – 5,73 %Ac. cítrico).

Los cambios de color en frutos es una de las características más importantes en el proceso de maduración. La transformación más importante es la degradación del color verde, la cual se asocia con la síntesis de pigmentos, principalmente de coloración amarilla (Carotenoides) y rojo-morado (Antocianinas) [5], al igual que la disminución en la luminosidad (L*) y croma (C*) [13]. En la tabla 3 se presentan los resultados de los parámetros cromáticos de los extractos de gulupa.

Los extractos presentan baja luminosidad en todos los lotes analizados (42,7 ± 0,2 – 46,5 ± 0,2), con tendencia hacia las tonalidades amarillo (b*= 27,3 ± 0,45) y rojo (a*= 11,0 ± 0,1). El ángulo de tono (h) presenta valores intermedios (66,9 ± 0,1 – 74,8 ± 0,2) asociados a estados de maduración intermedios y a cambios de color amarillo –verde a morado oscuro [13].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos de la caracterización de la Gulupa (*Passiflora Edulis Sims*), producida en el sector de Cajamarca-Tolima, contribuyen a determinar sus posibles usos y potencialidades en el sector agroalimentario e industrial a través del desarrollo de nuevos productos, dando un valor agregado al producto fresco. De igual forma, la evaluación de muestras de diferentes lotes, permite establecer las diferencias entre ellos, posiblemente debido a condiciones agroecológicas que afectan las propiedades fisicoquímicas de los frutos.

Tabla 3. Resultados de los parámetros cromáticos de extractos de gulupa (*Passiflora edulis f. eduliss sims*)

Lote	L*	a*	b*	C*	h
1	44,2 ± 0,1 ^{b}	10,4 ± 0,1 ^{e}	25,6 ± 0,1 ^{b}	27,6 ± 0,1 ^{bcd}	68,0 ± 0,1 ^{b}
2	45,6 ± 0,7 ^{cd}	8,5 ± 0,1 ^{c}	26,5 ± 0,8 ^{bcd}	27,8 ± 0,8 ^{cd}	72,3 ± 0,3 ^{e}
3	42,7 ± 0,2 ^{a}	9,4 ± 0,1 ^{d}	24,4 ± 0,1 ^{a}	26,2 ± 0,2 ^{a}	68,9 ± 0,2 ^{c}
4	45,4 ± 0,1 ^{c}	11,0 ± 0,1 ^{f}	25,7 ± 0,2 ^{b}	28,0 ± 0,2 ^{cde}	66,9 ± 0,1 ^{a}
5	46,5 ± 0,2 ^{e}	9,3 ± 0,1 ^{d}	26,8 ± 0,1 ^{cd}	28,4 ± 0,1 ^{de}	70,8 ± 0,1 ^{d}
6	46,1 ± 0,6 ^{de}	9,7 ± 0,3 ^{d}	27,3 ± 0,6 ^{d}	29,0 ± 0,7 ^{e}	70,5 ± 0,2 ^{d}
7	45,8 ± 0,8 ^{cd}	7,4 ± 0,3 ^{a}	26,5 ± 1,0 ^{bcd}	27,5 ± 1,0 ^{bcd}	74,3 ± 0,6 ^{fg}
8	45,6 ± 0,1 ^{cd}	7,2 ± 0,1 ^{a}	26,3 ± 0,3 ^{bc}	27,3 ± 0,4 ^{bc}	74,8 ± 0,2 ^{g}
9	45,4 ± 0,2 ^{c}	7,4 ± 0,1 ^{a}	25,6 ± 0,3 ^{b}	26,7 ± 0,3 ^{ab}	74,0 ± 0,1 ^{f}
10	44,3 ± 0,4 ^{b}	8,0 ± 0,5 ^{b}	24,6 ± 1,0 ^{a}	25,9 ± 1,1 ^{a}	72,0 ± 0,9 ^{e}

n=3 . a,b letras minúsculas diferentes en la misma columna indican diferencia significativa entre los lotes

5. REFERENCIAS

[1] Contreras, J.; Calderón, L.; Guerra, E.; García, B. 2011. Antioxidant capacity, phenolic content and vitamin C in pulp, peel and seed from 24 exotic fruits from Colombia. Food Research International. 44(7): 2047-2053.

[2] Angulo C., R. 2009. Gulupa Passiflora edulis var. edulis Sims. Bayer CropScience S.A., Bogotá, D.C.

[3] Dembitsky, V. M.; Poovarodom, S.; Leontowicz, H.; Leontowicz, M.; Vearasilp, S.; Trakhtenberg, S.; Gorinstein, S. 2011. The multiple nutrition properties of some exotic fruits: Biological activity and active metabolites. Food Research International. 44(7): 1671-1701.

[4] Osorio D. E.; Montoya P. G.; Bastida, J. 2009. Caracterización fitoquímica de una fracción de biflanoides de Garcinia madruno: su inhibición de la oxidación de LDL humana y su mecanimo de estabilización de especies radicalarias. Revista de La Facultad de Química Farmacéutica.16(3): 369-377.

[5] Pinzón, I.M.P., G. Fischer y G. Corredor. 2007. Determinación de los estados de madurez de la gulupa (Passiflora edulis Sims.). Agronomía Colombiana. 25(1), 83-95. Disponible en: http://www.empresario.com.co/recursos/page_flip/MEGA/mega_gulupa/files/ficha%20gulupa.pdf

[6] Tijburg, L.; Wiseman, S.; Meijer, G.; Weststrate, J. 1997. Effects of green tea, black tea and dietary lipophilic antioxidants on LDL oxidazability and atheriosclerosis in hypercholesterolaemic rabbits. Atheriosclerosis. 135(1): 33-47.

[7] Stinco, C.; Baroni, M.; Naranjo, R.; Wunderlin, D.; Herededia, F.; Meléndez, A.; Vicario, I. 2015. Hydrophilic antioxidant compounds in orange juice from different fruit cultivars: Composition and antioxidant activity evaluated by chemical and cellular based (Saccharomyces cerevisiae) assays. Journal of Food Composition and Analysis. 37: 1-10.

[8] Rodríguez, M.; Garzón, G.; Peña, C.; Huertas, B. 2012. Guía para la obtención de productos procesados de uchuva, tomate de árbol y granadilla. Corporación colombiana de investigación agropecuaria (Corpoica). Bogotá, Colombia. Primera Edición. pp. 5-16.

[9] Garza, S. 1998. Caracterización reológica y microbiológica y cinética de deterioro en cremogenados de melocotón. Servei de publicacions. Universitat de Lleida.

[10] Horwits, W. 2000. Official methods of analysis of AOAC International, 17th Edition. AOAC International. USA.

[11] Osorio, M.O. 2008. Influencia de tratamientos térmicos en la calidad y estabilidad del puré de fresa (Fragaria ananassa, cv Camarosa). Tesis doctoral Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Tecnología de Alimentos. Valencia España.

[12] Rodríguez, M.; De Lira, C.; Hernández, E.; Cornejo, M.; Palacios A.; Rojas, I.; Reynoso, R.; Quintero, L.; Del Real, A.; Zepeda, T.; Muñoz, C. 2007. Physicochemical Characterization of Nopal Pads (Opuntia ficus indica) and Dry Vacuum Nopal Powders as a Function of the Maturation. Plant Foods Hum Nutr, Vol 62:107–112.

[13] Jimenez, A.M.; Sierra, C.C.; Rodríguez-Pulido, F.J.; González-Miret, M.L.; Heredia, F.J.; Osorio, C. 2011. Physicochemical characterisation of gulupa (Passiflora edulisSims. fo edulis) fruit from Colombia during the ripening. Food Research International. Vol 44: 1912-1918.

IRRADIACIÓN SIMULTÁNEA INFRARROJO-ULTRASONIDO EN SINTESIS ORGÁNICA: ACETILACIÓN DE AMINAS

Luna-Mora, Ricardo; Ortega-Jiménez, Fernando; García-Estrada, José; Ríos-Guerra, Hulme; González-Carrillo, Jessica; Torres-Reyes, Ángeles; Moreno-González, Linda; Martínez-Zaldívar, Alejandro; Penieres-Carrillo, José Guillermo*

*Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Sección de Química Orgánica, FESC, Campo 1, Cuautitlán Izcalli, C. P. 54740, México. E-mail: penieres@unam.mx

Resumen

Se realizó la acetilación de aminas alifáticas y aromáticas mediante la irradiación simultánea de energías de infrarrojo y ultrasonido (SIUI), en ausencia de disolventes, en tiempos de reacción cortos y con excelentes rendimientos de reacción. Los resultados obtenidos con SIUI fueron comparados con los obtenidos mediante el empleo de energía térmica, de infrarrojo y de ultrasonido.

Palabras claves: *Reacciones de acetilación; Irradiación simultanea infrarrojo-ultrasonido (SIUI).*

1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de acetilización son de las reacciones más utilizadas en la síntesis orgánica [1] como un grupo protector de aminas, alcohol y grupos funcionales tiol o como un grupo funcional en la estructura final de un producto.

Muchas variantes de esta importante reacción son conocidas, por ejemplo, en el ácido acetilsalicílico, que fue introducida en el uso clínico por Dreser en 1899 y todavía se utiliza como analgésico en todo el mundo. [2] Las reacciones de acilización se aplican en la química de carbohidratos y en la estabilidad para muchos compuestos, [3] por ejemplo los nucleósidos, [4] esteroides [5] y productos naturales. [6]

Un método general para las reacciones de acetilización es el uso del anhídrido acético en reflujo o a temperatura ambiente con el sustrato apropiado, bajo medios homogéneos o heterogéneos, [7] con o sin el uso del catalizador. [8] El cloruro de acetilo, ácido acético o acilurea pueden también ser empleados. [9] Muchas otras estrategias se han utilizado para realizar reacciones de acilación, por ejemplo, con ácidos de Lewis, [10-12] y soportes sólidos. [13] En muchos casos, se utilizan disolventes, como el benceno, el tolueno y los xilenos, [14] y también las hay en condiciones libres de disolventes, [15] y mediante el uso de la irradiación de las microondas, [16] ultrasonido, [17] infrarrojo, [18] líquidos iónicos, [19] y enzimas. [20]

Algunas de las llamadas fuentes alternativas de energía incluyen la irradiación infrarroja, ultrasonido y microondas, que son usadas generalmente para minimizar el tiempo de reacción, mejorar el rendimiento del producto y evitar subproductos no deseados.

En este trabajo presentamos una nueva metodología para realizar reacciones de acetilación en una serie de aminas alifáticas y aromáticas empleando anhídrido acético **I** o cloruro de acetilo **II**, por SIUI en condiciones

libres de disolventes y sin el empleo de ningún catalizador o aditivo. Se comparan los resultados obtenidos con todas las fuentes de energía empleadas.

2. METODOLOGÍA

Las reacciones de infrarrojo (IR) fueron irradiadas en la longitud de onda de 1100 nanómetros (9,09 cm^{-1}) usando un dispositivo casero adaptado con una lámpara de infrarrojo de la marca THERA-TERM OSRAM® de 250 W/125 V y de un reóstato para controlar la temperatura. [21] Los experimentos con ultrasonido se realizaron con un instrumento Cole Parmer de 500W/115V con control de temperatura y con una frecuencia de irradiación de 20 KHz. Para la irradiación SIUI, los instrumentos utilizados fueron: Para IR: se colocó el matraz con la mezcla de reacción a una distancia de 10 centímetros de la lámpara de IR y del empleo un reóstato al 80%; para el US: con la punta de la sonda empleada a una distancia de 1.4 cm de la mezcla de reacción a 50% de amplitud, Figura 1.

2.1. Procedimiento general.

Las reacciones fueron realizadas empleando anhídrido acético **I** o cloruro de acetilo **II** como agentes acilantes. La temperatura empleada para **I** y **II** mostradas en las Tablas 1 y 3 (100 °C y 47 °C, respectivamente), es la de ebullición de cada agente acilante en las condiciones de trabajo.

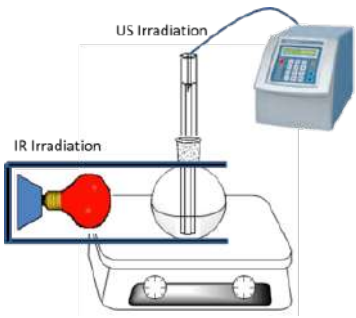


Figura 1. Equipo de SIUI.

Se irradió una mezcla de la amina correspondiente (11 mmol) y el agente acetilante (15.5 mmol) con la energía a emplear. Una vez concluida cada reacción, hasta la no detección de sustrato por cromatografía en capa fina, a la mezcla de reacción se le agregó hielo-agua y el producto precipitado fue filtrado a vacío y secado, o bien, fueron extraídas tres veces con acetato de etilo, las fases orgánicas se juntaron y secaron con Na_2SO_4 anhidro y el disolvente fue evaporado a vacío, obteniendo los productos de reacción puros. En algunos pocos casos fue necesaria la purificación mediante cromatografía en columna o preparativa.

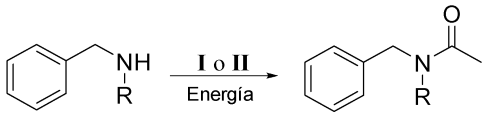
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los obtenidos para la acetilación de bencilamina y de *N*-metilbencilamina con **I** o **II**. Siendo que con el uso de **II**, siempre se generaron mayores rendimientos de reacción a una menor temperatura y, en la mayoría de los casos, a menor tiempo de reacción, en la Tabla 3, se presentan solo los resultados obtenidos para la acetilación de una serie de anilinas, presentadas en la Tabla 2. En general, con base a los resultados obtenidos, es evidente que la nueva metodología SIUI es la mejor condición para generar el correspondiente compuesto acetilado. Este método se puede utilizar con la certeza de que ocurrirá con la generación de buenos resultados en tiempos de reacción más cortos. Así, el uso menor de la energía para SIUI es un acercamiento excelente al sexto principio de la química verde.

Se sabe que la irradiación infrarroja altera el comportamiento rotatorio y vibracional de moléculas y que el ultrasonido, a través del proceso de la cavitación (formación de burbujas, implosión de las mismas y

generación puntual de altas presiones y temperaturas), puede inducir la excitación de las moléculas y posteriormente el rompimiento y formación de enlaces.

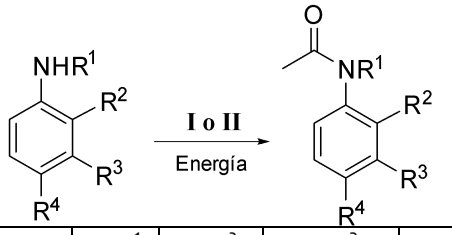
2.1.2 Tabla 1. Acetilación de bencilamina y de *N*-metilbencilamina con I o II.



1 R = H
2 R= CH_3

Entrada	SIUI (100 °C / 47 °C) Tiempo (min) / Rendimiento (%)	Energía Térmica (100 °C / 47 °C) Tiempo (min) / Rendimiento (%)	Energía IR (100 °C / 47 °C) Tiempo (min) / Rendimiento (%)	Energía US (100 °C / 47 °C) Tiempo (min) / Rendimiento (%)
I 1	0.66 / 98	45 / 89	26 / 94	46 / 88
II 1	0.58 / 99	30 / 92	30 / 95	54 / 90
I 2	0.80 / 95	55 / 89	35 / 93	56 / 84
II 2	0.72 / 98	40 / 91	40 / 95	60 / 87

2.1.3 Tabla 2. Anilinas usadas para la reacción de acilización.



Compuesto	R^1	R^2	R^3	R^4
3	H	NO_2	H	H
4	H	H	H	Br
5	H	H	H	CH_3

6	H	H	H	NO_2
7	H	H	H	COMe
8	H	H	H	OCH_3
9	H	H	H	NH-Ph
10	H	H	H	N=N-Ph

2.1.5 Tabla 3. Acilación de anilinas con II a 47 °C.

Entrada	**SIUI** Tiempo (min) / Rendimiento (%)	**Energía Térmica** Tiempo (min) / Rendimiento (%)	**Energía IR** Tiempo (min) / Rendimiento (%)	**Energía US** Tiempo (min) / Rendimiento (%)
II 3	1.5 / 98	30 / 98	15 / 97	22 / 95
II 4	1 / 99	60 / 98	15 / 99	30 / 95
II 5	0.83 / 98	47 / 96	16 / 98	27 / 94
II 6	1.5 / 99	30 / 96	15 / 99	23 / 94
II 7	1.1 / 99	20 / 99	16 / 97	22 / 93
II 8	0.83 / 99	16 / 97	27 / 98	16 / 95
II 9	1.25 / 99	20 / 98	23 / 97	19 / 94
II 10	0.91 / 98	15 / 95	20 / 96	24 / 95

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La acetilación de aminas alifáticas y aromáticas mediante el empleo de la irradiación simultánea de energías de infrarrojo y ultrasonido, se logró con éxito y con rendimientos excelentes en las reacciones, con la conversión completa de los sustratos a los productos acetilados correspondientes y con tiempos de reacción más cortos que con las otras fuentes de energía empleadas.

Por lo tanto, el uso menor de la energía SIUI es un acercamiento excelente al sexto principio de la química verde. Esta metodología puede ser una buena alternativa en la síntesis orgánica y, evidentemente, debe ser evaluada en otras transformaciones químicas, con la identificación de condiciones óptimas para cada caso, lo que representa un nuevo desafío para la química actual.

Los resultados presentados son parte de la experimentación realizada para la acilación de aminas, alcoholes, amino alcoholes y tioles, empleando seis diferentes agentes acilantes, por lo que se recomienda consultar el artículo correspondiente, una vez que sea publicado en la revista Journal of the Mexican Chemical Society.

Agradecimientos. Los autores agradecen a la DGAPA-UNAM por el apoyo financiero al Proyecto IN218515 y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores por su apoyo en la adquisición de espectros de E. Masas.

5. REFERENCIAS

[1] S. PETURSSON. Diarylmethyl Ethers for the Protection of Polyols. J. Chem. vol. 2013, No. 1, August 2013, p. 1–10.

[2] TSUJII, S. Kawano, S. Tsuji, H. Sawaoka, M. Hori and R. N. DuBois. Cyclooxygenase

Regulates Angiogenesis Induced by Colon Cancer Cells. Cell. Vol. 93, No. 5, May 1998, p. 705-716.

[3] ADINOLFI, G. Barone, A. Iadonisi and M. Schiattarella. An easy approach for the acetylation of saccharidic alcohols. Applicability for regioselective protections. Tetrahedron Lett. Vol. 44, No. 25, June 2003, p. 4661-4663.

[4] BERANEK and H. Hrebabecký. Acetylation and cleavage of purine nucleosides. Synthesis of 6-azauridine, 5-fluorouridine, and 5-methyluridine. Nucleic Acids Res. Vol. 3, No. 5, May 1976, p. 1387-1399.

[5] MOFFET and H. B. Anderson. Acetylation of 17a-Hydroxy Steroids. J. Am. Chem. Soc. Vol. 76, No. 5, February 1954, p. 747-749.

[6] ROWELL Acetylation of natural fibers to improve performance. Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 418, No. 1, January 2004, p. 153–164.

[7] MIZUNO and M. Misono. Heterogeneous Catalysis. Chem. Rev. Vol. 98, No. 1, February 1998, p. 199–218.

[8] MOJTAHEDI, M. Saeed, A. M. Heravi and F. K. Behbahani. Additive-Free Chemoselective Acylation of Amines and Thiols. Monatsh. Chem. Vol. 138, No. 1, January 2007, p. 95–99.

[9] BJERGLUND, A. T. Lindhardt and T. Skrydstrup. Palladium-Catalyzed *N*-Acylation of Monosubstituted Ureas Using Near-Stoichiometric Carbon Monoxide. J. Org. Chem. Vol. 77, No. 8, March 2012, p. 3793−3799

[10] ISHIHARA, M. Kubota, H. Kurihara and H. Yamamoto, Scandium Trifluoromethane-sulfonate as an Extremely Active Lewis Acid Catalyst in Acylation of Alcohols with Acid Anhydrides and Mixed Anhydrides. J. Org. Chem. Vol. 61, No. 14, July 1996, p. 4560-4567.

[11] CARRIGAN, D. A. Freiberg, R. C. Smith, H. M. Zerth and R. S. Mohan. Simple and Practical Method for Large-Scale Acetylation of Alcohols and Diols Using Bismuth Triflate. Synthesis. Vol. 33, No. 14, August 2001, p. 2091-2094.

[12] CHAKRABORTI and R. Gulhane. Bismuth Oxide Perchlorate as a Highly Efficient Catalyst for Heteroatom Acylation Under Solvent-Free Conditions. Synlett. Vol. 12, No. 12, July 2003, p. 1805–1808.

[13] YOON, S. M. Lee, J. H. Kim, H. J. Cho, J. W. Choi, S. H. Lee and Y. S. Lee. Polymer-supported gadolinium triflate as a convenient and efficient Lewis acid catalyst for acetylation of alcohols and phenols. Tetrahedron Lett. Vol. 49, No. 19, May 2008, p. 3165–3171.

[14] CHICHE, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille and D. Ploch. Friedel-Crafts Acylation of Toluene and *p*-Xylene with Carboxylic Acids Catalyzed by Zeolites. J. Org. Chem. Vol. 51, No. 11, July 1986, p. 2128-2130.

[15] RANU, S. S. Dey and A. Hajra. Highly efficient acylation of alcohols, amines and thiols under solvent-free and catalyst-free conditions. Green Chem. Vol. 5, No. 1, January 2003, p. 44–46.

[16] DAS, K. A. Reddy, V. L. N. R. Krowidi and K. Mukkanti. InCl3 as a powerful catalyst for the acetylation of carbohydrate alcohols under microwave irradiation. Carbohydr. Res. Vol. 340, No. 7, May 2005, p. 1387-1392.

[17] GHOLAP, K. Venkatesan, T. Daniel, R. J. Lahoti and K. V. Srinivasan. Ultrasound promoted acetylation of alcohols in room temperature ionic liquid under ambient conditions. Green Chem. Vol. 5, No. 20, October 2003, 693–696.

[18] VALDEZ-ROJAS, H. Ríos-Guerra, A. Ramírez-Sánchez, G. García-González, C. Álvarez-Toledano, J. López-Cortés, R. A. Toscano and J. G. Penieres-Carrillo. A study of the Willgerodt–Kindler reaction to

obtain thioamides and α-ketothioamides under solvent-less conditions. Can. J. Chem. Vol. 90, No. 7, March 2012, p. 567-573.

[19] LIU, L. Liu, Y. Lu and Y. Q. Cai. An imidazolium tosylate salt as efficient and recyclable catalyst for acetylation in ionic liquid. Monatsh. Chem. Vol. 139, No. 6, September 2008, p. 633-638.

[20] MACHADO, T. L. G. Lemos, M. C. de Mattos, M. C. F. de Oliveira, G. de Gonzalo, V. Gotor-Fernández and G. Gotor. Immobilized *Manihot esculent* a preparation as a novel biocatalyst in the enantioselective acetylation of racemic alcohols. Tetrahedron: Asymmetry. Vol. 19, No. 12, May 2008, p. 1419-1424.

[21] ORTEGA, F. X. Domínguez, A. Rosas, G. Penieres, J. G. López and M. C. Ortega. An expedient approach to enhance Mizoroki–Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compounds. Appl. Organomet. Chem. Vol. 29, No. 8, June 2015, p. 556 -560.

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE PECTINAS EXTRAÍDAS DE CÁSCARAS DE PLÁTANO (*Musa paradisíaca*), UTILIZANDO DIFERENTES MEDIOS ÁCIDOS

Valencia Arias, David[1]; Méndez Morales, Paula Andrea[2]

[1,2] Química. Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería. GIEPRONAL. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. david.valencia.48@hotmail.com, mendez515@gmail.com

Resumen

La pectina es un heteropolisacárido de naturaleza hidrofílica y aniónica, que se encuentra en la pared de las células vegetales; y se obtiene principalmente por hidrólisis ácida de frutas, verduras y tubérculos. Colombia tiene gran variedad de frutos y verduras, y muchos de estos generan residuos orgánicos, los cuales podrían aprovecharse en estos procesos; permitiendo potencializar su uso y disminuir su impacto ambiental. A nivel industrial, la pectina tiene un amplio uso en la industria alimentaria y farmacéutica como gelificantes y estabilizantes. El presente trabajo evidencia la extracción de pectina de cáscaras de plátano; siendo el plátano un fruto de amplio uso y producción en Colombia, se busca aprovechar los residuos orgánicos que éste genera. Diferentes medios ácidos fueron utilizados, dentro de los que se tiene ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico y el ácido nítrico, y ácidos orgánicos, como el ácido acético y el ácido cítrico; y se utilizaron dos pH (2 y 3). El rendimiento de reacción, grado de metoxilación, análisis infrarrojo y viscosidad dinámica y cinética; fueron estudiadas para caracterizar las muestras de pectinas obtenidas.

Palabras claves: *extracción, hidrólisis ácida, pectina, propiedades, residuo orgánico.*

1. INTRODUCCIÓN

Las pectinas son complejos heteropolisacáridos de naturaleza hidrofílica y aniónica, que se encuentran en la lámina media de la pared celular. A nivel biológico tiene la función de gel, adhesión y suavidad para proveer elongación a la pared de la célula vegetal; además confiere propiedades mecánicas a la planta. La estructura está compuesta en su mayoría de unidades de ácido galactosilurónico (GalA), y otros monosacáridos diferentes, como el GalA metilesterificado [1]. La pectina se obtiene principalmente por hidrólisis ácida de frutas como manzana, cítricos, cáscaras de plátano y naranja [2]; lo cual es una alternativa para el aprovechamiento de residuos orgánicos. En Colombia, la mayoría de las industrias no tienen un plan para la reutilización de estos residuos [3], por ello es importante explorar alternativas que minimicen el impacto ambiental. Actualmente, las pectinas son de importancia en la industria alimenticia como gelificante y en la industria farmacéutica como estabilizante [4]. El estudio de las propiedades fisicoquímicas es importante para las aplicaciones finales, ya que de estas depende su funcionalidad. En el caso de las pectinas con alto contenido de metoxilo, estas favorecen los proceso de gelificación, un bajo contenido de metoxilo favorece la interacción con cationes divalentes como el calcio, [5]; por su parte la presencia de cargas negativas favorecen la interacción con sustratos biológicos y la complejación con otros materiales de cargas opuestas, permitiendo mejorar las características de

otros materiales y permitir otras funcionalidades como estabilizantes, emulsificador [6]. La presente propuesta busca explorar el uso de residuos orgánicos de cáscaras de plátano *Musa paradísiaca*, en la extracción y caracterización de pectinas con el propósito de establecer alternativas de uso de las pectinas, de acuerdo con sus propiedades. El estudio está estructurado en dos etapas, la extracción de la pectina y su caracterización.

2. METODOLOGÍA

2.1 Extracción de la pectina

La pectina se extrajo de cáscaras de plátano verde *Musa paradisíaca* previamente secas y pulverizadas por medio de hidrólisis ácida, en soluciones ácidas preparadas con ácidos inorgánicos como el ácido clorhídrico (ACl) y el ácido nítrico (AN), y ácidos orgánicos como el ácido cítrico (AC) y el ácido acético (AA) a pH 2 y 3, durante 60 minutos y 85 °C, con agitación magnética constante, y concentración final 0.05 g de cáscara/ml de ácido.

2.2 Caracterización de la pectina

La pectina obtenida se caracterizó por: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, en un equipo FTIR Perkin Elmer spectrum one, dispersando las muestras en KBr. Por titulación potenciométrica (TP) para determinar el grado de esterificación, de acuerdo con la metodología de [7]. Y viscosidad utilizando un viscosímetro Anton Paar Stabinger Viscometer SVM 3000.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Extracción de pectina

LA nomenclatura utilizada en la tabla 1 fue Pectina-tipo de ácido-pH, por ejemplo, P-ACl-2 (Pectina-Ácido clorhídrico-pH 2). De acuerdo con la Tabla 1, se observa que los ácidos inorgánicos favorecen un mayor rendimiento de la reacción [8]. Sin embargo, es un comportamiento diferente a lo observado, dado que los ácidos fuertes favorecen menores rendimientos, ya que la fuerza iónica genera moléculas pequeñas que no son precipitadas por el alcohol. Posiblemente, estas pequeñas unidades están lo suficientemente esterificadas, permitiendo la precipitación con el alcohol [9].

Tabla 1. Rendimiento de la extracción.

Muestra	%Rendimiento
P-ACl-2	35,9
P-ACl-3	43,1
P-AN-2	54,5
P-AN-3	40,6
P-AC-2	8,0
P-AC-3	7,9
P-AA-2	6,2
P-AA-3	9,9

3.2 Caracterización de la pectina

3.2.1 Análisis infrarrojo

La figura 1 presenta los espectros infrarrojos de la pectina obtenida con ACl, AN y AC, respectivamente, a pH 2. Se observa la presencia de las mismas bandas, sin embargo, de forma cualitativa se evidencia que las muestras ACl y AC, presentan de forma pronunciada la banda del grupo carbonilo de éster (1735 cm^{-1}), lo cual indica que tiene un grado de esterificación mayor; mientras que la muestra AN presenta de forma pronunciada la banda de carboxilato (1635 cm^{-1}), lo cual implica que tiene un grado de esterificación menor [10].

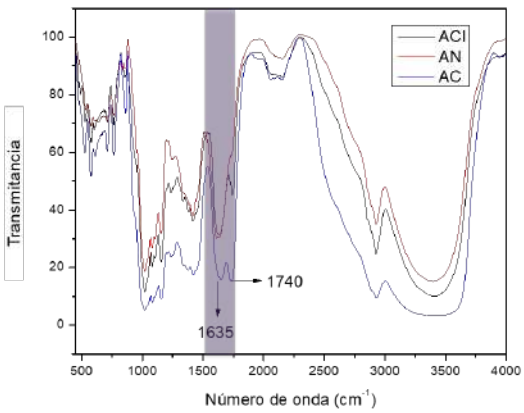


Figura 1. Análisis infrarrojo de la pectina obtenida con ácido clorhídrico (ACl), ácido nítrico (AN) y ácido cítrico (AC) a pH 2.

3.2.2 Grado de esterificación por titulación potenciométrica

De acuerdo con la Tabla 2, se observa que no hay tendencia en los resultados, es decir, los sistemas son heterogéneos si se compara las condiciones de pH y el tipo de ácido. En general, se observan pectinas con alto contenido de metoxilo, lo cual es coherente con otros estudios realizados con frutos de banano [11].

Tabla 2. Grado de esterificación.

Muestra de pectina	% Grado de esterificación
P-ACl-2	70,0 %
P-ACl-3	81,8 %
P-AN-2	84,6 %
P-AN-3	81,8 %
P-AC-2	75,0 %
P-AC-3	83,3 %
P-AA-2	80,0 %
P-AA-3	66,6 %

El grado de esterificación o número de unidades metilesterificadas clasifica las pectinas en alto metoxilo cuando estas son mayores al 50%, y pectina de bajo metoxilo cuando el número de unidades es menor al 50% [12]. Uno de los principales usos de la pectina es como hidrocoloide en la industria alimentaria, lo cual se basa en sus propiedades gelificantes, que dependen del grado de esterificación. En éste caso, encontramos pectinas de alto metoxilo, las cuales son aptas para su uso en la elaboración de conservas permitiendo dar consistencia al producto, para cubrir dulces saborizados inhibiendo la migración de grasas a los productos, para estabilizar ciertos productos lácteos; como agente de turbidez en bebidas; en la liberación controlada de aspirina disminuyendo los efectos secundarios digestivos [13].

3.2.3 Viscosidad

En general la viscosidad es la medida de la resistencia de un líquido a su deformación. La Tabla 3 presenta los resultados obtenidos para la viscosidad dinámica y cinemática. Se observa que las muestras con mayor valor son ACl-2, AC-3 y AA-3; lo cual puede indicar que son las muestras con un peso molecular mayor, esto teniendo en cuenta que la viscosidad dinámica implica una resistencia a que las láminas del polímero se deslicen entre sí. Así, la muestra con el ácido orgánico y mayor pH 3, muestran que favorecen la obtención de sistemas con mayor peso molecular; posiblemente porque la fuerza iónica es menor y evita la degradación de las cadenas de polímero [14].

Tabla 3. Viscosidad dinámica y cinemática.

Muestra de pectina	Viscosidad dinámica (mPa*s)	Viscosidad cinemática (mm^2*s)
ACl-2	137,5	139,9
ACl-3	47,1	47,6
AN-2	61,2	62,0
AN-3	29,7	30,4
AC-2	71,6	73,3
AC-3	363,3	368,4
AA-2	57,3	58,4
AA-3	185,8	188,6

La viscosidad también es una propiedad que determina la aplicación de la pectina, dado que está relacionada con el peso molecular de la pectina. Se ha encontrado que pectinas con peso molecular alto permiten nivelar los niveles de glucosa en el organismo, dado que

reducen la absorción de glucosa en la sangre y, por lo tanto, se disminuye la producción de insulina en el páncreas. Además, se ha mostrado que reducen los niveles de colesterol, las pectinas de alto metoxilo y mayor viscosidad tienen la capacidad de formar geles viscosos que se unen al colesterol y los ácidos biliares, promoviendo su excreción y reduciendo la reabsorción [15]. En este trabajo se observa que las pectinas obtenidas con ácidos inorgánicos presentan un valor de viscosidad dinámica menor, en comparación con la pectina obtenida con ácidos orgánicos; lo cual implica que la pectina obtenida con los ácidos orgánicos tiene mayor resistencia o menos fluidez, lo cual puede ser indicativo de tener un peso molecular mayor [16].

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvo pectina de cáscaras de plátano de la especie *Musa paradisíaca* por hidrólisis ácida; encontrándose que los ácidos inorgánicos favorecen un mayor rendimiento de la reacción, y en general la obtención de pectinas de alto metoxilo. Por su parte, la viscosidad es un indicativo del peso molecular, indicando que la muestra obtenida bajo hidrólisis a pH 3 y con ácido cítrico, presenta mayor longitud de cadena, posiblemente porque la fuerza iónica evita la degradación o depolimerización de cadenas de pectina durante el proceso de hidrólisis. Dadas las propiedades fisicoquímicas de las diferentes pectinas, estas tienen potencial uso en la industria alimenticia o farmaceútica.

REFERENCIAS

[1] S. Y. Chan, W. S. Choo, D. J. Young, and X. J. Loh, "Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology," *Carbohydr. Polym.*, 2016.

[2] T. Í. S. Oliveira *et al.*, "Optimization of pectin extraction from banana peels with citric acid by using response surface methodology," *Food Chem.*, vol. 198, pp. 113–118, 2016.

[3] E. N. Medellín *et al.*, "Valoración de residuos agroindustriales - frutas- en Medellín y el sur del Valle de Aburrá, Colombia," *Rev. Fac. Nac. Agron.*, vol. 61, pp. 4422–4431, 2008.

[4] M. Pagliaro *et al.*, "Pectin Production and Global Market," *Agro Food Ind. Hi Tech*, vol. 27, pp. 17–20, 2016.

[5] J. Thibault and M. Ralet, "ARTICLE IN PRESS Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics ´ e" and "'Mango'" mango peels of pectins from "Ame," vol. 22, pp. 1345–1351, 2008.

[6] B. R. Thakur *et al.*, "Chemistry and uses of pectin — A review Chemistry and Uses of Pectin — A Review", vol. 8398, 2017.

[7] Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., & Petropavlovskii, G. A. Determination of the Esterification Degree of Polygalacturonic Acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 74, pp. 796–799, 2001.

[8] X. Huang, D. Li, and L. jun Wang, "Characterization of pectin extracted from sugar beet pulp under different drying conditions," *J. Food Eng.*, vol. 211, pp. 1–6, 2017.

[9] U. Kalapathy and A. Proctor, "Effect of acid extraction and alcohol precipitation conditions on the yield and purity of soy hull pectin," vol. 73, pp. 393–396, 2001.

[10] J. Mierczyńska, J. Cybulska, and A. Zdunek, "Rheological and chemical properties of pectin enriched fractions from different sources extracted with citric acid," *Carbohydr. Polym.*, 2017.

[11] N. H. Siddiqui, I. Azhar, and M. F. Saleem, "Influence of type of inorganic acid yield of pectin from different fruit

peels and effect on sensory attribute of pudding made with extracted pectin", 2016.

[12] Cristiane, C., Carmen, L. Acid extraction and physicochemical characterization of pectin from cubiu (Solanum sessiliflorum D.) fruit peel. *Food Hydrocolloids*, vol. 86, pp. 193-200, 2019.

[13] Beli R. Thakur, Rakesh K. Singh, Avtar K. Handa & Dr. M. A. Rao. Chemistry and uses of pectin — A review, Critical *Reviews in Food Science & Nutrition*, vol. 37, pp. 47-73, 1997.

[14] M. C. C. Ju and E. E. G. Rojas, "Density and Kinematic Viscosity of Pectin Aqueous Solution," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, pp. 662–667, 2009.

[15] Lara-Espinoza, C., Carvajal-Millán, E., Balandrán-Quintana, R., López-Franco, Y., y Rascón-Chu, A. Pectina y materiales compuestos a base de pectina: más allá de la textura de los alimentos. *Moléculas (Basilea, Suiza)*, vol. 23, pp. 942, 2018.

[16] Kurita, O., Fujiwara, T., & Yamazaki, E. Characterization of the pectin extracted from citrus peel in the presence of citric acid. *Carbohydrate Polymers,* vol. 74, 725–730, 2008.

COMPARACIÓN DE LA COMPOSICIÓN PROXIMAL, FUNCIONAL Y COLOR DE HARINAS DE PLATANO DOMINICO HARTÓN (*Musa Paradisiaca* L.) NATIVA Y MODIFICADA

Montoya López, Jairo[1]; Orozco Parra, Julieth[2]; Giraldo Giraldo, German Antonio[3]

[1,2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de Investigación Agroindustria de frutas tropicales. Universidad del Quindío. Colombia
[3] Programa de Ingeniería de Alimentos. Facultad de Ciencias Agroindustriales. Grupo de Investigación en Procesos Agroindustriales. Universidad del Quindío
[1]jmontoya@uniquindio.edu.co
[2]jorozcop@uqvirtual.edu.co
[3]ggiraldo@uniquindio.edu.co

Resumen

Colombia es uno de los más importantes productores de plátano a nivel mundial; la mayoría es consumido en fresco, una pequeña cantidad se utiliza para la transformación agroindustrial y un porcentaje representativo de la producción se pierde. Una forma de aprovechar esta materia prima es elaborar harina de plátano, ya que por su alto contenido de pulpa se obtienen altos rendimientos. El objetivo de este trabajo fue evaluar la composición proximal, funcional y el color de harinas nativa (HN) y modificada (HM) de plátano dominico hartón (*Musa paradisiaca L.*). Se obtuvo la HN y se elaboró la HM agregando diferentes aditivos; se evaluó su composición proximal, funcional y color siguiendo métodos oficiales con el fin de definir sus diferencias. Los resultados señalaron que la humedad no se afecta por la modificación de la harina, la cantidad de proteína y compuestos lípidos aumentó significativamente en la HM y la cantidad de cenizas para las dos harinas fue superior a la harina de trigo. Las harinas mostraron un color blanco amarillento y la HM presentó disminución de el índice de absorción de agua, de solubilidad y poder de hinchamiento a partir de los 70°C. Finalmente se concluye que la adición no afectó las características fisicoquímicas de de la harina y cumple con los parámetros de calidad establecidas en la legislación colombiana.

Palabras clave: plátano, harina, aditivos, funcionalidad.

1. INTRODUCCIÓN

El plátano es parte de la canasta familiar colombiana y el 98.29% de su producción nacional se dedica al consumo interno. El incremento en el consumo nacional en los últimos 5 años ha sido aproximadamente de un 20%, presentándose igualmente una disminución del 78% en las importaciones entre los años 2016 y 2017 (MADR y DIAN). Según la base de datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAOSTAT) [1], para el año 2016, Colombia con 4.728.179 de toneladas ocupó el cuarto lugar en producción mundial de plátano; de las cuales exporta el 3,6%, cerca del 1,0% se destina al consumo de la agroindustria y se estiman pérdidas equivalentes al 10% de la producción; el resto se destina al consumo en fresco [2]; siendo el dominico hartón el clon más apetecido, debido a que ocupa el primer lugar en consumo de productos básicos de la canasta familiar y además se consume procesado en otras presentaciones como snacks, pre cocidos y féculas. Sin embargo, la ausencia de gluten en las harinas de plátano genera efectos tecnológicos negativos en su transformación, para contrarrestar estos problemas tecnológicos, últimamente se ha investigado sobre la utilización de aditivos como hidrocoloides, proteínas sin gluten y

otros ingredientes y auxiliares de procesamiento, apropiados para tales sistemas de harinas libres de gluten [3]; [4]; [5]; [6]; [7], con el fin de mejorar la funcionalidad tecnológica de estas harinas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materia prima: Se trabajó con la variedad Dominico Hartón (Musa paradisiaca L.) suministrada por la Granja Integral Andalucía ubicada a 4° 27' latitud norte y 75° 47' longitud oeste, la temperatura y la humedad relativa promedio son 22°C y 85%, la presión atmosférica es de 1018,63 hPa y la altura es de 1200 msnm. Los racimos fueron seleccionados y cosechados a las 16 semanas bajo los criterios técnicos manejados por la asociación Musáceas del Quindío. Posteriormente se transportaron en canastillas y se almacenaron a una temperatura de 13°C y 90%. La obtención de la harina de plátano verde se llevó a cabo utilizando la metodología descrita por Lucas et al. [8], los aditivos incorporados fueron proteína de huevo entero salado pasteurizado deshidratado (OVOBRAND), almidón de maíz (PROMIDEX), hidrocolide grado alimenticio como goma xantan, suministrado por NORTHEAST PHARM. TRADING COMPANY y emulsionantes en forma de ésteres de monoglicéridos y del ácido diacetil tartárico (DATEM) (CIMPA s.a.s.).

2.2 Preparación de las masas: La preparación de la harina modificada y las dosis de los aditivos fue estandarizada mediante ensayos preliminares, se mezclaron los ingredientes basados en los protocolos descritos por Oliveira et al., (2007) [9], para lo cual se utilizó 100 g de harina, la relación de aditivos se realizó de acuerdo a la metodología propuesta por Sciarini et al, (2012) [7] con algunas modificaciones con el fin de definir los aditivos y concentraciones más adecuados para generar mejores características funcionales.

2.3 Análisis proximal harinas: El contenido de humedad se determinó por método oficial AOAC 925.10 (2005) [10], el contenido de ceniza se realizó siguiendo el método oficial AOAC 923.03 (2005) [10], la fibra se determinó por método oficial AOAC 991.42 (2005)[10], la grasa se cuantificó por el método Oficial AOAC 922.06 (2005) [10] y la cantidad de proteínas por el método oficial AOAC 960.52 (2005) [10].

2.4 Caracterización funcional: El análisis funcional de las harinas se realizó a diferentes temperaturas (60, 70, 80 y 90°C), Siguiendo la metodología de Bryant y Hamaker (1997) [11]: Índice de absorción de agua (IAA), Índice de solubilidad en agua (ISA) y Poder de hinchamiento (PH), de acuerdo a las ecuaciones 1, 2 y 3 respectivamente.

$$IAA = \frac{Peso\ del\ gel\ (g)}{Peso\ de\ la\ muestra\ (g)} \qquad \text{Eq. (1)}$$

$$\%\ ISA = \frac{Peso\ de\ soubles\ (g)}{Peso\ de\ la\ muestra\ (g)} * 100 \qquad \text{Eq. (2)}$$

$$PH = \frac{Peso\ del\ gel\ (g)}{Muestra\ (g) - Peso\ de\ solubles\ (g)} \qquad \text{Eq. (3)}$$

2.5 Color: se determinó en un colorímetro MINOLTA CR-10 con un iluminante D65 y con observador estándar de 10° estableciendo las coordenadas CIE-L*a*b*.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización fisicoquímica de harinas de plátano nativa y modificada.

Los resultados del análisis proximal, se muestran en la Tabla 1, encontrándose un contenido de humedad de 9.58 y 9.95% para la harina de plátano nativa (HN) y para la harina de plátano modificada (HM) respectivamente, contenido muy superior a lo reportado por Da Mota et al. (2000) [12] para plátanos de diferentes variedades. Así mismo se pudo comprobar que la humedad de la muestra no se afecta por la modificación de la harina

presentando valores similares a lo reportado por Montoya et al., 2014 [13].

Tabla 1. Caracterización proximal harina de plátano nativa y modificada

Análisis	HN (%)	HM (%)
Humedad	9.58 ± 0,03	9.95 ± 0.02
Cenizas	2.38 ± 0.02	2.71 ± 0.02
Proteína	3.33 ± 0.03	5.79 ± 0.03
Grasa	0.53 ± 0.02	2.54 ± 0.01
Fibra	1.58 ± 0.03	0.79 ± 0.23

Tal y como se observa la HM presenta un aumento significativo del contenido de compuestos lipídicos comparada con la HN posiblemente por la adición de huevo en polvo, que aporta tanto proteínas como lípidos presentes en la yema [13]. Por el contrario, los valores lipídicos de HN se pueden atribuir a compuestos naturales y son superiores a lo reportado por Montoya et al., (2014) [14]. La concentración de proteína de la HM presentó un aumento significativo comparada con la HN que obtuvo valores superiores a lo reportado por Montoya et al., (2014) [14] para harina de plátano dominico hartón, y valores inferiores a lo reportado por Gibert et al. (2009) [15] para harina de guineo. Al comparar los resultados de cenizas obtenidos en las harinas de plátano, se encontró concordancia con lo reportado por otros autores [14], así mismo las harinas de plátano presentaron cantidades similares de cenizas a las harinas de maíz y yuca y valores superiores comparados con harinas de trigo [14]. El porcentaje de fibra disminuyó en la HM posiblemente por el aumento de sólidos en relación con la HN, y estos valores son inferiores comparados con los diferentes grupos de musáceas los cuales fluctúan entre 1.8% y 5%.

3.2 Color

La medida de color para las HN y HM se muestran en la Tabla 2. Para el parámetro L* presentaron valores de 73,33 y 74,80 respectivamente con diferencias significativas (*Valor-P* < 0,05); que indican que ambas muestras tienen una luminosidad media. En cuanto a la variable a*, tanto la HN como HM obtuvieron medidas de 1,33 y 1,27 respectivamente y no existió diferencias significativas (*Valor-P* > 0,05), estos valores superan el eje de los tonos verdes, desplazándose hacia los tonos rojos. En el caso de la variable b*, las harinas obtuvieron valores dentro del rango 15,70 – 18,33 ubicándose ambas harinas en la zona de los amarillos claros y existiendo diferencias significativas entre ambas muestras (*Valor-P* < 0.05).

Tabla 2. Coordenadas de color HN y HM.

Coordenada del Color	Sistema CIELAB	
	HN	HM
L*	73,33 ± 0,31	74,80 ± 0,10
a*	1,33 ± 0,15	1,27 ± 0,06
b*	15,70 ± 0,10	18,33 ± 0,06

3.3 Caracterización funcional de harina de plátano HN y HM:

Para un 95% de confianza, las tendencias en IAA para HN y HM, presentan variación en función de la temperatura (*P-valor* = 0). Esto puede apreciarse en la Figura 1 en la que para ambos tipos de harina el índice de absorción de agua tiende a aumentar cuando la temperatura es mayor, pues durante este proceso se desnaturalizan las proteínas, se gelatiniza el almidón y se favorece el hinchamiento de la fibra cruda, facilitando la capacidad de absorción de agua por parte de la harina al momento de rehidratarse [16], la HM presentó menor índice de absorción de agua a partir de los 70 °C, probablemente por un aumento en las interacciones entre las cadenas que disminuyeron la hidratación [17]. Los valores obtenidos para ambas harinas se

encuentran dentro del rango de referencia de IAA para harinas comerciales (2,1 a 3,7 g gel/g muestra).

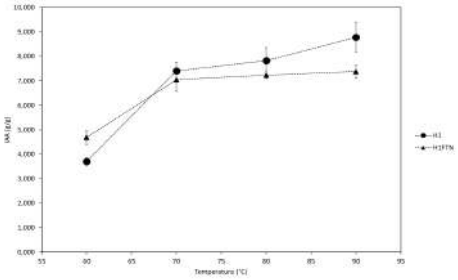


Figura 1. Interacción para el índice de absorción de agua con relación al tipo de harina y el tratamiento de cocción.

El índice de solubilidad (ISA) está relacionado con la cantidad de moléculas solubles en agua y mide la degradación del almidón como resultado de la cocción [18]. En la Figura 2 puede apreciarse una tendencia decreciente en el comportamiento del índice de solubilidad en agua para la HN y HM con respecto al aumento de la temperatura, esto se debe a que esta propiedad depende del tamaño de partícula de la harina. Cabe destacar que el valor del ISA resulta menor para HM a partir de los 70 °C al igual que sucedió con el IAA.

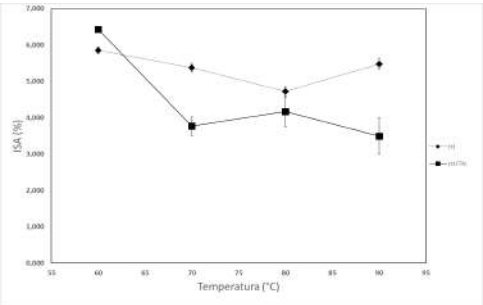


Figura 2. Interacción para el índice de solubilidad en agua con relación al tipo de harina y el tratamiento de cocción

Los valores de poder de hinchamiento se muestran en la Figura 3. La HM evidencia valores más bajos de hinchamiento a partir de los 70 °C. Así mismo, muestra valores constantes en los rangos de temperatura superiores, estas condiciones están asociadas al almidón y su resistencia al hinchamiento por tener altas temperaturas de gelatinización y por los efectos de las interacciones entre cadenas que se nombraron anteriormente para el IAA [19].

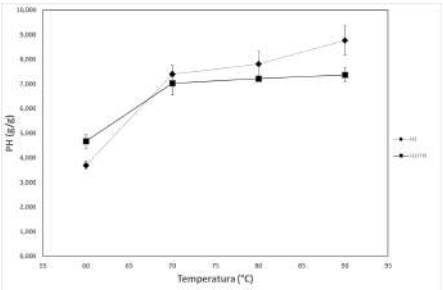


Figura 3. Interacción para el poder de hinchamiento en agua con relación al tipo de harina y el tratamiento de cocción.

4. CONCLUSIONES

La harina de plátano modificada presentó un alto contenido de proteína (5.79%) y grasa (2.54%), comparada con la harina nativa. Las harinas de plátano se caracterizaron por ser altas fuentes de azúcares y almidón. Así mismo, la adición afecta significativamente el color de la harina modificada, con referencia a la claridad y a la coordenada colorimétrica b* (amarillo-azul), y las propiedades funcionales se modificaron a temperaturas de cocción superiores a los 70 °C probablemente por un aumento de interacciones al tener una mayor cantidad de proteínas. La adición no afectó las características fisicoquímicas de calidad de la harina y cumple con los parámetros de calidad establecidas en la legislación colombiana.

5. REFERENCIAS

[1] FAO (2018). Base de datos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Recuperado de http://www.fao.org/faostat/es/#data.
[2] A.M. Orozco. Cadena productiva del plátano departamento de Casanare 2015.

2015. Secretaria de Agricultura Ganadería y Medio Ambiente. Colombia.
[3] L. Álvarez-Jubete, E.K. Arendt y E. Gallagher. Nutritive value and chemical composition of pseudocereals as gluten-free ingredients. 2009. International Journal of Food Sciences and Nutrition,
September; 60(S4): 240-257.
[4] V.D. Capriles, F. G. dos Santos y J.A. Areas. Gluten-free breadmaking: Improving nutritional and bioactive compounds. 2016. Journal of Cereal Science 67. p: 83-91.
[5] C. Marco y C.M. Rosell. Breadmaking performance of protein enriched, gluten-free breads. 2008. Eur Food Res Technol. 227:1205–1213.
[6] N. O'Shea, C. Roble, E. Arendt y E. Gallagher. Modelling the effects of orange pomace using response surface design
for gluten-free bread baking. 2015. Food Chemistry. (166). P: 223–230.
[7] L.S. Sciarini, P.D. Ribotta, A.E. León y G.T. Pérez. Incorporation of several additives into gluten free breads: Effect on dough properties and bread quality. 2012. Journal of Food Engineering. (111). P: 590–597.
[8] J.C. Lucas, V.D. Quintero y C.A. Cardenas. Caracterización de harina y almidón obtenidos a partir de plátano guineo AAAea (Musa sapientum L.). 2013. Acta Agron., (62). 2, p. 83- 96.
[9] T. M. de Oliveira, M.R. Pirozi y J.T Borges. Elaboração de pão de sal utilizando farinha mista de trigo e linhaça. Alim. Nutr., Araraquara v.18, n.2, p. 141-150.
[10] A.O.A.C. USA: Official Methods of Analysis Association of Official Analytical Chemists. 2005. Methods 925.10, 923.03, 991.42, 922.06 y 960.52.
[11] C. M. Bryant y B. R. Hamaker. Effect of Lime on Gelatinization of Corn Flours and Starch. 1997 . Cereal Chemistry. 74 (2): p. 171-175.
[12] R.V. da Mota, F.M. Lajolo, C. Ciacco y B.R. Cordenunsi. Composition and functional properties of banana flour from different varieties. 2000. Starch/Starke 52. Nr. 2-3, p. 63-68.
[13] A. Carbajal. Calidad nutricional de los huevos y relación con la salud. 2006. Revista de Nutrición Práctica 10: p.73-76.
[14] J. Montoya, V.D. Quintero y J.C. Lucas. Evaluación fisicotermica y reológica de harina y almidón de plátano dominico hartón (musa paradisiaca ABB). 2014. Temas agrarios. 19:(2) p.214 – 233.
[15] O. Gibert, D. Dufour, A. Giraldo, T. Sanchez, M. Reynes y J.P. Diaz. Differentiation between Cooking Bananas and Dessert Bananas. 1. Morphological and Compositional Characterization of Cultivated Colombian Musaceae (Musa sp.) in Relation to Consumer Preferences. 2009. J. Agric. Food Chem. 2009, 57, 7857–7869.
[16] C. Reyes, J. Milán, O. Rouzaud, J.A. Garzón y R. Mora. Descascarillado, suavización extrusión: alternativa tecnológica para mejorar la calidad nutricional del garbanzo (*Cicer arietinum L.)*. 2002. Agrociencia 36: 181-189.
[17] E. Sandoval, A. Lascano, G. Sandoval. Influencia de la sustitución parcial de la harina de trigo por harina de quinoa y papa en las propiedades termomecánicas y de panificación de masas. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica 15 (1): 199 - 207
[18] Q.B. Ding, P. Ainsworth, G. Tucker y H. Marson. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. 2005. Journal of Food Engineering 66. p. 283–289.
[19] M. Hernandez, J.G. Torruco, L. Chel y D. Caracterización fisicoquímica de almidones de tubérculos cultivados en Yucatán, México. 2008. Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 28(3): 718-726.

CATALIZADORES DE Ni SOPORTADOS PARA HIDRODEOXIGENACIÓN: EFECTO DEL SOPORTE

Montoya-Miranda, Raúl[1]; Klimova Beretsneva, Tatiana[1]; Vargas Villagrán, Haydee

[1]Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México

Resumen

La hidrodeoxigenación de anisol y dibenzofurano (DBF) fue realizada con catalizadores de Ni al 5% en peso, soportados en sílice mesoporosa, *Santa Barbara Amorphus* 15 (SBA-15) y *Mobil Composition of Matter* 41 (MCM-41), ambos soportes de sílice mesoporosa de arreglo hexagonal, pero con propiedades diferentes.

Los catalizadores se caracterizaron mediante fisisorción de N_2 y microscopía electrónica de barrido (*scanning electron microscopy*, SEM). Los resultados muestran que para la hidrodeoxigenación (HDO) de ambas moléculas, el catalizador más activo es el N5SBA. Sin embargo, el catalizador N5MCM es el catalizador que tiene una mejor selectividad hacia los productos desoxigenados.

Palabras claves: *HDO, MCM-41, SBA-15, anisol, DBF*

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el 80% de la energía que se consume a nivel mundial proviene de fuentes fósiles y el 58% de esa energía se utiliza para el sector transporte [1]. Debido a estas cifras y al posible agotamiento de las reservas mundiales de petróleo, se debe buscar una alternativa para satisfacer la creciente demanda energética [2].

Una alternativa para la disminución de dependencia de combustibles fósiles es el uso de biocombustibles.

Un método eficiente para realizar la conversión de biomasa es la pirolisis, sin embargo, el aceite obtenido contiene entre 35% y 50% en peso de oxígeno [3].

La alta cantidad de oxígeno es la responsable de propiedades indeseables en el aceite, tales como alta viscosidad, acidez, valor calorífico limitado y la baja estabilidad [4].

De ahí que la necesidad de obtener un combustible que sea más eficiente a partir de la biomasa sea producto de investigación. La hidrodeoxigenación (HDO) es el proceso más adecuado para tratar estos aceites y consiste en una reacción donde está presente el aceite a tratar, una alta presión de hidrógeno y un catalizador.

Se han estudiado algunos catalizadores nobles (como platino (Pt) [5] y paladio (Pd) [6]), mostrando una actividad relativamente alta para HDO, pero sus aplicaciones a escala son limitadas debido a su alto costo.

Los catalizadores heterogéneos generalmente se presentan sobre un soporte. Los soportes confieren al catalizador una mayor área superficial para ayudar a aumentar la actividad de los catalizadores.

Las sílices mesoporosas ordenadas como SBA-15 y MCM-41, son adecuadas para dispersar la fase activa debido a que tienen una red de poros uniforme y relativamente grande.

El presente trabajo se centra en la disminución de oxígeno en las moléculas orgánicas utilizando la hidrodeoxigenación (HDO) en anisol y dibenzofurano, utilizando níquel como fase activa y analizando el efecto de los soportes SBA-15 y MCM-41.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de soportes:

Los soportes se sintetizaron mediante los métodos que se describen a continuación.

2.1.1. Síntesis de SBA-15: El soporte de SBA-15 fue sintetizado mediante el método descrito por Zhao y col. [7]. Se colocan 4g de copolímero Pluronic P123 en un vaso de precipitados y se disuelven en 120 mL de una solución 2M de HCl, posteriormente se adiciona el precursor de sílice y se deja madurar a 35°C por 20 horas con agitación moderada. Después, se aumenta la temperatura a 80°C y se deja por 24 horas. Al final, se filtra el sólido obtenido y se calcina a una temperatura de 550°C por 6 horas utilizando una rampa de calentamiento de 0.8°C/min.

2.1.2. Síntesis de MCM-41: El soporte MCM-41 fue sintetizado por el método descrito por Croma y col. [8]. Se mezclan hidróxido de sodio en solución y dióxido de silicio fumante (solución 1) con agitación constante a 60°C. Simultáneamente se preparó una solución que consistió en 0.2 mol de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) y 0.25 mol de bromuro de hexadeciltrimetrilamonio (HDTMA) en 70 mL de agua con agitación hasta disolución completa (solución 2). La solución 1, se añadió lentamente a la solución 2 con agitación constante a 60°C. Después se ajusta el pH a 9 con ácido sulfúrico diluido. La mezcla se mantiene en agitación constante por 2 horas y se deja madurar durante 24 horas a temperatura ambiente. EL gel obtenido se filtra y se lava con agua, obteniendo un sólido que se pulveriza y calcina a 550°C por 8 horas con una rampa de calentamiento de 1°C/min.

2.2. Síntesis de catalizadores:

Se adicionó una carga de níquel del 5% en peso a los soportes por el método de impregnación. Para ambos casos se realizó inicialmente la prueba de volumen de impregnación con agua desionizada y posteriormente la impregnación de níquel utilizando un precursor en medio acuoso seguido de una calcinación a 550°C durante 5 horas.

2.3. Caracterización de catalizadores:

Se determinaron las características texturales de los catalizadores, tales como las isotermas de adsorción y desorción, así como propiedades de poro mediante la adsorción física de nitrógeno en un equipo 3-Flex de Micromeritics.

Se realizó una microscopia electrónica de barrido, así como un análisis químico semicuantitivo para determinar la composición de los catalizadores, para ello se utilizó un microscopio JOEL 5900 LV con un aditamento OXFORD ISIS para las respectivas mediciones.

2.4. Actividad catalítica

La actividad de los catalizadores sintetizados fue evaluada en la reacción de HDO empleando dos moléculas modelo: anisol y dibenzofurano. Para evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados, se preparó una solución de anisol 5% en peso en hexadecano para la reacción 1 y una solución de dibenzofurano 4% en peso en hexadecano para la reacción 2. En ambos casos se realizó un pretratamiento para reducir las especies metálicas, en este caso, se realizó en un reactor tipo U a 400°C pasando a través del reactor un flujo de hidrogeno (H_2).

Para la reacción de anisol, las condiciones de reacción fueron 280°C, 500 rpm y una carga inicial de 33 bar de H_2. En la reacción de DBF, la temperatura fue de 260°C, 500 rpm y 33 bar de carga inicial de H_2. Ambas reacciones se realizaron por 6 horas, tomando alícuotas para monitorear la reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

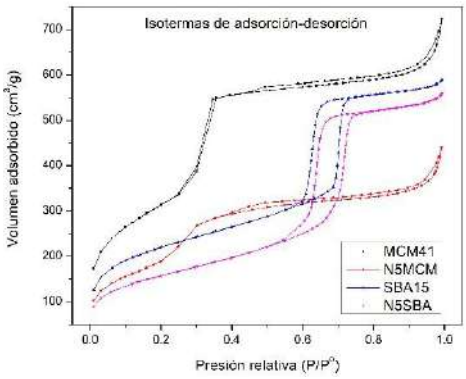
Se midieron las propiedades texturales de soportes y catalizadores soportados. En la tabla 1, se pueden observar la variación de las propiedades. En el caso de los soportes, el área superficial es mayor que los catalizadores y comparándolos entre ellos el soporte de MCM-41 tiene una mayor área superficial que el soporte de SBA-15. Estos valores son debido a que el surfactante utilizado para la síntesis de MCM-41 es más pequeño que el de SBA-15, por lo que los poros tienen un menor tamaño y eso influye en el área superficial. Al analizar los valores de área superficial de catalizadores podemos observar que comparados con su respectivo soporte estos valores disminuyen. El metal ocupa sitios superficiales lo que implica una disminución del área superficial.

Tabla 1. Propiedades texturales de soportes y catalizadores

Muestra	Area superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (A)	
			Adsorción	Desorción
SBA-15	755	0.901	71	57
N5SBA	551	0.858	75	58
MCM41	1190	1.099	26	28
N5MCM	834	0.669	23	26

Por otro lado, analizando el diámetro de poro, podemos observar que la MCM-41 presenta menor diámetro que SBA-15 y ambos valores disminuyen con la adición de níquel debido a que el níquel también se adiciona en las paredes de los poros lo que disminuye su tamaño.

Con el mismo equipo, se midieron las isotermas de adsorción y desorción de N2 en catalizadores y soportes. Los resultados se presentan en la gráfica 1, donde podemos observar que para el soporte SBA-15 y su respectivo catalizador, se presentó una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación IUPAC, que corresponde a sólidos mesoporosos además de un ciclo de histéresis tipo H1 característico de materiales con poros uniformes cilíndricos. Para el caso del soporte MCM-41 y su respectivo catalizador, la isoterma fue tipo IV pero con ciclo de histéresis tipo H4. En ambos casos el área superficial disminuye por la adición de la fase activa.



Gráfica 1. Isotermas de adsorción-desorción de N2 en los catalizadores.

Se realizó una microscopía electrónica de barrido para conocer las diferencias morfológicas de los catalizadores. Como se puede observar en la figura 1, el catalizador N5SBA (1A) tiene estructura cilíndrica uniforme, a diferencia del N5M41 que en esta micrografía (1B) se puede observar que es de menor tamaño.

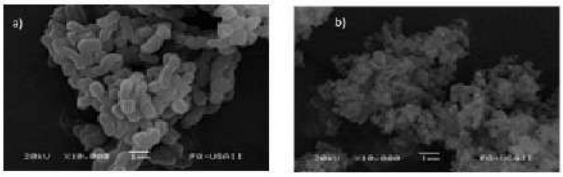


Figura 1. Imágenes de SEM, (a) N5SBA (b) N5M41

Por medio de la energía dispersiva de rayos X, se realizó un análisis elemental para determinar la composición cualitativa y semicuantitativa de los catalizadores. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, donde podemos observar que la carga real de Ni en el catalizador N5MCM es ligeramente superior a la carga nominal, mientras que en el N5SBA es menor.

Tabla 2. Análisis semicuantitavivo de níquel disperso en el soporte

Muestra	Carga nominal de níquel	Carga real de níquel
N5MCM	5%	5.08% ± 0.52%
N5SBA	5%	4.66% ± 0.49%

Para evaluar la actividad catalítica se realizaron dos reacciones de HDO. La primera fue con una solución de anisol. En la figura 2, podemos observar un esquema de productos obtenidos como lo son el metoxiciclohexano (CME) y ciclohexano (CHA) como los principales productos de reacción. Al comparar ambas reacciones (grafica 2), podemos observar que el catalizador N5SBA es más activo, por lo que produce una mayor cantidad de CME en los primeros minutos de reacción. Si el producto deseado fuese el CME, el mejor catalizador sería el N5SBA, debido a que produce cerca del 80% en una hora de reacción.

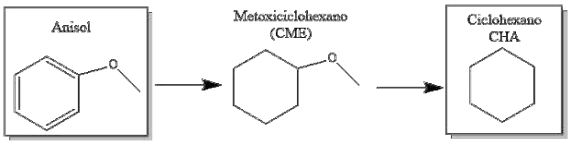
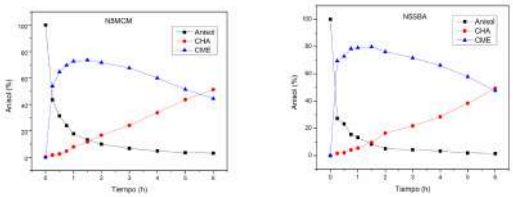


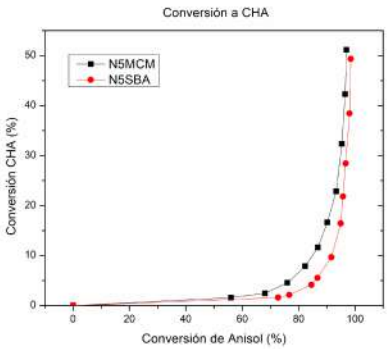
Figura 2. Esquema de reacción de anisol.

Sin embargo, el producto final de la reacción es el ciclohexano, pues en el experimento además de hidrogenar el anillo aromático se desea desoxigenar la molécula.



Gráfica 2. Conversión de anisol a) N5MCM, b) N5SBA.

Al final de las 6 horas de reacción, el catalizador más selectivo parece ser el N5MCM. Este catalizador logró producir un mayor porcentaje de producto desoxigenado (CHA), en un menor porcentaje en la conversión de anisol (gráfica 3). La alta actividad que el catalizador N5SBA presenta en un inicio es para la formación del intermediario de reacción CME, sin embargo, el catalizador N5MCM es el catalizador que logra una mayor conversión a productos sin oxígeno.



Gráfica 3. Comparación en conversión de anisol a ciclohexano

La segunda reacción que se llevó a cabo fue utilizando una solución de dibenzofurano. Los principales productos obtenidos son los que se presentan en la figura 3, hexahidro-dibenzofurano (HHDBF), ciclohexil-ciclohexanol (CHCHOL) y biciclohexilo (BCH).

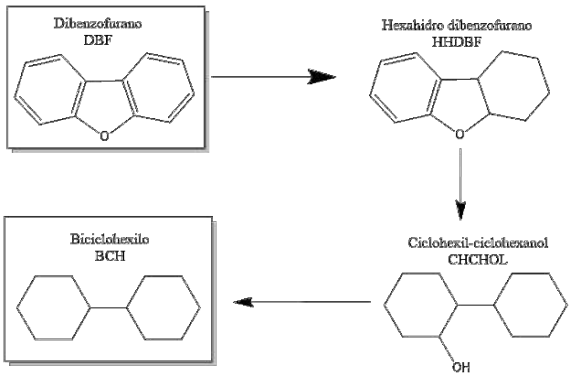
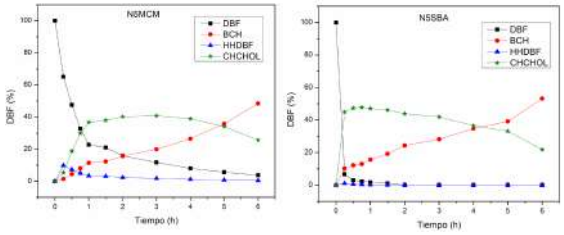


Figura 3. Esquema de reacción de dibenzofurano

En esta reacción se obtuvieron resultados similares a la reacción anterior. La conversión de DBF para el catalizador de N5SBA fue mayor de manera inicial, eso se puede atribuir a que el tamaño del poro de este catalizador es mayor, por lo que la difusión de las moléculas dentro de los poros aumente, ocupando así una mayor área superficial, que en catálisis heterogénea es el lugar donde se lleva a cabo la reacción. A pesar de que N5MCM tiene una mayor área superficial (tabla 1), el tamaño de poro es mucho menor, lo que dificulta la difusión de las moléculas dentro de los poros ocasionando una menor actividad.

En cuanto a la reacción, podemos observar en la gráfica 4, que presenta como fue la composición de productos en la mezcla. En el caso del catalizador N5SBA, podemos observar que la formación de HHDBF fue mínima, pues desde la primera medición se tuvo como producto mayoritario al CHCHOL, el cual fue reaccionando con el paso del tiempo para obtener BCH. Esta reacción tuvo una conversión de 100% de DBF desde las 2 horas de reacción siendo el catalizador N5SBA con la actividad catalítica más alta en ambas reacciones. Por su parte, con el catalizador N5MCM la reacción fue más lenta, pues a los 15 minutos de reacción observamos que el compuesto HHDBF era el producto más abundante. Con el paso del tiempo ese producto reaccionó para la formación de CHCHOL y finalmente en la formación de BCH.



Gráfica 4. Conversión de DBF a) N5MCM, b) N5SBA.

El catalizador que tuvo mayor conversión de DBF a BCH fue el N5SBA, además de presentar una menor cantidad de intermediarios, pues desde la primera medición se obtuvo solamente el CHCHOL.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los catalizadores de níquel mostraron su poder en hidrogenación, pues en ambos casos se obtuvieron conversiones altas de las moléculas modelo, pasando de los compuestos aromáticos a compuestos saturados, lo que puede ser un buen catalizador para reacciones que requieran esta propiedad.

Por otro lado, podemos analizar que en cuanto a la reacción de HDO, los catalizadores requieren un mayor tiempo para desoxigenar la molécula de DBF, debido a la formación de diferentes productos intermediarios.

De acuerdo a los resultados obtenidos en fisisorción de nitrógeno, esperábamos que el catalizador más activo fuera el N5MCM pues tenía una mayor área superficial y la carga

nominal de catalizador más alta. Sin embargo, observamos que el catalizador N5SBA fue el que tuvo una mayor actividad catalítica desde el comienzo de la reacción. Esto se puede atribuir a que el tamaño de poro era suficientemente grande para que la difusión de las moléculas fuera mayor en este catalizador que en N5MCM.

Como recomendación en la búsqueda de mejorar los catalizadores y hacer más eficiente la reacción, se puede proponer un estudio a diferentes temperaturas de reacción, modificar la carga metálica, puede ser en peso o buscando un metal diferente, aumentar o disminuir la presión de hidrógeno en la reacción y por último se pueden proponer diferentes moléculas de estudio.

REFERENCIAS

1. H. H. Mardhian, H. C. Ong, Renew Sustain. Energy Rev., 67 (2017) 1225-1236
2. G. Knothe, L. F. Razon, Energy Combust. 58 (2017) 36-59.
3. A. Oasmaa, S. Czernik, Energy Fuel 13 (1999) 914-921.
4. D.C. Elliott, T.R. Hart, Energy Fuels 23 (2009) 631–637.
5. Y.K. Hong, D. W. Lee, Appl. Catal. B 150-151 (2014) 438-445.
6. R. C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, Catal. Lett 141 (2011) 817-820.
7. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G,D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 6024-6036.
8. J. Croma, M. Jaronic, Biuletyn WAT 55 (2006) 217-235.

EFECTO DE DOS VARIEDADES DE CAFÉ SOBRE ALGUNAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS COMO INDICADORES DE CALIDAD DEL SUELO

Pardo Plaza, Yuri Janio [1]; Paolini Gómez, Jorge Emilio [2]; Cantero Guevara, Miriam Elena [1]

[1]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Córdoba. Colombia. E-mail: yjpardoplaza@correo.unicordoba.edu.co
[2]Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Ecología. Apdo. 21827, Caracas 1020–A, Venezuela. E-mail: mapire3000@yahoo.com
[1]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad de Córdoba. Colombia.E-mail: miriamcantero@correo.unicordoa.edu.co

Resumen

Generalmente para evaluar la fertilidad del suelo se recomienda hacer análisis fisicoquímicos, cuyos resultados sirven de guía para determinar la cantidad de cada nutrimento, con el fin de corregir acidez, deficiencia nutricional, compactación y limitaciones en la aireación y retención de humedad entre otros. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de las variedades de café y de las fluctuaciones por épocas climáticas, sobre diferentes propiedades fisicoquímicas del suelo, como indicadores de calidad en un sistema agroforestal con dos variedades de café, Caturra y Catuaí. Las muestras de suelo fueron tomadas en la capa superior a 5 cm de profundidad, durante las épocas seca y lluviosa en el período de un año. Los mayores porcentajes de humedad se encontraron en la época lluviosa y en la variedad Catuaí; la densidad aparente, el pH y la conductividad eléctrica, fueron menores en los suelos con la variedad Catuaí. Las propiedades químicas cómo magnesio y potasio, capacidad de intercambio catiónico real, nitrógeno total, fósforo disponible, carbono orgánico total, mostraron mayores valores en los suelos con la variedad Catuaí y aproximadamente el 50% mostraron diferencias por época climática; con excepción del calcio que no tuvo diferencias estadísticas. Los resultados indicaron que la variedad Catuaí favorece el desarrollo de mejores valores en las propiedades fisicoquímicas, excepto por el pH y la acidez intercambiable, lo cual redunda en mejor calidad de los suelos, comparados con aquellos suelos sembrados con la variedad Caturra.

Palabras claves: sistema agroforestal suelo, variación estacional, variedad Catuaí y Caturra.

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente los estudios del suelo se han enfocado en la determinación de su productividad, para lo cual la fertilidad del mismo es considerada como el principal factor determinante de la productividad agrícola [1]. La necesidad de evaluar la calidad de los suelos en sistemas de producción agrícolas es un tema de importancia en la actualidad, debido al interés sobre la determinación de los impactos de las distintas prácticas de manejo en la sostenibilidad del recurso suelo [2]. Los procesos fisicoquímicos determinan la capacidad del suelo para mantener, suministrar los nutrientes y sostener su ciclaje, así como el movimiento y disponibilidad de agua [3]. Por otra parte, suelos bajo sistemas agroforestales con café presentan mejores propiedades físicas, como retención de humedad, densidad aparente, porosidad, estabilidad y permeabilidad, comparados con cafetales a plena exposición solar, en los cuales además presentan mayor acidez [1]. En este

estudio se evalúa el efecto de dos variedades de café (Caturra y Catuaí) y de las fluctuaciones por época climática de muestreo, sobre algunas propiedades físicas y químicas del suelo como indicadores de calidad en un sistema agroforestal durante el período de un año, con el fin de determinar la contribución de la variedad de café en el manejo adecuado y sostenible en suelos de la estación experimental Jaime Henao Jaramillo de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

2. METODOLOGÍA

La investigación se desarrolló en la Estación Experimental Jaime Henao Jaramillo de la Universidad Central de Venezuela, Municipio Baruta, Estado Miranda Venezuela (10° 22' 24¨ N; 66° 54´ 04¨ W; 1241 m.s.n.m). Caracterizada climatológicamente por presentar una temperatura media de 19,9 °C, humedad relativa de 83,8% y precipitación anual media de 1321,5 mm/año [4]. El sitio experimental fue un agroecosistema de café (*Coffea arabica* L.) bajo sombra de guamos (*Inga spp*) y bucares (*Erythrina poeppigiana*), sin aplicación de insumos agrícolas. Para el desarrollo de la investigación se seleccionaron dos variedades de café, Catuaí y Caturra. La densidad de siembra para la variedad Catuaí fue de 4.200 plantas por hectárea (ha), con una edad aproximada de 20 años, y para la variedad Caturra fue de 6.410 plantas por ha, con una edad de 8 años aproximadamente. El análisis granulométrico permitió clasificar los suelos para ambas variedades y épocas climáticas de muestreo, como franco arcilloso. Las muestras se tomaron a una profundidad de 0 – 5 cm entre los surcos y entre las plantas de café, durante el año 2014; se realizaron tres muestreos en época seca (enero – mayo) y tres en época lluviosa (junio – septiembre). Se utilizó un diseño en ortogonal de dos vías donde se seleccionaron seis sitios de muestreo por cada variedad de café. En cada sitio se conformó una muestra compuesta de seis barrenos seleccionados aleatoriamente. Se evaluaron las siguientes propiedades, siguiendo las metodologías estándar referenciadas a continuación.

Propiedades Físicas: Densidad Aparente (DA) y Humedad (% Hum) se determinaron por los métodos descritos por Wilke [5].

Propiedades Químicas: pH y Conductividad Eléctrica (CE), por los métodos descritos por Gilabert de Brito y colaboradores [6]. Calcio (Ca), magnesio (Mg); potasio (K), Capacidad de Intercambio Catiónico Real (CICR) y Acidez intercambiable (Al + H) por las técnicas de IGAC [7]. Nitrógeno Total (NT) de acuerdo a Bremner [8]. Fósforo disponible por Olsen (Pdisp) y determinación espectrofotométrica descrito por Murphy y Rilley [9]. Carbono Orgánico Total (COT) de acuerdo con la técnica de Sims y Haby [10].

Los datos obtenidos fueron analizados mediante PERMANOVA (Permutational multivariate analysis of variance) de dos vías, previa comprobación del supuesto de homocedasticidad de dispersión multivariada mediante PERMDISP (Permutation analysis of multivariate dispersions). Los datos fueron previamente normalizados y se calcularon matrices de distancias euclidianas. Se utilizó el programa PRIMER 6. Versión 6.1.13 & PERMANOVA + 1.0.3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Humedad gravimétrica: se observaron diferencias significativas por épocas climáticas de muestreo ($p<0,001$), y entre las variedades ($p<0,01$), con los porcentajes más altos en Catuaí en la época lluviosa (52,0±2,0), con respecto a los suelos con la variedad Caturra que presentaron el menor porcentaje de humedad en la época seca (36,7±2,6), (Tabla 1). No se observó

dispersión en la estacionalidad, lo cual nos permite asumir que la variación es intrínseca de las épocas climáticas. Las diferencias por la estacionalidad son lógicas y responden al patrón de distribución de lluvias de la zona.

Densidad Aparente: el menor valor se obtuvo en los suelos con la variedad Catuaí (Tabla 1), (0,75±0,03 g/cm^3) y el mayor en la variedad Caturra (0,87±0,03 g/cm^3), (p<0,01). Estos resultados probablemente se deben al contenido de COT presente en los suelos cultivados con la variedad Catuaí.

pH: Los suelos son ácidos. Se observaron variaciones altamente significativa p<0,001, tanto entre las variedades como en la estacionalidad, los valores más bajos de pH aparecen en los suelos con la variedad Catuaí y en ambos suelos son más bajos en época lluviosa (Tabla 1). Los valores ligeramente más altos en la variedad Caturra probablemente estén relacionados con un encalado de los mismos al momento de la siembra. Estos resultados están de acuerdo con los indicados en otro estudio [11], quienes encontraron disminución y menores valores de pH en sitios húmedos comparados con sitios secos.

Conductividad eléctrica: varía entre 188 ± 6 µS/cm en suelos con la variedad Catuaí, estación seca y 293 ± 27 µS/cm en suelos con la variedad Caturra, estación lluviosa (p<0,001), (Tabla 1), estos valores se encuentran dentro del rango normal de suelos no salinos [12].

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los suelos y nivel de significancia para cada factor en PERMANOVA (pman). Media ± error estándar

Parámetro	Catuaí		Caturra		Pman	
	Seca	Lluvia	Seca	Lluvia	Variedad	Época
Hum (%)	41,9±2,1	52,0±2,0	36,7±2,6	46,3±2,3	*	***
DA (g / cm^3)	0,76±0,03	0,75±0,03	0,87±0,03	0,87±0,03	**	ns
pH	5,1±0,0	4,6±0,1	5,8±0,1	5,4±0,2	***	***
CE (µS/cm)	188±6	277±13	241±12	309±23	*	***
CICR (cmol (+) /kg)	32,5±0,9	45,4±1,7	27,2±2,1	30,3±1,9	***	***
COT (g C/kg)	58,7±1,9	58,3±2,5	44,3±2	42,1±2,0	***	ns
NT (g N/kg)	6,1±0,1	5,8±0,2	5,0±0,2	5,3±0,2	***	ns
Pdisp (mg P/kg)	70±12	50±5	32±5	23±3	***	*
Ca (cmol$_+$/kg)	13,8±0,6	13,7±0,7	14,4±0,9	13,4±0,9	ns	ns
Mg (cmol$_+$/kg)	2,56±0,07	4,36±0,14	2,46±0,09	3,96±0,15	*	***
K (cmol$_+$/kg)	0,33±0,02	0,52±0,05	0,33±0,03	0,34±0,02	**	**
Al + H (cmol$_+$/kg)	0,53±0,05	0,41±0,04	0,12±0,05	0,27±0,11	***	ns

CE: conductividad eléctrica; CICR: capacidad de intercambio catiónico real; COT: carbono orgánico total; NT: nitrógeno total; Pdisp: Fósforo disponible; Ca: calcio; Mg: magnesio; K: potasio; Al+H: acidéz intercambiable; (* p<0,05; ** p<0,01; *** p<0,001; ns = no significativo al 95%).

Capacidad de intercambio catiónico real: registró variación altamente significativa p<0,001, entre variedades y por la época de muestreo, los valores fueron mayores en los suelos con la variedad Catuaí en ambas estaciones, siendo más altos en la estación lluviosa (Tabla 1). Lo cual se puede explicar por el mayor contenido de COT, en estos suelos.

Carbono orgánico total: se observaron diferencias significativas *p*<0,01, entre las variedades, con valor mayor en los suelos con la variedad Catuaí tanto en la época seca como en la época lluviosa, (Tabla 1). Resultados que están dentro del rango de valores reportados en un estudio realizado en suelos cafetaleros bajo manejo orgánico comparado con cafetales bajo manejo tradicional [13].

Nitrógeno total: se observaron diferencias significativas p<0,001, entre los suelos por variedad, presentando los mayores valores en los suelos con la variedad Catuaí (Tabla 1); relacionado con los mayores contenidos de COT. La materia orgánica es la principal fuente de nitrógeno en los suelos [14].

Fósforo disponible: los valores variaron entre (23±3 y 70±12) mg P/kg, considerados de medios a altos [15]. Los valores más altos se hallaron en suelos con la variedad Catuaí, a su vez fueron mayores en la época seca (Tabla 1).

Calcio: el valor promedio observado fue 13,8±0,6 $cmol_+$/kg, (Tabla 1), considerado como un nivel óptimo para suelos cafetaleros [16].

Magnesio: En la Tabla 1 se indican diferencias significativas p<0,05 entre variedades y altamente significativa p<0,001 por estacionalidad. Los mayores valores se encontraron en los suelos con la variedad Catuaí y fueron más altos en la estación lluviosa. Estos hallazgos pueden estar relacionados con la humedad del suelo donde se dan reacciones químicas de solubilización de compuestos que contribuyen con mayor aporte de elementos a la fase cambiable y a la fase solución [17] y con el mayor contenido de COT observados en suelos con la variedad Catuaí.

Potasio: se observó variación significativa, p<0,01 tanto entre suelos por variedades como por estacionalidad (Tabla 1). El K varió entre 0,33±0,02 $cmol_+$/kg en la estación seca para ambas variedades, hasta 0,52±0,05 $cmol_+$/kg en suelos con la variedad Catuaí, estación lluviosa, considerados niveles medios para suelos cafetaleros [16]. Estas diferencias posiblemente se deben a las razones discutidas para el Mg.

Acidez intercambiable: los mayores valores (0,53±0,05 $cmol_+$/kg), aparecen en los suelos con la variedad Catuaí estación seca y los menores (0,12±0,05$cmol_+$kg), en suelos con la variedad Caturra estación seca, (Tabla 1), estos valores son considerados bajos para suelos de textura media y fina.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La variedad Catuaí favorece el desarrollo de mejores valores en las propiedades fisicoquímicas excepto por el pH y el aluminio e hidrógeno intercambiables, lo cual redunda en mejor calidad de los suelos.

La humedad gravimétrica, la conductividad eléctrica, pH, capacidad de intercambio catiónico real, fósforo disponible, magnesio y potasio son los parámetros fisicoquímicos importantes para evaluar la calidad de los suelos estudiados, debido a que mostraron variación estadística tanto por la época climática de muestreo como por las variedades de café establecidas.

Se recomienda realizar este trabajo en diferentes zonas, para verificar que la variedad de café Catuaí favorece las propiedades fisicoquímicas y la calidad del suelo, a diferentes condiciones climáticas y de suelos

5. REFERENCIAS

[1] Sadeghian S. Evaluación de la fertilidad del suelo para una adecuada nutrición de los cultivos. Caso café. Suelos Ecuatoriales, Vol. 41, No. 1, 2010, p. 46-64.

[2] Gutiérrez J. and Cardona W. Potential for the use of chemical properties as indicators of soil quality. A review. Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas, Vol. 11, 2017, p. 450-458.
[3] Schoenholtz, S.H., Van Miegroet H. and Burger J. A review of chemical and physical properties as indicators of forest soil quality: Challenges and opportunities. Forest Ecology and Management, Vol. 138, 2000, p. 335-356.
[4] Del Pozo J, González E, Cásares R, Castillo A, Meneses H. Altura de colocación de trampas de interceptación y su efecto sobre la captura de *Hypothenemus hampei* (Ferrari). Entomotrópica, Revista interna-cional para el estudio de la entomología tropical, Vol. 26, No.1, 2011, p. 39-46.
[5] Wilke B-M. Determination of chemical and physical soil properties. In: Soil Biology, Vol. 5, Manual for Soil Analysis, R. Margesin, and F. Shinner (Editors), Springer Verlag Berlin-Heildelberg, 2005, p. 47-95.
[6] Gilabert de Brito J, Arrieche Luna I, León Rodríguez M y López de Rojas I. Análisis de suelos para diagnóstico de fertilidad. Manual de métodos y procedimientos de referencia. Maracay, VE, Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias 2015, p. 215.
[7] Codazzi IIGA. Métodos analíticos del laboratorio de suelos. Bogotá, Subdirección de Agrología, VI Edición, 2006, p.449.
[8] Bremner J. Nitrogen-total. In: Methods of Soil Analysis, part 3. D.L. Sparks (editor). SSSA Book Series No. 5, 1996, p. 1085-1121.
[9] Murphy J. and Riley J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, Vol. 27, 1962, p. 31-36.
[10] Sims, J.R. and V.A. Haby. 1971. Simplified colorimetric determination of soil organic matter. Soil Science, Vol. 112, No. 2, p. 137-141
[11] Dilly O and Munch J-C. Microbial biomass content, basal respiration and enzyme activities during the course of decomposition of leaf litter in a black alder (*Alnus glutinosa* (l.) Gaertn.) forest. Soil Biology and Biochemistry, Vol. 28, 1996, p. 1073-1081.
[12] Uzcategui, X: Propiedades bioquímicas en los suelos cafetaleros de los Altos Mirandinos en diferentes épocas climáticas (lluvia y seca). IVIC, Postgrado en Ecología, Tesis M.Sc., 2009, p. 98.
[13] Paolini, J. Actividad microbiológica y biomasa microbiana en suelos cafetaleros de los Andes venezolanos. Terra Latino-americana, Vol. 36, No. 1, 2018, p. 13-22.
[14] Sadeghian S. y González H. Alternativas generales de fertilización para cafetales en la etapa de producción. Avances Téccnicos Cenicafé, No. 424, 2012, p. 1-8.
[15] Cortés A. y Malagón D. Los levantamientos de suelos y sus aplicaciones multidisciplinarias. Centro Interamericano de Desarrollo Integral de Aguas y Tierras (CIDIAT), Mérida, 1983, p. 409.
[16] Martinez J. Manual técnico para el manejo de la fertilización en suelos cafetaleros. Proyecto de investigación patrocinado por PAST DANIDA a través de FAITAN FUNICA 2013, p. 32.
[17] Narváez H, Bustamante Barrera I. y Combatt E. Estimación de la salinidad en suelos del delta del río Sinú en Colombia, mediante modelos de regresión lineal mútiple. Idesia (Arica), Vol. 32, 2014, p. 81-90.

EXTRACCIÓN DE PECTINA DE LA MATRIZ VEGETAL CIDRA (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.) EN BASE HÚMEDA Y SECA

Guerrero Prieto, Maira Alexandra[1]; Mejía Doria, Clara María [2*]; Duque Cifuentes, Alba Lucia [2]

[1] Programa de Biología. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de Investigación Agroindustria de Frutas Tropicales. Universidad del Quindío-Colombia. maguerrerop@uqvirtual.edu.co

[2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de Investigación Agroindustria de Frutas Tropicales. Universidad del Quindío-Colombia. *cmmejia@uniquindio.edu.co, albduque@uniquindio.edu.co.

Resumen

Las pectinas son biopolímeros de origen vegetal presentes en las paredes celulares primarias y en la laminilla media de las células parenquimáticas que contribuyen a la textura de las frutas, los vegetales y los productos procesados, comercialmente se obtiene de las cáscaras de frutos cítricos; la mayoría de la pectina utilizada en Colombia proviene de importaciones; para al año 2010 se importaron aproximadamente unas 195 toneladas. Por esta razón el objetivo de esta investigación fue extraer y determinar el contenido de pectina de la matriz vegetal cidra *Sechium edule (Jacq.)* Sw, hortaliza de fácil cultivo y bajo costo. La extracción de pectina se realizó en la pulpa rallada y en la harina obtenida por secado de láminas en horno de recirculación de aire caliente a 40 °C pulverizadas en un molino de cuchillas; se empleó el método de hidrólisis ácida utilizando ácido clorhídrico 6 M a 75 °C con agitación durante 30 minutos; posteriormente se precipitó con etanol al 96 %, se centrifugó y se secó la pectina en horno de recirculación de aire caliente a 38 °C. Se obtuvo una pectina de bajo metoxilo de 2,47 % para la pulpa y de 2,95 % para la harina, con un rendimiento del 9,40 % y del 4,40 %, respectivamente. La pectina obtenida puede ser utilizada para la elaboración de productos de bajo contenido calórico por la formación de geles de alta consistencia con adición de bajas cantidades de sacarosa en presencia de calcio.

Palabras claves: bajo metoxilo, cidra, extracción, hidrólisis ácida, pectina.

1. INTRODUCCIÓN

Las pectinas son heteropolisacáridos que se presentan en la naturaleza como elementos estructurales del sistema celular de las plantas, principalmente en las frutas y los vegetales [1]. Su componente principal es el ácido poligalacturónico, que existe parcialmente esterificado con metanol.

Las pectinas se obtienen de materiales vegetales que tienen un alto contenido de éstas, tales como manzanas, frutas cítricas, piña, guayaba dulce, tomate de árbol, maracuyá y remolacha. Según el tratamiento que se haga a las materias primas se obtienen diferentes calidades de pectinas, de acuerdo con las necesidades de los productos terminados. Este producto forma coloides, debido a que tiene la propiedad de absorber una gran cantidad de agua formando geles acuosos, razón por la cual es ampliamente usada como ingrediente funcional en la industria de los alimentos y como fuente de fibra dietética [2]. También se emplean en otras industrias, como la farmacéutica, donde se requiere para modificar la viscosidad de sus productos; en la industria de los plásticos, para la fabricación de productos espumantes,

aglutinantes y como agente de clarificación [3].

Por otra parte, se debe destacar también las propiedades terapéuticas de la pectina, entre las cuales se destaca que reduce la intolerancia a la glucosa en diabéticos, disminuye el nivel del colesterol sanguíneo y de la fracción lipoproteica de baja densidad; asimismo, ayuda en la inhibición potencial del cáncer y su metástasis [4].

La cidra (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.) es originaria del sur de México y de América central. Su fruto es rico en fibra dietaria [5], aminoácidos [6], proteínas, vitaminas, minerales ([7], [8]) y tiene un bajo contenido de grasa [9]. Es de fácil cultivo, presenta producción continua durante el año, posee un amplio rango de adaptación climática, es resistente a enfermedades y es reconocida por el campesinado en toda América.

Su cultivo ha desempeñado un papel significativo para el consumo y la economía de muchas familias de bajos ingresos, debido a su fácil manejo y adaptación ([10], [11], [12]). En Colombia, es cultivada principalmente por comunidades campesinas, en departamentos como Antioquia, Santander, Cundinamarca, Boyacá, Cauca y Nariño, tanto para consumo humano como animal [13].

El amplio rango de usos de la pectina explica la necesidad del mercado de diferentes tipos de pectina comercial según su aplicación. En Colombia su producción es muy escasa, su obtención se realiza de manera artesanal y se deben importar grandes cantidades de pectina para suplir el mercado. Considerando lo anterior, la pulpa de cidra puede ser una fuente promisoria de pectina; en este estudio se evalúo su extracción mediante hidrólisis ácida empleando la pulpa de cidra fresca y transformada en harina, para determinar sus características fisicoquímicas y el rendimiento.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Acondicionamiento del material vegetal

La cidra ecotipo verde lisa, se adquirió en un mercado local de la ciudad de Armenia, con características similares de tamaño, textura y sin daños aparentes, se lavó con solución desinfectante de hipoclorito de sodio 500 ppm de acuerdo a los requerimientos mínimos del Codex Alimentarius para frutas y hortalizas frescas [14]. La cidra se sometió a dos procesos: rayado de la pulpa y secado para obtener la harina.

2.2 Preparación de harina de cidra

La cidra se cortó en láminas, estas se secaron en un horno de recirculación de aire caliente (SAC) a 40 °C hasta peso constante, posteriormente se pulverizó en molino eléctrico de cuchillas y se tamizó para obtener un tamaño de partícula similar de 150 µm.

2.3 Extracción de pectina

El aislamiento del material péctico de la pulpa rayada y la harina de cidra, se realizó mediante el método de digestión ácida a 75 °C por 30 min utilizando HCl 6 M hasta alcanzar un pH de 2,0. Seguidamente se filtró y adicionó el doble del volumen de etanol al 96 %, se agitó durante 15 min y se dejó en precipitación toda la noche; posteriormente se centrifugó durante 20 minutos a 5000 rpm con base en la metodología descrita por otros autores con algunas modificaciones [15]. El rendimiento de la pectina extraída, se calculó de acuerdo a la ecuación 1.

$$\%\ de\ Rend = \frac{Pectina\ pura\ (g)}{Peso\ prom.de\ pulpa\ de\ cidra\ en\ bs\ (g)}\ x\ 100 \quad \text{Eq. (1)}$$

Donde:

- bs: base seca

2.4 Secado de la pectina

El proceso de secado de la pectina se realizó en horno de recirculación de aire caliente (SAC) a 38 °C durante 12 horas. Para homogenizar el tamaño de partícula y mejorar la apariencia de la pectina se molió en un molino de cuchillas.

2.5 Almacenamiento

La pectina se almacenó en bolsas de alta barrera con cierre hermético para evitar la contaminación y modificaciones en su apariencia y en su calidad.

2.6 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de la pectina

Las propiedades fisicoquímicas se determinaron de acuerdo a lo descrito por Medoza et al. (2017) [16].

2.6.1 Contenido de metoxilos

El porcentaje de metoxilo, se determinó mediante valoración volumétrica con NaOH 0,1 N. Para desesterificar la pectina; la solución se neutralizó con ácido clorhídrico 0,25mol/L y se tituló con hidróxido de sodio 0,1mol/L, hasta el viraje de color a rojizo, que se calculó por medio de la ecuación 2.

$$\%\ Metoxilo\ (Me) = \frac{meq\ NaOH * 31 * 100}{mg\ componete\ ácido} \qquad \text{Eq. (2)}$$

Donde:
- meq: miliequivalentes
-31: peso molecular del metoxilo (CH_3O) expresado en mg/mEq
-Componente ácido: peso de la muestra (mg

2.6.2 Prueba de viscosidad aparente

Se preparó una conserva de fruta dulce, tipo mermelada, con pulpa de uva (*Vitis labrusca* L.), variedad Isabella, utilizando, como aditivos gelificantes, pectina comercial (Grindsted pectin SS200) de gelificación rápida y pectina de la matriz cidra, con la siguiente formulación estándar: 200 g de pulpa, 200 g de sacarosa, 40 mL de agua, 5,4 g de pectina y 25 mg de cloruro de calcio (este último, se adicionó teniendo como referencia que la pectina obtenida de la cidra es de bajo metoxilo). Los componentes se pesaron y se mezclaron con agitación constante, se llevó a temperatura de ebullición (98°C) por 45 minutos y se dejó en reposo hasta enfriamiento. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro rotacional con husillo R4, registrando 5 mediciones de viscosidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó la extracción de la pectina de la cidra empleando la pulpa rayada (base húmeda) y transformada en harina (base seca) para establecer el rendimiento.

Tabla 2. Rendimiento de pectina extraída de cidra en base seca y húmeda.

	Extracción	
	Base húmeda	Base seca
Sin lavado	12,30 %	9,60 %

En los ensayos de la extracción de pectina por hidrólisis con ácido clorhídrico a pH 2, se encontró un rendimiento máximo de pectina de 12,3 % a una temperatura de 75 °C y un tiempo de 30 minutos (tabla 1), presentando mayor rendimiento en base húmeda que en base seca. Este es un valor superior al reportado por ([15], [18]), en condiciones de extracción similares. Sin embargo, los altos rendimientos de la pectina extraída pueden contener trazas de otros polisacáridos, por lo que se realizó un lavado de ambas muestras, obteniendo una apariencia más homogénea.

No se evidenció una influencia en los porcentajes de metoxilos encontrados por la variación en las condiciones de extracción de la pectina. Todas las medidas estuvieron entre

2,47 y 2,95 %, valores que corresponden a pectinas de bajo metoxilo que se caracterizan por un grado de metilación menor a 7,0 % [19].

El grado de metoxilación es un parámetro importante en la industria alimentaria, debido a que las pectinas de alto metoxilo requieren adición de sacarosa, entre 60-65 % y pH ácido (2,0 - 3,5), para formar geles. Mientras que las pectinas de bajo metoxilo forman geles de alta consistencia con cantidades bajas de sacarosa en presencia de iones de calcio, haciéndolas útiles en la industria alimentaria para la elaboración de productos con bajo contenido calórico (light) [20].

La viscosidad aparente de la pectina de la cidra registró un máximo de 3024,3 cP y mínimo de 2898,6 cP, mientras que para la pectina comercial fue de 4823,1 cP y mínima de 4527,4 cP, observándose menor poder de gelificación en la pectina de la cidra, con mayores diferencias en las viscosidades aparentes. Según Chaparro et al. [21] estas diferencias se deben principalmente al grado de esterificación y de metoxilo de las pectinas evaluadas

4. CONCLUSIONES

La cidra constituye una alternativa para la extracción de pectina con potencial aplicación en la industria alimentaria, lo que contribuye a incrementar el valor agregado de estas frutas y a la creación de nuevos productos para el mercado interno y la agro exportación.

La pectina de la cidra es de bajo metoxilo y posee un poder de gelificación bajo, por lo que las pectinas obtenidas pueden ser empleadas en la manufactura de mermeladas, jaleas, confites, yogures de frutas, en bebidas de bajas calorías, alimentos probióticos y en productos farmacéuticos y dietéticos.

Se presentó mayor rendimiento de pectina en la pulpa (base húmeda) que en la harina (base seca) de cidra, por lo tanto, se deben realizar estudios posteriores con diferentes técnicas para establecer el método más adecuado optimizando el rendimiento de la extracción.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Luo, S.J., Chen, R.Y., Huang, L., Liang, R.H., Liu, C.M., y Chen, J. Investigation on the influence of pectin structures on the pasting properties of rice starch by multiple regression. Food Hydrocolloids, 2017; 63: 580–584.

[2] Chasquibol, N., Arroyo, E., y Morales, J.C. Extracción y caracterización de pectinas. *Ingeniería Industrial*, 2008; (26), 175–199. Obtenido de http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=337428492010

[3] Gómez, J.F. Factibilidad técnica del aislamiento y la caracterización de pectina cítrica para el sector agroindustrial. [Trabajo de Grado]. Medellín: Corporación Universitaria Lasallista, Facultad de Administración, 1998.

[4] Heitman, D.W.; Hardman, W.E. y Cameron I.L. Dietary supplementation with pectin and guar gum on 1,2-dimetilhidrazine-induced colon carcinogenesis in rats. Carcinogenesis 13, 1992.

[5] Obando, F., Mejía, C. y Duque, A. Determinación de la fibra dietaria extraída de la cidra *Sechium edule* (Jacq.) Sw. Revista Facultad Nacional de Agronomía, Medellín, 2014; 67(2): 937-939.

[6] Pérez, L.A.B., Palacios, G.B., Castro, B.A.L. Sistema Mexicano de Alimentos Equivalentes. Fomento de Nutrición y Salud Ogali. México, D.F. 2008; 3ª Ed. 108 p.

[7] Modgil, M., Modgil R. y Kumar, R. Carbohydrate and mineral content of chayote (*Sechium edule*) and bottle gourd (*Lagenaria siceraria*). Journal of Human Ecology, 2004; 15(2): 157-159.

[8] Mejía-Doria, C.M., Duque-Cifuentes, A.L., Garcia-Alzate, L.S., Giraldo-Castaño, Y.M. y Padilla-Sanabria, L. Caracterización fisicoquímica de geometrías de cidra (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.) impregnadas a vacío con maracuyá. Agronomía Colombiana, 2016; 34(1Supl.), S1211-S1214.

[9] Avendaño, C., Cadena, J., Arévalo, M., Campos, E., Cisnero, V. y Aguirre, J. Las variedades del chayote mexicano, recurso ancestral con potencial de comercialización. Grupo interdisciplinario de investigación *Sechium edule*, México, A.C. 2010, 47 pp.

[10] Lira, R. 1996. Chayote: *Sechium edule* (Jacq.) Sw. IPGRI. En: http://www.ipgri.cgiar.org/publications/pdf/355.pdf; abril de 2016.

[11] Alvarenga-Venutolo S, Abdelnour-Esquivel A, Villalobos-Aránbula V. Conservación *in vitro* de chayote (*Sechium edule*). Agronomía Mesoamericana, 2007; 18 (1): 65-73.

[12] Guevara-Hernández, F., Rodríguez-Larramendi, L., Rosales-Esquinca, M.A., Ortiz-Pérez, R., Gómez-Castro, H., Aguilar-Jiménez, C.E., Pinto-Ruiz, R. Criterios de manejo local del cultivo de chayote (*Sechium edule* (Jacq.) Sw.) en zonas rurales de Chiapas, México. Cultivos Tropicales, 2014; 35(2): 5-13.

[13] Montes, C., & Gómez, A.A. 2011). Valoración de la cidra papa (*Sechium edule*) como alternativa de alimentación y recuperación de vínculos con el campo. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 2011; 9(2): 198-209.

[14] Codex Alimentarius CAC/RCP 53. *Codex Alimentarius International Foods Standards*. http://www.codexalimentarius.org/, 2003.

[15] Vriesmann, L., Teófilo, R. and De Oliveira, C. 2011. Optimization of nitric acid mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. Carbohydrate Polymers. 84(4): 1230- 1236.

[16] Mendoza, L., Jiménez, J. y Ramírez, M. (2017). Evaluación de la pectina extraída enzimáticamente a partir de las cáscaras del fruto de cacao (*Theobroma cacao* L.). Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica, 20(1), 131–138. Retrieved from http://www.scielo.org.co/pdf/rudca/v20n1/v20n1a15.pdf

[18] Marsiglia, D., Ojeda, K., Ramirez, M. y Sánchez, E. Pectin extraction from cocoa pod husk (*Theobroma cacao* L.) by hydrolysis with citric and acetic acid. International Journal of Chem Tech Research, 2016; 9(7):497-507.

[19] Barazarte, H., Sangronis, E. & Unai, E. La cáscara de cacao *(Theobroma cacao L.*): una posible fuente comercial de pectinas. Archivos Latinoamericanos de Nutrición, 2008; 58(1): 64-70.

[20] Cerón-Salazar, I. y Cardona-Alzate, C. Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. Ingeniería y Ciencia, 2011; 7(13): 65-86.

[21] Chaparro S., Márquez R., Sánchez J., Vargas M. y Gil J. Extracción de pectina del fruto del higo *(Opuntia ficus indica)* y su aplicación en un dulce de piña. Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica, 2015; 18(2): 435-443.

FOTO-OXIDACIÓN PLASMÓNICA DEL GLICEROL CON NANOPARTÍCULAS DE ORO DEPOSITADAS SOBRE DIÓXIDO DE TITANIO

Neira Dulcey, Jane[1]; Blach Vargas, Diana [2]; Martínez Ortega, Fernando [3]

[1]Programa de Química. Facultad de Ciencias. CICAT. Universidad Industrial de Santander. Colombia. jane.neira@correo.uis.edu.co

[2]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. LIP. Universidad del Quindío. Colombia. dblach@uniquindio.edu.co

[3]Programa de Química. Facultad de Ciencias. CICAT. Universidad Industrial de Santander. Colombia. fmartine@uis.edu.co

Resumen

En este trabajo se describe un método alternativo para la síntesis in situ de nanopartículas de oro (AuNPs) con tamaño de partícula menor a 4 nm, usando nanoreactores formados por micelas inversas de 1, 4 – bis- (2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT) que favorecen la preparación de las nanopartículas (NPs) con un control del tamaño y forma, las cuales son dispersadas homogéneamente (1% en peso) sobre el soporte de TiO_2 (nanopolvo y nanoláminas). Una solución acuosa 40 mM de glicerol se irradió (λ=530 nm) en presencia del AuNPs/TiO_2 y O_2 (agente oxidante) a 22°C durante 6 h. Se observó una conversión del glicerol del 35 % y 48% con AuNPs/Nanopolvo y AuNPs/Nanoláminas respectivamente, con una selectividad en el ácido glicérico mayor al 90 %.

Palabras claves: Catálisis heterogénea, nanocatalizadores, micela inversa, nanopartículas de oro, oxidación de glicerol.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la síntesis de nanomateriales ha sido una de las ramas más activas dentro de la nanociencia, cuyas propiedades son dependientes del tamaño, permitiendo un material más reactivo, donde los efectos cuánticos dominan el comportamiento de la materia en la nanoescala, afectando sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas [1].

El desarrollo de nanocatalizadores empleando nanopartículas metálicas que modifican la actividad, área superficial y selectividad de la reacción, ha permitido el auge de la nanocatálisis y su aplicación en la oxidación catalítica, un ejemplo de ello es la oxidación del glicerol la cual es de considerable interés tanto en el entorno científico como industrial [2].

En este sentido, para la síntesis de AuNPs menores a 4 nm se emplearon micelas inversas, las cuales permiten el control del tamaño de las NPs en solución y así lograr una mayor dispersión de las AuNPs en la superficie del TiO_2 durante su deposición [3].

Se propone el uso de AuNPs/TiO_2 en la oxidación selectiva del glicerol en medio acuoso usando luz y Oxigeno molecular, para valorizar el glicerol generado como desecho en la industria del biodiesel.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación y caracterización del catalizador

- (Sistema micelar 1) formado por una solución de AOT/Ciclohexano 0,1 M y W0= 3,88, encapsulando $HAuCl_{4\,(ac)}$ 0,14 M.

- (Sistema micelar 2) formado por una solución de AOT/Ciclohexano 0,1 M y W0 = 3,88, encapsulando $N_2H_{4(ac)}$ 0,75 M.

Ambos sistemas micelares se homogenizan empleando agitación magnética 200 rpm, posteriormente se adiciona el sistema micelar 2 al 1. Se espera 20 s y se adiciona 181 µL de sln cisteína 0,06 M.

-Para la deposición de las AuNPs sobre los soportes se adicionaron 1000 mg del soporte respectivo (Nanopolvo (TiO_2) o Nanoláminas ($NLsTiO_2$)) a 104 mL de solución de AuNPs, se deja 1 h a 22°C con agitación constante de 800 rpm, posteriormente se aumenta la temperatura a 70°C y se lleva a sequedad.

- El sólido resultante se lava con acetona, se centrifuga a 9000 rpm por 15 min, y se seca a 60 °C por 3 horas. Previo a los análisis los nanocatalizadores se calcinan por 2 h a 300°C.
-Para la caracterización de las AuNPs se empleó espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La caracterización textural de los nanocatalizadores, se realizó empleando el método BET basado en la fisisorción de Nitrógeno a 77 K.

2.2. Monitoreo de reacción

-Se realizó un seguimiento de reacción empleando cromatografía liquida de alta resolución (HPLC), se empleó un equipo Agilent Technologies series 1100, equipado con una columna SUPELCOGEL C-610H, provisto de un detector de índice de refracción (RID), con el fin de observar la desaparición de glicerol y formación de producto.

- Se realizaron mediciones bajo régimen isocrático con flujo de 0,6 mL/min, volumen de inyección 25 µL, fase móvil H_2SO_4 5 mM y estándar interno 1,4-dioxano$_{(ac)}$ 116 mM.

- Se realizó curva de calibración del glicerol con 6 puntos con una concentración inicial 1,6 mM y una concentración final 160 mM, aumentado la concentración 2,5 veces.

-Se tomaron alícuotas de 200 µL sln de glicerol y se le agregó 60 uL sln 1,4-dioxano 116 mM.

2.3. Reacciones de oxidación del glicerol

2.3.1. Ensayos de blancos de reacción

Se realizaron ensayos de reacción del glicerol en ausencia de: luz laser, catalizador y O_2. Para ello se empleó un microreactor de cuarzo (15 mL, Acceglass) con agitación magnética, provisto con una chaqueta refrigerante conectada a un baño termostatado, para la reacción se emplearon 256 µL de glicerol $_{(ac)}$ 1 M aforados a 10 mL con fase móvil, todas las reacciones se llevaron a cabo a 22 °C durante 6 horas y se tomaron alícuotas de 200 uL cada 3 horas.

2.3.2. Condiciones para la reacción sin catalizador

1. Agitación magnética a 800 rpm.

2. Flujo constante de oxígeno 30 mL/min

3. Irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

2.3.3. Condiciones para la reacción sin oxígeno

1. Se emplearon 200 mg de catalizador previamente calcinado y agitación magnética a 800 rpm.

2. Flujo constante de nitrógeno de 40 mL/min.

3. Irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

2.3.4. Condiciones para la reacción sin luz

1. Se emplearon 200 mg de catalizador previamente calcinado y agitación magnética a 800 rpm.

2. Flujo constante de oxígeno de 30 mL/min.

2.3.5. Condiciones para la reacción de AuNPs/TiO_2 y AuNPs/NLsTiO_2

1. Se emplearon 200 mg de catalizador previamente calcinado y agitación magnética a 800 rpm.

2. Flujo constante de oxígeno de 30 mL/min.

3. Irradiación empleando luz láser verde (530 nm) con una potencia de 100 mW.

2.4. Identificación del producto de reacción:

- Se empleó cromatografía de gases acoplada a masas (GC-MS) usando un equipo Bruker EVOQ 436 GC-TQ, equipado con una columna RXi-5Sil MS 15m X 0.25 mm ID X 0.25 um, provisto de un detector de masas (MS) de triple cuadrupolo (TQ) y un volumen de inyección de 1 µL.

-Se liofilizó 100 µL del producto durante 12 h y se procedió a derivatizar, agregando 40 µL solución de metoxiamina disuelta en piridina (5 mg/mL), la cual fue sonicada durante 1 h a 40 °C y finalmente se agregó 70 µL del agente sililante, N, O - bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida con trimetilclorosilano (BSTFA + TMCS), la muestra fue sonicada durante 1 h a 50 °C; esto para proteger los grupos OH y evitar su interacción con la columna del GC-MS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Preparación y caracterización del catalizador

En la figura 1 se observa el plasmón de resonancia de las AuNPs a una longitud de onda (λ) de 505 nanómetros (nm).

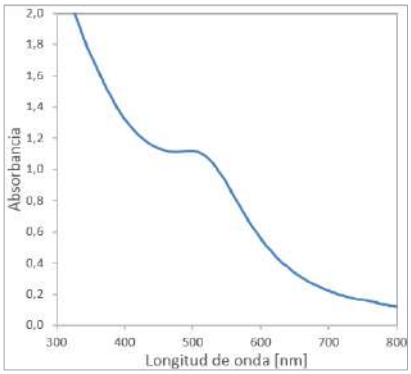


Figura 1. Espectro obtenido del plasmón de resonancia de las nanopartículas de oro.

En la figura 2 se muestra la micrografía TEM de la solución de AuNPs, donde se identifica que el diámetro promedio de las nanopartículas sintetizadas es de 2,9 nm, con una desviación estandar de ± 0,4 nm.

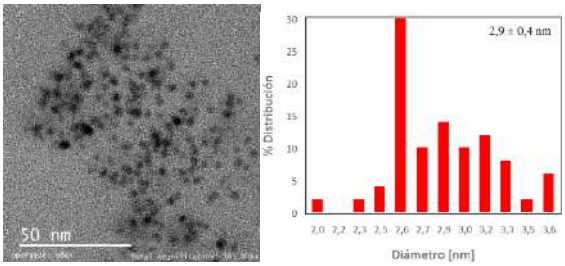


Figura 2. Micrografía y distribución de tamaños según el diámetro de las AuNPs obtenido por TEM.

En las figuras 3 y 4 se muestran las micrografías TEM de las AuNPs depositadas en el nanopolvo y en las nanoláminas de TiO_2, se identifica que el diámetro promedio de las nanopartículas depositadas en el nanopolvo es de 4,2 nm con una desviación estandar de ± 0,6 nm y el diámetro promedio de las nanopartículas depositadas en las nanoláminas es de 4,1 nm con una desviación estandar de ± 0,8 nm.

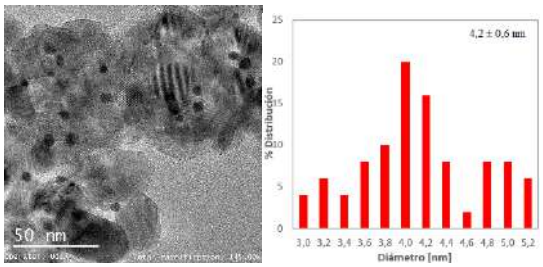


Figura 3. Micrografía y distribución de tamaños según el diámetro de las AuNPs/TiO_2 obtenido por TEM.

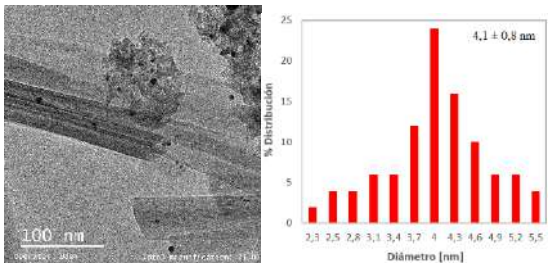


Figura 4. Micrografía y distribución de tamaños según el diámetro de las AuNPs/$NLsTiO_2$ obtenido por TEM.

En la figura 3 y 4 se observó que la deposición de las AuNPs sobre el soporte aumentó el diámetro en 1,2 nm.

En la tabla 1 se encuentran las propiedades texturales del nanocatalizador, siendo las nanoláminas las de mayor área superficial.

Tabla 1. Propiedades texturales obtenidas en los catalizadores por Fisisorción Nitrógeno.

Muestra	A. S [m^2/g]	V. P [cm^3/g]	D. P [nm]
TiO_2	96,11	0,27	11,29
$NLsTiO_2$	233,37	0,69	11,80
AuNPs/TiO_2	87,71	0,22	10,22
AuNPs/$NLsTiO_2$	106,36	0,34	12,62

Donde:
A. S = Área Superficial
V. P = Volumen de poro
D. P = Diámetro de poro

3.2. Reacciones de oxidación del glicerol

En la figura 5 se observó que el % conversión del glicerol (Gly) más alto fue en la reacción 5 (catalizador,oxígeno e radiación), en presencia de AuNPs/NLsTiO2 el cual presentó mayor area superficial.

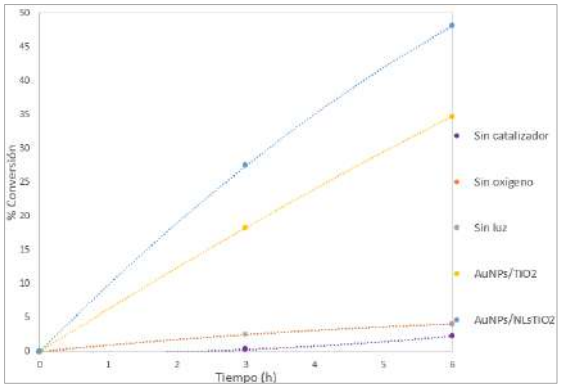


Figura 5. Variación del % Conversión en las diferentes reacciones de oxidación del glicerol.

Los blancos de reacción indicaron baja conversión (menor al 4 %). En la figura 6 solo se observan las concentraciones del producto: ácido glicérico (A.G) para las reacciones 4 y 5, siendo la de mayor concentración (5,7 mM) para la reacción 5 (AuNPs/$NLsTiO_2$).

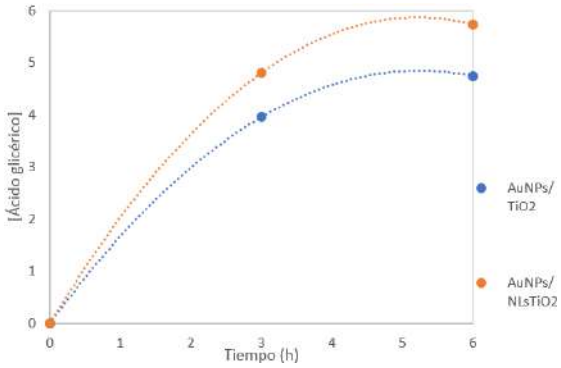


Figura 6. Variación de la concentración del producto en las reacciones 4 y5.

3.3. Identificación del producto de reacción

Tabla 2. Datos obtenidos por GC-MS para la identificación del producto de reacción a las 6 h.

R_x	Gly [mM]	t_r Gly [min]	Área Gly	t_r A. G [min]	Área A. G
4	22,58	5,25	$2,6x\ 10^9$	6,30	$7,0x\ 10^6$
5	20,78	5,26	$2,4x\ 10^9$	6,30	$7,7x\ 10^6$

Donde:

-R_x= Reacción

-t_r = tiempo de retención en minutos (min).

4. CONCLUSIÓNES Y RECOMENDACIONES

- ✓ Se evidenció la oxidación selectiva del glicerol en ácido glicérico en presencia de catalizador, O_2 y luz.
- ✓ Se determinó que el catalizador con mayor actividad (48 % de conversión) fue Au/NLsTiO$_2$, indicando que la reacción ocurre en la superficie del catalizador y que el plasmón superficial podría favorecer la transformación.
- ✓ Se recomienda comparar el efecto del plasmón superficial de las AuNPs con la disminución del tamaño de partícula a clusters (< 2 nm), en la conversión de glicerol.
- ✓ Se recomienda estudiar la dispersión de las AuNPs por quimioadsorción con CO.
- ✓ Se recomienda realizar modificaciones estructurales al soporte de TiO$_2$, para estudiar el efecto de la dispersión de las AuNPs en la conversión de glicerol.

5. REFERENCIAS

[1] BERLANGA, M. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica Madrid. Recuperado de: https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/660464/berlanga_mora_isadora.pdf?sequence=1.

[2] SCHÜNEMANN, S, DODEKATOS, G AND TÜYSÜZ, H. Mesoporous silica supported Au and AuCu nanoparticles for surface plasmon driven glycerol oxidation. Chemistry of Materials, 27(22), p. 7743-7750. Recuperado de: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.chemmater.5b03520.

[3] EASTOE, J, HOLLAMBY, M AND HUDSON, L. Recent advances in nanoparticle synthesis with reversed micelles. Advances in Colloid and Interface Science, 128-130, pp.5-15.

PHOTOLUMINESCENCE QUANTIFICATION OF NEOMYCIN IN PHARMACEUTICAL COMPOSITION AND IN RUBELLA VACCINE USING AMINO FUNCTIONALIZED GRAPHENE QUANTUM DOTS WITH MEDIATION BY Fe^{3+}

Toloza Toloza, Carlos Alberto;[1,2] Araújo Pinto, Igor;[2] de Moraes Santos Almeida, Joseany;[2] da Silva, Andrea Rosane;[3] Queiroz Aucélio, Ricardo[2]

[1]Chemistry Program, Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia.
[2]Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 22451-900, Brazil.
[3]Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (*CEFET/RJ), 27600-000, Valença-RJ, Brasil.*

ABSTRACT

Analytical probe (aqueous dispersions) of graphene quantum dots (GQDs) was developed for the quantification of neomycin sulfate. The indirect determination of neomycin sulfate via photoluminescence measurements of GQDs (*obtained* by the synthesis of citric acid with glutathione) is relevant, working as an alternative for the neomycin sulfate chemical derivatization (due to the lack of chromophore groups) using labor-intensive procedures (many cases difficult to reproduce) with toxic and expensive chemical agents. The photoluminescence of the functionalized GQDs aqueous dispersion was evaluated in the presence of neomycin sulfate with the mediation of different metal ions. The most promising analytical response was obtained using Fe^{3+}, which suppresses the photoluminescence of the probe after interacting with the GQDs surface, also having large affinity towards neomycin that removes Fe^{3+} from the surface of GQDs, thus promoting restauration of the original nanomaterial photoluminescence. Such a signal restoration was proportional to the amount of the added neomycin, in the concentration range covering two orders of magnitude (10^{-7} to 10^{-6} mol L^{-1}), under adjusted conditions leading to enough stability for analytical applications. The method was applied in the determination of neomycin sulfate in pharmaceutical formulations with good performance when compared with chromatographic method described in the literature.

Palabras claves: *Amino-functionalized graphene quantum dots; photoluminescence; neomycin sulfate; rubella vaccine.*

1. INTRODUTION

Graphene is an allotropic form of carbon with two-dimensional structure and thickness of a single atom that has attracted enormous attention due to its extraordinary electronic, mechanical, thermal and chemical stability properties [1]. Graphene quantum dots (GQDs) have a strong photoluminescence which can be quenched efficiently by either electron acceptor or electron donor molecules in solution. The functional modification and assembly of GQDs are essential for applications related to their technological use [2]. In principle, GQDs contain carboxylic acid radicals on their surface, so they can be functionalized by covalent bondings and by non-covalent interactions with various inorganic, organic or biological species [3]. GQDs have been widely used to detect various metal ions in aqueous solution. There are mainly four types of photoluminescent responses: photoluminescence deactivation, photoluminescence activation, fluorescence resonance energy transfer (FRET), and ratiometric response [4]. Several methods

that use metal mediation with GQDs have been reported in the literature [5]. Toloza *et al.* 2017 evaluated the effect of histamine-induced photoluminescence suppression on amino-functionalized graphene quantum points mediated with Fe^{3+}, Cu^{2+}, Eu^{3+} in samples of damaged tuna[6].

Neomycin is a widely used aminoglycoside antibiotic. It can inhibit the growth of gram-positive bacteria and gram-negative bacteria, so it has wide use in a variety of antibiotics and pharmaceuticals [7]. However, uncontrolled use of neomycin in animals may lead to its contamination, especially in food, and as a result, humans will be exposed to the potential risk of ototoxicity and nephrotoxicity [8]. Analytical methods for the determination of neomycin in several matrices are available using traditional analytical techniques. Methods including using gold nanoparticles (AuNPs) [9], fluorimetric methods [10], electrochemical [11], capillary electrophoresis [12], plasmon resonance sensors surface area (SPR) [13] and high performance liquid chromatography (HPLC) [14]. Based on the previously reported work, this work aimed to develop a new approach for the determination of neomycin, using aqueous dispersions of aminofunctionalized graphene quantum dots mediated with Fe^{3+} ions. The linear analytical response in the presence of neomycin was found in terms of the amplification of the photoluminescent signal of the GQDs-GSH-Fe^{3+} system. Different experimental conditions were studied in order to obtain a sensitive and selective analytical probe for the determination of neomycin sulphate in rubella vaccine samples and pharmaceutical formulations.

2. METODOLOGY

2.1. Apparatus

UV-vis absorption spectra were acquired on a Perkin-Elmer model Lambda 35 double beam spectrophotometer (Perkin-Elmer, UK). Photoluminescence measurements were made on a model LS 55 luminescence spectrometer (Perkin-Elmer). The characterization of the GQD-GSH was made using a field emission scanning electron microscope (JEOL, model JSM-6701F, Japan) operated in the scanning transmission mode (STEM).

2.2 Synthesis of GQD-amino

GQDs-GSH were synthesized based on the procedure described in the literature [2]. Briefly, 0.50 g of citric acid was mixed with 0.15 g of GSH and placed into a 5 mL beaker to be heated at 240°C using a heating mantle. As the mixture became molten (with color changing from colorless to pale yellow and then to brown) within 2 to 5 min, the hot liquid was added into 50 mL of ultrapure water at room-temperature in order to obtain a clear pale yellow aqueous sample that was further dialyzed for 24 h in order to obtain the GQDs-GSH aqueous synthesis dispersion.

2.3 Photoluminescence measurements

Appropriate volumes of aminoglycosides standard solution were added to 10.00 mL volumetric flasks before the working dispersion of GQDs-GSH or GQDs- GSH-Fe^{3+} had their final volumes adjusted with water. After manual mixing, these dispersions were transferred to quartz cuvettes to measure photoluminescence at the corresponding excitation/emission wavelength pairs.

2.4. Solid phase extraction of neomycin sulfate

In order to enhance selectivity towards the neomycin sulfate present in samples of complex matrices, solid-phase extraction, with a cartridge packed with kanamycin imprinted polymer (kanamycin-MIP), was used. The cartridge was packed with 100 mg of the kanamycin-MIP selective towards aminoglycosides. The sample solution was

loaded into the cartridge, leaving the analyte to interact with solid-phase during one hour. Clean up elution was made with aliquots (1 mL) of water in order to remove excipients. The aminoglycoside, retained on the kanamycin-MIP cartridge, was eluted with 0.5 mL of acidic aqueous solution (HCl 0.01 mol L^{-1}) [15].

2.5. Sample preparation

Sample solutions of pharmaceutical compositions and vaccine containing neomycin sulfate were prepared by successive dilution of the original sample in order to adjust the expected analyte concentration to be indirectly determined by the proposed methods.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The resultant GQDs-GSH aqueous dispersion (diluted dispersion) presented an extinction spectrum with an intense maximum (below 220 nm) and a shoulder (at 345 nm, which is the first excitonic).

Excitation at 345 nm produced a bright blue-violet photoluminescence (emission band) with maximum at 435 nm. Dynamic light scattering (DLS) measurements of the GQDs-GSH dispersed in water indicated hydrodynamic average diameter of 22 ± 9 nm with size range from 10 to 40 nm. Microscopic images by FE-STEM provided average diameters for the carbon nanoparticles of 19 ± 8 nm, which corroborates the value obtained by DLS if considering the solvation shell around the nanoparticles computed in the hydrodynamic diameter. As photoluminescence of GQDs-GSH tend to be quenched in the presence of Fe^{3+}, further investigation of this phenomenon was made. First, extinction spectra (Fig. 1A) from GQDs-GSH diluted dispersions have shown a different spectral feature (with red-shifting) when mixed with Fe^{3+} (see spectrum of a standard Fe^{3+} solution for comparison). Such a spectral change indicates transition of electrons, under photo-excitation, between GQDs-GSH and Fe^{3+}, typical of a charge-transfer complex, in this case formed by coordination of the nanoparticles, through functional groups, with cations. By increasing the added quantities of Fe^{3+} (final concentrations in the range from 10^{-7} to 10^{-4} mol L^{-1}) into the GQDs-GSH diluted dispersion, a continuous photoluminescence quenching was observed until a limit was achieved at Fe^{3+} concentration of 2.5×10^{-5} mol L^{-1} (Fig. 1B).

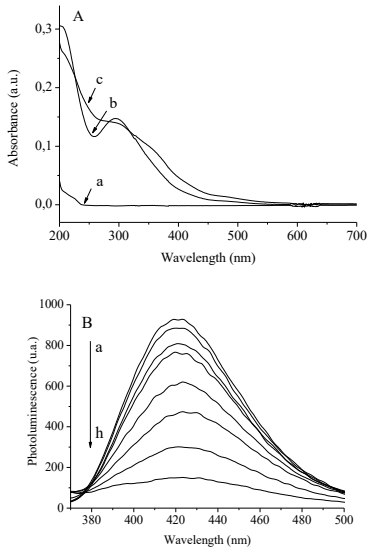


Figure 1. A) Absorbance spectra from: (a) GQD-GSH in pure water, (b) Fe^{3+} in pure water, (c) GQD-GSH with Fe^{3+} after stabilization time. B) Photoluminescence spectra measured at 345/425 nm from a GQDs-GSH diluted dispersion in the presence of increasing amounts of metal Fe^{3+}.

The presence of higher quantities of Fe^{3+} (tested up to 4×10^{-4} mol L^{-1}) caused no further signal quenching in the GQDs-GSH system. In such conditions, the maximum decreasing of signal was about 85%, when compared to the original

photoluminescence of the diluted nanomaterial dispersion in absence of Fe^{3+}. As conditions to achieve better signal variation of photoluminescence from the GQDs-GSH-Fe^{3+} in the presence of neomycin was established. The signal recoveries presented a linear trend (R^2 above 0.99) when net photoluminescence (L_n–L_0/L_0) is normalized to the photoluminescence obtained before the addition of aminoglycosides. The linear response (R^2 = 0.994) for neomycin sulfate covered two orders of magnitude up to 8.3 × 10^{-6} (final concentration of the neomycin in the probe). The analytical curve equation was $(L-L_0)/L_0$ = 1.1 × 10^5 [Neomycin] + 0.3, where L_n and L_0 are the photoluminescence values of the probe after and before the addition of neomycin. The photoluminescence restoration curve (normalized photoluminescence) induced by neomycin is shown in Fig. 2 along the respective set of spectra. The limit of detection (LOD) was 7.4 × 10^{-8} mol L^{-1} and the limit of quantification (1.2 × 10^{-7} mol L^{-1}). For the neomycin, at 1.6 × 10^{-6} mol L^{-1}, the intermediate precision was 1.6%, whereas for the neomycin at 8.3 × 10^{-6} mol L^{-1} it was 1.5%. The instrumental precision was evaluated at two fixed concentrations (1.6 × 10^{-6} mol L^{-1} and 8.3 × 10^{-6} mol L^{-1}) and they were 0.9% and 1.3%, respectively. A real pharmaceutical composition (neomycin sulfate concentration of 8.2 × 10^{-3} mol L^{-1} of 5.83 mg mL^{-1}) was also analyzed. The real pharmaceutical sample was diluted in order to obtain a photoluminescence signal for neomycin sulfate proportional for the concentration of 1.5 × 10^{-6} mol L^{-1}. The signal measured indicated a recovery of 98.9 ± 3.7. The quantification of neomycin sulfate was also made in a simulated pharmaceutical solution prepared by mixing neomycin sulfate (at 5.0 × 10^{-4} mol L^{-1}), obtaining satisfactory recovery results. As residues of neomycin sulfate can be found at trace level rubella vaccine, a sample was also analyzed before and after fortification with the analyte (at 2.5 × 10^{-4} mol L^{-1}).

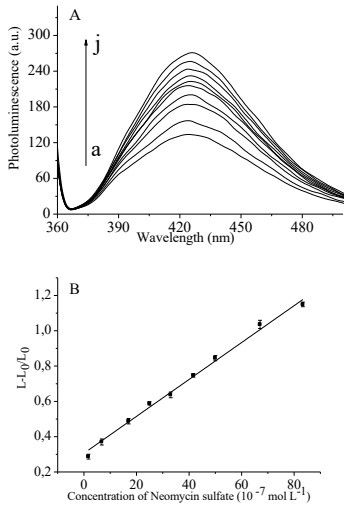


Figure 2. A) Photoluminescence from the GQDs-amino-Fe^{3+} probe with increasing concentrations of neomycin: (a) 0 (b) 1.7 × 10^{-7},(c) 6.8 × 10^{-7},(d) 1.7 × 10^{-6}, (e) 2.5 × 10^{-6}, (f) 3.3 × 10^{-6}, (g) 4.2 × 10^{-6}, (h) 5.0 × 10^{-6}, (i) 6.7 × 10^{-6}, (j) 8.3 × 10^{-6} mol L^{-1}. B) Analytical curve based on the GQDs-GSH photoluminescence restoration induced by neomycin (expressed as $L-L_0/L_0$ in function of the concentration of neomycin).

In order to compare, the same samples were also analyzed by HPLC with molecular absorption detection. When comparing results achieved by HPLC with the ones obtained using the proposed GQDs-GSH-Fe^{3+} probe, the statistical test (two-tailed *t*-student test) indicated no significant difference. Experimental results for the pharmaceutical formulation (three obtained by HPLC and three obtained by the proposed method) were also compared using analysis of variance (single-factor ANOVA with 95% confidence level and $n_1 = n_2 = 3$). These two

sets of samples were similar as $F_{experimental} < F_{critical}$ ($F_{experimental} = 3.89$ and $F_{critical} = 5.98$).

4. CONCLUSIONS

The ion Fe^{3+} was found to be the best response mediator towards neomycin sulfate since aminoglycosides did not directly affect GQDs-GSH optical properties. It was obtained strong indications that a long term chemical interaction was established between GQDs-GSH and Fe^{3+} (formation of a charge transfer complex along with photoluminescence quenching) before aminoglycoside disrupt such a coordination. Experimental conditions to employ the GQDs-GSH-Fe^{3+} aqueous dispersion probe was adjusted. The LOD of the proposed method was 7.4×10^{-8} mol L^{-1} and selectivity towards neomycin sulfate in real samples was achieved by solid phase extraction using a cartridge loaded with a kanamycin imprinted polymer. Recovery experiments were made in a pharmaceutical composition and in rubella vaccine and recovery was in agreement with the ones achieved by the method based on HPLC (with chemical derivatizaion). The proposed method is simpler and can be used as an alternative to the ones based on costly techniques and to the ones based on the use of toxic chemical derivatization agents to promote measurable optical properties from aminoglycosides.

5. REFERENCES

[1] A. K. Geim, Graphene: status and prospects. Science 324 (2009) 1530–1534.

[2] J. J. Liu, X. L. Zhang, Z. X. Cong, Z. T. Chen, H. H. Yang, G. N. Chen, Glutathione-functionalized graphene quantum dots as selective fluorescent probes for phosphate-containing metabolites, Nanoscale (2013) 1810–1815.

[3] J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, J. Zong, J. Zhang, C. LI, One-pot hydrothermal synthesis of graphene quantum dots surface-passivated by polyethylene glycol and their photoelectric conversion under near-infrared light, New J. Chem 36 (2012) 97–101.

[4] Y. Guo, L. Zhang, S. Zhang, Y. Yang, X. Chen, M. Zhang, Fluorescent carbon nanoparticles for the fluorescent detection of metal ion, Biosensors and Bioelectronics 63 (2015) 61-71.

[5] M. Kanemoto, H. Sekiguchi, K. Yamane, H. Okada, A. Wakahara, Eu^{3+} luminescence properties of Eu- and Mg-codoped AlGaN, J. Lumin. 166 (2015) 60–66.

[6] C. A.T. Toloza, S. Khan, R. L. D. Silva, E. C. Romani, D. G. Larrude, S. R.W. Louro, F. L. Freire Júnior, R. Q. Aucélio, Photoluminescence suppression effect caused by histamine on amino-functionalized graphene quantum dots with the mediation of Fe^{3+}, Cu^{2+}, Eu^{3+}: Application in the analysis of spoiled tuna fish, Microchemical Journal 133 (2017) 448–459.

[7] S. A Waksman, H. A Lechevalier, Neomycin, a new antibiotic active against streptomycin-resistant bacteria, including tuberculosis organisms, Science 109 (1949) 305–307.

[8] C. H Clark, Toxicity of aminoglycoside antibiotics. Mod Vet Pract 58 (1977) 594–598.

[9] C. Xiao, J. Liu, A. Yang, H. Zhao, Y. He, X. Li, Z. Yuan, Colorimetric determination of neomycin using melamine modified gold nanoparticles, Microchim Acta 182 (2015) 1501–1507.

[10] G. D. Zhou, F. Wang, H. L. Wang, S. Kambam, X. Q. Chen, Colorimetric and fluorometric detection of neomycin based on conjugated polydiacetylene supramolecules, Macromol Rapid Commun 34 (2013) 944–948.

[11] S. Hamnca, L. Phelane, E. Iwuoha, P. Baker, Electrochemical Determination of Neomycin and Norfloxacin at a Novel Polymer Nanocomposite Electrode in Aqueous Solution, Analytical Letters 50 (2017) 1887–1896.

[12] A. L. Huidobro, A. Garcia, C. Barbas, Rapid analytical procedure for neomycin determination in ointments by CE with direct UV detection, J Pharm Biomed Anal 49 (2009) 1303–1307.

[13] De-Los-Santos-Alvarez N, Lobo-Castanon MJ, Miranda-Ordieres AJ, Tunon-Blanco P (2009) SPR sensing of small molecules with modified RNA aptamers: detection of neomycin B. Biosens Bioelectron 24:2547–2553

[14] Y. Chen, X. Hu, X. Xiao, Sample preparation for determination of neomycin in swine tissues by liquid chromatography-fluorescence detection, Analytical Letters 43 (2010) 2496–2504.

[15] S. Khan, E. M. Miguel, C. F de Souza, Thioglycolic acid-CdTe quantum dots sensing and molecularly imprinted polymer based solid phase extraction for the determination of kanamycin in milk, vaccine and stream water samples. Sensors Actuators B Chem, 246 (2017) 444–454.

ELECTROCHEMICAL STUDY FOR THE SELECTIVE DETERMINATION OF A-LAPACHONE AND B-LAPACHONE USING AN EPOXY-GRAPHITE COMPOSITE ELECTRODE

de Moraes Santos Almeida, Joseany;[1] Toloza Toloza, Carlos Alberto;[1,2] Oliveira Azevedo, Ana Beatriz;[1] da Silva, Andrea Rosane;[3] Queiroz Aucélio, Ricardo[1]

[1]Chemistry Department, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro-RJ, 22453-900, Brazil. joseanyqm@hotmail.com
[2]Chemistry Program, Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia.
[3]Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Valença-RJ, 27600-000, Brazil.

Abstract

The aim of this work was to determinate the α-lapachone and β-lapachone isomers by square wave anode voltammetry (SWV) using an epoxy-graphite electrode made in the laboratory. The electrolytic medium consists in an aqueous solution containing the cationic surfactant CTAB (1.2×10^{-4} mol L^{-1}), phosphate buffer (4.0×10^{-2} mol L^{-1}, pH 6.0) and KNO_3 (1.0 mol L^{-1}). The cationic surfactant was able to improve the diffusion and interaction of the electrode with the analytes, producing a reversible process for β-lapachone and *quasi*-reversible for α-lapachone that improved the detection of the total current through the SWV. The limit of instrumental detection was approximately 10^{-7} and 10^{-6} mol L^{-1} for α and β-lapachone, respectively and the linear dynamic range was in the order of two magnitudes. The determination of α and β-lapachone in the fortified ethanolic extract present in the heartwood of the *Tabebuia Impetiginosa* plant was obtained by a liquid-liquid extraction using ethyl acetate and 2.5% sodium bicarbonate solution, which promoted the separation of α and β-lapachone from sample interferons, including lapachol which is the major component present in the sample. The results agreed at a 95% confidence level with those obtained using high performance liquid chromatography (HPLC) with absorbance detection.

Key-words: epoxy-graphite electrode; α-lapachone; β-lapachone; square wave voltammetry; liquid-liquid extraction.

1. INTRODUCTION

The α and β-lapachone isomers are substances of natural origin belonging to the class of naphthoquinones, found in small quantities in plants of the *Bignoniacea* family and with proven fungicidal activity [1], antitumor [2], bactericide [3], HIV inhibitor [4], molluscicide [5]. The main approach in the determination of α and β-lapachone and other naphthoquinones present in plant extracts is based on ion exchange liquid chromatography (HPLC) and UV absorption and photometry [6]. Voltammetry was used in redox studies and in the determination of naphthoquinones [7]. The electrochemical reduction of α and β-lapachones was studied by Oliveira-Brett *et al.,* using cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV) and differential pulse voltammetry (DPV) in a hydroalcoholic medium. The reduction process, promoted by the glassy carbon electrode (GCE), for β-lapachone, 3-sulfonic acid-β-lapachone and β-lapachone 3-bromo-β-lapachone was reversible and pH-

dependent. However, for α-lapachone the process was irreversible at pH 4.5 and *quasi*-reversible at pH 7.0. Another study on the electrochemical reduction of β-lapachone and its derivative of 3-sulfonic acid in aqueous medium was also done using GCE. The results indicated a reversible and pH-dependent reduction process and evidence of interaction between β-lapachone and topoisomerase [8]. Abreu *et al.* reported the individual electroanalytical determination of the reduction of α and β-lapachone using GCE in ethanolic aqueous solution (20%) and buffered medium (pH 4.5) using VOC and VPD with LOD of 0.41 mg L^{-1} [9]. The composite electrodes can be applied in a range of pH and potential and also have good conductivity, low cost, mechanical stability and versatility in the way they can be prepared. Chemical changes, especially with surfactants, can improve sensitivity and selectivity in specific analytes. In addition, reproducible changes can be easily made on the surface of the electrode [10].

Semaan *et al.*, developed a polyurethane-graphite composite for determination of furosemide in drugs using SWV. The analyte response was linear up to 7 mg L^{-1}. There was no need for constant renewal of the electrode surface, since the analyte did not adsorb in the electrode material [11]. More recently, Balbin-Tamayo *et al.* validated the epoxy-graphite composite to be used as a DNA sensor [12]. In this work, a sensitive electroanalytical method using SWV and epoxy-graphite composite electrode (EGE) to simultaneously determinate α and β-lapachone in samples by liquid-liquid extraction in the ethanolic extract of the heartwood of *T. impetiginosa* was developed.

2. METHODOLOGY

2.1 Instrumentation

The voltammetric method was developed using a potentiostat / galvanostat (m-AUTOLAB Type III, Metrohm, The Netherlands). The working electrode was epoxy-graphite (homogeneous composite of 3%m/m resin-hardener mixture and 97% m/m graphite). Ag / AgCl (KClsat) was used as reference electrode and a platinum wire as auxiliary electrode. Chromatography analyzes were performed on a high performance liquid chromatograph (model 1200, Agilent Technologies, Japan) equipped with photometric absorption.

2.3 Stock solutions and standard solutions

Appropriate amounts of each of the naphthoquinones (lapachol, α and β-lapachone) were used to prepare stock solutions of 1.0×10^{-2} mol L^{-1} and 1.0×10^{-3} mol L^{-1} in methanol. The final concentrations of the components present in the working electrolytic solution were: phosphate buffer (4.0×10^{-2} mol L^{-1}, pH 6.0), potassium nitrate (1.0 mol L^{-1}) and cationic surfactant CTAB (1.2×10^{-4} mol L^{-1}) in deionized water.

2.4 Sample Preparation

As described by Lima *et al.* [13], the heartwood of *T. impetiginosa* (Pink Ipê) was finely crushed (approximately 1 g). Then, 125 mg portions of the resultant powder were extracted using ethanol in an ultrasonic bath (5 min) and then the extract was passed through a syringe filter (0.45 µm) and collected in a volumetric flask of 10.00 mL.

2.5 Liquid-liquid Extraction

A liquid-liquid extraction procedure using ethyl acetate and 2.5% sodium bicarbonate solution was used to separate α and β-lapachone from sample interferons including lapachol which is the major component present in the sample.

2.6 Voltammetric Measurements of α and β-lapachone

All voltammetric experiments were performed after inert gas purging of the solution in the electrolytic cell (approximately 2 min) and before measurement. CV experiments were also performed to evaluate the redox process in the range of -900 mV to +600 mV using 4×10^{-4} mol L^{-1} of α and β-lapachone in the working electrolytic solution containing CTAB. SWV measurements were performed using the electrolytic work solution to evaluate the redox process and also to determine α and β-lapachone analytically.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Preliminary studies aiming the selective determination of α-lapachone and β-lapachone and influence of surfactant

Studies indicated that mutual interference imposed by pair of isomers (α and β-lapachone) can be minimized by a combination of proper electrolytic medium and properly chosen instrumental/experimental conditions (ionic strength, pH, proportion and type of electrolytic mixture, applied potential and deposition time, frequency, pulse amplitude and potential step), which were the same used by Almeida *et al.* [14] in the determination of lapachol, which is another naphthoquinone of this class. A study using CV (Figure 1A) showed that for α-lapachone, peaks 1 and 4 are respectively related to the oxidation (at -442 mV) and the reduction (at -503 mV), while for β-lapachone, the peaks 2 and 3 are respectively related to the oxidation (at -190 mV) and reduction (-344 mV) using 100 mV s^{-1} in the potential range from -1000 mV to 1000 mV and without forced convective mass transport. Several CV cycles were made to check the stability of the process and even after 15 cycles (Figure 1A) there was no evidence of a decreasing in peaks magnitudes, indicating that the species at the solution-electrode interface are readily and repeatedly converted into the oxidized and reduced forms.

The plots of the square root of the *v* (with *v* ranging from 40 to 100 mV s^{-1}) as a function of the I_p for the reduction of both lapachones were linear, with R^2 = 0.989 for α-lapachone (peak 4) and R^2 = 0.997 for β-lapachone (peak 3). From this same study (Figure 1B) it was observed that the β-lapachone redox process (peaks 2 and 3) is clearly reversible, since both oxidation and reduction have close intensities. For the α-lapachone, a similar result to that described by Abreu *et al.* [8] was observed, with a behavior different from what is generally expected from naphthoquinones in aqueous media with the CV presenting an intense cathodic peak and a less intense anodic one. According to Abreu *et al.*, the electrochemical behavior of α-lapachone is more dependent upon pH than that of β-lapachone, since α-lapachone reduction, at pH 4.5, is considered irreversible, involving the transfer of two electrons. Moreover at pH 7, a semi-reduced intermediate species formed from α-lapachone undergo cleavage favoring a resonance that will result in a more stable intermediate species (semi-reduced species) that is stabilized by hydrogen bonding canonical form that prevails during CV [8] resulting in a *quasi*-reversible process. The increase of I_p as a function of $\sqrt{f}$ (Figure 1C) was directly proportional and linear (R^2 = 0.974 and 0.997 for α and β-lapachone, respectively), which is an indication that the process was controlled by the diffusion of reagents [15]. Figure 1D shows that the best separation of the α and β-lapachone signals occurs when working with the CTAB before the CMC, because in the other conditions that

would be in the CMC and below the CMC it is possible to observe that for the reduction signals occur an overlap of the peaks that may be influenced by the kinetics of the reaction. Therefore, the buffered medium at pH 6 and containing CTAB was chosen to establish the quantitative voltammetric method.

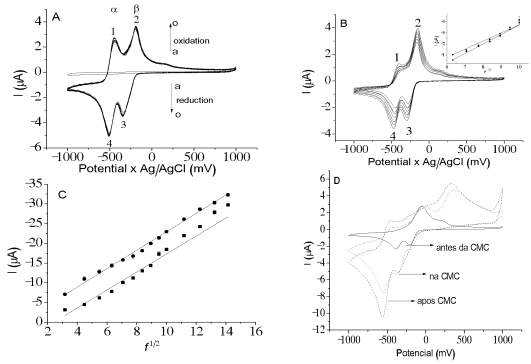


Figure 1. CV for α-lapachone and β-lapachone.

3.3 Optimization of experimental and instrumental conditions for analysis of α and β-lapachones using SWV

The isomers α and β-lapachones accumulate at the electrode surface in the same range regardless of the applied potential (in the range of +600 to -900 mV), which allows a pre-concentration of the analytes before the quantification. The instrumental parameters used for the square wave voltammetric pulse amplitude of 40 mV and frequency of 30 Hz were the same ones adopted by Almeida *et al.*, using a potential step of 20 mV, as these were the conditions that best fit the method. The redissolution current measured after different pre-concentration times has been monitored and a saturation is achieved after 140 s. For quantitative purposes, 140 s of analyte accumulation at + 400 mV were used to measure the SWV of the analyte redissolution stream. The conditions were the same as those used by Almeida *et al* [14].

3.4 Analytical determination of α and β-lapachones using SWV

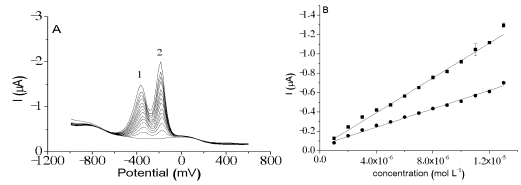


Figure 2: (A) SWV analytical addition curves of α and β-lapachone covering the concentration range from 1.0 × 10^{-6} mol L^{-1} to 1.3 × 10^{-6} mol L^{-1} using EGE. (B) Analytical curve for α and β-lapachone.

Voltammograms corresponding to the signals of α-lapachone (-370 mV; peak 1) and β-lapachone (-190 mV; peak 2) are shown in Figure 2A. The concentration of the lapachones was varied from 1.0 × 10^{-6} mol L^{-1} to 1.3 × 10^{-5} mol L^{-1} to construct response curves Figure 2B that confirms that the analytical signal (peak current) was directly and linearly proportional to the concentration of both lapachones in the electrochemical cell (R^2 = 0.997 for peak 1 and R^2 = 0.995 for peak 2). The standard addition curve equations were I_p (μA) = (9.0 × 10^{-2} ± 6.0 × 10^{-4}) $C_{\alpha\text{-lapachona}}$ (mol L^{-1}) + (3.1 × 10^{-8} ± 4.5 × 10^{-9}) based on peak 1 and I_p (μA) = (4.8 × 10^{-2} ± 2.3 × 10^{-4}) $C_{\beta\text{-lapachona}}$ (mol L^{-1}) + (5.0 × 10^{-8} ± 4.5 × 10^{-9}) based on peak 2, covering the gap until 1,3 × 10^{-5} mol L^{-1}) of analyte.

The limit of detection and instrumental quantification was in the order of 10^{-7} and 10^{-6} mol L^{-1} for α and β-lapachone respectively. The instrumental accuracy of 2% was obtained from ten consecutive measurements (measured after pre-concentration) produced by the analytical standards at two different concentrations (2 × 10^{-6} mol L^{-1} and 1 × 10^{-5} mol L^{-1}). The interference of lapachol and

sulfonated β-lapachone, which is also a naphthoquinone, was studied. α and β-lapachone were evaluated in the presence of this analyte. The study revealed que an isolated determination of β-lapachone in the presence of lapachol is possible. However a simultaneous determination of α and β-lapachone in the presence of lapachol and sulfonated β-lapachone is not possible and according to the studies and a pre-treatment of the sample is necessary to guarantee the selectivity of the method.

The addition of an aliquot of ethanolic extract from the heartwood of *T. impetiginosa* fortified with α and β-lapachone (1×10^{-3} mol L^{-1}) without any type of pre-treatment was added directly into the electrochemical cell and produced a signal broad and wide, indicating that the matrix interferes with the analysis. To separate α and β-lapachone from sample components including lapachol, the liquid-liquid extraction procedure was performed, which allowed a recovery of α and β-lapachone of 94% and 95%, respectively. In addition, an evaluation of the extraction process was done by injecting an aliquot of the aqueous phase and one of the organic phase after the extraction in an HPLC, and the result proved the presence of lapachol in the aqueous phase and in the organic phase the presence of the two naphthoquinones, the target of this study. Samples of the heartwood extract of *T. impetiginosa* were successfully analysed in order to determine α and β-lapachone. The average concentration of α and β-lapachone (with a confidence limit of 95% and n = 3) in the fortified extract of the *T. impetiginosa* heartwood was $1.53 \times 10^{-5} \pm 1.2 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} and $1.49 \times 10^{-5} \pm 1.4 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}, respectively. A simulated sample for α and β-lapachone containing the lapachol interferer was prepared and analysed by SWV, after the liquid-liquid extraction. The same simulated and extract samples from the T. impetiginosa wood were also analysed by HPLC and the results are statistically concordant with each other, since the Student t test gave a value for $t_{calculated}$ = 1,3 e 1,7; $t_{calculated}$ = 1,1 e 2,2 e $t_{critical}$ = 2,2 e 2,2; $t_{critical}$ = 1,2 e 2,2 to α e β-lapachones, respectively, at a confidence level of 95% ($n_1 = n_2 = 12$) for the simulated sample and the actual sample, respectively.

4. CONCLUSION

A voltammetric method was developed to simultaneously quantify α and β-lapachone and was applied in analyses of extracts of the heartwood of *T.impetiginosa* in the presence of lapachol interfering. An epoxy-graphite electrode produced in the laboratory provided a linear and sensitive response and low noise. The use of CTAB in the support electrolyte (at pH 6.0) enabled intense and reversible redox peaks for lapachones. The procedure of liquid-liquid extraction used to separate α and β-lapachone from lapachol, in addition to other potential components, present in plant extracts, allows the simultaneous and selective determination of the analytes.

5. REFERENCES

[1] HUSSAIN H., KROHN K., AHMAD V. G., MIANA G. A., GREEND I. R. Lapachol: an overview. **Arkivoc 2**, 2007, p. 145-171.

[2] ARAÚJO E. L., ALENCAR J. R. B., NETO P. JR. Lapachol: segurança e eficácia na terapêutica. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, 2002, v. 12, p. 57-59.

[3] GUIRAUD P., STEIMAN R., CAMPOS-TAKAKI G. M., SEIGLE-MURANDI F., DE BUOCHBERG M. S. Comparison of antibacterial and antifungal activities of lapachol and beta-lapachone. **Planta Medica**, 1994, v. 60, n. 4, p. 373-374.

[4] LI C. J., ZHANG L. J., DEZUBE B. J., CRUMPACKER C. S., PARDEE A. B. Three

inhibitors of type 1 human immunodeficiency virus long terminal repeat-directed gene expression and virus replication. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,** 1993, v. 9, n. 5, p. 1839-1842.

[5] LIMA N. M. F., CORREIA C. S., FERRAZ P. A. L., PINTO A. V., PINTO, M. C. R. F., SANTANA A. E. G., GOULART M. O. F. Molluscicidal Hydroxynaphthoquinones and Derivatives: Correlation Between their Redox Potential and Activity Against Biomphalaria glabrata. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2002, v. 13, n. 6, p. 822-829.

[6] STEINERT J., KHANLAF H., RIMPLER M. HPLC separation and determination of naphtha [2,3 b]furan-4,9-diones and related compounds in extracts of *Tabebuia avellanedae* (Bignoniaceae). **J. Chromatogr. A 693**, 1995, p. 281–287.

[7] NGAMENI E., TONLE I. K., NANSEU C. P., WANDJI R. Voltammetry Study of 2-Hydroxy-3 isopropenyl-1,4-naphthoquinone Using a Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis 12**, 2000, p. 847-852.

[8] OLIVEIRA-BRETT A. M., GOULART M. O. F., ABREU F. C. Reduction of lapachones and their reaction with L-cysteine and mercaptoethanol on glassy carbon electrodes, **Bioelectrochem. 56**, 2002, p. 53–55.

[9] ABREU F. C., GOULART M. O. F., BRETT A. M. O. Reduction of Lapachones in Aqueous Media at a Glassy Carbon Electrode**.** **Electroanalysis 14**, 2002, p. 29-34.

[10] TALLMAN D. E., PETERSEN S. L. Composite electrodes for electroanalysis: Principles and applications. **Electroanalysis 2**, 1990, p. 499- 510.

[11] SEMAAN F. S., PINTO E. M., CAVALHEIRO E. T. G., BRETT C. M. A. A graphitepolyurethane composite electrode for the analysis of furosemide. **Electroanalysis 20**, 2008, p. 2287- 2293

[12] BALBÍN-TAMAYO A. I., RISO L. S., PÉREZ-GRANATES A., FARIAS P. A. M., ESTEVA-GUAS A. M., TAMACA I. Electrochemical Characterization a New Epoxy Graphite Composite Electrode as Transducer for Biosensor, **Sensors & Transducers 202**, 2016, p. 59-65.

[13] LIMA J. L. X., PERÉZ-GRAMATGES, AUCÉLIO R. Q., DA SILVA A R. Improved quantum dots fluorescence quenching using organized medium: A study of the effect of naphthoquinones aiming the analysis of plant extracts. **Microchem. J. 110**, 2013, p. 775–782.

[14] ALMEIDA J. M. S., BALBIN-TAMAYO A. I., TOLOZA C. A. T., FIGUEIRA I. D. O., PÉREZ-GRAMATGES A., DA SILVA A. R., AUCÉLIO R. Q. Voltammetric determination of lapachol in the presence of lapachones and in ethanolic extract of Tabebuia impetiginosa using an epoxy-graphite composite electrode. **Microchemical Journal**, 2017, v. 133, p. 629-637.

[15] CABRAL M. F., DE SOUZA D., ALVES C. R., MACHADO S. A. S. Estudo do comportamento eletroquímico do herbicida ametrina utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. **Ecl. Quim,** 2003, v. 28, n. 2, p. 41-47.

OBTENCION DE PRODUCTOS CON VALOR AGREGADO A PARTIR DE LA PLANTA *Cannabis Sativa L., COMO ALTERNATIVA DE GENERACION DE INDUSTRIA EN COLOMBIA*

Medina Tovar, Karol Tatiana[1]; Gutiérrez Estupiñan, Ana María [2]; Dávila Rincón, Javier Andrés[3]

[1]Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. karolt.medinat@utadeo.edu.co

[2] Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. ana.gutierreze@utadeo.edu.co

[3] Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. javiera.davilar@utadeo.edu.co

Resumen

A partir del decreto 2467 del 2015, se reglamentó en Colombia el uso de la marihuana (*Cannabis sativa L.*) con fines médicos e investigativos, por lo que es de suma importancia para nuestro país emprender proyectos encaminados a la investigación de los derivados de cannabis para su aprovechamiento con aplicaciones farmacéuticas, cosméticas y médicas. A pesar de que el aceite de cannabis es uno de los productos con valor agregado más apetecidos en el mercado debido a sus contenidos de THC (Tetrahidrocannabinoles) y CBD (Cannabinoles), los extractos de esta planta podrían contener una alta calidad funcional gracias a su contenido de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante asociada a estos extractos.

En este trabajo se evaluó el potencial funcional de los extractos de las semillas y la flor de cannabis, para la obtención de éstos se hace uso del etanol como solvente a una temperatura de 90°C, con un tiempo de extracción de 7 horas. Teniendo como fin, determinar el contenido de fenoles, usando el método de Folin Ciocalteu. De igual forma se evalúa el fraccionamiento supercrítico de un aceite comercial de Cannabis con el fin de concentrar algunos de sus cannabinoides.

Palabras claves: *Cannabis Sativa L., aceite de cannabis, canabinoides, compuestos fenólicos, fraccionamiento supercrítico*

1. INTRODUCCIÓN

El Cannabis es una planta originaria de Asia central de la familia Cannabaceae, químicamente es la única especie del Reino Vegetal que produce cannabinoides como el D9-tetrahidrocannabinol (THC), registrando una elevada concentración en la planta. Los cannabinoides son los componentes químicos más relevantes debido a su amplia aplicación en fines médicos y terapéuticos [2].

En Colombia, la comercialización de productos derivados de la marihuana es un negocio creciente debido a sus aportes medicinales. En la actualidad se muestra como un producto eficaz y seguro al cual se le atribuyen propiedades analgésicas, relajantes musculares, antidepresivas, tratamiento del dolor epilepsia, incluso para paciente en tratamiento de quimioterapia; estos hallazgos han contribuido a las posibles aplicaciones terapéuticas lo que constituye hoy día un

tema de amplio debate científico, clínico y social. El Ministerio de Salud autorizó a seis empresas para fabricar derivados de cannabis con fines médicos y científicos, obteniendo sus permisos bajo la Ley 1787. Estadísticas del Observatorio de Drogas de Colombia muestran que 96.000 hectáreas fueron cultivadas en las Regiones Central: Meta, Putumayo, Caquetá, Amazonía, Orinoquía y Región Sierra Nevada. Además, se aprecia según fuentes estadísticas que en el 2014 se presentó un crecimiento en los cultivos ilícitos del 44% con relación al año anterior, pasando de 48.000 ha en 2013 a 69.000 ha en 2014, frente a esta situación el gobierno ha propuesto modificar las condiciones de vulnerabilidad de los territorios afectados. Sin embargo, las últimas investigaciones no se han enfocado en el aprovechamiento completo de esta planta, por o cual en el presente trabajo se pretende darles valor agregado a las diferentes partes de esta.

2. METODOLOGÍA

Se obtuvieron muestras de flor y semilla de cannabis en el mercado local de Bogotá. Se realizo un pretratamiento a esta materia para proseguir con una serie de extracciones solido-liquido empleando un montaje soxhlet con etanol al 96% como solvente, con un tiempo de extracción de 7h a una temperatura de 90°C y una relación muestra-solvente (W/V) 1:20. A continuación se empleó el método colorimétrico de Folin Ciocalteu, para el cual se preparó una curva de calibración de ácido gálico (50 – 500 mg/L). Se procedió con la lectura de absorbancia a una longitud de onda de 765nm, en un espectrofotómetro uv/vis (Thermo Fisher Scientific, USA), el contenido total de fenoles se expresó como miligramos de ácido gálico equivalente (GAE) por unidad de masa seca (mg GAE/g ms).

Por otro lado, se adquirió una muestra comercial de aceite de Cannabis de la empresa Salutem Natura de Cali, para realizar el fraccionamiento supercrítico de la muestra. Se realizo una dilución del aceite de cannabis con aceite de oliva de 1:10 y se procedio a inyectar 80ml de la solución en la columna de fraccionamiento (Figura 1), usando una rampa de calentamiento entre los 50-80°C, 200-300 bar y 1-3h, donde se obtuvo una muestra de fondo y topes.

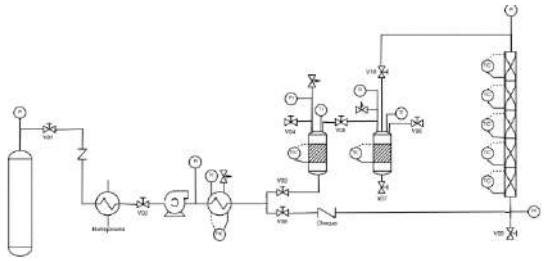


Figura 1. P&ID Equipo de Fluidos super críticos.

Finalmente, se utilizó el equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, a fin de caracterizar los grupos funcionales y la estructura de las muestras, con longitudes de onda del infrarrojo medio entre 400 - 4000 cm-1 y se realizó un análisis porcentual de canabinoides (THC, CBD, CBN) por GC-MS a través del laboratorio LAFUN de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se encontró que las concentraciones más altas de compuestos fenólicos están presentes en las flores de cannabis, encontrando 318 mg GAE/g ms, las cuales se procesaron a unas condiciones de 90°C, 7h y usando etanol como solvente. Estos resultados se pueden evidenciar en la tabla 1 y la Figura 2.

Tabla 1. UV-vis de los extractos etanolicos de flores y semillas de cannabis.

Muestras	Absorbancia			
	Replica 1	Replica 2	Replica 3	Promedio
Flor	1,386	1,315	1,319	1,34
Semilla	0,206	0,301	0,265	0,257

Figura 3. Muestra de topes (Derecha) y fondos (Izquierda)del fraccionamiento de aceite de cannabis

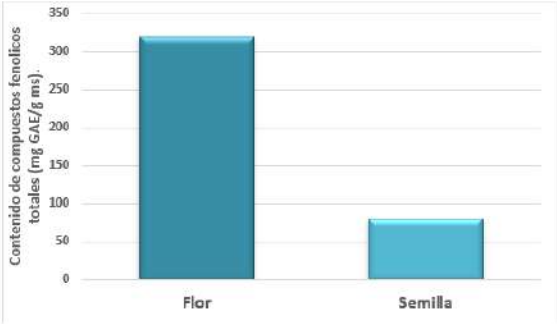


Figura 2. Contenido de fenólicos totales en las flores y semillas de cannabis.

Otros autores han encontrado hasta 600 mg de GAE/g de muestra cuando se usa otras plantas como Campomanesia lineatifolia con etanol a 70 °C [3]. Los resultados sugieren que la calidad funcional de los extractos obtenidos puede incrementarse de acuerdo con las condiciones de operación seleccionadas. Al igual que otros extractos obtenidos a partir de residuos groindustriales, los de cannabis pueden tener un gran potencial para su uso con fines farmacéuticos y alimenticios considerando su contenido de compuestos fenólicos totales.

El fraccionamiento de la solución de aceite de cannabis comercial se llevó a cabo en la columna de fraccionamiento de alta presión con CO_2 en la Universidad Jorga Tadeo Lozano, donde se obtuvieron las siguientes muestras de los topes y fondos, Figura 3.

Mediante FTIR, se identificaron los grupos funcionales y estructuras presentes en la muestra original (Figura 4) y en las muestras de topes y fondos(Figura 5).

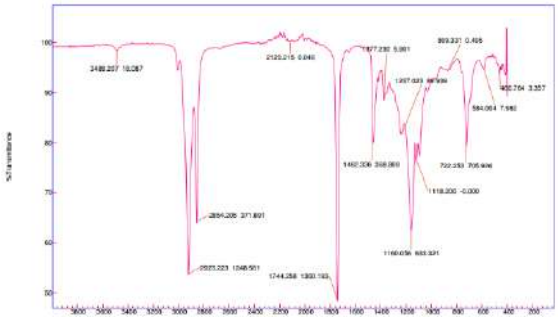


Figura 4. FTIR mezcla original de aceite de cannabis-aceite de oliva.

En la anterior Figura se observaron picos a 2923 cm-1 que podrían deberse a compuesto aromáticos y el grupo carbonilo (C = O que se extiende a 1744 cm-1) de ácidos grasos. Dos picos disponibles a 2923cm-1 y 2854cm-1 atribuidos al estiramientos asimétricos y simétricos respectivos del enlace C-H del grupo CH3 (sp3) de ácidos grasos. Se observaron picos a 1744cm-1 y 1462cm-1 podrían ser debido a los hidrocarburos insaturados. Además, absorción entre 3400cm-1 a 3300cm-1 que podría asociarse con el enlace C-OH de los alcoholes y fenoles unidos por H que demuestran la presencia de cannabinoides [4].

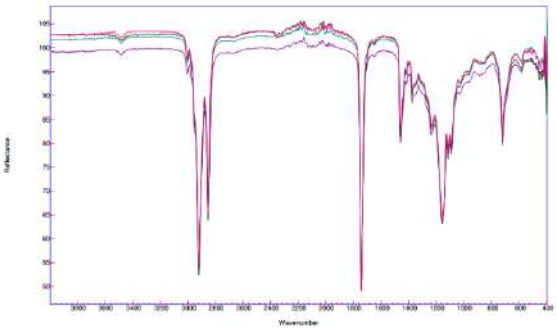


Figura 5. FTIR Muestra topes (Morada), fondos (verde) y mezcla cannabis-oliva (rosada).

Sin embargo, se considera que la composición química de la muestra original con respeto a las obtenidas no cambia, lo que varía es la concentración en la que se encuentran compuestos como los cannabinoides, esto se evidencia en la Figura 5, donde cerca al pico 3400cm^{-1} se observa la pronunciación en la absorbancia para la muestra de topes, mientras que la de fondos es similar a la mezcla original.

Finalmente se realizó un análisis porcentual de canabinoides (THC, CBD, CBN) por GC-MS, sin embargo, el único compuesto que se identificó en las muestras fue el THC, el cual se evidencia a los 12.125 min de retención en las muestras.

En la Figura 6, se aprecia el cromatograma de la muestra original de la mezcla de aceite de cannabis-oliva, donde a los 12.082 min de retención se obtuvo un área bajo la curva de 5185, detectando una leve presencia el compuesto THC.

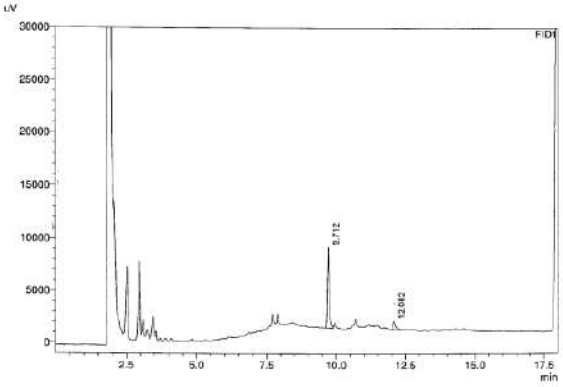


Figura 6. Cromatograma muestra original mezcla cannabis-oliva.

Después del fraccionamiento super crítico, se obtuvo la muestra de topes, Figura 7, donde se evidencia una mayor área bajo la curva de 32.905 a los 12.125 min de retención, lo que permite evidenciar que la presencia de THC aumento de una manera evidente.

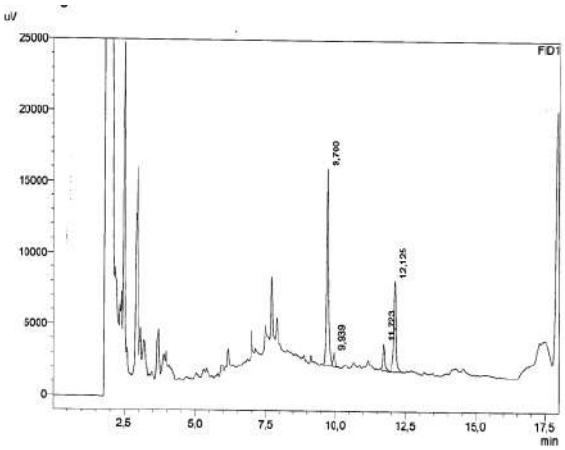


Figura 7. Cromatograma fracción de topes.

Finalmente, al analizar la muestra de fondos, Figura 8, se presenta a los 12.080min de retención un área bajo la curva de 15.092, lo que presenta una concentración de THC que no es igual de significativa como la fracción de topes obtenida.

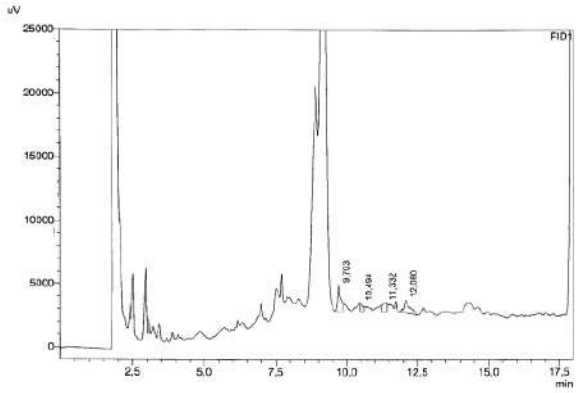


Figura 8. Cromatograma fracción fondos.

Mediante los anteriores cromatogramas se puede apreciar que en la fracción de topes (Figura 7) y fondos (Figura 8) obtenidas se evidencia una mayor área bajo la curva para la identificación de THC en con respecto a la mezcla original (Figura 6), lo que permite evidenciar la concentración de este compuesto.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El contenido de compuestos fenólicos encontrado en los extractos etanolicos de cannabis es muy similar a otros encontrados a partir de frutas y sus residuos, por lo que servirían para aplicaciones farmacéuticas y alimenticias.

Por otro lado, se considera que el fraccionamiento con altas presiones permite concentrar cannabinoides como el THC, como se observó en los análisis de FTIR y en los cromatogramas, lo que permitiría investigar sobre cannabinoides como el CBD o CBN para aplicaciones medicinales.

Se recomienda modificar las condiciones de operación en la extracción de los compuestos fenólicos con el fin de aumentar su concentración, así como emplear aceite de cannabis puro para el fraccionamiento supercrítico puesto que las muestras comerciales no tienen una presencia significativa de este.

5. REFERENCIAS

[1] Ministerio de Salud y Protección Social (22 de diciembre de 2015) Decreto 2467/2015 por el cual se reglamentan los aspectos de que tratan los artículos 3, 5, 6 y 8 de la Ley 30 de 1986. Bogotá, D.C., 16p.

[2] Brenneisen, R. (2006) Chemistry and Analysis of Phytocannabinoids and Other Cannabis Constituents. En M. ElSohly (Ed.), Marijuana and the Cannabinoids (págs. 17-49). New Jersey: Humana Press Inc.

[3] Casey Nicholas. (Marzo 9 del 2017). Colombia ve una oportunidad en la marihuana, después de décadas de combatirla. The New York Times. Recuperado de https://www.nytimes.com/es/2017/03/09/colombia-marihuana-legalizacion-estrategia/.

[4] V. Devi and Khanam, "Comparative study of different extraction processes for hemp (Cannabis sativa) seed oil considering physical and chemical and industrial-scale economic aspects", J. Clan. Prod.,2018.

OBTENCION DE AZUCARES REDUCTORES MEDIANTE REACCION CON AGUA SUB CRITICA A PARTIR DE BORRA DE CAFÉ A ESCALA PLANTA PILOTO

Medina Tovar, Karol Tatiana[1]; Gutiérrez Estupiñan, Ana María [2]; Dávila Rincón, Javier Andrés [3].

[1]Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. karolt.medinat@utadeo.edu.co

[2] Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. ana.gutierreze@utadeo.edu.co

[3] Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas industriales.Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. javiera.davilar@utadeo.edu.co

Resumen

El café es uno de los productos agrícolas más cultivados en gran parte del mundo. Para el primer trimestre del año 2017, la producción mundial de café aumento un 8.3%, generando 29.8 millones de sacos y a su vez, un número considerable de desechos agroindustriales. La borra de café es el residuo que se obtiene luego de extraer los compuestos solubles del grano. En Colombia se generan aproximadamente 22.000 toneladas/año. Actualmente, este subproducto no tiene un uso industrial definido, por tanto, se estudió la reacción mediante agua sub-crítica para la obtención de azucares reductores bajo condiciones de temperatura y presión cercanas al punto crítico (menores a 374 °C y 22,1 MPa) y un tiempo de extracción entre 5-15 minutos. Para la determinación del contenido total de azucares reductores presentes en los extractos obtenidos, se hizo uso de la técnica colorimétrica DNS (3,5-dinitrosalicilato), consiguiendo una concentración de 37.39 g de glucosa/L, con un rendimiento del 33.65%, siendo este el punto más relevante. Además, se identificaron en el aceite extraído grupos funcionales (O-H, C-H, C = O) y diferentes compuestos aromáticos a partir de espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Palabras claves: *Extracción, azucares reductores, agua subcrítica.*

1. INTRODUCCIÓN

La borra de café es el residuo que se obtiene posterior a la extracción de los compuestos solubles del grano, donde estos son tratados con agua a temperaturas entre 175 y 180 °C y presiones entre 14 y 16 bares. Los compuestos que conforman este material soluble constituyen el cuerpo y otras propiedades organolépticas de la bebida del café [1].

En Colombia se generan aproximadamente 22.000 toneladas al año, en base seca, de borra de café, producto de la extracción de solubles. A pesar de que estos residuos están constituidos por compuestos que pueden tener interés comercial, este material vegetal no tiene un uso industrial específico.

Imagen 1. Borra de café.

Las fábricas lo utilizan como combustible en las calderas (13% de la producción), otra parte es incinerada sin uso definido (27%) y el resto equivalente al 60%, se utiliza en rellenos sanitarios. La borra de café tiene un contenido apreciable de fibra (57-71%), que puede aprovecharse para la producción de pulpas celulósicas ya sea para producir papeles, o como materia prima en la elaboración de productos con base en celulosa utilizando métodos químicos [2].

Actualmente este subproducto no tiene un uso industrial definido. Sin embargo, la borra de café es utilizada en calderas generadoras de vapor de agua luego de ser sometida a un proceso de prensado y secado hasta obtener un porcentaje de humedad que oscile aproximadamente entre el 8 y el 15%.

Tabla 1. Composición Química de la Borra de Café [3].

Chemical components	(g/100 g dry material)
	Spent coffee grounds
Cellulose (Glucose)	12.40±0.79
Hemicellulose	39.10±1.94
Arabinose	3.60±0.52
Mannose	19.07±0.85
Galactose	16.43±1.66
Xylose	nd
Lignin	23.90±1.70
Insoluble	17.59±1.56
Soluble	6.31±0.37
Fat	2.29±0.30
Ashes	1.30±0.10
Protein	17.44±0.10
Nitrogen	2.79±0.10
Carbon/nitrogen (C/N ratio)	16.91±0.10
Total dietary fiber	60.46±2.19
Insoluble	50.78±1.58
Soluble	9.68±2.70

2. METODOLOGÍA

Dado que el aceite de café puede inhibir la hidrolisis de la biomasa, se realizaron una serie de extracciones sólido-líquido con 250 ml de Hexano al 96% por cada 40 g de borra, durante 3.5 horas a una temperatura de 62 °C. Posteriormente, se seca la muestra en un horno durante 24 horas, a una temperatura constante de 90°C. Se efectúa el procedimiento de tamizado a fin de obtener la distribución del tamaño de partícula en un tamiz vibratorio de giro en plano horizontal. Para la reacción subcrítica, se introducen 5g de borra de café al interior del reactor discontinuo en un cartucho termo resistente. El sistema se eleva a temperaturas entre 200-250°C, con presiones desde 1800psi hasta 3200psi y un tiempo entre 5-15min. Utilizando la técnica colorimétrica con 3,5-dinitrosalicilato, se preparó la curva de calibración a partir de una dilución primaria

cuya concentración fue de 2g/l de D-glucosa. Se procedió con la lectura de absorbancia a una longitud de onda de 540nm, en un espectrofotómetro uv/vis (Thermo Fisher Scientific, USA). El contenido total de azucares reductores se expresó en gramos de glucosa por volumen de solución. (g glucosa/ L de sln). Finalmente, se utilizó el equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, a fin de caracterizar los grupos funcionales y la estructura de la muestra, con longitudes de onda del infrarrojo medio entre 400 - 4000 cm-1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se encontró que las concentraciones más altas de azúcares reductores en los extractos se dan a condiciones de alta temperatura, mayor tamaño de partícula y menor tiempo de extracción (250 °C, 5 min y 602.5 µm) con un rendimiento del 33,65%, el cual resulta bastante favorable ya que otros autores utilizaron el mismo método de extracción, y obtuvieron un rendimiento máximo del 15,5% de azucares reductores a partir de bagazo de caña [4]. A partir de los datos encontrados se generaron las superficies de respuesta usando el enjuague de programación Matlab, encontrando el siguiente modelo (Eq 1.): la cual permite obtener el grafico de paridad con un $R^2 = 0.96$.

$$Eq\ 1.\ [g/L] = 113.5250 - 0.3766T - 0.7356t - 0.0016\mu m$$

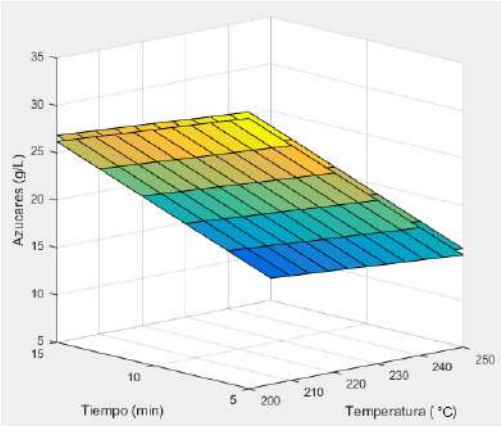


Imagen 2. Superficie de respuesta.

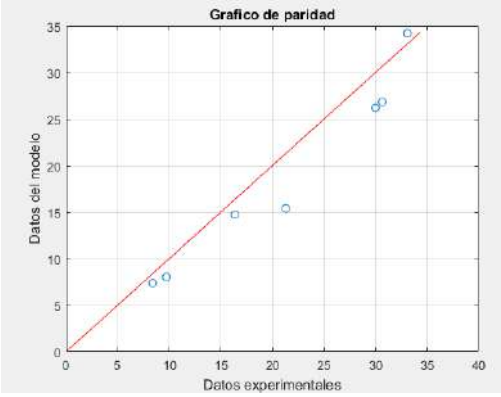


Imagen 3. Gráfico de paridad.

Mediante FTIR, se identificaron grupos funcionales y estructuras presentes tanto en la borra de café, como en el aceite obtenido en la extracción Soxhlet. Se identificaron los grupos O-H (alcoholes y fenoles) en el rango de 3600-3200, grupos C-H, (alcanos y alcanos plegados respectivamente) entre 3000-2800 y 1470-1350 se detectó estiramiento del anillo aromático en el rango de 1550-1490, al igual que, compuestos aromáticos en el rango de 900-600 con diferentes sustituyentes en el anillo y finalmente en mayor proporción y concentración, se encontraron grupos C=O (cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos), en el rango de 1750-1650.

Imagen 4. FTIR aceite de café.

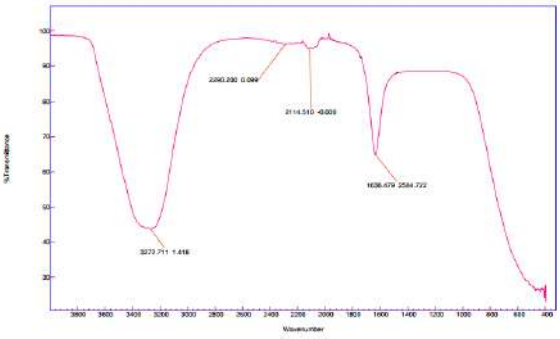


Imagen 4. FTIR borra de café.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir de la presente investigación se puede concluir que el desecho agroindustrial de la borra de café es una biomasa atractiva para la obtención de azucares reductores gracias a su disponibilidad y rendimiento obtenido. La obtención de azucares reductores usando borra de café puede usarse como plataforma para la obtención de otros productos con valor agregado a través de procesos fermentativos y a su vez, para el diseño de biorrefinerías.

5. REFERENCIAS

[1] n. Martinez, «production of biofuels from the coffee sub-products» IVsymposium of applied chemistry, 2009.

[2] A. F. García Muñoz y C. E. Riaño Luna, «removing cellulose from the spent ground coffee» CENICAFE, pp. 105-214, 1999.

[3] L. F. Ballesteros, J. A. Teixeira y S. I. Mussatto, «Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin» Food Bioprocess Technol, p. 3493–3503, 2014.

[4] D. Lachos-Perez, F. Martinez-Jimenez, C.A. Rezende, G. Tompsett, M. Timko, T. Forster-Carneiro, «Subcritical waterhydrolysis of sugarcane bagasse: An approachon solid residues characterization» pp. 1-4, 2015.

OBTENCION DE EXTRACTOS RICOS EN COMPUESTOS FENOLICOS Y ANTOCIANINAS A PARTIR DEL RESIDUO DE LA MORA (*Rubus glaucus benth*) USANDO CO_2 SUPERCRÍTICO

Medina Tovar, Karol Tatiana[1]; Santamaria, Carlos Julio; Dávila Rincón, Javier Andrés

Programa de Ingeniería Química. Departamento de Ciencias Naturales e Ingeniería. Desarrollo de procesos y productos. Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia.
karolt.medinat@utadeo.edu.co , carlosj.santamariac@utadeo.edu.co, javiera.davilar@utadeo.edu.co

Resumen

La mora es una de las frutas mas importantes en la cadena agroindustrial colombiana, con cerca de 105.000 toneladas por año esta fruta es usada para la preparación de jugos, mermeladas, concentrados entre otros porductos. Sin embargo, su procesamiento genera grandes cantidades de residuo, cerca del 50% en peso que no tiene un destino aprovechable. Puesto que este residuo tiene un contenido importante en compuestos bioactivos, especialmente antocianinas y compuestos fenólicos, en esta investigación se uso extracción con CO_2 supercrítico para la extracción de tales compuestos bioactivos. Se evaluo el efecto de la presión (2900 – 4200 psia), temperatura (40 – 60 °C) y la relación de solido/cosolvente (etanol) (2 – 6 g/ml). Los resultados mostraron que el uso de presiones altas mejora la extracción de antocianinas (0.195 mg/g de pulpa) y de compuestos fenólicos (24.16 mg GAE/g de pulpa) pero que el uso de una relación solido/cosolvente puede llegar a reemplazar el efecto de la rpesión en el rendimiento. Una relación entre la cantidad de compuestos fenólicos y la capacidad antioxidante mostro que se puede atribuir esta ultima en un 81.66% a los compuestos fenólicos de los extractos.

Palabras claves: *Extracción supercrítica, antocianinas, compuestos fenólicos, residuos de mora.*

1. INTRODUCCIÓN

Muchos de los residuos agroindustriales que se generan en Colombia tienen gran potencial para ser usados en la obtención de compuestos con valor agregado, con aplicaciones en la industria farmacéutica, cosmética y de alimentos. Los residuos provenientes del procesamiento de frutas para la obtención de jugos, mermeladas, concentrados entre otros productos, es uno de los residuos agroindustriales más atractivos debido a su composición química [1].

Por otro lado, Colombia es uno de los países con mayor variedad de frutas en todo el mundo gracias a sus pisos térmicos y a los varios tipos de suelos para cultivarlas. Con cerca de 51,220 especies de plantas, Colombia ocupa el segundo lugar después de Brasil [2]. Además, nuestro país ocupa la primera posición en biodiversidad por kilómetro cuadrado con 433 especies de frutas nativas, algunas de ellas corresponden a frutas exóticas las cuales contienen compuestos bioactivos [3]. De acuerdo con el Anuario Estadístico de Frutas y Hortalizas del Ministerio de Agricultura [4], se alcanzó una

producción de más de 3.3 millones de toneladas de frutas para el año 2011. Muchas de estas frutas son consumidas no solo a nivel nacional sino también en otros países gracias a los múltiples beneficios para la salud por los compuestos bioactivos que contienen. Este es el caso de la mora (*Rubus glaucus benth*) la cual tiene una producción cerca de 105.000 toneladas al año y de las cuales alrededor del 50% son residuos solidos después de su procesamiento para la obtención de jugos, mermeladas, entre otros productos [4].

La composición química de la mora y su residuo depende del tipo, el sitio de cultivo y la temporada de cultivo entre otros factores pero en general, esta fruta presenta propiedades antioxidantes gracias a su contenido de compuestos fenólicos tales como ácido clorogénico, además de ser fuente de quercitina, ácido gálico, antocianinas y cianidinas [5]. La mora presenta cerca de 1.039 mg de antocianinas y 1.778 mg de ácido gálico por cada 100 g [5]. La mora Colombiana ha reportado hasta 180 mg de antocianinas por kg de fruta fresca con una actividad antioxidante de 1,08 mmol de trolox/kg [6]. El contenido de compuestos fenólicos en la mora depende de muchos factores sin embargo, puede contener entre 114 y 1.056 mg por cada 100 g de fruta fresca [7]. La principal antocianina presente en la mora es la cyanidin 3-O glucoside con más del 67% del contenido total de antocianinas en esta fruta [8]. Por lo anterior, en este trabajo de investigación se llevo a cabo la extracción con CO_2 supercrítico de antocianinas y compuestos fenólicos del residuo de la mora evaluando presión, temperatura y relación solido/cosolvente como factores sobre la concentración de antocianinas y compuestos fenólicos totales.

2. METODOLOGÍA

La adecuación de la materia prima (residuos de mora) se llevó a cabo usando procesos de secado, molienda y tamizado con equipos ubicados en el Centro de Investigaciones en Procesos de Industriales (CIPI) de la Universidad Jorge Tadeo Lozano. La figura 1 muestra el esquema del equipo Para la extracción supercrítica.

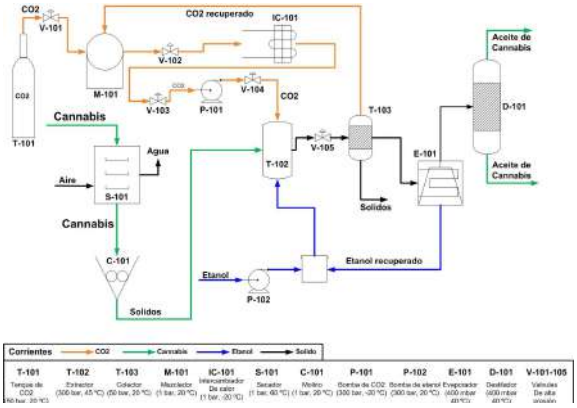


Figura 1. Diagrama del equipo de extracción supercrítica.

El proceso comienza con la licuefacción del CO2 desde el cilindro (T-101) por medio de la válvula de alta presión (V-101). El CO_2 es enfriado hasta -20 °C en el intercambiador de calor (IC-101) para luego ser bombeado (P-101) hacia el extractor supercrítico (T-102) y usando etanol como co-solvente para incrementar la solubilidad de los compuestos polares (Antocianinas) en el CO_2. Luego de 2 horas de extracción, el extractor es despresurizado (V-105) y tanto el CO_2 como el extracto etanolico son enviados a un recipiente colector (T-103) que permite obtener el extracto libre de solvente (CO_2). La determinación de antocianinas se realizó por el método de colorimetría por diferencia de pH [9]. Este método se basa en la transformación estructural de las antocianinas de acuerdo al pH y consiste en la

disolución de cada uno de los extractos en dos soluciones buffer: Acetato de sodio pH 4,5 (0.4 M) y Cloruro de potasio pH 1,0 (0.025 M). La lectura de la absorbancia se realizó a partir de un barrido entre 370 a 700 nm, el cual registró un pico máximo a 515 nm para un pH 1,0. Así, la absorbancia para cada extracto se midió a dos longitudes de onda, 515 nm y 700 nm, esta última fue para corregir cualquier turbidez remanente que se presente en las muestras. Se empleó el reactivo de Folin Ciocalteu para cuantificar el contenido total de compuestos fenólicos en los extractos [10]. Las muestras se agitaron en un vortex y se dejaron en reposo a temperatura ambiente por 8 min. Luego se agregó 200 µl de carbonato de sodio (20 % W/V) y se procedió a agitar nuevamente las muestras, dejándolas en reposo en la oscuridad y a temperatura ambiente por 60 min. Al cabo de este tiempo se realizó la lectura de la absorbancia en un espectrofotómetro uv/vis (Thermo Fisher Scientific, USA) a una longitud de onda de 765 nm. El contenido total de compuestos fenólicos se expresó como miligramos de ácido gálico equivalente (A.G.E) por unidad de masa seca (mg A.G.E/g ms). Se realizo un diseño factorial 2^3 con dos replicas en el punto central.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 muestra los reultados de contenido de antocianinas y compuestos fenólicos totales. La concentración de antocianinas se presentó en un rango entre los 0,028 (4200 psia, 60 ml, 40°) y los 0,195 mg/g de pulpa (2900 psia, 180 ml, 40 °C). La figura 2 muestra que la presión y la relación sólido/cosolvente son directamente proporcionales a la concentración de antocianinas, es decir en el mayor rango de estas dos variables se obtiene la mayor concentración, sin embargo, al mantener constante la temperatura en 40°C se obtiene la concentración más alta correspondiente a 0,172 mg/g de pulpa.

Tabla 1. Resultados de contenido de antocianinas y compuestos fenolicos totales.

Relación CoSolvente:Solido (ml)	Presión (psia)	Temperatura (°C)	Concentración Antocianinas (mg/g de pulpa)	Contenido de Fenoles (mg A.G.E/g de pulpa)
60	4200	40	0,028±0,004	11,19±0,18
60	4200	60	0,029±0,001	19,75±0,98
180	4200	40	0,172±0,008	21,93±0,66
180	4200	60	0,081±0,003	24,16±2,25
60	2900	40	0,089±0,014	4,15±0,07
60	2900	60	0,076±0,006	4,93±0,09
180	2900	40	0,195±0,006	4,49±0,44
120	3550	50	0,055±0,002	12,44±0,79
180	2900	60	0,156±0,003	7,33±0,34
120	3550	50	0,063±0,002	13,45±0,41

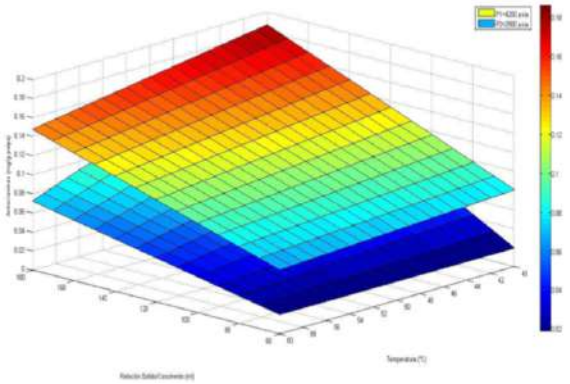


Figura 2. Efecto de la temperatura y la relación solido/cosolvente sobre la concentración de antocianinas.

Con respecto a la presión, al incrementar este factor se puede aumentar la densidad del fluido lo que disminuye la distancia entre las moléculas y fortalece la intersección entre el fluido y la matriz vegetal. Durante este proceso de ruptura, las sustancias químicas existentes en el residuo de la pulpa de mora se liberan rápidamente en el solvente mejorando el rendimiento de la extracción [12].

El contenido total de compuestos fenólicos presento su mayor concentración usando la mayor relación de solido/cosolvente y la

maxima temperatura cuando se trabaja a 4200 psia como presión como se muestra en la figura 3.

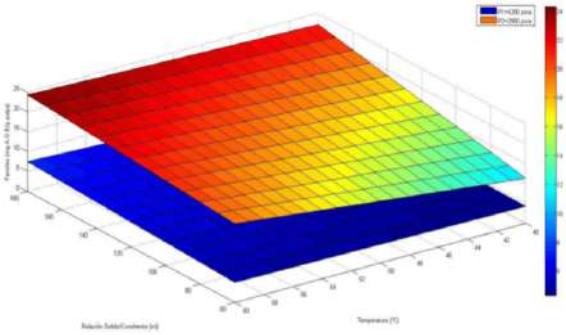


Figura 3. Efecto de la temperatura y la relación solido/cosolvente sobre la concentración de compuestos fenólicos totales.

Una relación entre la capacidad antioxidante y la cantidad de compuestos fenólicos totales permitio establecer que el 81.66% de la actividad antioxidante puede ser atribuida a los compuestos fenólicos presentes en los extractos como se muestra en la figura 4.

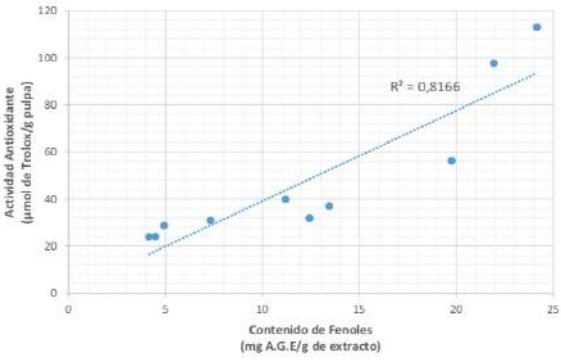


Figura 4. Relación del contenido de compuestos fenólicos con la capacidad antioxidante.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A partir del residuo de pulpa de mora industrial es posible recuperar compuestos bioactivos, tales como compuestos fenólicos y antocianinas con propiedades antioxidantes, brindándole así un valor agregado a este subproducto y a la cadena productiva de la mora, esto fue posible mediante el empleo de una técnica limpia y ambientalmente amigable como lo es la extracción supercrítica.

Los resultados indican que los tres factores analizados (relación solido/cosolvente, presión y temperatura) tienen un efecto positivo en la extracción de compuestos fenólicos y antioxidantes, también se demostró una fuerte correlación entre este tipo de compuestos, indicando que los fenoles son responsables en un 81.6% de la actividad antioxidante de los extractos.

5. REFERENCIAS

[1] Davila J. Rosenberg M., Cardona C. A biorefinery for efficient processing and utilization of spent pulp of Colombian Andes Berry (Rubus glaucus Benth.): Experimental, techno-economic and environmental assessment. Bioresource Technology. 2017; 223: 227-236.

[2] Contreras-Calderón, José, Lilia Calderón-Jaimes, Eduardo Guerra-Hernández, and Belén García-Villanova. 2011. "Antioxidant Capacity, Phenolic Content and Vitamin C in Pulp, Peel and Seed from 24 Exotic Fruits from Colombia." Food Research International 44(7): 2047–53.

[3] Restrepo, B. Luis Fernando; Urango, M. Luz Amparo; Deossa, R. Gloria Cecilia. 2014. "Conocimiento Y Factores Asociados Al Consumo de Frutas Por Estudiantes Universitarios de La Ciudad de Medellín, Colombia." Revista Chilena de Nutrición.

[4] MADR, Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. 2012. Anuario Estadistico de Frutas Y Hortalizas 2007 - 2011.

[5] Ivanovic, Jasna et al. 2014. "Antioxidant Properties of the Anthocyanin-Containing Ultrasonic Extract from Blackberry cultivar 'Balanska Bestrna.'" Industrial Crops and Products 53: 274–81.

[6] Ceron, I. X., J. C. Higuita, and C. A. Cardona. 2012. "Design and Analysis of Antioxidant Compounds from Andes Berry Fruits (Rubus Glaucus Benth) Using an Enhanced-Fluidity Liquid Extraction Process with CO 2 and Ethanol." Journal of Supercritical Fluids 62: 96–101.

[7] Azofeifa, Gabriela et al. 2015. "Pasteurization of Blackberry Juice Preserves Polyphenol-Dependent Inhibition for Lipid Peroxidation and Intracellular Radicals." Journal of Food Composition and Analysis 42: 56–62.

[8] Osorio, Coralia et al. 2012. "Chemical Characterisation of Anthocyanins in Tamarillo (Solanum Betaceum Cav.) and Andes Berry (Rubus Glaucus Benth.) Fruits." In Food Chemistry, , 1915–21.

[9] Giusti, M. y Wrolstad, R. 2001. "Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV- Visible Spectroscopy." *Current Protocols in Food Analytical Chemistry* (August 2016): 19–31.

[10] Singleton, V L, and Joseph A Rossi Jr. 1965. "Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents." *American Journal of Enology and Viticulture* 16(3): 144–58.

[11] Maran, J. Prakash, B. Priya, and S. Manikandan. 2014. "Modeling and Optimization of Supercritical Fluid Extraction of Anthocyanin and Phenolic Compounds from Syzygium Cumini Fruit Pulp." Journal of Food Science and Technology 51(9): 1938–46.

CONSIDERACIONES CINÉTICAS SOBRE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES AZODERIVADOS MEDIANTE PROCESOS DE OZONIZACIÓN

Quiñones Murillo, Diego Hernán[1,α]; Ardila Vélez, Luis José[1,β]; Ariza Reyes, Angélica Alejandra[1,δ]
[1] Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos Sostenibles. Universidad del Atlántico. Colombia.
[α] E-mail: diegoquinones@mail.uniatlantico.edu.co
[β] E-mail: ljardila@mail.uniatlantico.edu.co
[δ] E-mail: aaariza@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio cinético acerca de los procesos de ozonización sencilla y en presencia de peróxido de hidrógeno y radiación solar, para la degradación de compuestos azoderivados, los cuales son contaminantes frecuentes y recalcitrantes de aguas residuales de origen industrial y doméstico. Se demuestra que la ozonización es una alternativa eficiente para eliminar este tipo de contaminantes y se presenta un modelo cinético que describe la velocidad de remoción de estos compuestos en el agua.

Palabras claves: Cinética Química, Contaminantes Azoicos, Ozonización, Procesos Avanzados de Oxidación, Tratamiento de aguas residuales.

1. INTRODUCCIÓN

Se denomina azoderivado a todo compuesto químico de origen sintético que en su estructura contenga un grupo funcional del tipo R–N=N–R', conformado por un par de átomos de nitrógeno, unidos entre sí a través de un doble enlace y enlazados a cadenas carbonadas arílicas o alquílicas. Este tipo de compuestos representa uno de los aditivos de mayor versatilidad y demanda a nivel industrial. Se estima que su producción mundial es de unas 700.000 toneladas/año y se aplican en los procesos productivos de las industrias farmacéutica, textil, alimenticia y papelera, así como en la fabricación de tintas de impresión, pinturas, barnices y en el recubrimiento de superficies. Estos aditivos industriales se usan para imprimir una tonalidad o matiz especial en los productos finales [1].

Gracias a su extensivo uso, los compuestos azoicos también son contaminantes comunes de las aguas residuales industriales y domésticas. Esto representa una amenaza a la salud de las especies vivas, dado que este tipo de compuestos no son fácilmente biodegradables, son de naturaleza recalcitrante, es decir, son persistentes ante los tratamientos de aguas convencionales y en algunos casos, han sido identificados como compuestos de naturaleza carcinogénica, justamente por la presencia del enlace –N=N– [1,2].

En este trabajo se ha seleccionado un compuesto azoderivado, muy empleado en la industria cosmética y alimenticia, conocido comercialmente como E124 o rojo Punzó, cuyo uso ha sido vetado en varios países, pero que aún se emplea en muchos otros, como Colombia, en donde se usa en la elaboración de productos alimenticios, especialmente en la formulación de bebidas en polvo. En la Figura 1 se muestra la molécula de este compuesto modelo.

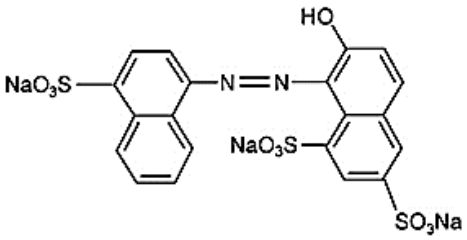


Figura 1. Estructura química del aditivo azoderivado E124 en su forma neutra. Fuente: Tomado de Oliveira y colaboradores, 2012 [3]

La presencia del grupo azo le confiere al E124 propiedades como sustancia cromófora. Además, los grupos hidroxilo y sulfonato, unidos a los anillos aromáticos, son responsables de su estabilidad química y por ende, de su persistencia en el medio ambiente.

En esta investigación se estudia la degradación de este compuesto en agua mediante procesos de ozonización, como una alternativa de tratamiento avanzado para conseguir la completa remoción de este tipo de contaminantes del agua y mejorar la calidad de los efluentes industriales que lo contienen. Se propone el uso de ozono como agente oxidante dado que este gas reacciona selectivamente con compuestos orgánicos insaturados formando intermedios ozónidos que posteriormente se rompen, consiguiendo así la descomposición de estos compuestos. Además, también se presenta la degradación indirecta del compuesto mediante la transformación del ozono en radicales libres, como el radical hidroxilo, que reaccionan con el contaminante en forma no selectiva. La descomposición del ozono puede ser acelerada por la presencia de radiación ultravioleta, un catalizador adecuado o condiciones básicas en el medio.

La Figura 2 muestra un esquema resumido de los mecanismos de reacción en forma directa e indirecta del ozono con contaminantes orgánicos [4]. En dicha figura, B representa el compuesto orgánico disuelto en el agua que puede ser oxidado a B_{oxd} por reacción directa con el ozono; S_i es cualquier sustancia inhibidora que consume radicales libres (también denominado secuestrante) y que genera productos inertes, Φ, que no catalizan la descomposición del ozono; $HO^{\bullet}$ representa los radicales hidroxilo, que oxidan en forma no selectiva a los contaminantes orgánicos; y $R^{\bullet}$ son radicales libres que se forman en el proceso y que junto con los $HO^{\bullet}$ pueden catalizar la descomposición del ozono.

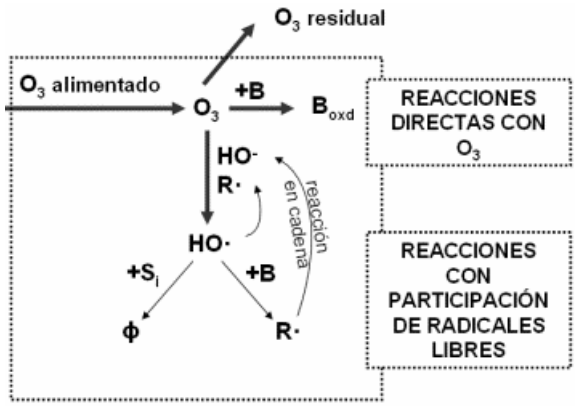


Figura 2. Mecanismos de degradación de un compuesto orgánico en agua mediante el ozono. Fuente: Tomado de Márquez, 2013 [4]

Los procesos de ozonización se han aplicado exitosamente en la degradación de compuestos orgánicos de diferente naturaleza y la desinfección de agentes patógenos; sin embargo, el mecanismo es complejo y hace falta realizar estudios adicionales para obtener una mayor comprensión del mismo.

2. METODOLOGÍA

2.1. Sistema experimental

La Figura 3 muestra un esquema del sistema experimental empleado en esta investigación. Este sistema está compuesto de un reactor cilíndrico de vidrio de borosilicato de 1 L, una placa de agitación magnética, un termómetro, un radiómetro UV PCE-UV34 (PCE Instruments) que registra la radiación solar incidente cuya longitud de onda está entre 290 y 390 nm, y un generador de ozono

portátil FM-500 CE (Beyok ozone) con una producción continua de 200 mg O_3/h.

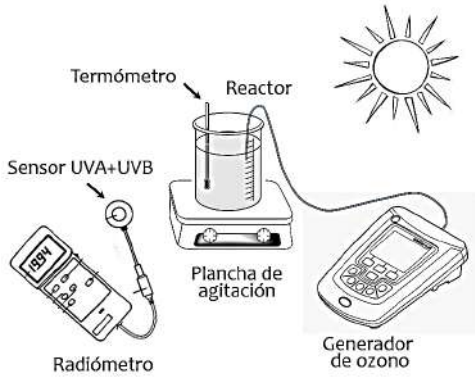


Figura 3. Sistema experimental.
Fuente: Elaboración propia

2.2. Procedimiento experimental

Los experimentos se realizaron en modo semicontinuo. En cada reacción, inicialmente se cargaba el reactor con 500 mL de solución de E124, con una concentración inicial de 50 ppm (83 µM). De ser necesario, se agregaba una cantidad determinada de peróxido de hidrógeno (para obtener una concentración inicial de 38 mM) e inmediatamente se exponía el reactor a la radiación solar (la radiación UV promedio durante la realización de los ensayos fue de 3,5 mW/cm^2). En forma simultánea, se iniciaba el suministro continuo de ozono a través de un difusor. A partir de este momento se extraían muestras del reactor para registrar la concentración residual de contaminante en el medio (medida por espectrofotometría a 508 nm) y de O_3 disuelto (usando el método del índigo carmín a 600 nm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sistemas de tratamiento aplicados en este estudio fueron la fotólisis directa (o uso de radiación solar), la oxidación directa con H_2O_2 en la oscuridad, la oxidación fotolítica solar con H_2O_2, la ozonización sencilla (sólo burbujeo de o_3 en la oscuridad), ozonización con presencia de H_2O_2 en la oscuridad y ozonización fotolítica solar con presencia de H_2O_2. En la Tabla 1 se recogen algunos datos obtenidos en cada uno de los sistemas.

Tabla 1. Resultados de los sistemas aplicados

Sistema	Conversión alcanzada tras 2 horas	Tiempo de vida media
Fotólisis directa	0%	N/A
Oxidación directa con H2O2	0%	N/A
Oxidación fotolítica con H_2O_2	15%	N/A
Ozonización sencilla	100%	14,8 min
Ozonización con H_2O_2 en oscuridad	100%	24,4 min
Ozonización fotolítica con H_2O_2	100%	11,7 min

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 1, se concluye que el E124 no fotoliza bajo radiación solar ni es oxidado directamente con H_2O_2. Sin embargo, es parcialmente degradado mediante oxidación fotolítica con H_2O_2, lo que indica que es posible conseguir su degradación a través de radicales libres. Por su parte, los procesos en los que se usó ozono resultaron ser los más eficientes, puesto que en todos los casos se consiguió una completa degradación del contaminante. Estos sistemas presentaron las mayores velocidades de reacción (ver Figura 4) y se consiguió la eliminación del contaminante entre los 65 y 100 min de reacción. Esta alta reactividad se debe a la alta afinidad que tiene la molécula de ozono hacia grupos funcionales ricos en electrones, por lo que realiza un ataque electrofílico al enlace azo y las insaturaciones de los anillos aromáticos.

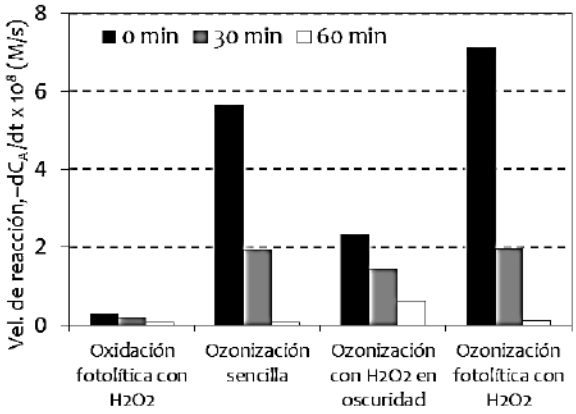


Figura 4. Evolución en la velocidad de reacción instantánea con el tiempo.

A partir de los resultados obtenidos también se evidencia que la presencia de H_2O_2 en la oscuridad bajo las condiciones aquí aplicadas, representa un efecto negativo al disminuir las velocidades de reacción que se desarrollaran en el proceso de ozonización sencilla. En este caso el H_2O_2, que se encontraba en exceso, actuó como un secuestrante de $HO^{\bullet}$ y competía contra el contaminante por estos radicales. Sin embargo, el efecto de estas reacciones secundarias se ve contrarrestado cuando en el sistema hay presencia de radiación, ya que tienen lugar otras reacciones como la fotólisis de H_2O_2 y del O_3 que dan origen a un mayor número de radicales en el medio de reacción.

3.1. Modelo cinético

Los datos experimentales fueron ajustados a la Eq. (1) que describe la velocidad global de degradación de un compuesto mediante los procesos aquí aplicados y que tiene en cuenta el efecto de la fotólisis directa (si hay presencia de radiación), reacción directa con el H_2O_2 y el ozono, y la oxidación con los radicales $HO^{\bullet}$.

$$-dC_A/dt = [k_{hv} + k_{H2O2}C_{H2O2} + \ldots k_{O_3}C_{O_3} + k_{HO^{\cdot}}C_{HO^{\cdot}}]C_A \qquad \text{Eq. (1)}$$

Donde:

- C_A: concentración del contaminante (M),
- t: tiempo de reacción (s)
- k_{hv}: constante cinética de fotólisis (s^{-1}),
- k_{H2O2}: constante cinética de la reacción de oxidación directa con H_2O_2 ($M^{-1}s^{-1}$),
- C_{H2O2}: concentración de H_2O_2 (M),
- k_{O3}: constante cinética de la reacción de ozonización directa ($M^{-1}s^{-1}$),
- C_{O3}: concentración de ozono en agua (M),
- $k_{HO\bullet}$: constante cinética de la reacción de oxidación con los radicales $HO^{\bullet}$ ($M^{-1}s^{-1}$),
- $C_{HO\bullet}$: concentración de radicales $HO^{\bullet}$ (M).

Puesto que los $HO^{\bullet}$ poseen mayor potencial de oxidación y efectividad que los demás radicales libres que puedan formarse en el proceso, en la Eq. (1) sólo se tiene en cuenta la generación de este tipo radicales libres en la oxidación indirecta. Los resultados mostrados en la Figura 5 se emplearon para determinar las constantes cinéticas de la Eq. (1).

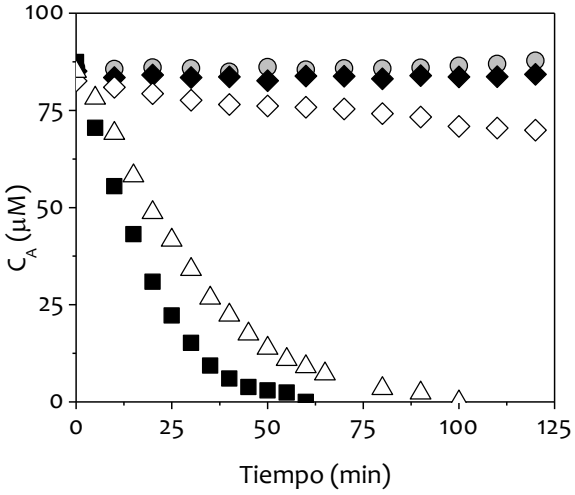


Figura 5. Perfiles de degradación del contaminante E124 mediante fotólisis (●), ozonización sencilla (■), oxidación con H_2O_2 (◆), oxidación fotolítica con H_2O_2 (◇) y ozonización con H_2O_2 en la oscuridad (Δ). Condiciones: $C_{A,0}$ = 83 µM, $C_{H2O2,0}$ = 38 mM, dosis O_3 = 200 mg/h, pH_0 = 5,7, radiación UV promedio = 3,54 mW/cm².

Dado que no se presentó fotólisis ni oxidación directa con el H_2O_2 del compuesto modelo, en este caso las constantes k_{hv} y k_{H2O2} son iguales a cero. La reacción de ozonización con H2O2 en la oscuridad se empleó para determinar la constante k_{O3} puesto que en este sistema, la presencia de H_2O_2 ejerce un efecto secuestrante de radicales $HO^{\bullet}$ y dado que bajo las condiciones de operación aplicadas en este estudio, la relación $k_{HO^{\cdot}} \cdot C_A / k_{H2O2-HO^{\cdot}} \cdot C_{H2O2} \ll 1$ ($k_{HO^{\cdot}}$ es en el orden de 10^9 $M^{-1}s^{-1}$ para la mayoría de compuestos orgánicos [5], $k_{H2O2-HO^{\cdot}}$ = $2{,}7x10^7$ $M^{-1}s^{-1}$ [6], C_A = $8{,}3x10^{-5}$ M y C_{H2O2} = $3{,}8x10^{-2}$ M), se concluye que el aporte de la vía indirecta de oxidación no es significativo en el avance de la reacción y en este caso la Eq. (1) se reduce a:

$$-dC_A/dt = k_{O_3} C_{O_3} C_A \qquad \text{Eq. (2)}$$

Mediante el ajuste de la Eq. (2) a los datos experimentales se obtuvo 58,16 M^{-1} s^{-1} como valor aproximado de k_{O3}.

3.2. Efecto sinérgico

La sinergia asociada a los procesos de oxidación avanzada se observa cuando el efecto de dos procesos que actúan juntos es mayor que la suma de los efectos de dichos procesos cuando actúan solos. Los resultados previamente discutidos ponen de manifiesto dicha sinergia. En el caso de la oxidación fotolítica con H_2O_2 se alcanzó una eliminación del contaminante del 15%, mientras que no se presentó ningún grado de eliminación por oxidación directa con H_2O_2 ni por fotólisis. Este efecto sinérgico también se evidencia en las velocidades de degradación obtenidas, como en el caso del sistema de ozonización fotolítica en presencia de H_2O_2, en el que la velocidad instantánea inicial de reacción fue de $-7{,}1x10^{-8}$ M/s, mientras que las velocidades iniciales alcanzadas en los procesos de fotólisis, oxidación con H_2O_2 y ozonización fueron respectivamente 0, 0 y $-5{,}6x10^{-8}$ M/s; es decir, el contaminante se degradaría a una velocidad 20% inferior si se aplicaran los tres procesos en serie y en forma individual.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El uso de procesos de ozonización es una alternativa efectiva y recomendable para el tratamiento de contaminantes azoderivados. En este tipo de sistemas, la degradación de los contaminantes se da especialmente por reacción directa con el ozono molecular. La presencia de radiación y H_2O_2 genera un efecto sinérgico que mejora la velocidad de reacción y disminuye los tiempos de proceso, gracias a la generación de radicales libres.

5. REFERENCIAS

[1] CHUNG, K.T. Azo dyes and human health: A review. Journal of Environmental Science and Health, Part C, Vol. 34, No. 4, 2016, 233–261.

[2] JĘDRZEJCZAK, M., KAMIŃSKA, A., WOJCIECHOWSKI, K. Discoloration of azo dyes, Schäffer acid and R salt derivatives, by microorganisms of activated sludge, CHEMIK, Vol. 66, No. 12, 2012, 1308-1313.

[3] OLIVEIRA, D.F.M., BATISTA, P.S., MULLER, P.S., VELANI, V., FRANÇA, M.D., DE SOUZA, D.R., MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. Dyes and Pigments, Vol. 92, No. 1, 2012, 563–572.

[4] MÁRQUEZ, M.G. Aplicación de procesos de fotocatálisis solar en la depuración de aguas residuales. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura. 2013, 21–22.

[5] KATSUMATA, H., KOIKE, S., KANECO, S., SUZUKI, T. Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light. Journal of Environmental Sciences, Vol. 22, No. 9, 2010, 1455–1461.

[6] CHRISTENSEN, H., SEHESTED, K., CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl

radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures, Journal of Physical Chemistry, Vol. 86, No. 9, 1982, 1588–1590.

EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY AND TOTAL PHENOLIC CONTENT OF THE OIL EXTRACTED FROM DEFFECTIVE GREEN COFFEE BEANS (*Coffee Arabica*) USING SUPERCRITICAL CO_2

Santacruz Ordoñez, Carlos Julio [1]; Diaz Castillo, Maria Paola[1]; Espitia Puentes, Nicolás[1]; Rodríguez Yaznó, Johan Steven[1]; Dávila Rincon, Javier Andres[1]

[1]Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Naturales a Ingeniería. Grupo de Investigación Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. Corresponding author: javiera.davilar@utadeo.edu.co

ABSTRACT

Supercritical extraction of green coffee oil from defective coffee beans was studied in this research. The supercritical CO_2 extraction was carried out under different conditions of pressure (2800 - 4100 psia), temperature (40 - 60 °C) and cosolvent: sample ratio (5 - 15 % W/W), for determining its influence on the antioxidant activity and phenolic content. The methods of DPPH and Folin Ciacolteau were used to quantify the antioxidants and total phenolic compounds respectively. In general, a directly proportional relationship was observed between the concentration of biocompounds (antioxidants and phenols) and the addition of a cosolvent, resulting in a maximum antioxidant activity in the extracts with 15.54 µmol trolox equivalent per milliliter of oil while the highest phenolic content was 6.03 mg gallic acid equivalent per gram of oil, both obtained at the superior levels of the factors analyzed (4100 psia, 60°C, 15% W/W). When compared to the oil extracted with soxhlet, the antioxidant activity of the oil obtained with supercritical fluids was four times higher, thus demonstrating the potential of this technology in the recovery of biocompounds.

Key words: coffee, oil extraction, supercritical CO_2.

1. INTRODUCTION

Coffee is a traditional product of Colombia with a great commercial importance due to the volume of production (13,500,000 sacks/year), ranking third in the world after Vietnam and Brazil [1]. This coffee belongs to the *C. arabica* species and is known for being one of the softest in the world [2]. This is the case of coffee oil where a green bean of *C. arabica* has between 7 and 17% of lipidic mass composed of triacylglycerols (75%) along with fatty acids [3] of which 26.6-27.8% corresponds to palmitic acid (C16:0) and 52.2-54.3% to linoleic acid (C18:2) [4]. Green coffee bean oil can be used as an emollient by the cosmetics industry. In addition, because of its fatty acid composition is interesting, pharmaceutical companies are using it because of its antioxidant capacity [5].

Conventional oil extraction processes, whether pressing or solvent extraction, offer products with certain limitations, for example, pressing does not provide a high selectivity towards specific compounds, while solvents require high temperatures and long extraction times [6]. Supercritical extraction provides an alternative to these techniques, given the growing interest in the extraction of

bioactive compounds with functional properties, this technology is characterized by the use non-toxic solvents, which involve an easy separation and it is also possible to configure their solvation power depending on the requirements of the process, which makes them the ideal solvents [7].

In Colombia, during the harvest and selection of the coffee bean, it is necessary to remove those beans that have any defects in color or appearance. These beans are known in the coffee culture as "pasillas" and are considered of low quality; they are generally used to supply the national internal demand, about 10% of the total coffee production corresponds to "pasillas" [8]. In view of the above, the purpose of this study is to evaluate the antioxidant activity and phenolic content of the oil extracted from defective (pasilla) green coffee beans using supercritical CO_2 and to analyse the effect of process variables (cosolvent, pressure and temperature) on these properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Raw Material

Dry beans of green coffee (*C. Arabica*) were purchased at the local market in Arbeláez (Cundinamarca). These grains were deffective and consisted of a mixture of immature, fragmented, partial black and sour grains. The grains were processed in a SK 100 impact mill (RETSCH, Germany) and were sieved by a series of Tyler sieves (ASTM E-11).

Supercritical Extraction

The supercritical carbon dioxide extraction unit is located in the High-Pressure Laboratory at the Center for Research in Engineering Processes (CIPI) of the Universidad Jorge Tadeo Lozano. The extractions were carried out in a semi-continuous mode, so the following operation was carried out: once the required pressure was reached, the V-6 valve was opened and at this moment the extraction time (35 min) was initiated. By manipulating the previous valve, the extraction pressure was kept constant and during this time the supercritical CO_2 and the dissolved compounds were expanded in the collecting vessel (R-2), at this point, the supercritical properties that give it its solvent power are lost, so that the extract is precipitated, while the gaseous CO_2 is released into the environment. The recovered extracts were deposited in light-protected falcon tubes (50 ml) and taken to a rotovaporator to remove the residual ethanol. They were stored at -20°C for further physicochemical analysis.

Soxhlet extraction

Fifteen grams of sample were deposited in a cellulose cartridge and this was placed in a 125 ml soxhlet extractor. The extraction was carried out for 3 hours and n-hexane was used as a solvent at a ratio of 1:10 W/V (sample: solvent). The solvent was then evaporated in a rotary evaporator N-1200A (Eyela, Japan) and the extract obtained was dried in a convection oven at 40°C for 12 hours to remove the residual solvent.

Scanning Electron Microscope Analysis

Two samples of green coffee were analysed, one before supercritical extraction and one after supercritical extraction. A scanning electron microscope reference JSM-6490LV located in the microscopy laboratories of the Universidad de los Andes was used, the sample was coated in fine grain (100 Å) of gold under vacuum conditions.

Total Phenol Content - Folin Ciocalteu

Folin Ciocalteu reagent was used to quantify the total phenol content in the extracts according to the method proposed by

Singleton and Rossi Jr. [9] with some modifications according to Oliveira et al. [5].

Antioxidant Activity – DPPH

To determine the antioxidant activity of the recovered extracts, the DPPH method (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl - Sigma Aldrich) was used according to the methodology proposed by Brand-Williams et al. [10] with some modifications [11].

3. RESULTS AND DISCUSSION

Supercritical Extraction

From its processing with supercritical fluids at different conditions, multiple extracts were obtained, which were physicochemically characterized according to their phenol content and antioxidant activity, as described in Table 1.

Table 1. Characterization of green coffee oil extracts

			Phenol Content	Antioxidant Activity
Cosolvent (%W/W)	P (psia)	T (°C)	mg GAE/g of oil	µmol Trolox Equivalent/ml of oil
15	4,100	60	6.03±0.55	15.54±0.26
10	3,450	50	2.05±0.17	9.47±0.53
15	2,800	40	2.16±0.12	12.57±0.71
5	2,800	60	1.59±0.10	7.01±0.34
10	3,450	50	1.88±0.09	10.06±0.16
5	4,100	40	3.44±0.22	8.29±0.54
15	4,100	40	4.41±0.17	13.56±0.47
5	2,800	40	1.39±0.08	7.23±0.40
5	4,100	60	3.01±0.36	11.38±0.84
15	2,800	60	2.44±0.03	11.95±0.40

Phenol Content

The concentration of phenols (CF) obtained in each of the extracts was adjusted to a second order polynomial, whose correlation coefficient (R^2) was 97.3%; this value describes the degree of fit between the model (calculated data) and the experimental data. The phenolic content of green coffee extracts ranged from 1.39 to 6.03 mg GAE/g of oil, with the highest concentration corresponding to the maximum levels of cosolvent, pressure and temperature (15% W/W, 4,100 psia, 60°C).

The addition of a cosolvent such as ethanol and according to figure 1 generated by the second order polynomial, a positive influence of this on the recovery of phenolic compounds was observed. That is evident in the higher-pressure level (4,100 psia) when varying the cosolvent ratio from 5 to 15% the concentration of phenols increased by 100.3%. This favorable extraction effect is due to the fact that ethanol acts as a polarity modifier, which will increase the affinity and removal capacity of supercritical CO_2 towards polar compounds.

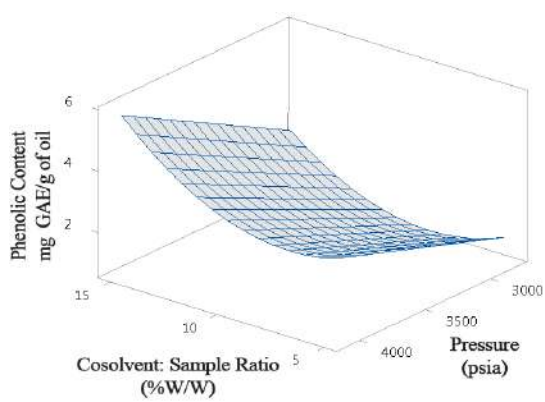


Figure 1. Effect of a cosolvent and pressure on phenolic content.

Also with the use of a polar cosolvent and by increasing the extraction pressure it was possible to improve the phenolic content, from table 1 it can be seen, for example, that

when the pressure went from 2,800 psia (15 W/W, 60°C) to 4,100 psia under the same conditions the concentration of phenols increased by 147.13%, this due to the increased density of supercritical CO_2 which is directly proportional to the pressure at constant temperature and thus increased the dissolving power of CO2 which improved the solubility of the oil and polar compounds in this solvent [12] [13] [14].

Antioxidant activity

Similar to the concentration of phenols, antioxidant activity (AA) was expressed as a function of a second order polynomial. The correlation coefficient was 99.6%. The results of antioxidant activity are presented in Table 1, these were found in a range between 7.01 and 15.54 µmol of trolox/ml oil, with the highest antioxidant activity being found in the superior levels of pressure, temperature and cosolvent.

From figure 2 a similar behavior to the one observed in the phenol content is noted, where for each pressure level at constant temperature and increasing the cosolvent ratio the antioxidant activity is increased. This indicates the polar nature of the compounds in coffee and their affinity with ethanol-modified supercritical CO_2.

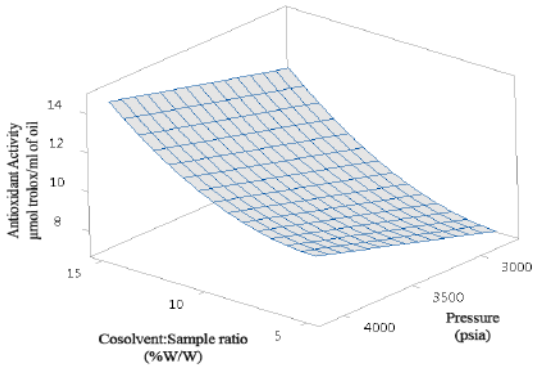
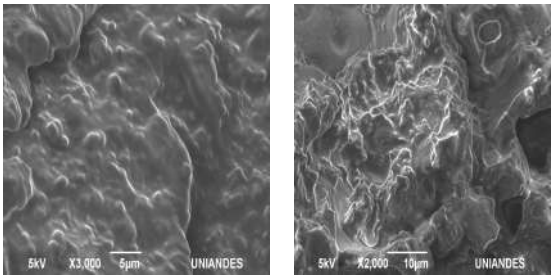


Figure 2. Effect of pressure and a cosolvent on antioxidant activity.

Scanning Electron Microscope Analysis

A sample of green coffee was analyzed before and after the supercritical extraction. Figure 3 (A) shows a soft surface with uniform undulations, while (B) has a rough morphology with edges of irregular character. This morphology may be due to the effect of the mass transfer of solutes from inside the plant matrix to the supercritical CO_2.

Belbaki et al. [15] in the supercritical extraction of olive oil obtained some very similar morphologies to those previously presented. The sample subjected to supercritical extraction presented ruptures or deformations attributed to the use of high pressures and the removal of the solute by the solvent.



A. B.

Figure 3. Coffee sample before supercritical extraction (A) and after extraction (B).

Soxhlet Extraction

The antioxidant activity of the oil obtained by soxhlet extraction was determined. This was done in order to compare this technique with the supercritical extraction. From the samples obtained in each of the supercritical CO_2 extractions, the sample with the highest antioxidant activity was selected in accordance with Table 1. This sample corresponds to that obtained at 4,100 psia, 60°C and 15% W/W. In addition, a sample of roasted coffee oil (commercial oil) was acquired from the market and its antioxidant activity was also determined.

Figure 4 shows the antioxidant activity of the three oil samples mentioned above. The highest antioxidant activity was found in the supercritical CO_2 sample, possibly due to the use of relatively low temperatures and the high level of selectivity towards polar compounds provided by the cosolvent [16]. On the other hand, in the sample obtained by soxhlet extraction the antioxidant activity was four times lower than that of oil extracted by supercritical extraction, this can be attributed to the fact that the thermolabile compounds were degraded during the long period of extraction to which they were exposed to a high temperature.

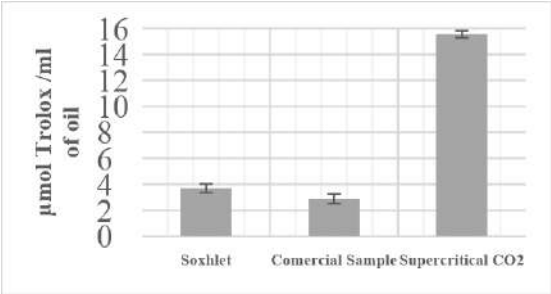


Figure 4. Antioxidant activity of each type of oil

From the three oil samples analyzed, the commercial roasted coffee oil had the lowest antioxidant activity, this due to the fact that the roasting process generally requires temperatures above 200°C [17], resulting in a degradation of the chlorogenic acids, which in turn will lead to the development of the characteristic aroma and flavour of the coffee [18].

4. CONCLUSIONS

The pressure had a positive effect on the phenol recovery, possibly due to the increase in solvent power which is directly linked to the solvent density, which is directly proportional to the pressure. By comparing the antioxidant activity of the oil obtained from ethanol-modified supercritical CO_2 with two oils: 1) an oil recovered by soxhlet and 2) a commercial sample of roasted coffee oil, the antioxidant activity of the supercritical extract was found to be approximately four times higher, demonstrating the benefits of the supercritical extraction compared to other traditional techniques.

In addition, it was established that the green coffee oil from defective beans represents an excellent source of antioxidants and phenolics, which gives it a high functional quality, thus providing an attractive product for the pharmaceutical, cosmetic and food industries due to its properties, while at the same time generating an added value for this subproduct of the coffee processing.

5. REFERENCIAS

[1] International Coffee Organization, "Total production by all exporting countries," 2016. [Online]. Available: http://www.ico.org/prices/po-production.pdf. [Accessed: 20-Aug-2017].

[2] H. Moreno, I. Rodríguez, A. Ordóñez, C. Quijano, J. Pino, and N. Rojas, "Obtención De Cafeína a Partir De Café Verde Empleando Co 2 Supercrítico," vol. XIX, no. C, pp. 47–49, 2007.

[3] M. Ferrari, F. Ravera, E. De Angelis, F. S. Liverani, and L. Navarini, "Interfacial properties of coffee oils," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 365, no. 1–3, pp. 79–82, Aug. 2010.

[4] K. Speer, N. Sehat, and A. Montag, "Fatty acids in coffee," *15th Int. Colloq. Chem. Coffee*, pp. 583–92, 1993.

[5] P. M. A. de Oliveira, R. H. de Almeida, N. A. de Oliveira, S. Bostyn, C. B. Gonçalves, and A. L. de Oliveira, "Enrichment of diterpenes in green coffee oil using supercritical fluid extraction – Characterization and

comparison with green coffee oil from pressing," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 95, pp. 137–145, 2014.

[6] H. Peredo-Luna, E. Palou-García, and A. López-Malo, "Aceites esenciales: métodos de extracción," *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, vol. 3, no. 1. p. 8, 2009.

[7] M. Mukhopadhyay, *Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide*, vol. 33. CRC Press, 2000.

[8] Federación de Cafeteros, "Pergamino - ABC sobre la exportación de pasilla del café colombiano," 2015. [Online]. Available: https://www.federaciondecafeteros.org/pergamino-fnc/index.php/comments/abc_sobre_la_autorizada_exportacion_de_pasilla_del_cafe_colombiano. [Accessed: 12-Mar-2017].

[9] V. L. Singleton and J. A. Rossi Jr., "Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents," *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 16, no. 3, pp. 144–158, 1965.

[10] Brand-Williams, M. E. Cuvelier, and C. Berset, "Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity," *Food Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 25–30, 1995.

[11] J. Dávila, "Design of Biorefineries for High Value Added Products from Fruits Diseño de Biorefinerias para Productos de Alto Valor Agregado a partir de Frutas," p. 369, 2015.

[12] Ul·. Salgın, S. Salgın, D. D. Ekici, and G. UludaL:, "Oil recovery in rosehip seeds from food plant waste products using supercritical CO2 extraction," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 118, pp. 194–202, 2016.

[13] I. Papamichail, V. Louli, and K. Magoulas, "Supercritical fluid extraction of celery seed oil," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 18, pp. 213–226, 2000.

[14] H. S. Park *et al.*, "Effects of cosolvents on the decaffeination of green tea by supercritical carbon dioxide," *Food Chem.*, vol. 105, no. 3, pp. 1011–1017, 2007.

[15] A. Belbaki, W. Louaer, and A. H. Meniai, "Supercritical CO2 extraction of oil from Crushed Algerian olives," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 130, no. June, pp. 165–171, 2017.

[16] S. A. O. Santos, J. J. Villaverde, C. M. Silva, C. P. Neto, and A. J. D. Silvestre, "Supercritical fluid extraction of phenolic compounds from Eucalyptus globulus Labill bark," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 71, pp. 71–79, 2012.

[17] J. Baggenstoss, L. Poisson, R. Kaegi, R. Perren, and F. Escher, "Coffee roasting and aroma formation: Application of different time-temperature conditions," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 5836–5846, 2008.

[18] J. A. Vignoli, M. C. Viegas, D. G. Bassoli, and M. de T. Benassi, "Roasting process affects differently the bioactive compounds and the antioxidant activity of arabica and robusta coffees," *Food Res. Int.*, vol. 61, pp. 279–285, 2014.

CALIDAD DE ZONAS INUNDABLES DEL BAJO RÍO MAGDALENA, SUBCUENCA CANAL DEL DIQUE, APLICANDO EL ÍNDICE DE CALIDAD ECOLÓGICA CON BASE EN MACROINVERTEBRADOS ACUÁTICOS (ICE_{MAE})

Ramos Cano, Juliett Cecilia;[1] Gutiérrez Moreno, Luis Carlos;[2] García-Alzate, Carlos Arturo[2]

1. Postgrado en Ciencias Ambientales - SUE Caribe, Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Investigación Biodiversidad del Caribe Colombiano, juliettramoscano@gmail.com
2. Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Biología, Grupo de Investigación Biodiversidad del Caribe Colombiano.

Resumen

Dentro de las diferentes metodologías y técnicas empleadas para medir los efectos de las perturbaciones en el ambiente, además de las características fisicoquímicas se utilizan los indicadores biológicos. En Colombia el uso de los bioindicadores está asociado en su mayoría con el empleo de los macroinvertebrados con el método BMWP-Col, el cual ha recibido críticas por algunos puntos débiles, entre los que figuran el empleo de datos cualitativos de presencia/ausencia y haber sido desarrollado y adaptado principalmente para la zona centro-oriental de Antioquia, por lo que la apropiación de nuevas técnicas surge para llenar los vacíos antes descritos. El ICE_{EG-MAE} es un índice calculado por medio de análisis multivariados, promedio ponderado, óptimos, tolerancias y la abundancia de los géneros de macroinvertebrados, los puntajes iniciales de las estaciones se obtuvieron utilizando el análisis de correspondencia canónica (ACC) para ordenar las estaciones a lo largo de un gradiente asociado con los factores fisicoquímicos. Posteriormente, se clasifican todas las estaciones usando el índice y la variable indicadora en un análisis de conglomerados para luego definir los valores umbral correspondientes a tres categorías de estado ecológico: bueno, regular y crítico.

Palabras claves: índice calidad ecológica, BMWP-Col, macroinvertebrados, gradiente ambiental.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el concepto de calidad del agua ha ido cambiando rápidamente de un enfoque fisicoquímico a otro que integra todos los componentes del ecosistema [1]. Es así, como el estudio de la calidad del agua en la que se consideren tanto los análisis fisicoquímicos como los criterios biológicos, posibilita estimar el efecto de las intervenciones antrópicas en los ecosistemas acuáticos continentales de una manera eficiente.

Alrededor del mundo se han desarrollado varios índices que relacionan componentes bióticos con la calidad de las aguas como lo son el Biological Monitoring Working Party (BMWP), el Índice de saprobiedad, el Índice de Integridad Biológica (IBI), entre otros. En la actualidad los macroinvertebrados son los organismos más ampliamente usados como bioindicadores, poseen una gran riqueza de especies con gran diversidad de respuestas a los gradientes ambientales [2]. Dentro de los índices biológicos más utilizados en Colombia que emplean macroinvertebrados acuáticos

encontramos el BMWP-Col modificado por Roldán [3]. Sin embargo, como es planteado por Forero *et al*., [4] su amplio uso ha permitido identificar algunos puntos débiles, por lo cual proponen el desarrollo de un índice de calidad ecológica (ICE), generado a partir de muestreos de macroinvertebrados, variables fisicoquímicas y formulado con base en análisis multivariados.

Para los ecosistemas acuáticos de las zonas bajas del río Magdalena, subcuenca Canal del Dique, han sido pocos los estudios referenciados por la limnología colombiana, por lo que aplicar el Índice de Calidad Ecológica en este estudio posibilita tener un sistema de referencia en la ejecución de proyectos o en estrategias de manejo y conservación, y que además pueda extenderse a humedales con características similares.

2. METODOLOGÍA

2.1 Área de estudio

El Embalse El Guájaro está ubicado en la parte sur del departamento del Atlántico a los 10°30'43.09"N y 75° 1'45.96"O. Su origen se remonta a la unión artificial de las ciénagas Limpia, Cabildo, Playón de Hacha, Ahuyamal, la Celosa y el Guájaro, a través de una obra hidráulica realizada en la década de los 60 por el antiguo Instituto Colombiano de la Reforma Agraria (INCORA), teniendo como área de influencia los municipios de Luruaco, Repelón, Manatí y Sabanalarga [5]. En la Figura 1 se muestra la ubicación geográfica del embalse y las estaciones de muestreo.

2.2 Campañas de monitoreo

Se realizaron cuatro muestreos, abarcando los periodos de lluvia y sequía en la región. La captura de macroinvertebrados se realizó con una red de 500 mμ de luz en la malla y un área de 30 x 30 cm, con esfuerzo de muestreo de una hora. La red se introdujo en el agua para recolectar plantas y sus raíces. La separación del material se realizó en campo con la ayuda de pinzas entomológicas. Los organismos obtenidos fueron almacenados en frascos plásticos con alcohol al 75% debidamente etiquetados. Para la identificación y cuantificación de los Macroinvertebrados se utilizó un estereoscopio Leica EZ4 y Motic DC4 con cámara fotográfica y las claves taxonómicas de Roldan [6]; Costa *et al*., [7]; Heckman [8] y Pereira *et al*., [9].

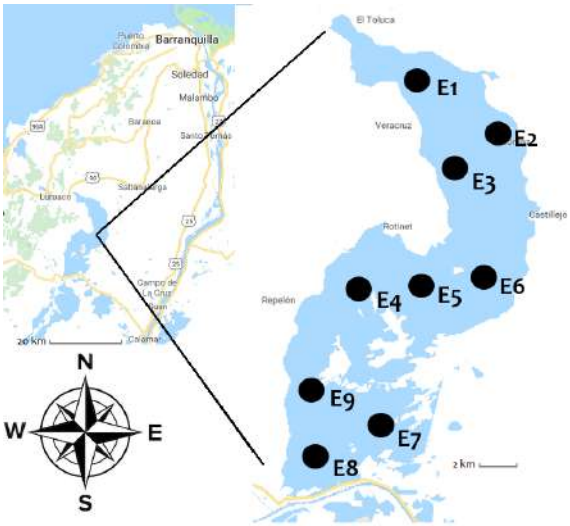


Figura 1. Ubicación geográfica del Embalse El Guájaro con sus respectivas estaciones.

En la tabla 1 se resumen las variables fisicoquímicas registradas. La toma de muestras y las mediciones se realizaron según lo establecido en APHA-AWWA-WPCF [10], EPA [11], Garay *et al*., [12] y la guía de monitoreo del IDEAM [13].

Tabla 1. Factores fisicoquímicos, unidades y técnicas empleadas en el Embalse El Guájaro.

Factor	Unidades	Método de determinación	Factor	Unidades	Método de determinación
Temperatura	°C	Potenciometría	Dureza	mg/L	Volumetría
Oxígeno Disuelto	mg/L	Potenciometría	PO_4	mg/L	Fotometría
pH		Potenciometría	NO_3	mg/L	Fotometría
Conductividad eléctrica	mS/cm	Potenciometría	NO_2	mg/L	Fotometría
Transparencia	Cm	Disco Secchi	NH_4	mg/L	Fotometría
Profundidad	Cm	Batimetría	SO_4	mg/L	Fotometría
Salinidad	‰	Potenciometría	Cl-	mg/L	Fotometría
Sólidos suspendidos totales	mg/L	Espectrofotometría	Nitrógeno Total	mg/L	Fotometría
Turbidez	NTU	Nefelometría	Fósforo Total	mg/L	Fotometría
Alcalinidad	mg/L	Volumetría	DBO_5	mg/L	Incubación 5 días a 25°C
Acidez	mg/L	Volumetría	DQO	mg/L	Reflujo abierto.

2.3 Análisis estadístico.

El método empleado para la elaboración del índice de calidad ecológica (ICE_{MAE}) está basado en el propuesto por Forero *et al.*, [3]. Este consistió en cinco pasos: (1) Correlaciones de Spearman entre las variables fisicoquímicas para eliminar variables redundantes. (2) Determinación de un gradiente ambiental establecido a través de un análisis de correspondencia canónica (ACC). (3) Estandarización de los puntajes de las estaciones obtenidos desde el primer eje del ACC. Re-dimensión de los datos a una nueva escala entre uno y diez utilizando una regresión lineal. La regresión se formula desde los valores máximo y mínimo de los puntajes de las estaciones. (4) Obtención de los puntajes óptimos y de tolerancia para cada taxón, a partir de un análisis de Promedios Ponderados (Weighted Averaging, WA) utilizando los datos re-escalados. Con estos puntajes se calculan los valores del índice de estado ecológico por estación, con base en la fórmula propuesta por Haase & Nolte [14]:

$$ICE_{MAE} = (\Sigma Opi*Toli*Abi)/(\Sigma Toli*Abi) \qquad \textbf{Eq.}$$

Donde Opi es el óptimo de cada género, Toli es la tolerancia de cada género y Abi es la abundancia del género. (5) Obtención de los rangos de las categorías del índice, por agrupamiento de las estaciones a partir de los valores del índice y de la variable ambiental indicadora.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variables fisicoquímicas

En el Embalse El Guájaro las variables ambientales profundidad, transparencia de secchi, pH, oxígeno, sulfatos, SST y DBO presentaron variación temporal significativa, mientras que el nitrato, nitrógeno total, temperatura, alcalinidad, fosfatos y fósforo total presentaron variación espacial significativa. Tanto a nivel espacial como temporal presentaron variaciones significativas la conductividad, la salinidad y la dureza y por último encontramos a las variables turbidez, cloruros, nitrito, amonio y DQO que no mostraron variaciones significativas durante el periodo muestreado.

En la Figura 2 se observa un gradiente de norte a sur en dos de las variables ambientales más significativas en explicar las variaciones en el sistema. García-Alzate [15] expone que los gradientes de concentración de los principales nutrientes (nitratos y fosfatos) en el embalse, están influenciados por las actividades asociadas a las poblaciones cercanas, que ejercen cierto control sobre la dinámica de estos nutrientes y que además es afectada por la forma del embalse, la profundidad y la dinámica de recambio de sus aguas, que se da principalmente hacia el sur del sistema.

3.2 Índice de Calidad Ecológica (ICE)

En la determinación del gradiente ambiental la mayoría de las variables se asociaron negativamente en el ACC, participando significativamente el fósforo total, la conductividad, el pH y la DQO. El fósforo total explicó el 81% del total de la varianza (-0.81).

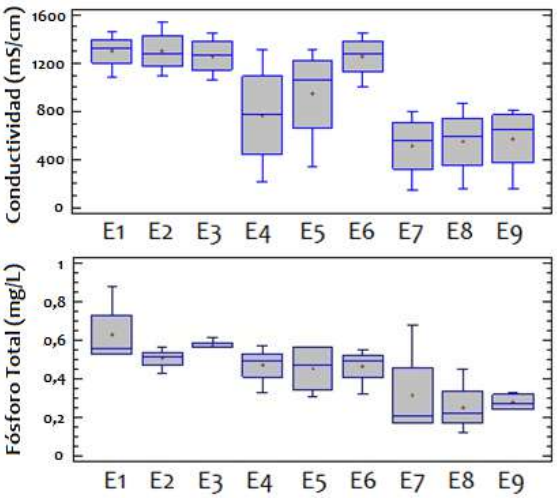


Figura 2. Variación espacial de la conductividad y el fósforo total en el Embalse El Guájaro.

Las puntuaciones de las estaciones fueron redimensionadas a una escala entre uno y diez, donde uno representa aguas contaminadas y diez aguas limpias. Los valores del $ICE_{EG\text{-}MAE}$ para cada estación fluctuaron entre 3,2 y 7. Estos valores están alta y significativamente correlacionados con las puntuaciones de las muestras en el primer eje del ACC (Spearman: $r= 0.92$, $p<0.05$); lo que significa que el índice resume la mayoría de la información referente a la distribución de los macroinvertebrados con respecto al gradiente de variación ambiental. Para establecer grupos de estaciones con condiciones ecológicas similares, se realizó un análisis de agrupamiento con base en los datos del $ICE_{EG\text{-}MAE}$ y de la variable fósforo total puesto que, constituye un elemento aceptado ampliamente como limitante para la producción primaria (Figura 3).

Los rangos de calidad ecológica se obtienen para dos variables, el fósforo total (variable indicadora) y el $ICE_{EG\text{-}MAE}$. Para la definición de los rangos (Tabla 2) se utilizan los valores máximos, mínimos y promedios de los grupos formados en el análisis de agrupamiento.

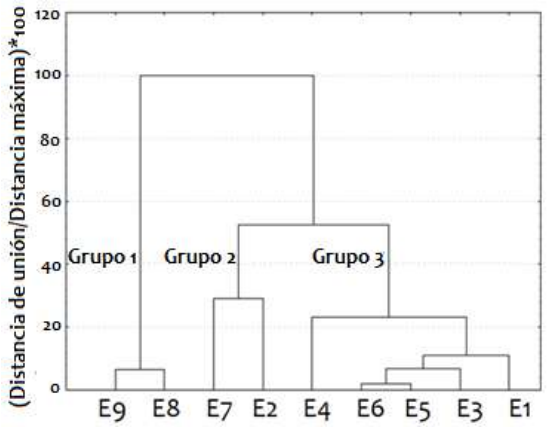


Figura 3. Agrupamiento de las estaciones de acuerdo con el ICE_{EG-MAE} y el fósforo total.

Los resultados del índice muestran que el Embalse El Guájaro presenta a nivel espacial valores críticos de calidad en las estaciones de la zona norte y centro, que se caracterizaron por presentar las mayores concentraciones de nutrientes y otras variables como la dureza, el pH y la conductividad. Por su parte, los valores más altos correspondientes a una calidad regular y buena se presentaron en las estaciones de la zona sur específicamente en las estaciones 7, 8 y 9, las cuales se encuentran cerca de la compuerta que conecta con el canal del Dique y donde la concentración de los nutrientes fue más baja. Los datos históricos sobre las características fisicoquímicas del sistema, reportados en el estudio realizado por García-Alzate [15], explican que este sistema presenta para variables pH, conductividad, fosfatos, nitritos y otros nutrientes un gradiente de mayor a menor en sentido norte sur, y que la sectorización puede ser determinada por la composición del suelo bajo el cuerpo de agua y por descargas de aguas residuales.

Tabla 2. Valores umbrales de fósforo total (mg/L) y de ICE_{EG-MAE}

Calidad Ecológica	Crítica	Regular	Buena
Fósforo Total	> 0,41	0,27 - 0,41	< 0,27
ICE	< 5,2	5,2 - 6,9	> 6,9

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El Embalse El Guájaro a pesar de ser un sistema influenciado por el aporte de aguas del canal del Dique, presentó condiciones ambientales sectorizadas, obteniendo los mejores valores de calidad en la región sur, donde la variable fósforo total presentó las concentraciones más bajas. La mejor condición ecológica en este sector cambia, ya sea por su naturaleza geoquímica, el pulso de inundación y por los ciclos de vida de ciertas especies de macroinvertebrados, que responden a las temporadas de lluvia y sequía en la región.

Según el estudio se recomienda hacer seguimiento y monitoreos a los aportes de nutrientes como el fósforo total en el sistema, planteando estrategias que favorezcan la recuperación del Embalse El Guájaro.

5. REFERENCIAS

[1] Roldán, G. & Ramírez, J. 2008. Fundamentos de limnología Neotropical. 2da. Ed. Medellín (Colombia): Editorial Universidad de Antioquia, Universidad Católica de Oriente y Academia Colombiana de CienciasACCEFYN.

[2] Prat, N., Ríos, B., Acosta, R. & Rieradevall, M. 2009. Los macroinvertebrados como indicadores de calidad de las aguas, p. 631-654. In E. Domínguez & H.R. Fernández (eds.). Macroinvertebrados

bentónicos sudamericanos. Sistemática y biología. Fundación Miguel Lillo, Tucumán, Argentina.

[3] Roldan, G. 2003. Bioindicación de la calidad del agua en Colombia: propuesta para el uso del método BMWP Col. Universidad de Antioquia.

[4] Forero, L., Longo, M., Ramírez, J. & Chalar, G. 2014. Índice de calidad ecológica con base en macroinvertebrados acuáticos para la cuenca del río Negro (ICE_{RN-MAE}), Colombia. Revista de Biología Tropical, vol. 62, núm. 2, pp. 233-247

[5] CRA. 2014. Diagnóstico inicial para el ordenamiento del Embalse del Guájaro y la ciénaga de Luruaco.

[6] Roldán, G. 1988. Guía para el estudio de los macroinvertebrados acuáticos del departamento de Antioquia. Ed Presencia Ltda. Fondo FEN-Colombia, Colciencias-Universidad de Antioquia, Bogotá.

[7] Costa, C., Ide, S. & Simonka, C., 2006. Insectos Inmaduros. Metamorfosis e Identificación. m3m - Monografías 3er. Milenio. Vol. 5. S.E.A., CYTED & RIBES, Zaragoza, 233 pp.

[8] Heckman, C. 2006. Encyclopedia of South American Aquatic Insects: Odonata - Anisoptera. Illustrated Keys to Known Families, Genera, and Species in South America. Dordrecht: Springer. 725 p

[9] Pereira, D., Melo, A. & Hamada, H. 2007. Chaves de identificação para famílias e gêneros de Gerromorpha e Nepomorpha (Insecta: Heteroptera) na Amazônia Central. Neotropical Entomology 36(2):210-228.

[10] APHA-AWWA-WPCF, 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 20th edition.

[11] EPA. 2002. Guidelines for Ensuring and Maximizing the Quality, Objectivity, Utility, and Integrity, of Information Disseminated by the Environmental Protection Agency. Washington, 57 p

[12] Garay, J., Ramirez, G., Betancourt, J., Marin, B., Cadavid, B., Panizzo, L., Lesmes,L., Sanchez, J. & Franco, A. 2003. Manual de Técnicas Analíticas para la Determinación de Parámetros Fisicoquímicos y Contaminantes Marinos: Aguas, Sedimentos y Organismos. INVEMAR, Santa Marta, 177p. (Serie Documentos Generales N° 13).

[13] IDEAM. 2004. Guía para el monitoreo y seguimiento del agua. IDEAM, Bogotá. 37 p

[14] Haase, R. & Nolte, U. 2008. The invertebrate species index (ISI) for streams in southeast Queensland, Australia.*Ecological Indicators, 8*, 599-613.

[15] García-Alzate, C. Gutiérrez, L. & De la Parra, A. 2016. Embalse de El Guájaro: Diagnóstico ambiental y estrategias de rehabilitación. En M, Alvarado (Ed). Sur del Atlántico una nueva oportunidad. Bogotá, Colombia.

BIOSORCIÓN DE CROMO EMPLEANDO CÁSCARA DE CIDRA *Sechium edule* (Jacq.) Sw.

Florez Rios, Vanessa[1]; Giraldo Castaño, Yula;[1] Mejía Doria, Clara[1]

1.Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de investigación Agroindustria de Frutas Tropicales. Universidad del Quindío. vflorezr@uqvirtual.edu.co, ymgiraldo@uniquindio.edu.co, cmmejia@uniquindio.edu.co.

RESUMEN

El uso de materiales de desecho ha despertado gran interés en el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados. Es por ello, que en el presente trabajo se estudió la biosorción de cromo empleando cáscara de cidra Sechium edule seca, molida y tamizada. El proceso de biosorción se llevó a cabo a una temperatura de 25°C, agitación de 100 rpm y pH de 5,7 variando los parámetros de cantidad de biosorbente (0,5 a 2 g), volumen de solución (25 a 100 mL de dicromato de potasio a 25 ppm) y tiempo (0,5 a 3,5h). Una vez finalizados los tiempos de ensayo, el biosorbente fue retirado y las soluciones fueron analizadas para determinar la concentración de Cr+6 mediante espectroscopia de absorción atómica. El porcentaje de retención del metal, se evaluó mediante un análisis de varianza ANOVA multifactorial. A partir de los resultados del análisis estadístico se encontró que las variables que mostraron mayor %retención fueron: 2 gramos de biosorbente y 25 mL de solución. Así mismo, se determinó que el tiempo es un factor que influyó significativamente en el proceso de biosorción, por lo cual se realizó una cinética encontrando un tiempo de saturación del biosorbente al cabo de las 3h y un aumento menos significativo hasta completar las 24h. Con los resultados obtenidos en esta investigación, se comprobó que la cáscara de cidra presenta potencial para la remoción de iones Cr^{+6} con un %retención de entre 72-75% cuando se emplean 2g de biosorbente y 25mL de solución.

Palabras clave: Biosorción, cromo, cáscara, cidra, retención.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales pesados están involucrados directa o indirectamente en gran parte de las actividades humanas, especialmente en los sectores industriales, agrícolas, minero y urbano. Actualmente dichas actividades se están acrecentando aceleradamente, aumentando al mismo tiempo sus residuos sólidos y líquidos, multiplicándose la concentración de iones metálicos en los sistemas bióticos terrestres, acuáticos y aéreos [1].

La descarga de aguas residuales altamente contaminadas con metales pesados a ambientes naturales genera efectos tóxicos en humanos, animales y ecosistemas urbanos, y es por ello, que la remoción de metales pesados de las aguas residuales toma gran importancia tanto para las industrias como para las agencias de protección ambiental. Es así, como numerosas técnicas han sido desarrolladas para la remoción de contaminantes en aguas tales como: separación por membranas, extracción, intercambio iónico, precipitación y técnicas electroquímicas. Estos métodos han resultado bastante costosos e ineficientes especialmente cuando la concentración de los metales es muy baja [2].

Una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados es la biosorción, un proceso fisicoquímico que incluye los fenómenos de adsorción o sorción

de moléculas e iones usando residuos biológicos. Este proceso se genera debido a las interacciones del sorbato (especies contaminantes) con los diferentes grupos funcionales que se encuentran en las superficies celulares del biosorbente como los hidroxilos, aminas, amidas, carboxilos, fosfatos, entre otros que difieren en su afinidad y especificidad respecto a la susceptibilidad para unirse a los diferentes iones metálicos [2].

Existen numerosos biosorbentes que pueden ser usados para el tratamiento de aguas, en particular, aquellos que actualmente son considerados como desechos o algunos microorganismos abundantes en los ecosistemas los cuales, son más amigables con el medio ambiente. Por esta razón, la cáscara de cidra podría considerarse un material innovador para la remoción de contaminantes metálicos debido a la presencia de diferentes compuestos como hemicelulosa, celulosa, pectina, almidón y lignina que contienen distintos grupos funcionales [3].

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se empleó cáscara de cidra Sechium edule para evaluar la capacidad de biosorción de cromo en lechos contaminados.

2. METODOLOGÍA

La cidra Sechium edule fue adquirida en un mercado local de la ciudad de Armenia. Seguidamente, fue lavada y pelada para obtener la cáscara en láminas de 1 mm de espesor. A continuación, las láminas fueron secadas a 38°C durante 24 horas en un horno de recirculación de aire caliente, molida y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula de 0.5 mm.

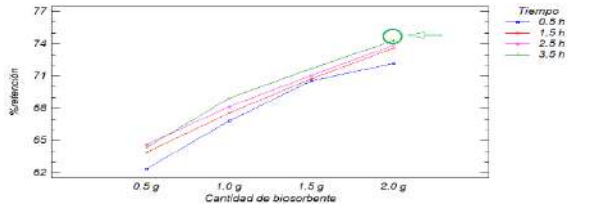
El proceso de biosorción, se llevó a cabo empleando como biosorbente cáscara de cidra molida a una temperatura de 25°C, agitación a 100 rpm y pH de 5,7 variando los siguientes parámetros: a. Cantidad de biosorbente desde 0,5 a 2,0 g; b. Volumen de solución desde 25 a 100 mL a una concentración de 25 ppm preparada a partir de una solución stock de dicromato de potasio a 1000 ppm; c. Tiempo desde 0,5 a 3,5 horas. Una vez finalizados los tiempos de ensayo, el biosorbente fue retirado y las soluciones resultantes fueron analizadas para determinar la concentración de cromo (Cr+6) mediante espectroscopia de absorción atómica en un equipo Thermo Series S4 a una longitud de onda de 357,9 nm.

Para evaluar el porcentaje de retención (%retención) del metal, se empleó el programa estadístico STATGRAPHICS CENTURIÓN XIII mediante un diseño multifactorial categórico con los siguientes factores: cantidad de biosorbente, volumen de solución y tiempo; y las interacciones entre ellos.

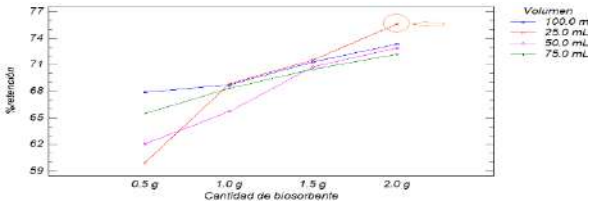
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el %retención de la cáscara de cidra en relación con los factores evaluados, donde se evidencia que a medida que aumenta la cantidad de biosorbente (2.0g) y el tiempo (3.5h) la retención del Cr+6 es mayor (75%) (Figura 1a), debido posiblemente al incremento en los sitios activos que pueden fijar el metal y el periodo empleado para llevar a cabo este proceso. Este comportamiento fue similar a lo reportado por Cardona et al. (2013) utilizando cáscara de naranja en la remoción de Pb^{+2} [2]. En cuanto a la interacción entre la cantidad de biosorbente y el volumen, se observa un incremento en el %retención a medida que aumenta la cantidad de biosorbente (2.0g), siendo el volumen de 25 mL el que mayor %retención presentó (75.5%), con diferencia estadísticamente significativa (p=0,0000) posiblemente porque se presenta mayor contacto entre el biosorbente y toda la solución permitiendo la retención del metal. Con respecto a la interacción entre el tiempo y el volumen se evidencia una tendencia al aumento en el %retención cuando la cantidad de la solución (100mL) y el tiempo (2.5h) son

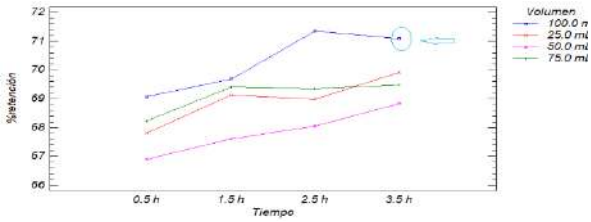
mayores; ya que el tiempo favorece el contacto del biosorbente con la solución de estudio incrementando la biosorción del metal en los sitios activos de los grupos funcionales afines a este.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. %retención para cáscara de cidra. (a) Cantidad biosorbente-Tiempo. (b). Cantidad biosorbente-Volumen. (c). Tiempo- volumen.

La capacidad de retención de cromo por la cáscara de cidra se atribuye a su composición que consta principalmente de pectina, almidón, celulosa, hemicelulosa y lignina [3], estructuras que contienen diferentes grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos, carbonilos y éteres que sirven como sitios activos de unión para este metal.

Se ha reportado el uso de pectina extraída de cáscara de naranja para la retención de iones Cr^{+6} obteniendo un 97% de retención (Montero, 2007), así mismo ha sido usada para la remoción de Cd^{+2}, Cu^{+2} y Fe^{+2} revelando una eficiencia de remoción entre un 58-94% (Lessa et al., 2017). Además de la pectina, los materiales lignocelulósicos presentes en la cáscara de cidra pueden contribuir al proceso de biosorción del Cr^{+6}, ya que se ha reportado en otros estudios que a pH menores a 6 los grupos carboxilo e hidroxilo se encuentran protonados facilitando la unión a las especies aniónicas predominantes a dicho pH (HCrO4- y $Cr2O7^{2}$-) [6]. La biosorción de Cr^{+6} por residuos lignocelulósicos ha sido demostrado en el bagazo de caña de azúcar, el aserrín, la pulpa de remolacha y la mazorca de maíz atribuyendo a esta capacidad para la remoción del metal en aguas contaminadas. [7]

A partir del análisis de los resultados mostrados en la Figura 1, se determinó que el tiempo es un factor que influyó significativamente en el proceso de biosorción, por lo cual se realizó una cinética para establecer el tiempo de saturación del biosorbente utilizando los parámetros que presentaron la mayor retención del metal, 2 g de biosorbente y 25 ml de solución de dicromato de potasio a 25 ppm, evaluando la concentración del metal en la solución (ensayos por separado) durante 24 horas.

Los resultados obtenidos a partir de la cinética de retención (Figura 2) mostraron un %retención rápido en las primeras 0,5 horas (63,13%), seguido de un ligero aumento desde las 1,5 h hasta las 6,5 h (72,19%) a partir del cual el incremento no es significativo hasta finalizar el proceso (77,81%) lo cual indica, que a partir de las 3 horas (mostradas en la Figura 1a y 1c) no hay un aumento importante en el %retención, indicando la saturación de los sitios de unión presentes en el biosorbente; por lo cual 3 horas es el tiempo máximo para realizar este proceso.

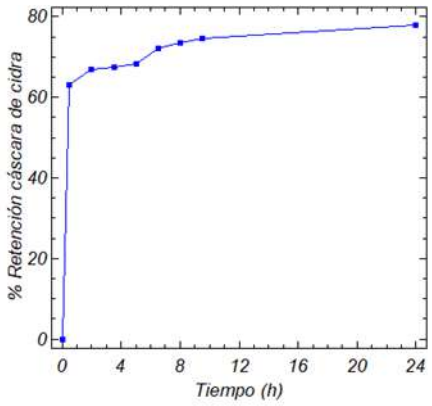


Figura 2. Cinética de retención de Cr^{+6} con cáscara de cidra

Estos resultados fueron comparados con los reportados en otras investigaciones donde utilizaron cáscaras de materiales vegetales para el proceso de remoción de Cr^{+6}, encontrándose retenciones inferiores (65,9%) en cáscaras de naranja a pH 3 y 4 h de tratamiento (Garces et al. 2012), mientras que Memon et al. (2008) obtuvieron mayor retención (95%) empleando cáscara de banano a pH 2 y 10 minutos de proceso; así mismo, Acosta et al. (2011) reportaron 100% de retención usando cáscara de mamey a pH 1 y 50 min de tratamiento. Las diferencias encontradas se atribuyen tanto a las características propias de las matrices biológicas como a los factores de pH, tiempo, concentración del metal y cantidades de biosorbente, que intervienen en la activación de los grupos funcionales, el contacto entre la solución y el biosorbente, así como la saturación de los sitios activos que influyen en el % de retención del metal.

4. CONCLUSIÓN

Con los resultados obtenidos en esta investigación, se comprobó que la cáscara de cidra presenta potencial para la remoción de iones Cr^{+6} con un %retención entre 72-75%, encontrando que los factores favorables para el proceso son: 2 gramos de biosorbente, 25 mL de solución y 3 horas de tratamiento.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] MEJIA, Gregory. Aproximación teórica a la biosorción de metales pesados por medio de microorganismos. Universidad CES, Medellín Colombia. 2006.p.78

[2] CARDONA, Fernanda; CABAÑAS, Diana; ZEPEDA, Alejandro. Evaluación del poder biosorbente de cáscara de naranja para la eliminación de metales pesados, Pb (II) y Zn (II). Universidad Autónoma de Yucatán, 2013. p.2, 77,

[3] DUQUE, Alba; MEJIA, Clara; GARCIA, Luz. La cidra Sechium edule (Jacq.) Sw. Una matriz modificable en la poscosecha. Universidad del Quindío, 2017. p.54

[4] Montero, I. (2007). Cuantificación de Cr (VI), Cr (III) y Cr total, en un estudio de biosorción utilizando cáscara de naranja. Tesis de Licenciatura de Química. México

[5] LESSA, Emanuele; MEDINA, Aline; RIBEIRO, Anderson; FAJARDO, André. Removal of multi-metals from water using reusable pectin/cellulose microfibers composite beads. 2017

[6] MIRETZKY, P; FERNANDEZ, A. Elimination of Cr (VI) and Cr (III) from the aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. Elsevier. 2010.p.3

[7] SHARMA, D; FOSTER, C. A preliminary examination of the hexavalent chromium adsorption using low cost adsorbents. Elsevier. 1994. p. 257-264

[8] GARCES, Luz; COAVAS, Susana. Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales. Universidad de Cartagena. 2012. p. 12

[9] MEMON, Jamil; MEMON, Saima; BHANGER, Muhammad; TURKI, Adel; ALLEN, Geoffrey. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr(VI) from industrial wastewater. Elsevier. 2009.p.1

[10] ACOSTA, Ismael; SANDOVAL, Patricia; BAUTISTA, Diana; HERNÁNDEZ, Nataly; CARDENAS, Juan. Bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara de mamey (Mammea americana L.). Universidad Autónoma de San Luis Potosí. 2011.

OBTENCION DE UN FERTILIZANTE DEL EFLUENTE DE DIGESTION ANAEROBIA CON BIOMASA RESIDUAL

Ochoa Martínez, Carolina[1]; Candela, Angelica Maria[1]; Bayona, Olga Lucia[1]; Hernández Pardo, Mario Andrés [2]

[1]Facultad de Química Ambiental. Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas. Universidad Santo Tomás. angelica.candela01@ustabuca.edu.co
[2]Facultad de ingeniería. Gestión Ambiental. Universidad EAN. mahernandez@universidadean.edu.co

Resumen

Debido a las altas concentraciones de ortofosfatos y amoníaco disueltos después del tratamiento anaeróbico del estiércol animal, existe un gran potencial del efluente para formar un compuesto de fosfato de magnesio y nitrógeno ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), conocido como estruvita y reconocido por ser un fertilizante de liberación lenta. Pese a que es una opción para el aprovechamiento de subproductos, a la fecha se cuenta con pocos estudios sobre su obtención en reactores escala piloto. Ante esto, este estudio se centró en la recuperación de nutrientes por precipitación de estruvita en el efluente de un reactor escala piloto de digestión anaerobia con estiércol de cerdo. Para ello, inicialmente se evaluó la influencia del pH (8, 9.5) y el agente de Mg ($MgCl_2$ y $MgSO_4$) en el rendimiento de la reacción utilizando muestras sintéticas. Posteriormente se realizó la obtención de estruvita en el efluente real. La recuperación de nutrientes tuvo una remoción de fosforo del 99.5% y de nitrógeno del 65.7%, se utilizó como agente precipitante $MgCl_2$ a un pH 9.5. La caracterización de fases cristalinas por DRX mostro una sola fase atribuida a la estruvita.

Palabras claves: *Digestión anaerobia, estruvita, fertilizante orgánico.*

1. INTRODUCCIÓN

La digestión anaerobia es una tecnología que se aplica ampliamente para estabilizar la materia orgánica del estiércol animal y aportar energía en forma de biogás [1]. Sin embargo, aunque las ventajas del tratamiento anaerobio proporcionen beneficios adicionales, como reducción de emisiones de GEI, control de olores y reducción de patógenos, la eliminación de nutrientes en las etapas siguientes del proceso sigue siendo un problema importante y limita la adopción de la tecnología [2], [3].

Las aguas residuales de los procesos de digestión anaerobia contienen altas concentraciones de fósforo (P) y nitrógeno (N) las cuales están relacionadas con la problemática de eutrofización. Es necesario un tratamiento posterior antes ser descargadas a los cuerpos de agua receptores y contaminar las fuentes hídricas superficiales y subterráneas [3], [5].

Además, teniendo en cuenta que la roca fosfórica es una reserva geológica no renovable que se ha extraído para satisfacer las necesidades agrícolas de fertilizantes, se estima que se agote dentro de 50-125 años [5], [6]. Ante esto, se promueve más su

recuperación de los efluentes que su eliminación [7]. Actualmente, existen varias técnicas disponibles para la recuperación de fosforo como, biorreactores con membrana osmótica [8], [9], cristalización [10], [11], adsorción de hidratos de silicato de calcio amorfo [12] y cristalización de estruvita [3], [13]–[15].

La estruvita es un compuesto de fosfato de magnesio y nitrógeno ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) que se forma por precipitación química a un pH alcalino con una proporción adecuada de amonio, fósforo y magnesio. Este proceso convierte los nutrientes de líquido a sólido, y sus productos pueden usarse como un fertilizante de liberación lenta

Teniendo en cuenta lo anterior, este estudio se centró en la recuperación de nutrientes por precipitación de estruvita en efluentes de reactores escala piloto de digestión anaerobia con estiércol de cerdo. Para ello, se evaluó la influencia del pH (8, 9.5) y el agente de Mg ($MgCl_2$ y $MgSO_4$) en el rendimiento de la reacción utilizando muestras sintéticas. Posteriormente se realizó la obtención de estruvita en el efluente real.

2. METODOLOGIA

Los efluentes digeridos anaeróbicamente se recolectaron de una granja porcícola (Cundinamarca, Colombia). Se almacenaron en una nevera (4°C) y se centrifugaron a 4000 rpm durante 30 min para los análisis.

Las pruebas del agente precipitante y el pH se llevaron a cabo utilizando soluciones sintéticas usando H_3PO_4 y NH_3OH. Los agentes evaluados fueron $MgCl_2{:}6H_2O$ y $MgSO_4{:}7H_2O$, y 8.0 y 9.5 como valores de pH. Se uso una solución de NaOH 1 N para ajustar el pH. Los resultados de los experimentos se evaluaron utilizando los rendimientos de precipitación. Después de determinar las condiciones óptimas se llevaron a cabo experimentos de síntesis de estruvita adicionales utilizando el efluente real del reactor anaerobio con estiércol de cerdo.

Las ejecuciones se llevaron a cabo utilizando 50 y 250 ml de solución sintética y efluente, respectivamente. La mezcla rápida de soluciones se realizó durante 5 minutos, la mezcla lenta se continuó 15 minutos después de adicionar todas las soluciones y se dejó sedimentar por 20 min. El precipitado se lavó con agua y etanol. Los parámetros como pH, fosforo reactivo, nitrógeno total Kjeldahl, magnesio soluble fueron determinados de acuerdo al Standard Methods (APHA, 2005). Se estudio la estructura del precipitado por análisis de fases cristalinas utilizando la técnica de difracción de Rayos X (DRX) y su morfología a partir de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los porcentajes de rendimiento de la estruvita obtenidos a partir de la evaluación de diferentes agentes precipitantes y distintos pHs, se muestran en la Tabla 1. Se puede observar que para pH de 9.5 los porcentajes de rendimiento de precipitación fueron de 95.4% y 89.6 %, para el $MgCl_2$ y MgSO4, respectivamente. Lo que no refleja una diferencia significativa en el rendimiento. Por otro lado, las condiciones a pH 8 mostraron que la estruvita era parcialmente insoluble, lo que afectó el rendimiento de precipitación. Esta información es congruente con otros estudios donde se ha reportado la mínima solubilidad de la estruvita en el rango 9-10.7 [16].

Tabla 1. Resultados evaluación de condiciones de precipitación

Agente precipitante	Ensayo	pH	pH Fina	% Rendimiento de

			l	precipitación
$MgCl_2$	1	9.5	9.2	95.47
$MgSO_4$	2	9.5	9.2	89.64
$MgCl_2$	3	8.0	5.2	37.35
$MgSO_4$	4	8.0	5.43	34.34

Posteriormente, los ensayos de síntesis de estruvita en el efluente real del reactor de digestión anaerobia a escala piloto se realizaron utilizando el MgCl2 como agente precipitante y pH de 9.5. Se optó por usar el $MgCl_2$ en las pruebas debido a su mayor solubilidad en agua, teniendo en cuenta estas condiciones se obtuvieron 0.658 g de un precipitado color marrón claro. En el sobrenadante se determinó una concentración de 0.7 mg P-PO_4/l y 168 mg N/l correspondientes a una recuperación del 99% de fósforo y 65% de nitrógeno respectivamente. Estos porcentajes de recuperación ya han sido reportados en otros estudios [17]–[19] [3], [18]–[20] donde se ha precipitado mayormente estruvita como proceso para la recuperación de nutrientes.

Tabla 2. Resultados recuperación de nutrientes efluente real

pH	Productos químicos adicionales	Concentración inicial (mg/L)		Recuperación (%)	
		NTK	PO_4^{3-}–P	NTK	PO_4^{3-}–P
9.5	$MgCl_2 \cdot 6H2O$ H_3PO_4	490	484	65	99

La identificación de la fase cristalina de la estruvita se realizó con ayuda de la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD), encontrando que el perfil de difracción experimental es concordante con la tarjeta PDF No. 71-2089, atribuida a estruvita. La ausencia de señales adicionales indica que el producto se encuentra de forma pura, lo que descarta la posible formación de hidroxiapatita.

En la figura 1, se puede observar una micrografía característica de los cristales de la estruvita obtenida a partir de las condiciones mencionadas anteriormente con el efluente real. Se aprecia la formación de cristales ortorrómbicos irregulares que oscilan entre los 10 y 21 µm aproximadamente. Es importante destacar la homogeneidad en los tamaños del cristal. Adicionalmente, el análisis EDS también mostró la presencia de P, N y Mg, elementos característicos de su composición.

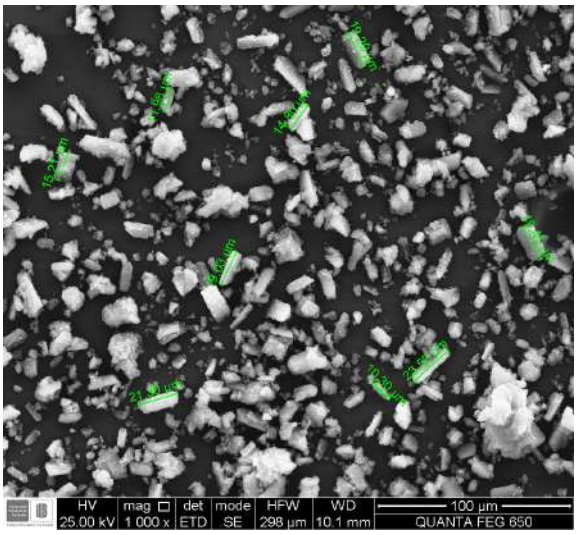


Figura 1. Micrografía de los cristales de estruvita

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se puede concluir que las fuentes de Mg empleadas no difirieron significativamente en el rendimiento de precipitación. El rango de pH fue un valor influyente en la obtención del precipitado. Se obtuvo un rendimiento del 95% a un pH de 9.5, en las muestras sintéticas. Para el caso del efluente del digestor anaerobio de la granja porcícola, se recuperó el 99% de fósforo y 65% de nitrógeno, siendo el fósforo el mayor nutriente recuperado. Las microfotografías del compuesto obtenido mostraron tamaños de partícula entre 10 y 21 µm y la caracterización por DRX mostró la formación de una sola fase cristalina, que se atribuyó a estruvita, conocido por sus propiedades de fertilización lenta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero de Colciencias (Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia) - Número de proyecto FP44842-38 - 2017.

REFERENCIAS

[1] EPA, "Livestock Anaerobic Digester Database," *Livestock Anaerobic Digester Database*, 2018. [Online]. Available: https://www.epa.gov/agstar/livestock-anaerobic-digester-database. [Accessed: 28-Aug-2018].

[2] W. Moerman, M. Carballa, A. Vandekerckhove, D. Derycke, and W. Verstraete, "Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization," *Water Res.*, vol. 43, no. 7, Apr. 2009. pp. 1887–1892.

[3] W. Tao, K. P. Fattah, and M. P. Huchzermeier, "Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances," *J. Environ. Manage.*, vol. 169, Mar. 2016. pp. 46–57.

[4] S. Uludag-Demirer, G. N. Demirer, C. Frear, and S. Chen, "Anaerobic digestion of dairy manure with enhanced ammonia removal," *J. Environ. Manage.*, vol. 86, no. 1, Jan. 2008. pp. 193–200.

[5] D. Cordell, A. Rosemarin, J. J. Schröder, and A. L. Smit, "Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options," *Chemosphere*, vol. 84, no. 6, Aug. 2011. pp. 747–758.

[6] D. Cordell, J.-O. Drangert, and S. White, "The story of phosphorus: Global food security and food for thought," *Glob. Environ. Chang.*, vol. 19, no. 2, May 2009. pp. 292–305.

[7] X. Zhou *et al.*, "Review of global sanitation development," *Environ. Int.*, vol. 120, Nov. 2018. pp. 246–261.

[8] M. K. Jørgensen, J. H. Sørensen, C. A. Quist-Jensen, and M. L. Christensen, "Wastewater treatment and concentration of phosphorus with the hybrid osmotic microfiltration bioreactor," *J. Memb. Sci.*, vol. 559, Aug. 2018. pp. 107–116.

[9] G. Qiu and Y.-P. Ting, "Direct phosphorus recovery from municipal wastewater via osmotic membrane bioreactor (OMBR) for wastewater treatment," *Bioresour. Technol.*, vol. 170, Oct. 2014. pp. 221–229.

[10] W. G. Harris, A. C. Wilkie, X. Cao, and R. Sirengo, "Bench-scale recovery of

phosphorus from flushed dairy manure wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 8, May 2008. pp. 3036–3043.

[11] L. Vasenko and H. Qu, "Calcium phosphates recovery from digester supernatant by fast precipitation and recrystallization," *J. Cryst. Growth*, vol. 481, Jan. 2018. pp. 1–6.

[12] K. Okano *et al.*, "A mobile pilot-scale plant for in situ demonstration of phosphorus recovery from wastewater using amorphous calcium silicate hydrates," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 170, Oct. 2016. pp. 116–121.

[13] M. Türker and I. Çelen, "Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 8, May 2007. pp. 1529–1534.

[14] L. Pastor, D. Mangin, J. Ferrer, and A. Seco, "Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1, Jan. 2010. pp. 118–125.

[15] Y. Liu, J.-H. Kwag, J.-H. Kim, and C. Ra, "Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater," *Desalination*, vol. 277, no. 1–3, Aug. 2011. pp. 364–369.

[16] N. O. Nelson, R. L. Mikkelsen, and D. L. Hesterberg, "Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant," *Bioresour. Technol.*, vol. 89, no. 3, Sep. 2003. pp. 229–236.

[17] A. Muhmood, S. Wu, J. Lu, Z. Ajmal, H. Luo, and R. Dong, "Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens," *Sci. Total Environ.*, vol. 635, Sep. 2018.pp. 1–9.

[18] Z. Ye, Y. Shen, X. Ye, Z. Zhang, S. Chen, and J. Shi, "Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates," *J. Environ. Sci.*, vol. 26, no. 5, May 2014.pp. 991–1000.

[19] F. Zeng, Q. Zhao, W. Jin, Y. Liu, K. Wang, and D.-J. Lee, "Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh/stale human urine," *Chem. Eng. J.*, vol. 344, Jul. 2018. pp. 254–261.

[20] Y. Luo *et al.*, "Bacterial mineralization of struvite using MgO as magnesium source and its potential for nutrient recovery," *Chem. Eng. J.*, vol. 351, Nov. 2018. pp. 195–202.

DETERMINACIÓN DE DI(2-ETILHEXIL) ADIPATO EN AGUAS DEL LAGO YPACARAI POR MICROEXTRACCION LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA

Rodríguez Bonet, Sergio[1,2]; Benítez Villalba, Julio[1]

[1] Dpto. de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Asunción. Paraguay. sergiorb@gmail.com
[2] Dpto. de Investigación y Desarrollo. Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología. Paraguay.

Resumen

El lago Ypacaraí es un valioso recurso hídrico del Paraguay, es el lago más grande del país y es conocido internacionalmente a través de la música y el turismo. El gran crecimiento demográfico y las actividades antropogénicas desarrolladas en su cuenca han causado su contaminación y degradación ambiental en los últimos años. El objetivo de este trabajo fue cuantificar di(2-etilhexil) adipato (DEHA) en aguas del lago Ypacaraí, aplicando un método analítico desarrollado y validado. Dentro de la metodología analítica se aplicó la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva (DLLME) optimizada mediante un diseño experimental multivariante. La validación del método analítico se realizó evaluando cada una de las características de desempeño. La metodología desarrollada optimizada y validada se aplicó correctamente a la determinación de DEHA en las aguas del lago Ypacaraí. Los límites de detección LOD y cuantificación LOQ fueron 0,004 mg.L-1 y 0,014 mg.L-1 respectivamente. La precisión del método evaluada mediante la repetibilidad y precisión intermedia fue de 2,37 % y 3,78 % y una recuperación 87,14 % al LOQ y 97,62 % a 0,3 mg.L-1. Los resultados comprueban la presencia de este contaminante en concentraciones entre 0,028 mg.L-1 y 0,603 mg.L-1. El método analítico fue desarrollado, optimizado y validado con éxito y posibilitó la correcta cuantificación del compuesto DEHA en aguas superficiales del lago Ypacaraí.

Palabras claves: *aguas superficiales, di(2-etilhexil) adipato, diseño experimental multivariante, microextracción líquido-líquido dispersiva.*

1. INTRODUCCIÓN

El lago Ypacaraí se encuentra situado al Este de Asunción, entre los departamentos Central y Cordillera, cuenta con una superficie de 60 km^2 aproximadamente y su profundidad media es de 1,72 m. Es un lugar importante desde el punto de vista cultural porque ofrece bellos paisajes y es conocido a través de la música. Posee un alto valor ecológico, una rica biodiversidad, sobre todo de peces [1].

Sus principales tributarios son los arroyos Yukyry y Pirayú, que provienen de zonas densamente pobladas por lo que se encuentran expuestos a la contaminación por vertidos de aguas residuales domésticas, efluentes industriales y lixiviados agrícolas entre otros.

Barnabé et al. (2008) [2] han determinado el compuesto DEHA y sus productos de degradación en efluentes industriales y causes hídricos en Canadá. Este tipo de contaminante puede ser clasificado como contaminante emergente [3].

DEHA es utilizado ampliamente en la industria de los plásticos como embalaje de alimentos entre otros [4], para mejorar la suavidad y la flexibilidad de estos [5].

En el presente trabajo se plantea la aplicación de la técnica de microextracción líquido-

líquido dispersiva (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) la cual fue optimizada mediante un diseño experimental multivariante tipo Doehlert de 3 variables y un método analítico validado mediante la evaluación de sus características de desempeño con el objetivo de obtener información certera y confiable sobre los niveles presentes del compuesto en sus aguas.

2. METODOLOGÍA

Los reactivos, solventes y estándares utilizados, los materiales de laboratorio y los equipos e instrumentales fueron provistos por el Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología y la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción.

Se realizaron análisis preliminares para la identificación de los posibles contaminantes orgánicos hidrofóbicos del lago Ypacaraí; para lo cual se realizó una extracción líquido–líquido utilizando diclorometano como disolvente extractante [6].

El extracto fue inyectado en un equipo de cromatografía gaseosa acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS) de la marca Shimadzu modelo QP2010 plus, con inyector automático y base de datos de espectros de masa NIST 08.

Para la cuantificación del compuesto DEHA, se aplicó la técnica de microextracción líquido-líquido dispersiva DLMEE según Rezaee et al (2006) [7]

El agente dispersante produce una disminución de la tensión superficial del extractante y de esa manera permite que la mezcla forme una emulsión al ser inyectada dentro de la muestra, esto favorece la formación de una superficie de contacto grande entre el agente extractante y la matriz de análisis, permitiendo la transferencia de los analitos a la fase orgánica [9], la cual es recuperada mediante la centrifugación de la muestra.

La combinación de disolventes extractante y dispersante pudo ser evaluada mediante la aplicación de un diseño experimental univariante. Los disolventes evaluados fueron: tetracloruro de carbono, cloroformo y diclorometano como agentes extractantes, mientras que los agentes dispersantes fueron etanol, acetona y acetonitrilo.

La optimización de la DLLME se realizó mediante un diseño experimental del tipo Doehlert de 3 variables. Se evaluó el efecto de la fuerza iónica, mediante la adición de cloruro de sodio a la muestra, el volumen de mezcla extractante añadido a la muestra y el efecto de la proporción del disolvente extractante-dispersante en la mezcla.

Con la técnica de DLMEE optimizada se procedió a validar el método analítico por GC-FID. Se evaluaron las características de desempeño del método analítico según el procedimiento descripto en guía CITAC-EURACHEM 2014 [8].

Con la técnica de extracción y método analítico validado, se procedió a cuantificar el compuesto en muestras tomadas del lago Ypacaraí en 3 campañas de muestreo (abril, agosto y noviembre del 2018).

2.1 Metodología analítica aplicada

La técnica de extracción del analito consistió en colocar una alícuota de muestra en un tubo de centrifugación, a la cual se le inyectó un volumen de la mezcla extractante-dispersante. Luego de agitación mecánica y posterior centrifugación, se midió el volumen del líquido extractante sedimentado y luego se procedió al análisis en el cromatógrafo Agilent (GC-FID).

Los puntos de toma de muestra se observan en la Figura 1.

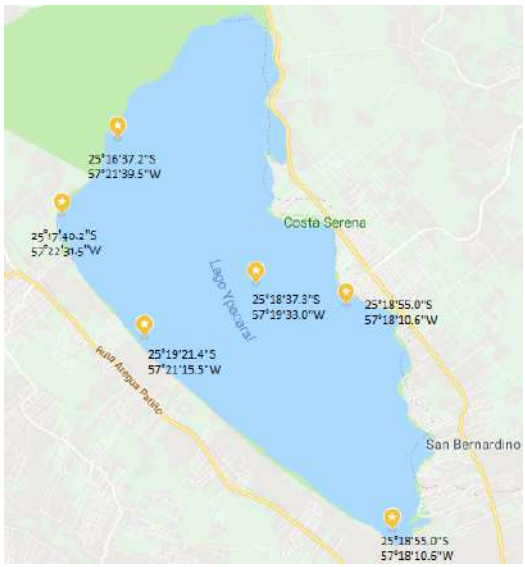


Figura 1. Distribución geográfica de los puntos de muestreo del lago Ypacaraí. Fuente Google maps.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El espectro de masas obtenido muestra una similitud del 97% con el espectro de masa del di(2-etilhexil) adipato obtenido de la base de datos NIST 08. La presencia del ion "target" o cuantificador m/z = 129 y los iones cualificadores m/z = 112 y m/z = 147 coinciden con el espectro obtenido por Lo Turco et al. (2015) [10] y Aragón et al. (2012) [11].

El CCl_4 y $(CH_3)_2CO$ fueron seleccionados como disolventes extractante y dispersante respectivamente. La recuperación obtenida del analito se evaluó como factor respuesta. La recuperación obtenida con esta combinación (87 % a 93 %.) difiere significativamente (p=0,05) de las demás combinaciones.

La técnica DLLME aplicada en la extracción del compuesto DEHA, fue optimizada mediante la aplicación de un diseño tipo Doehlert en el que se evaluaron las variables fuerza iónica, volumen y proporción de mezcla extractante dispersante.

El grafico de Pareto obtenido (Figura 2) muestra que la variable proporción de disolventes extractante-dispersante tiene un efecto significativo y positivo en la recuperación del analito.

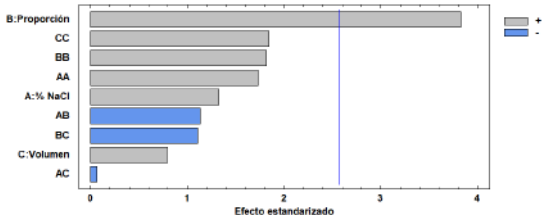


Figura 2. Diagrama de Pareto de los efectos de la ampliación del diseño Doehlert de 3 variables. Fuente: Statgraphic Centurion XVI.

Con los resultados de la recuperación obtenida en los 15 experimentos, se obtuvo un gráfico de superficie de respuesta (Figura 3) en donde se aprecia cuáles son las condiciones óptimas para la extracción del analito considerando las variables estudiadas.

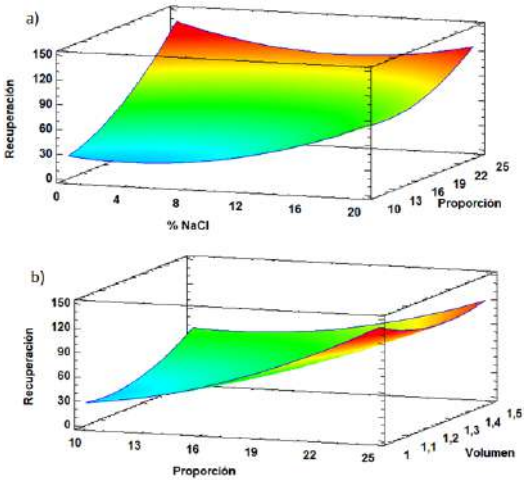


Figura 3. a) Superficie de respuesta de la recuperación del analito como función del % NaCl y la Proporción de extractante – dispersante. b) Superficie de respuesta de la recuperación del analito como función del volumen y la Proporción de extractante – dispersante. Fuente: Statgraphic Centurion XVI.

Los resultados obtenidos de la optimización de método DLLME son interesantes porque en comparación con otros métodos de extracción, utiliza pequeñas cantidades de solventes, es una técnica rápida, sencilla, amigable con el medioambiente, eficaz y sobre todo de bajo costo.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos en la evaluación de las características de

desempeño durante la validación del método analítico.

Tabla 1. Resultados obtenidos para los parámetros de validación de los métodos de análisis de DEHA en agua superficial.

Parámetros de validación	Valores obtenidos
Selectividad	Selectivo
LOD	0,004 mg.L^{-1}
LOQ	0,014 mg.L^{-1}
Intervalo de trabajo	0,020 – 0,5 mg.L^{-1}
Linealidad	R = 0,998
Sensibilidad	0,180773
Veracidad	16,86 %
Precisión	2,37 % (S_r)
	3,78 % (S_I)

Las características de desempeño del método fueron evaluadas siguiendo los lineamientos de la guía CITAC-EURACHEM 2014 [8], las cuales resultaron satisfactorias para los requisitos del método.
El método analítico validado se aplicó correctamente a las muestras del lago. El valor máximo tolerable para agua potable es de 0,4 mg. L^{-1} [12], como se puede observar en la Figura 4, el punto 5 del primer muestreo supera este límite, los demás puntos de esta y las siguientes campañas se encuentran dentro de lo tolerable.

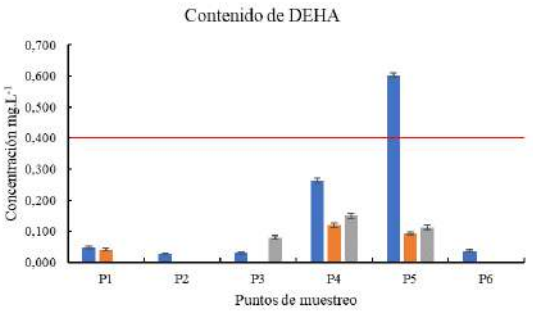


Figura 4. Contenido de DEHA en el Lago Ypacaraí. La línea roja marca el límite máximo tolerable según EPA [12]. Las barras azules ■, naranja ■ y gris ■ corresponden a las primeras, segunda y tercera campañas de muestreos respectivamente.

No se han encontrado estudios similares sobre la presencia de DEHA en aguas superficiales en países de la región, sin embargo Barnabé et al. (2008) [2] han detectado 0,147 mg.L^{-1} de DEHA en aguas efluentes de una planta de tratamiento en Montreal, Canadá y 0,014 mg.L^{-1} de DEHA en las aguas del río Saint Lawrence.
Paralelamente dentro del mismo estudio, han determinado además cantidades significativas de productos de degradación de DEHA como 2-etilhexanol, 2-etilhexanal y ácido 2-etilhexanoico en el efluente y en el río Saint Lawrence.

Por su parte Aragón et al. (2012) [11] estudiaron la presencia de DEHA en el material particulado del aire del puerto de Tarragona y determinaron valores de 0,36 ng.m^{-3} y 1,08 de ng.m^{-3} de DEHA.
Cabe resaltar que Han and Liu (2018) [13] han determinado 0,63 mg.g^{-1} de DEHA en krill antártico liofilizado y 2,16 mg.g^{-1} de DEHA en aceite de krill antártico. Concluyen que DEHA puede presentar una amenaza para la supervivencia y reproducción del krill antártico, que a su vez es un importante eslabón en la cadena alimentaria en el océano.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La técnica DLLME optimizada y el método analítico desarrollado y validado han posibilitado la correcta cuantificación del compuesto di(2-etilhexil) adipato en aguas superficiales del lago Ypacaraí. Hasta ahora, DEHA no ha sido estudiado en aguas superficiales de Paraguay, este hecho hace que este trabajo sea de interés sobre todo por su aplicación a en cause hídrico muy importante para el país. Se considera al compuesto DEHA como contaminante del lago por ser un aditivo en la industria del plástico y no es un componente natural de los cauces hídricos.
Con la información obtenida de los resultados de los análisis aplicados a las muestras de

aguas superficiales del Lago Ypacaraí se concluye que existe una contaminación actual de sus aguas con el compuesto di(2-etilhexil) adipato, dicha información podrá ser utilizada para futuras investigaciones.

5. REFERENCIAS

[1] LÓPEZ MOREIRA M, G. A., L. Hinegk, A. Salvadore, G. Zolezzi, F. Hölker, R. A. Monte Domecq S, M. Bocci, S. Carrer, L. De Nat, J. Escribá, C. Escribá, G. A. Benítez, C. R. Ávalos, I. Peralta, M. Insaurralde, F. Mereles, J. M. Sekatcheff, A. Wehrle, J. F. Facetti-Masulli & J. F. Facetti. Eutrophication, Research and Management History of the Shallow Ypacaraí Lake (Paraguay). Sustainability, 2018. Vol 10, Iss 7, p 2426, (7), 2426. https://doi.org/10.3390/su10072426

[2] BARNABÉ, S., I. Beauchesne, D. G. Cooper & J. A. Nicell. Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. Water Research, 2008. 42, 153-162.

[3] GIL, M. Soto, A. Usma J. & Gutiérrez, O. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments, 2012. 7, 52-73.

[4] ZHOU, S., Moody, B. Aikawa, A. Yip, B. Wang & J. Zhu. In Vitro Dermal Absorption of Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) in a Roll-On Deodorant Using Human Skin. Journal of Toxicology & Environmental Health: Part A, 2013. 76, 157-166.

[5] FARAJZADEH, M. & Khoshmaram L. Development of dispersive liquid-liquid microextraction technique using ternary solvents mixture followed by heating for the rapid and sensitive analysis of phthalate esters and di(2-ethylhexyl) adipate. J Chromatogr A, 2015. 1379, 24-33.

[6] UNITED STATES ENVIRONMENTAL AGENCY – EPA. EPA 606 Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water - Supplement III (EPA/600/R-95-131)

[7] REZAEE, M., Y. Assadi, M.-R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi & S. Berijani. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction. Journal of Chromatography A, 2006. 1116, 1-9.

[8] EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.

[9] FARAJZADEH, M. A., M. Bahram & J. Å. Jönsson. Dispersive liquid–liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-diode array detection as an efficient and sensitive technique for determination of antioxidants. Analytica Chimica Acta, 2007. 591, 69-79.

[10] LO TURCO, V., G. Di Bella, A. Potortì, M. Fede & G. Dugo. Determination of plasticizer residues in tea by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. European Food Research & Technology, 2015. 240, 451-458.

[11] ARAGÓN, M., R. M. Marcé & F. Borrull. Determination of phthalates and organophosphate esters in particulated material from harbour air samples by pressurised liquid extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Talanta, 2012. 101, 473-478.

[12] UNITED STATES ENVIRONMENTAL AGENCY – EPA. (2018) Drinking Water Standards and Health Advisories. Available in https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/2018-drinking-water-standards-and-advisory-tables Accessed 24, Sep 2018.

[13] HAN, X. & Liu D. Di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) detection in Antarctic krill (Euphasia superba Dana). POLAR RESEARCH, 2018. 37. https://doi.org/10.1080/17518369.2018.1457395

OPTIMIZACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA APLICACIÓN DE ESTIMULACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA ESPECIE CULTIVADA (YUCA)

Escobar Martínez, Luis Miguel[1]; Arrieta Almario, Álvaro Ángel[2]; Pinedo Hernández, José Joaquín[3]; Rodríguez Páez, Luis Alfonzo[4]

[1] Departamento de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de investigación participativa de los pequeños productores de la costa atlántica (INVEPAR). Universidad de Córdoba. lumiesma@gmail.com
[2] Departamento de Biología y Química. Grupo de investigación Conservación de recursos hídricos y alimentos (CRHIA). Universidad de Sucre. alvaro.arrieta@unisucre.edu.co
[3] Departamento de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de investigación en aguas, química aplicada y ambiental. Universidad de Córdoba. josejph@hotmail.com
[4]Departamento de Agronomía. Facultad de Ciencias Agrícolas. Grupo de investigación participativa de los pequeños productores de la costa atlántica (INVEPAR). Universidad de Córdoba. larguez@fca.edu.co

Resumen

El objetivo de este trabajo fue establecer una técnica estandarizada para la electroestimulación de tejidos y/o semillas de especies cultivadas. Para ello, se utilizó una celda electroquímica cuadrada con electrodos inertes de acero inoxidable, nitrato de potasio (KNO_3) como solución electrolítica y un transformador de 110 Voltios (CA) de entrada y salidas. Se ensayaron 78, 200, 400, 600, 722, 944, 1244 y 1467 V/m (CA) con tiempos de aplicación de: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos. La temperatura es el resultado de la interacción de los factores evaluados; tiempo de exposición, campo eléctrico y concentración de nitrato de potasio. Adicionalmente, utilizando concentraciones de KNO_3 diluidas se pueden aplicar campos eléctricos sin que la temperatura aumente progresivamente. Después de realizar la electroestimulación es posible que la exposición a campos eléctricos afecte el número de brotes de yuca tanto de manera positiva como negativa dependiendo de la concentración utilizada.

Palabras claves: Campos eléctricos**,** Electroestimulación, Sistema electroquímico, Solución electrolítica, Yuca.

1. INTRODUCCIÓN

Las especies cultivadas de gran importancia y de interés agronómico, industrial, medicinal entre otras, tienen problema para desarrollarse de manera normal al momento de ser establecidos los cultivos. La electroestimulación puede ser una alternativa para solucionar este tipo de inconvenientes como reporta Doria et al. 2017 [1], encontrando precocidad en la germinación de estacas de yuca.

Lo que se sabe sobre la estimulación de plantas y semillas se basa en campos magnéticos y poco sobre campos eléctricos.

Varios autores han discutido sobre este tipo de estudios, por ejemplo, Yano et al. 2004 [2], investigaron la tasa de captación de CO_2 fotosintética y los parámetros de crecimiento tempranos del rábano, exponiendo plántulas a un campo magnético de frecuencia extremadamente baja inmediatamente después de la germinación, encontrando que la exposición continua a un campo magnético estático paralelo sinusoidal afecta el crecimiento temprano de las plántulas de rábano.

Dymek et al [3], Evaluaron el efecto de los campos eléctricos pulsados en la germinación de semillas de cebada, encontrando que estos incidieron en la emergencia de la radícula sin

afectar significativamente la actividad metabólica general de las semillas.
Teniendo en cuenta las limitaciones de los resultados obtenidos por los trabajos anteriores a ciertas plantas y debido a que no existe una investigación que permita la exploración con diferentes cultivos, en el presente trabajo se reporta conocimiento acerca del comportamiento de la celda electroquímica, mediante la aplicación de diferentes campos eléctricos a diferentes tiempos y posteriores tratamientos en el cultivo de yuca el cual es de importancia agronómica.

2. METODOLOGÍA

Se utilizó una celda electroquímica rectangular con plástico transparente por ser un material no conductor, con dos electrodos de acero inoxidable ubicados en forma vertical, utilizando 200 mL de nitrato de potasio (KNO_3) a tres concentraciones 0.005, 0.01 y 0.05 M y un transformador con 110 Voltios (CA) de entrada. Se evaluaron campos eléctricos de: 78, 200, 400, 600, 722, 944, 1244 y 1467 V/m (CA) con tiempos de aplicación de: 5, 10, 15, 20, 25 y 30 minutos, considerando la temperatura de la solución electrolítica durante el proceso como una respuesta al tratamiento electroquímico empleado [1]. El diseño estadístico utilizado fue un arreglo factorial con tres replicas.
Posteriormente se tomaron estacas de yuca de dos nudos para aplicarle la electroestimulación y sembrarlas en bandejas platicas mediante un diseño completamente al azar, haciendo lectura del numero de brotes totales a los 7 días.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del sistema electroquímico.

Se realizó la caracterización de la celda electroquímica registrando la temperatura del sistema para tres concentraciones de solución electrolítica de KNO_3 y diferentes campos eléctricos.

3.1.1. Tendencia de la temperatura respecto al campo eléctrico.

El comportamiento de la temperatura del sistema electroquímico en función de las tres concentraciones y los campos aplicados se muestra en la figura 1.
La tendencia de las tres concentraciones es similar hasta 200 V/m, a partir de ahí la curva para la solución de 0.05 M aumenta progresivamente y posteriormente tiende a estabilizarse, a diferencia de las otras concentraciones las cuales se comportan de manera análoga presentando temperaturas menores la más diluida.

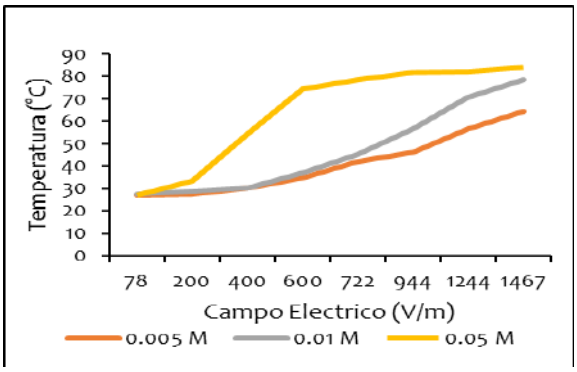


Figura 1. Variación de la temperatura en función de los campos.

Cuando se aplican campos eléctricos menores a 600 V/m y concentraciones 0.005 y 0.01 M las temperaturas son menores a 37 °C, coincidiendo con Souza et al. 2016 [4], los cuales evaluaron el efecto de la temperatura sobre la germinación de semillas de *P. aculeata* y *P. grandifolia* observando como la mejor respuesta de germinación a 30 °C y 33 °C, respectivamente, con una mayor fuerza de germinación y menos días para alcanzar el 63.21% de las germinaciones.
Según Doria et. al 2017 [1], los tratamientos electroquímicos afectan el tiempo de germinación de las semillas asexuales de yuca, permitiendo la aplicación de

tratamientos con tiempos menores o igual a 5 min y voltajes sin
mortalidad significativa de las estacas.
En microorganismos los campos eléctricos también tienen aplicación, por ejemplo Ramires-cadavid et al. 2010 [5] evaluaron el crecimiento del hongo *G. lucidum* bajo cultivo sumergido para optimizar la producción de biomasa.

3.2.1. Tendencia de la temperatura respecto al tiempo de exposición.

Hubo diferencias significativas en la variación de la temperatura, como se muestra en la figura 2. Las variables que intervienen son el tiempo medido en minutos y la temperatura medida en grados centígrados.
En términos globales, la figura 2 muestra el comportamiento progresivo de la variable temperatura en un intervalo de 5 a 30 minutos, en el que ha experimentado altas y posterior tendencia a estabilizarse prevaleciendo esta última.
La figura 2 inicia en tiempo de 5 minutos con temperaturas de 33.2, 36.2 y 47.9 °C para las concentraciones de 0.005, 0.01 y 0.05 M respectivamente, mostrando diferencias significativas, la tendencia es ascendente hasta el minuto 15, de modo que en tal lapso aumentó 8.4, 11.9 y 18.2 °C para colocarse en 41.6, 48.1 y 66.1°C.

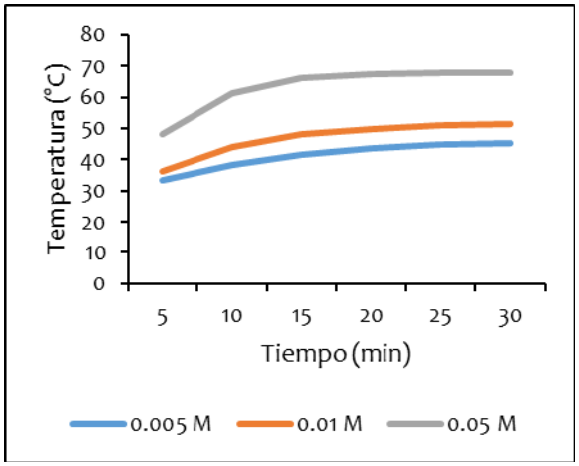


Figura 2. Evolución de la temperatura en función del tiempo.

Tiene un crecimiento poco evidente de 15 a 20 minutos; durante esos 5 minutos crece muy poco, por lo que de ahí en adelante se nota una tendencia constante. En la figura 2, se reportan las temperaturas menores las cuales se obtienen con concentraciones de 0.005 y 0.01 M, aplicando voltajes menores a 400 V/m.

3.3.1. Interacción campo eléctrico - tiempo de exposición.

Durante el intervalo de tiempo entre 5 y 30 minutos en el cual se aplicaron los siguientes campos eléctricos; 78, 200 y 400 V/m a las soluciones de nitrato de potasio de concentración 0.005 y 0.01 M, no hubo efecto significativo en la temperatura del sistema electroquímico como se muestra en la figura 3 y 4, sin embargo, es importante destacar que después 400 V/m con la evolución temporal se observa una tendencia en aumento de la temperatura.

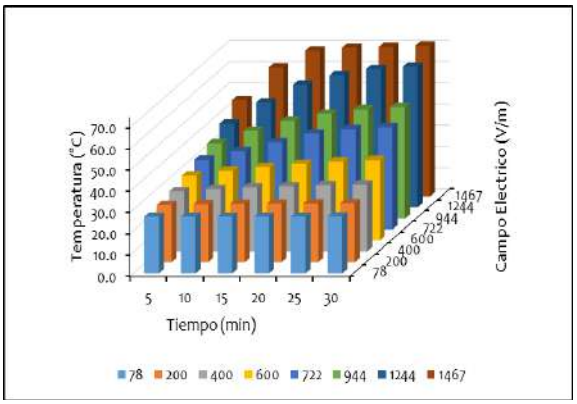


Figura 3. Variación de la temperatura en función del campo eléctrico y tiempo a concentración constante de 0.005 M

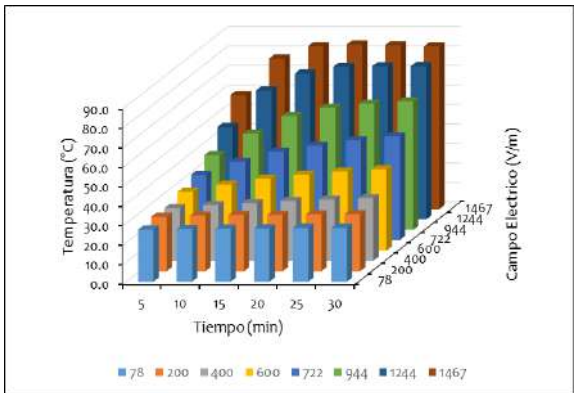


Figura 4. Variación de la temperatura en función del campo eléctrico y tiempo a concentración constante de 0.01 M

Cuando el tiempo de explosión fue menor o igual a 15 minutos se obtuvieron temperaturas menores a 35 °C en el sistema electroquímico con la aplicación de campos eléctricos de 78 hasta 600 V/m, permitiendo temperaturas mucho menores que el resto de los tiempos, con diferencia significativas a partir de los 722 V/m, considerando la temperatura un factor determinante en la germinación de semillas sexuales y asexuales coincidiendo con los resultados de Duplancic et al. 2015 [6], los cuales evaluaron el efecto de la temperatura y de tratamientos pregerminativos sobre la germinación de semillas del bosque xérico de *A. araucana*, encontrando que las temperaturas de germinación mínima y máxima son 15 y 30°C siendo 25°C la temperatura óptima.

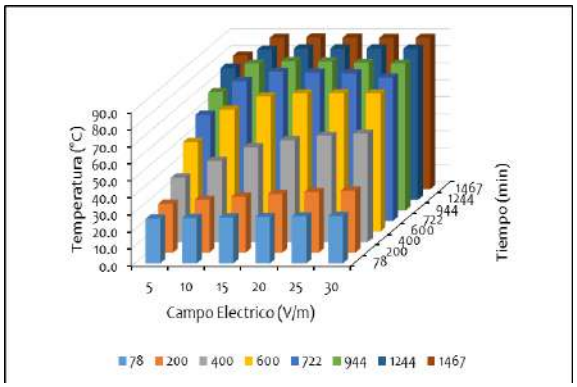


Figura 5. Variación de la temperatura en función del campo eléctrico y tiempo a concentración constante de 0.05 M

Los tiempos durante los cuales se sometió a diferentes campos eléctricos la solución de mayor concentración 0.05 M, tuvieron efecto significativo en la temperatura del sistema electroquímico cuando fue sometido a mayor de 200 V/m como se muestra en la figura 5. Obteniendo temperaturas menores a 30°C cuando se le sometió a 78 V/m en todos los tiempos, es importante destacar que a partir de los 10 minutos y 200 V/m se observa una tendencia a obtener temperaturas mayores a 30°C, sin sobrepasar los 40 °C.

Tabla 1. Numero de brotes totales de yuca a los 7 días después de aplicar campos eléctricos variables a tiempo constante.

	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9
Brotes totales	9.0	7.0	9.5	8.0	7.5	5.0	9.0	8.5	0.0
Significancia	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	*	n.s	n.s	*

Campos y concentración: 0.000156 M y 0, 700, 2411 V/m (T1, T2, T3); 0.00125 M y 0, 700, 2411 V/m (T4, T5, T6); 0.01 M y 0, 700, 2411 V/m. n.s: no significativo.

Los resultados muestran diferencias significativas para T6 y T9 (tabla 1) en el número de brotes totales, en el resto de tratamientos no hubo diferencias, sin embargo, se muestra como el optimo T3.

4. CONCLUSION

La temperatura es el resultado de la interacción de los factores evaluados; tiempo de exposición, campo eléctrico y concentración de nitrato de potasio. Utilizando concentraciones más diluidas se pueden aplicar valores de campos eléctricos sin que la temperatura aumente progresivamente. Es posible que la exposición a campos eléctricos afecte el número de brotes de yuca tanto de manera positiva

como negativa dependiendo de la concentración utilizada.

5. REFERENCIAS

[1] A. Doria Carlos, A. Arrieta Alvaro, M. Oviedo Juan, y B. Segura Alonso, «Stimulation of Cassava Germination through the Application of Electrochemical Treatments», *Adv. J. Food Sci. Technol.*, vol. 15, n.º SPL, 2018.

[2] A. Yano, Y. Ohashi, T. Hirasaki, y K. Fujiwara, «Effects of a 60 Hz magnetic field on photosynthetic CO2 uptake and early growth of radish seedlings», *Bioelectromagnetics*, vol. 25, n.º 8, pp. 572-581, dic. 2004.

[3] K. Dymek *et al.*, «Effect of pulsed electric field on the germination of barley seeds», *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 47, n.º 1, pp. 161-166, jun. 2012.

[4] L. F. Souza, B. F. Gasparetto, R. R. Lopes, y I. B. I. Barros, «Temperature requirements for seed germination of Pereskia aculeata and Pereskia grandifolia», *J. Therm. Biol.*, vol. 57, pp. 6-10, abr. 2016.

[5] D. A. Ramírez-Cadavid, A. R. Galindo-Muñoz, P. A. Zapata-Ocampo, D. F. Rojas-Vahos, C. Fernández-Ossa, y L. Atehortúa-Garcés, «Efecto De Los Campos Eléctricos Sobre La Producción De Biomasa Micelial Del Hongo Medicinal Ganoderma Lucidum [(W. Curt.: Fr.) P. Karst. (Ganodermataceae)]», *Actual. Biológicas*, vol. 32, n.º 92, pp. 5-17, jun. 2010.

[6] María Andrea Duplancic, Eduardo Martínez Carretero, Bruno Cavagnaro, Mario Herrera Moratta, Ana Laura Navas Romero, «Factores que inciden en la germinación de Araucaria araucana (Araucariaceae) del bosque xérico», 2015, vol. 47, pp. 71-82.

BIOCONVERSIÓN DE DESECHOS DE CRUSTÁCEOS MEDIANTE FERMENTACIÓN LÁCTICA Y MALOLÁCTICA PARA LA OBTENCIÓN DE QUITOSANO

Rosero Narváez, Christian Jesús[1]; Novillo Logroño, Fernando[2]

[1] Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Central del Ecuador. Ecuador. cris_jes5@hotmail.com
[2] Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Central del Ecuador. Ecuador. fnovillo@uce.edu.ec

Resumen

La quitina es un polímero natural que está presente en los exoesqueletos de los crustáceos, arácnidos y muchos insectos. En esta investigación se extrajo la quitina mediante bioconversión de los desechos de camarón (*Farfantepenaeus brevirostris*) y cangrejo (*Ucides occidentalis*) por fermentación láctica (FL) y como una nueva propuesta mediante fermentación maloláctica (FML) para posteriormente obtener quitosano. Para llevar a cabo las fermentaciones se diseñó un biorreactor, en el cual se mantuvo los sustratos durante 2 y 3 semanas. En este proceso se genera ácido láctico que es el responsable de la desmineralización de los desechos de los crustáceos. Posteriormente se realizó una hidrólisis básica con NaOH al 5% para la desproteinización de los exoesqueletos y un blanqueado con una solución de NaClO al 1%. Para el proceso de desacetilación de quitina a quitosano se utilizó como fuente alternativa de energía un microondas acoplado a un equipo de reflujo que se trabajó a una potencia de 700 W. Los rendimientos obtenidos de quitina y quitosano estuvieron entre 28 y 33% y los grados de desacetilación de quitosano entre 68 y 77%, respectivamente, el quitosano obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja, viscosimetría, microscopia óptica y titulación potenciometrica. Finalmente, esta investigación abre nuevas alternativas de obtención de quitosano mediante métodos mixtos químicos-biológicos que permiten darles un valor agregado a desechos de crustáceos y a sustratos como el suero lácteo y zumos de frutas.

Palabras claves: Quitosano, *Farfantepenaeus brevirostris*, *Ucides occidentalis*, fermentación láctica, fermentación maloláctica.

1. INTRODUCCIÓN

En el presente proyecto de investigación se expone la extracción de quitina mediante fermentación láctica y maloláctica para la posterior obtención de quitosano a partir de desechos de crustáceos tales como el camarón y el cangrejo, desechos que se generan en grandes cantidades por su consumo y por su procesamiento a nivel industrial y no son tratados de manera adecuada. Estudios anteriores han demostrado que los desechos de crustáceos pueden ser utilizados como materia prima para la producción de quitina y proteínas [1].

El proceso de extracción química de la quitina genera contaminantes químicos debido a las cantidades de ácidos y bases fuertes utilizadas. Es por esto que surge la necesidad de disminuir el uso de estos compuestos y buscar alternativas como es el uso de ácidos orgánicos tales como el ácido málico y el ácido láctico. Además, es importante usar nuevas fuentes energéticas como la energía microondas para la obtención de quitosano, siguiendo los principios de la química verde.

2. METODOLOGÍA

2.1. Extracción de quitina

- Lavado y secado

Se realizó un lavado exhaustivo de los desechos tanto de camarón como de cangrejo y se secó la muestra al ambiente por 48 horas y se redujo el tamaño de partícula.

- Desmineralizado

Se diseñó un biorreactor para desmineralizar la materia prima. Este biorreactor consiste en un erlenmeyer de 1 L, al cual se le colocó un tapón de caucho No 9 monohoradado con un tubo de desprendimiento. Se adaptó una manguera a este tubo y se la sumergió en un erlenmeyer que contenía una solución saturada de $Ca(OH)_2$, para de esta manera cuantificar el CO_2 que se generó.

En cada biorreactor se colocó aproximadamente 30 g de exoesqueleto de crustáceo molido y suero de leche o zumo de manzana según el tipo de fermentación.

- Desproteinado

Al residuo se lo sometió a reflujo con agitación magnética y una temperatura aproximada de 100°C con 100 mL de NaOH 5% durante 3 horas.

- Blanqueo

Al sólido que se obtuvo en el paso anterior se le adicionó aproximadamente 20 mL de solución de hipoclorito de sodio al 0,1%.

2.2 Mediciones de pH, CO_2 y Ca^{2+}

Se midió el pH del suero de leche y del jugo concentrado de manzana. Además se cuantificó el CO_2 como precipitado de $CaCO_3$ y el Ca^{2+} recuperado mediante absorción atómica.

2.3 Obtención de quitosano

En un balón de fondo redondo de 50 mL se adicionó 1,5 g de quitina extraída y 20 mL de una solución de NaOH al 50%. La mezcla se calentó hasta ebullición en un montaje adaptado para reflujo en periodos de 1 min hasta completar 10 minutos utilizando un microondas a una potencia de 700 Watts.

2.4 Caracterización quitosano obtenido

- Porcentaje de desacetilación

Para esto se usó el método de áreas bajo la curva mediante espectroscopia IR [2] y mediante titulación potenciométrica.

Además, se caracterizó el quitosano por análisis de sus espectros IR, microscopia óptica mediante un microscopio AmScope MU1400 acoplado a una cámara fotográfica y mediante viscosidad se pudo determinar su peso molecular medio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los distintos tratamientos propuestos se los codificó de la siguiente manera.

Tabla 1. Factores del diseño factorial 2^3.

Factores	Nivel A (+)	Nivel B (-)
Materia prima (MP)	Camarón	Cangrejo
Tipo de fermentación (TF)	FL	FML
Tiempo de fermentación (TIEF)	3 semanas	2 semanas

	Materia prima	Tipo de fermentación	Tiempo de fermentación
UL2	(−)	(+)	(−)
UL3	(−)	(+)	(+)
UM2	(−)	(−)	(−)
UM3	(−)	(−)	(+)
FL2	(+)	(+)	(−)
FL3	(+)	(+)	(+)
FM2	(+)	(−)	(−)
FM3	(+)	(−)	(+)

3.1 Variación de pH en la fermentación láctica.

Tabla 2. Medias de los resultados de pH inicial y final de la fermentación láctica de desechos de crustáceos.

Materia Prima	Tiempo de fermentación, semanas	pH inicial	pH final
Camarón	2	5,79±0,16	3,13±0,24
Camarón	3	5,79±0,16	2,93±0,10
Cangrejo	2	5,89±0,18	2,96±0,13
Cangrejo	3	5,89±0,18	2,85±0,01

Esta disminución de pH se da por la producción de ácido láctico a partir de la actividad metabólica de las bacterias del género *Lactobacillus* que descomponen las fuentes de carbono, en este caso el azúcar añadido al sistema de reacción y la lactosa presente en el suero de leche.

3.2 Variación de pH en la fermentación maloláctica.

Tabla 3. Medias de los resultados de pH inicial y final de la fermentación maloláctica de desechos de crustáceos.

Materia Prima	Tiempo de fermentación, semanas	pH inicial	pH final
Camarón	2	5,16±0,28	3,70±0,01
Camarón	3	5,16±0,28	3,58±0,03
Cangrejo	2	5,12±0,12	3,66±0,16
Cangrejo	3	5,12±0,12	3,53±0,18

En la FML la disminución de pH por producción de ácido láctico se da en dos pasos, inicialmente la fermentación alcohólica y posteriormente una fermentación maloláctica, en donde el ácido málico del zumo de manzana se transforma en ácido láctico y CO2 por acción de las bacterias lácticas *Oenococus oeni* [3].
Considerando que la FML requiere de estas dos etapas, y con el propósito de acelerar el proceso de fermentación alcohólica se agregó una solución al 10% de levadura *Saccharomyces cerevisiae.*

3.3 Variación de CO_2 en los procesos de fermentación.

Se obtuvo valores similares entre 1087-1095 de CO2 en ppm para todos los tratamientos.
La similitud entre los valores de CO2 en ppm en cada uno de los tratamientos se debe a que el $Ca(OH)_2$ limitó la cantidad de CaCo3 como precipitado, es decir, una vez que se consumió todo el $Ca(OH)_2$ ya no fue posible la reacción con CO2 y por lo tanto no se conoce con certeza la cantidad total de CO2 producido en los procesos de fermentación láctica. Para esto se propone utilizar otro tipo de hidróxido con mayor solubilidad como puede ser el $Ba(OH)_2$.

3.4 Variación de Ca^{2+} en los procesos de fermentación.

Tabla 4. Medidas de absorbancia y cantidad de Ca^{2+} calculado.

Materia Prima	Tiempo de fermentación, semanas	Tiempo fermentación, semanas	*Ca^{2+}, ppm*
Cangrejo	FL	3	3685
Cangrejo	FML	3	3287
Camarón	FL	3	4923
Camarón	FML	3	4742

El ácido láctico que se produce durante el proceso de fermentación, reacciona con los minerales del calcio que se encuentran en los desechos de crustáceos, de esta manera se da su separación en primera instancia de la quitina, produciendo además lactato de calcio [4].

3.5 Rendimiento de quitosano

La quitina extraída a partir de exoesqueletos de cangrejo y camarón se indican en las siguientes figuras.

Figura 1. Quitosano obtenido a partir de exoesqueleto de camarón y cangrejo

Finalmente se calculó un rendimiento global de quitosano obtenido teniendo en cuenta la materia prima con la que se inició el proceso.

Tabla 5. Medias de los resultados de rendimiento de quitosano final para los distintos tratamientos.

Tratamiento	Promedio
UL2	28,68 ±0,12
UL3	29,09 ±0,90
UM2	27,98 ±1,13
UM3	29,24 ±1,95
FL2	30,73 ±0,13
FL3	32,98 ±0,10
FM2	32,79 ±0,82
FM3	30,75 ±0,43

En general se obtuvo rendimientos entre un 28 y 32% que están cercanos a los reportados en la literatura, por ejemplo, se han realizado algunos estudios de la obtención de quitosano a partir de métodos químicos, métodos biológicos y métodos de bioconversión mixta.

3.6 Comparación de espectros IR.

En las siguientes figuras se puede observar señales características entre 3400-3500 cm^{-1} que corresponden al alargamiento del enlace O-H de los grupos hidroxilos. Una característica importante en esta banda es la presencia de un hombro aproximadamente a 3200 cm^{-1}, debido a que existen solapamientos con otras señales características en esta zona, tal es el caso del alargamiento del enlace N-H proveniente de los grupos amino del quitosano. La señal entre 2900-3000 cm^{-1} se debe al alargamiento del enlace C_{sp3}-H de los grupos metilenos. Como la reacción de desacetilación no se da en la totalidad de la quitina aun existirán grupos amida en la estructura del biopolímero, es por esta razón que se observa entre 1600-1670 cm^{-1} la señal atribuida al enlace C_{sp2}=O del grupo amida (amida I), la señal entre 1540-1590 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión del grupo NH-R (amida II). El resto de bandas aparecen de forma similar tanto en la quitina como en el quitosano y representan su huella digital.

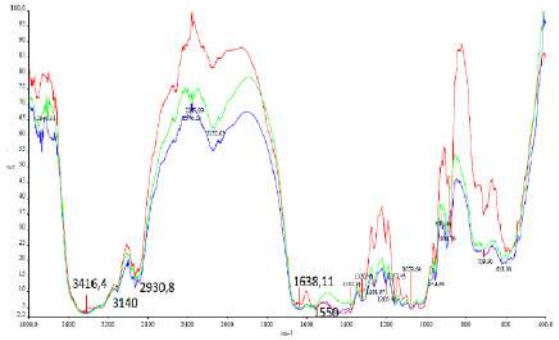


Figura 2. Espectro IR de quitosano (FL para camarón en 3 semanas ---, FL para cangrejo en 3 semanas --- y quitosano comercial ---.)

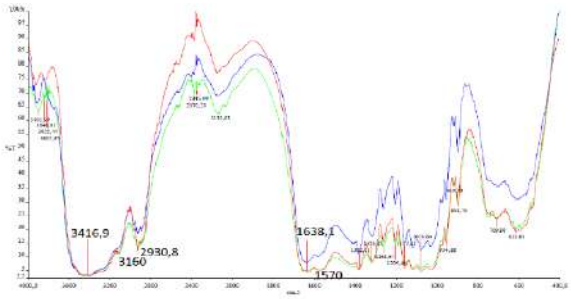


Figura 3. Espectro IR de quitosano (FML para camarón en 2 semanas ---, FL para camarón en 3 semanas --- y quitosano comercial ---.)

3.7 Determinación del grado de desacetilación por espectroscopia IR.

Para el cálculo del grado de desacetilación se aplicó el método propuesto por Baxter et al., (1992), el cual se basa en elegir la banda en 1655 cm^{-1} (C=O) característica de la amida I y como referencia la banda a 3450 cm^{-1}(O-H).

Los tratamientos en los que se obtuvo mayor grado de desacetilación fueron UL2 y FL3 73,40 y 77,43 respectivamente, en general se obtuvo mejores grados de desacetilación utilizando como materia prima el camarón. Cabe recalcar que mediante titulación potenciométrica de una muestra representativa se obtuvo un grado de desacetilación de 69,13%

3.8 Determinación del peso molecular del quitosano mediante viscosimetría.

La determinación del peso molecular se realizó para las 3 muestras que tuvieron el mayor grado de desacetilación.

Tabla 7. Pesos moleculares medios viscosimétrico.

Solución de Qs	$[n]$, cm^3/g	PM, g/mol
UL2	306,17	$4{,}18 \times 10^5$
FL3	260,73	$3{,}73 \times 10^5$
FM3	320,57	$4{,}39 \times 10^5$

En distintas investigaciones se reportan PM de quitosano mayores a 1×10^5, más específicamente De la Paz et al., [5] reporta PM cercanos a $3{,}10 \times 10^5$ ocupando métodos convencionales de desacetilación. En esta investigación se ocupó un microondas acoplado a un equipo de reflujo como una fuente alternativa de energía obteniendo un peso molecular medio entre 3×10^5 y 4×10^5 g/mol confirmando la eficiencia energética de este método alternativo de desacetilación.

3.9 Microscopia óptica.

Se observó las muestras más representativas de quitosano en un microscopio óptico con aumento de 4x y 40x, para lo cual se colocó una mínima cantidad de muestra directamente en el portaobjetos. En la figura 4 se puede observar una red polimérica entrecruzada tal y como lo reporta Ramírez et al. [6], las características de adsorción del quitosano se logran generando hidrogeles, en donde se retícula un monómero a un polímero ya formado, generando una red porosa de menor tamaño.

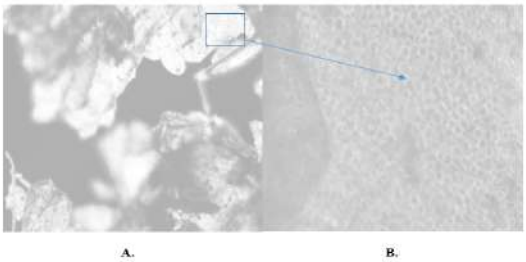


Figura 4.A. Quitosano de camarón por FL en 2 semanas observado a 4x B 40x.

4.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

Se obtuvo quitosano a partir de un proceso de bioconversión de desechos de crustáceos mediante fermentación láctica y maloláctica.

El rendimiento de la extracción de quitina a partir de los desechos de camarón fue entre 30 y 34%, en cambio, el rendimiento a partir de los desechos de cangrejo fue del 27 al 29%. Esta tendencia es similar para la obtención del quitosano.

El análisis de las variables de seguimiento, variación de pH, cantidad de Ca2+ y CO2 producido, muestran valores similares a los obtenidos en investigaciones anteriores, por lo tanto, se pudo verificar que el proceso de fermentación y producción de ácido láctico se llevó a cabo bajo las condiciones realizadas en esta investigación.

Se obtuvo quitosano a partir de la desacetilación de la quitina extraída utilizando microondas como una fuente alternativa de energía.

Se calculó el grado de desacetilación (GD) de quitosano mediante IR alcanzando valores entre 60-70% y mediante titulación potenciométrica se obtuvo un GD de 69%.

El peso molecular medio viscosimétrico del quitosano obtenido fue de 4,39 x 105, el cual está en concordancia con los reportados en la literatura.

4.2. Recomendación

Modificar la temperatura en los distintos tipos de fermentaciones y evaluar su efecto en la desmineralización de los desechos de crustáceos.

Utilizar inóculos de bacterias lácticas en los distintos tipos de fermentaciones y evaluar su efecto en la desmineralización de los desechos de crustáceos.

Aislar otros productos como colorantes y minerales que se generan durante el proceso de extracción de quitina, para buscar una potencial aplicación.

5. REFERENCIAS

[1] Escorcia, D., Hernández, D., Sánchez, M., & Benevente, M. (1). Design and assembly of a pilot plant for the extraction of chitin and proteins. Nexo Revista Científica, 22(2), 45-55.

[2]Baxter, A., Dillon, M., & Taylor, K. (1992). Improved method for i.r. determination of the degree of N-acetylation of chitosan. Biol Macromol.

[3]Parés, R. (1997). Biochemistry of microorganisms. España: Reverte.

[4]Xu, Y., Gallert, C., & Winter, J. (2008). Chitin purification from shrimp wastes by microbial deproteination and decalcification. Environmental Biotechnology.

[5] De la paz, N., Perez, D., Frenandez, M., Lopez, D., & Nogueira, A. (2013). Viscosimetric evaluation of chitosan. Ibero-American magazine of polymers, 14(2), 84-91.

[6] Ramirez, J., Rosas, P., Velásquez, M., Ulloa, J., & Arce, F. (2011). Lactic bacteria: importance in food and its effects on health. Fuente (Núm. 2), 2-16.

IDENTIFICACIÓN DE MICROORGANISMOS OBTENIDOS A PARTIR DE LIXIVIADOS DE RESIDUOS ORGÁNICOS DOMÉSTICOS

Mayor-Torrez, Víctor[1]; Agudelo-Tejada, Alexander[1]; García-Alzate, Luz[1*]; Padilla-Sanabria, Leonardo[1].

[1]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías. Grupo de Investigación Agroindustria de Frutas Tropicales AFT. Universidad del Quindío-Colombia.
*lsgarcia@uniquindio.edu.co

Resumen

Los lixiviados son sustancias líquidas de color amarillo y naturaleza ácida que segregan los residuos orgánicos, como uno de los productos derivados de su descomposición. El objetivo de esta investigación fue aislar e identificar microorganismos presentes en los lixiviados provenientes de residuos orgánicos domésticos de la Comuna 3 de la ciudad de Armenia. A partir de los residuos orgánicos domésticos (ROD) se obtuvieron los lixiviados por molienda y prensado, seguidos de siembra en diferentes medios de cultivo para identificar mediante actividad bioquímica los microorganismos presentes en estos lixiviados. Se obtuvieron 3,7L de lixiviado a partir de 22,5Kg de ROD, donde la caracterización microbiológica del lixiviado permitió determinar la presencia de bacilos Gram negativos, mesófilos aerobios y levaduras, correspondiendo a *Escherichia coli* y *Klebsiella*. Los microorganismos obtenidos a partir de lixiviados de ROD correspondieron a *Escherichia coli* y *Klebsiella*, los cuales podrían adaptarse en un período de tiempo corto a diferentes lixiviados, permitiendo ser usados como agentes en tratamientos de contaminantes mediante la degradación de carga orgánica.

Palabras clave: contaminantes; lixiviados; microorganismos; residuos orgánicos domésticos; tratamientos.

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la Ley 1259 de 2008 "los lixiviados son sustancias líquidas de color amarillo y naturaleza ácida que segregan los residuos orgánicos, como uno de los productos derivados de su descomposición" [1]; se producen como resultado de la degradación de la materia orgánica y como consecuencia de la infiltración de aguas lluvias.

La composición de los lixiviados varía de acuerdo con el tipo de residuos, las precipitaciones en el área, las velocidades de descomposición química y otras condiciones del lugar, con una alta carga orgánica, como lo establecen [2]. Tanto los residuos orgánicos como sus lixiviados contienen normalmente cantidades adecuadas de nutrientes, por lo que podrían constituir un medio adecuado para la proliferación de microorganismos.

El objetivo de esta investigación fue aislar e identificar microorganismos presentes en los lixiviados provenientes de residuos orgánicos domésticos de la Comuna 3 de la ciudad de Armenia.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Obtención del lixiviado:

A partir de los residuos orgánicos domésticos (ROD) suministrados de manera voluntaria por habitantes de la Comuna 3 de la ciudad de Armenia, se obtuvieron los lixiviados por molienda y prensado de los ROD.

2.2. Aislamiento e identificación de microorganismos:

Al lixiviado se le realizaron diluciones seriadas hasta 10^{-9} y posteriormente siembra en Agar Papa Dextrosa (PDA) suplementado con cloranfenicol para mohos y levaduras; Agar Plate Count (PCA) para microorganismos mesófilos aerobios y Agar MacConkey para bacterias Gram negativas.

Posteriormente, se realizó aislamiento de los microorganismos, los cuales fueron identificados mediante tinción de Gram, además de la evaluación de su actividad bioquímica, teniendo en cuenta lo establecido [3].

3. RESULTADOS

Se obtuvieron 3,7L de lixiviado a partir de 22,5Kg de ROD suministrados por habitantes de la Comuna 3 de la ciudad de Armenia, perteneciendo principalmente a cáscaras de frutas (16%), huevo (2%) y verduras como papa y plátano (82%), siendo similar a lo obtenido por [4] en la investigación realizada sobre diferentes estratos socioeconómicos de la ciudad de Armenia.

La caracterización microbiológica del lixiviado permitió determinar la presencia de bacilos Gram negativos, mesófilos aerobios y levaduras, los cuales se pueden observar en la figura 1.

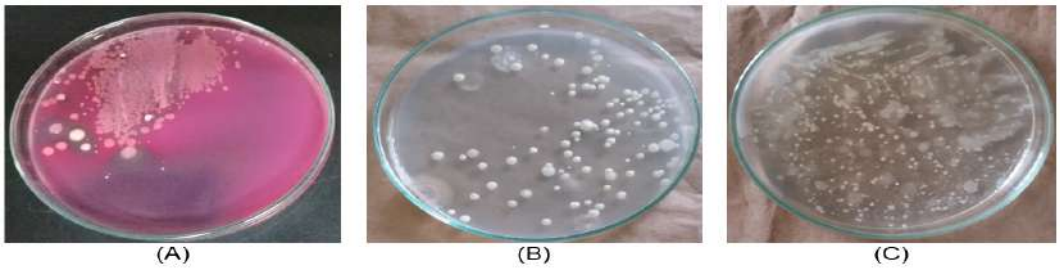


Figura 1. Microorganismos aislados a partir de la dilución 10^{-3} del lixiviado proveniente de ROD donde: A. Bacilos Gram negativos aislados en agar MacConkey; B. Levadura aislada en PDA suplementado con cloranfenicol; y C. Mesófilos aerobios aislados en PCA.

En la tabla 1 se muestran las características metabólicas de los bacilos Gram negativos; correspondiendo a *Escherichia coli* y *Klebsiella*, de acuerdo con la tabla de resultados reportada por [5].

Tabla 1. Características metabólicas de los microorganismos de interés.

TIPO DE MICRORGANISMO	PRUEBAS BIOQUÍMICAS					MICROORGANISMO
	TSI	LIA	CI	SIM	MR	

	Gas	Acido	Glucosa	Lactosa	Descarboxilación	Desaminación		Sulfuro	Indol	Motilidad	Fermentación	
Gram negativo	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	Mixta	*Escherichia coli*
Gram negativo	+	-	+	+	-	-	+	-	-	+	Mixta	*Klebsiella*

4. DISCUSIÓN

Los componentes de los ROD de los cuales se obtuvieron los lixiviados fueron similar a lo reportado por [4], donde encontró material orgánico no contaminado (cáscaras de plátano, yuca, papa y frutas, entre otros). Estos componentes generan un lixiviado con alta carga orgánica contaminante solubilizada.

La presencia de los microorganismos, mostrados en la figura 1 en el lixiviado, permite inferir que este constituye un medio para el crecimiento de microorganismos y por tanto podrían adaptarse en un período de tiempo corto, optimizando el proceso de degradación de contaminantes generados en los lixiviados. En cuanto a la caracterización de los bacilos Gram negativos mediante pruebas bioquímicas (Tabla 1) demostró que se trataban de microorganismos pertenecientes a la familia *Enterobacteriaceae* siendo anaerobios facultativos, los cuales responden al mismo tipo de fermentación capaces de degradar tanto glucosa como lactosa. Por tanto, estos microorganismos podrían llegar a ser de interés en el tratamiento de lixiviados provenientes ROD facilitando el proceso de remoción de la carga contaminante de carbohidratos, mejorando la eficiencia en la remoción de compuestos carbonáceos, permitiendo una disminución en los valores de la demanda bioquímica de oxigeno (DBO_5) y la demanda química de oxigeno (DQO).

5. CONCLUSIÓN

Los microorganismos obtenidos a partir de lixiviados de ROD correspondieron a *Escherichia coli* y *Klebsiella*, los cuales podrían adaptarse en un período de tiempo corto a diferentes lixiviados, permitiendo ser usados como agentes en tratamientos de contaminantes mediante la degradación de carga orgánica.

6. REFERENCIAS

1- Congreso de Colombia. (19 de diciembre de 2008). Por medio de la cual se instaura en el territorio nacional la aplicación del comparendo ambiental a los infractores de las normas de aseo, limpieza y recolección de escombros y se dictan otras disposiciones. [Ley 1259 de 2008]. DO: 47.208. 8 p. Recuperado de http://www.minambiente.gov.co.

2- Jaramillo, C. & Patiño, C. (2014). Sistema de biosorción de metales pesados de los lixiviados del relleno sanitario la esmeralda de la ciudad de Manizales.

(Tesis de maestría). Universidad de Manizales, Manizales, Colombia. 111 p. Recuperado de http://ridum.umanizales.edu.co.

3- Padilla, L. (2006). Manual del Laboratorio Microbiología. Universidad del Quindío. 39 p.

4- García-Alzate, L. (2016). Formulación de un alimento para pollos de engorde a base de la mezcla de concentrado comercial y el hongo Pleurotus ostreatus obtenidos a partir de residuos orgánicos domésticos. (Tesis de maestría). Universidad del Quindío, Armenia, Colombia. 136 p.

5- González, A., González, N. & López, N. (2015). Viabilidad y características culturales, tintoriales, morfológicas y bioquímicas de una colección bacteriana. Rev. Cubana, Med Mil. 44(1). Recuperado de: www.bvs.sld.cu.

ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE FIBROÍNA DE *Bombyx mori* L.

Guerrero Alvaréz, Gloria Edith [1]; Baena, Luz Marina[2]; Giraldo González, Maria Camila[3];

[1]Tecnologia Química, Grupo de Investigación de Oleoquímica. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. gguerrero@utp.edu.co

[2]Tecnología Química, Grupo de Investigación de Oleoquímica. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. lmbaena@utp.edu.co

[3] Tecnología Química, Grupo de Investigación de Oleoquímica. Universidad Tecnológica de Pereira. Colombia. mariacagiraldog@gmail.com

Resumen

El objetivo de esta investigación fue obtener fibroína de capullos de *Bombyx mori* L., caracterizar la proteína aislada mediante diferentes técnicas espectroscópicas y probar dos sistemas para la obtención de nanopartículas de fibroína mediante el método de antidisolvente.

La fibroína se extrajo de los capullos por disolución de carbonato de sodio 1M, a una temperatura de 70°C. La proteína obtenida, se caracterizó por espectroscopia Infrarroja con transformada de Furrier (IR-TF). Calorimetría de barrido (DCS), termogravimetría (TGA), y microscopia electrónica de barrido (SEM). Para la obtención de nanopartículas se implementó el método de antidisolvente usando dos sistemas: metanol y propanol. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron morfológicamente por SEM. Según los resultados la fibroína obtenida presento una estructura fibrosa con diámetros entre 6.796-10.49µm, un espectro característico de IR-TF con bandas y vibraciones características de esta proteína a 3269 cm^{-1} que se asocia al estiramiento vibracional N-H, en 1619 cm^{-1} y se encuentra una banda que puede ser asociada con el estiramiento vibracional C=O. El análisis de TGA mostro dos cambios representativos en 89°C y 295 °C relacionadas con la descomposición de la fibroína y en el espectro DCS a 76°C se observó un pico endotérmico que se relaciona con la evaporación de agua por absorción física, este cambio coincide con el observado en el comportamiento de TGA. Mediante la técnica de SEM se pudo observar la formación de nanopartículas de forma esférica con tamaños entre 469.9- 1764nm para el caso del metanol y nanopartículas entre 554.4-682nm para el caso del propanol. Si bien se espera mejorar este tamaño de partícula, se puede evidenciar la viabilidad para la formación de este tipo de materiales que podría tener gran aplicación para la encapsulación de compuestos activos.

Palabras claves: fibroína, nanopartículas, IR-FT, SEM.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales, han sido de gran interés para muchos investigadores durante décadas, desde el descubrimiento de los polímeros dendriméricos en la década de 1980 (1) involucrando nuevos materiales para áreas como la alimentaria, textil, química, medicina, tecnologías para la información y energía por mencionar solo algunas. Sus aplicaciones han alcanzado casi todos los aspectos de la vida (2).

En la actualidad se vienen usando las nanopartículas como sistemas transportadores donde se busca que estos sean biodegradables y con capacidad para controlar la tasa de liberación de compuestos. Para este propósito, se han utilizado muchos polímeros sintéticos y naturales que deben ser biocompatibles, biodegradables, de baja toxicidad y con propiedades mecánicas apropiadas (1).

La fibroína de seda (FS) es un biomaterial polimérico natural que puede abordar estos requisitos debido a sus propiedades estructurales únicas, capacidad de auto ensamblaje, resistencia mecánica, flexibilidad de procesamiento, biodegradabilidad y biocompatibilidad (3,4). Dentro de las ocho razas que se pueden encontrar de la familia Bombycoidea está la *Bombyx mori* L. (1). La cual se cultiva en Risaralda, particularmente el Hibrido Pilamo 1 que se obtuvo en condiciones de la región cafetera por lo tanto se encuentra disponible para el desarrollo de estudios. Teniendo en cuenta el potencial de la fibroína como biomaterial y su disponibilidad en la región, se realizó este estudio con miras a obtener nanopartículas de fibroína que puedan ser usadas para la nanoencapsulación de compuestos activos de diferentes extractos naturales.

2. METODOLOGÍA

Materiales: Se emplearon capullos de gusano de seda *Bombyx mori* L. Hibrido Pilamo 1 suministrados por la Asociación de Mujeres Mundo Café y Seda, del municipio de Guática Risaralda. Se retiro la borra de los capullos y se inactivaron las crisálidas de acuerdo a metodologías implementadas por estudios previos. Posteriormente se separaron las crisálidas del capullo mediante corte manual y el capullo se almacenó a temperatura ambiente, en un lugar fresco y protegido de luz.

Molienda del capullo *Bombyx Mori* L. hibrido Pilamo 1: se realizó con un molino de cuchillas (IKA MF 10 basic), hasta un espesor de 2mm aproximadamente.

Obtención de fibroína cruda (FC): Se realizó el desgomado del capullo de gusano de seda con una solución de carbonato de sodio 1M empleando agitación constante durante 1 h a 70°C según estudios previos (3,5).

Preparación de fibroína de seda líquida: La fibroína cruda se disolvió en una solución ternaria de $CaCl_2$ / CH_3CH_2OH / H2O (1: 2: 8), a una temperatura constante de 85°C y agitación constante durante 180 min, posteriormente se realizó una diálisis durante 72 h con agua destilada a 8°C y agitación constante, utilizando una membrana semipermeable de celulosa (Specta/Por Molecular porous 1000 Da).

Determinación del contenido total de proteínas: La evaluación del contenido total de proteínas se realizó mediante el método de Lowry, usando como estándar una solución de Albumina sérica. Se construyó una curva de calibración entre 100-1000 ppm a una longitud de onda de 470 nm, en un espectrofotómetro Thermo scientific, génesis 10S UV/VIS.

Obtención de nanopartículas de fibroína de seda: Se obtuvieron por el método de anti solvente (6). Se usaron los sistemas metanol y propanol. Las nanopartículas obtenidas en cada caso se separaron mediante centrifugado a 4,000 rpm por 15 min (Dos veces). Las nanopartículas se lavaron con agua ultrapura, se congelaron a -20°C y se liofilizaron (Labconco Freezone) a – 45°C y 1.3 psi.

Caracterización de la fibroína cruda y las nanopartículas de fibroína: Se emplearon, las técnicas de espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Furrier (IR-TF), calorimetría de barrido (DCS), termogravimetría (TGA) y microscopia electrónica de barrido (SEM), empleando las condiciones descritas por estudios de otros autores (7).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después del proceso de desgome se obtuvo una fibroína cruda (FC) equivalente al 87% de total del capullo. Se realizó la caracterización por las de la FC por técnicas espectroscópicas, obteniéndose un espectro infrarrojo del capullo de gusano de seda (figura 1a) y de la FC (figura 1b). En el espectro del capullo de seda se encontró: una banda en 3273 cm^{-1} que se asocia al estiramiento vibracional de grupos (OH^-) con enlaces de hidrógeno presentes en los residuos hidrofílicos correspondientes a la cadena lateral de sericina; una banda en 2926 cm^{-1} que se asocia a un estiramiento asimétrico de C-H; en 1616 cm^{-1} una banda del estiramiento vibracional del grupo C=O de formación en paralelo de la hoja lámina β de conformación de la fibroína (8–10).

La banda localizada a 1510 cm^{-1} posiblemente está asociada a un modo de flexión simétrica de N-H y un modo de estiramiento vibracional de C-N de la amida secundaria. Las bandas a 1439 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} se atribuyen a grupos OH de sericina y treonina de las cadenas laterales (8–10). La banda ubicada a 1228 cm^{-1} corresponde al grupo amino terciario. Para el espectro de la fibroína se puede encontrar una banda en 3269 cm^{-1} que se asocia al estiramiento vibracional N-H, en 1619 cm^{-1} se encuentra una banda que puede ser asociada con el estiramiento vibracional C=O, en 1513 cm^{-1} está presente una banda la cual puede corresponder al movimiento de flexión simétrica del enlace N-H y un modo de estiramiento vibracional de C-N de una amida secundaria. La señal correspondiente a la banda a 1382 cm^{-1}, corresponde a la flexión simétrica del CH_3. La banda relacionada con la presencia de grupo amino terciario, aparece a 1069 cm^{-1}, justo con una señal debida a un modo de flexión simétrica N-H, un modo de estiramiento C=O y modos de estiramiento del enlace peptídico (8–10).

Al realizar la comparación de los espectros infrarrojos (figura 1), se logran observar que las señales coinciden, ambos espectros están presentan los grupos funcionales más importantes como N-H, NH_2 , NH_3 y grupos C=O de las proteínas, pero que en el espectro de la fibroína, hay una variación debido a que ya no están presentes unas bandas (3273 correspondientes a OH^-) relacionados con la presencia de sericina, la cual si se encuentra en el espectro del capullo de gusano de seda, esto puede deberse a la separación de las proteínas que conforman el capullo de gusano de seda (8–10).

Las propiedades térmicas de la fibroína fueron realizadas por análisis termogravimétrico (TGA) y calorímetro de barrido diferencial (DSC), la gráfica azul representa el DSC y la gráfica verde indica el TGA, (figura 2).

En el espectro del análisis termogravimétrico se observaron dos regiones muy representativas. En 89 °C se presentó una perdida que se atribuye a la evaporación de agua retenida por la absorción física (8–10).

En 295°C se presentó una región atribuída a la descomposición de la fibroína asociada a la perdida de la estructura lamina β.

En el espectro del calorímetro de barrido diferencial DSC a 76°C se observó un pico

endotérmico que se atribuye a la evaporación de agua por absorción física, este cambio coincide con el observado en el comportamiento de TGA. En 130°C se observó una transición donde las regiones amorfas aumentan brevemente, hasta 195°C donde ocurre un proceso exotérmico; antes del evento de cristalización a 350°C donde se presenta una relajación estructural que permite una reorganización de la beta hoja de la proteína de fibroína (8–10).

De acuerdo con el análisis de la fibroína cruda mediante SEM (figura 3), se obtuvo un material fibroso con diámetros que oscilan entre 6.796-10.49µm y las fibras están entrelazadas entre sí, sin aparate porosidad.

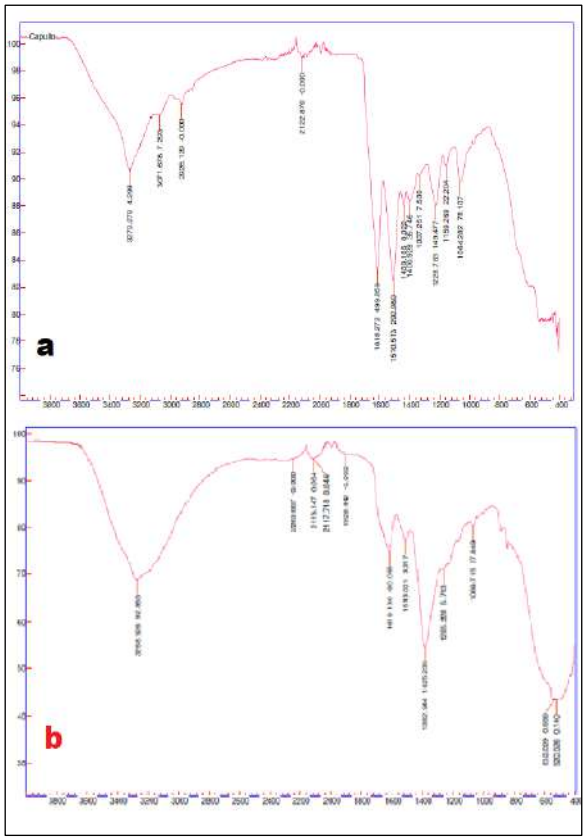


Figura 1. Espectro de infrarrojo del capullo del gusano de seda (a) Espectro infrarrojo de la fibroína a una solución de Na_2CO_3 1M, 70°C y 60 minutos (b).

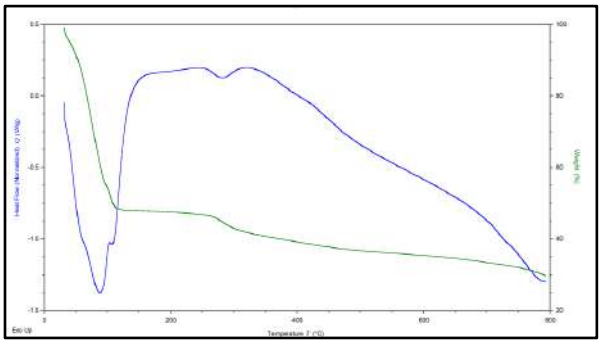


Figura 2. análisis de TGA y DSC de la fibroína cruda

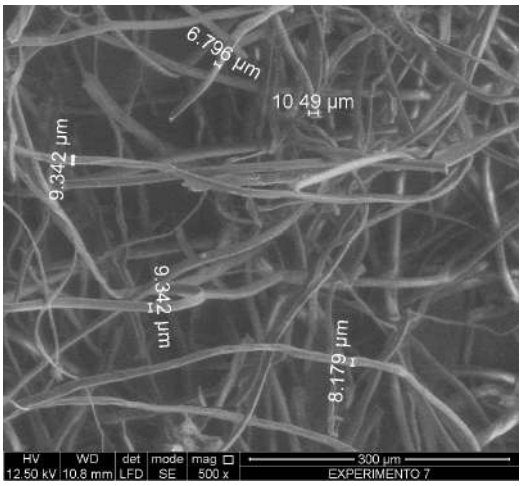


Figura 3. micrografía de la fibroína cruda.

Mediante el proceso de solubilización con la solución ternaria de cloruro de calcio, agua y etanol se logró la solubilización de 87.16 ± 9.15 % después del proceso de diálisis, lo que coincide con resultados reportados en otros estudios (3,6). La Cuantificación de la proteína según el método de Lowry, arrojo la ecuación:

$$Y= 0.0004X+0.1042 \quad \text{Ecuación (1)}$$

La solución presento una concentración $2.76x10^4$ mg/L. lo que indica que se logró obtener una alta concentración de la proteína solubilizada.

Las nanopartículas obtenidas con metanol y propanol se observan en las figuras (4, 5). Las partículas obtenidas con ambos solventes tienen una tendencia a aglomerarse, lo que dificulto determinar su morfología. Sin embargo, se logró establecer que las nanopartículas están entre 469.9- 1764nm con metanol y entre 554.4-682nm con propanol. Lo cual difiere de resultados reportados por otros estudios donde se ha logrado un tamaño de partícula < 100 nm y sin formar una aglomeración tan compacta entre las partículas (11). Esto puede deberse a que según otros estudios una alta concentración de la proteína causa una alta sobresaturación, lo que conduce a una rápida nucleación para producir partículas con un tamaño de partícula pequeño y una distribución de tamaño (11).

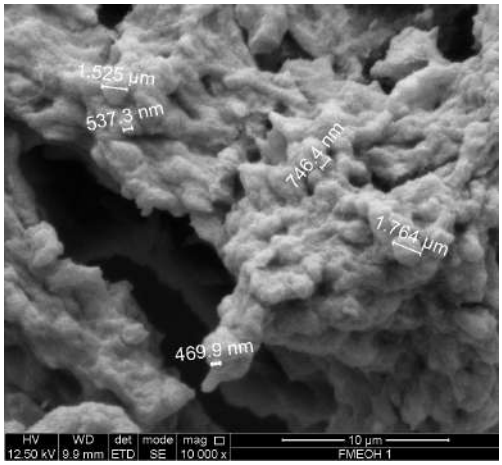


Figura 4. micrografía de las nanopartículas obtenidas usando como antisolvente metanol.

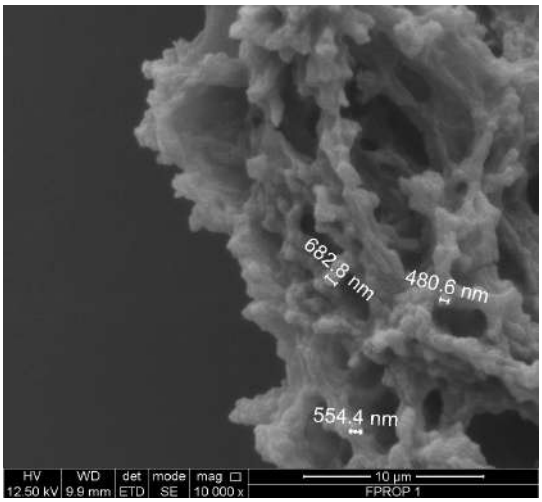


Figura 5. micrografía de las nanopartículas obtenidas usando como antisolvente propanol.

Las nanopartículas obtenidas en este estudio presentan forma esférica con aparente porosidad, similar a lo reportado por otros estudios (6,11), y con una morfología diferente a la que presenta la fibroína cruda. Lo que la convierte en un material con posibilidad de ser usado para la nanoencapsulación de compuestos activos presentes en extractos naturales.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 5.

Los resultados obtenidos en esta investigación confirman el potencial de la fibroína como material para obtención de nanopartículas con posibles usos para la encapsulación de compuestos activos. Sin embargo, se requiere mejorar el proceso de obtención para lograr nanopartículas más definidas y de menor tamaño.

6. REFERENCIAS

1. Zhao Z, Li Y, Xie M Bin. Silk fibroin-based nanoparticles for drug delivery. Int J Mol Sci. 2015;16(3):4880–903.

2. López De la Peña HY, López Badillo CM, Múzquiz Ramos EM, Hernández Centeno F, Hernández González M. Nanopartículas:

aplicaciones actuales y futuras en la industria alimentaria. Cienc cierta. 2016; 48:1–9.

3. Lozano-Pérez AA, Rivero HC, Pérez Hernández M del C, Pagán A, Montalbán MG, Víllora G, et al. Silk fibroin nanoparticles: Efficient vehicles for the natural antioxidant quercetin. Int J Pharm. 2017;518(1–2):11–9.

4. Mishra D, Iyyanki TS, Hubenak JR, Zhang Q, Mathur AB. Silk fibroin nanoparticles and cancer therapy [Internet]. Nanotechnology in Cancer. Elsevier Inc.; 2016. 19-44 p. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-39080-4.00002-1

5. Qu J, Liu Y, Yu Y, Li J, Luo J, Li M. Silk fibroin nanoparticles prepared by electrospray as controlled release carriers of cisplatin. Mater Sci Eng C [Internet]. 2014; 44:166–74. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.034

6. Zhang YQ, Shen W De, Xiang RL, Zhuge LJ, Gao WJ, Wang WB. Formation of silk fibroin nanoparticles in water-miscible organic solvent and their characterization. J Nanoparticle Res. 2007;9(5):885–900.

7. Santos SS, Rodrigues LM, Costa SC, Madrona GS. Antioxidant compounds from blackberry (Rubus fruticosus) pomace: Microencapsulation by spray-dryer and pH stability evaluation. Food Packag Shelf Life [Internet]. 2018;(December):0–1. Available from: http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.12.001

8. M.A. Koperska, D. Pawcenis, J. Bagniuk, M. M. Zaitz, M. Missori TL. Degradation markers of fibroin in silk through infrared spectroscopy. Polym Degrad Stab. 2014;1 05:185–96.

9. Cardenas Perez YC. Obtención de andamios de nanofibras por electrohilado, a base de quitosano / fibra del gusano de seda (bombyx mori) nativos, para aplicaciones biomédicas. Universidad Pedagogica y Tecnologica de Colombia; 2015.

10. F. Chen, D. Porter and FV. Silk cocoon (Bombyx mori): Multi-layer structure and mechanical properties. Acta Biomater. 2012; 8:2620–7.

11. Xie M Bin, Li Y, Zhao Z, Chen AZ, Li JS, Hu JY, et al. Solubility enhancement of curcumin via supercritical CO<inf>2</inf> based silk fibroin carrier. J Supercrit Fluids. 2015; 103:1–9.

DESARROLLO DE UNA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA DETERMINAR IBUPROFENO EN MUESTRAS FARMACÉUTICAS

Ospino Bossa, Orangel José [1]; Ramos Hernandez, Andrea [1]; Méndez López, Maximiliano [2]

[1] Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación de Química Supramolecular. Universidad del Atlántico. Colombia.
oospinobossa@mail.uniatlantico.edu.co, andrearamosh@mail.uniatlantico.edu.co
[2] Departamento de química y biología. Grupo de Investigación de Química Supramolecular. Universidad del Norte. Colombia. maximilianom@uninorte.edu.co

Resumen

La industria farmacéutica tiene dentro del marco de sus responsabilidades, garantizar la seguridad de los medicamentos hacia los pacientes y suplir sus necesidades. Una de las formas como se logra demostrar el compromiso adquirido con los pacientes, es cumpliendo los requisitos exigidos por los entes regulatorios de los diferentes países donde se comercializa el producto farmacéutico y ofreciendo los productos necesarios para mejorar su calidad de vida. Muchas de las técnicas utilizadas (Cromatografía liquida de alta precisión (HPLC) y Cromatografía gaseosa (GC)) para controlar los productos farmacéuticos, son complejas y costosas por los mantenimientos necesarios para garantizar su buen funcionamiento y por los entrenamientos que requiere el personal; además de esto, algunas veces, el tiempo de espera para obtener los resultados se hace extenso. Esta investigación está orientada a contribuir con el desarrollo de un método que use técnicas alternativas para ser utilizadas en el sector farmacéutico, como es el caso de las técnicas electroanalíticas; las cuales han demostrado ser altamente sensibles, específicas y con tiempos de análisis más cortos, en comparación con las metodologías tradicionales (HPLC). La determinación de ibuprofeno en muestras farmacéuticas se lleva a cabo empleando electrodos de pasta de carbono y pasta de carbono modificada con óxido de grafeno como electrodos de trabajo, los resultados obtenidos serán comparados y correlacionados con los resultados obtenidos a través de la determinación del mismo analito usando HPLC.

Palabras claves: Cápsula Blanda de Gelatina (CBG), *Electroquímica, Ibuprofeno, óxido de grafeno Pasta de carbono.*

1. INTRODUCCIÓN

El ibuprofeno (IBP) nombrado según la IUPAC como: Acido 2-(4-Isobutilfenil) propanoico, es una sustancia antiinflamatoria no esteroide (AINES) utilizado como analgésico y antipirético [1]. Este fármaco bloquea la enzima ciclooxigenasa, lo que inhibe la biosíntesis de prostaglandinas [2]. Su uso más común es como un alivio para los síntomas de la fiebre, calambres menstruales, dolores de cabeza, artritis y muchos otros dolores comunes [3-4].

La industria farmacéutica, en general, orienta sus objetivos al mejoramiento de la calidad de vida de los pacientes, brindando servicios y medicamentos innovadores, accesibles por su relación costo-beneficio y con categoría y estándares de calidad internacional. El IBP es

el producto farmacéutico más vendido en todo el mundo [3-4] y como cualquier otro medicamento, debe garantizar al paciente seguridad, calidad y eficacia, por ello, este producto se debe someter a rigurosas evaluaciones durante todas las etapas del proceso de manufactura para asegurar que el fármaco cumple con las especificaciones exigidas por los entes regulatorios de los mercados altamente regulados.

Los análisis exigidos por los entes regulatorios incitan a la utilización de métodos clásicos de análisis, como son: volumetría, gravimetría, espectroscopia ultravioleta-visible, técnicas cromatográficas, etc. El ibuprofeno 200 mg capsula blanda de gelatina (CBG) durante y después del proceso de su manufactura es controlado, con el fin de mantener los atributos de calidad del producto lote a lote. Algunos de los controles realizados al ibuprofeno 200 mg CBG, consiste en determinar su concentración en el producto y la mayoría de las veces se hace empleando la técnica de cromatografía líquida de alta precisión (HPLC), esta técnica es muy utilizada debido a su alta selectividad. Aunque la técnica HPLC es considerada una de las herramientas más poderosas para los avances analíticos; presenta algunas desventajas, como son: los análisis que emplean esta técnica resultan ser casi siempre muy costosos; debido a los mantenimientos preventivos que requiere el equipo para cumplir con las regulaciones, las capacitación que requiere el personal que lo administra, los complejos pretratamientos que requieren las muestras, la cantidad de insumos usados (Solventes, filtros, pre-columnas y columnas) y residuos generados. Además de esto, esta técnica (HPLC) necesita un acondicionamiento antes de realizar el análisis, lo que trae consigo largos tiempos de espera para obtener resultados; generando en algunas ocasiones una obstrucción en los procesos de producción y en el despacho de los productos.

Basado en la relevancia farmacéutica, la seguridad que deben brindar los productos farmacéuticos y los objetivos medicinales de IBP; aún es necesario y deseable la obtención de enfoques analíticos novedosos y progresivos de alta eficiencia para el control rígido de esta sustancia en dosis farmacéuticas y diferentes tipos de matrices [5]. El empleo de un método electroquímico es una excelente opción, debido a que generalmente esta técnica requiere poco tiempo para los análisis, los pretratamientos de la muestra son poco complejos, es una técnica novedosa, relativamente simple y con suficiente sensibilidad, fiabilidad para la determinación de ibuprofeno y de menor costo en comparación con los métodos clásicos que emplean HPLC, usados rutinariamente en las empresas farmacéuticas [6].

Hoy en día, los métodos electroquímicos representan una poderosas herramienta analítica y financieramente modesta, eficiente en el tiempo, la cual con los electrodos de trabajo adecuados puede ser selectiva, sensible y cómoda para cuantificar una amplia cantidad de fármacos [7]. Hasta ahora, la revisión bibliográfica ha reflejado varios informes sobre detección y cuantificación del IBP en muestras y productos diferentes a capsulas blanda de gelatina [5,6,8]. Dentro de

los métodos electroquímicos más aplicados para el análisis de ibuprofeno se destacan los que usan electrodos de trabajo modificados con diversos materiales. Se ha reportado su detección y cuantificación en muestras de sangre humana, agua de rio y productos farmacológicos bajo la forma farmacéutica de tabletas; mediante voltamperometría de pulso diferencial (DPV), con el uso de un electrodo de carbono modificado con paladio-montmorillonita (Mt) empleando un tampón de fosfato (pH 8) como disolución electrolítica [6]. Para el caso de productos farmacéuticos se ha reportado la cuantificación de ibuprofeno en marcas comerciales y en muestras de orina humana, mediante DPV y voltamperometría de onda cuadrada (SWV), usando un electrodo de diamante dopado con boro [5]. Montes et. al. evidenció la oxidación irreversible de ibuprofeno empleando electrodos de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono de paredes múltiples con diversas dimensiones (Diámetro y longitud) [8].

La técnica electroquímica de análisis, se proponen como una alternativa para la obtención de una metodología selectiva y con parámetros analíticos equiparables a la técnica por HPLC, la cual es la técnica aprobada actualmente por la Food and Drug Administration (FDA) para determinar ibuprofeno en CBG.

2. METODOLOGÍA

2.1 Muestras, equipos y reactivos

Para este estudio se emplearán muestras de ibuprofeno 200 mg CBG producto en proceso y producto terminado, ibuprofeno estándar secundario y todos los excipientes presentes en ibuprofeno 200 mg CBG.

Para la preparación de las muestras analíticas se emplearán reactivos y solventes de marcas comerciales, preferiblemente de y no limitados a la casa Merck y/o casa Sigma-Aldrich.

Para llevar a cabo los diferentes experimentos se emplearán los siguientes instrumentos;

- ✓ Potenciostato-gavanostato Voltalab PGP201 y Potenciostato-gavanostato Gamry 600+.
- ✓ Disolutor Agilent modelo 708-DS equipado con un auto muestreador modelo 850-DS.
- ✓ Cromatógrafo liquido Agilent modelo 1200, equipado con un detector UV con arreglo de diodo (DAD) y una columna Zorbax SB C18 (50 x 4.6) mm; 5 µm Agilent PN: 846975-902.
- ✓ El software Unscrambler X versión 10.3. 2009-2013 CAMO, para determinar el orden en que se deben realizar los ensayos del DoE e interpretar los resultados de este.

Los demás equipos que se utilicen para ejecutar esta investigación quedaran descritos en el informe del presente estudio

2.2 Preparación de los electrodos de trabajo

Inicialmente el trabajo se centró en la obtención de electrodos para la determinación de IBP en CBG. Se estudiaron diversos electrodos de pasta de carbono (PC), modificados con óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (rGO). Se empleará polvo de grafito como base para preparar electrodos pasta de carbono. El óxido de grafeno se obtuvo por el método de Hummers [9-10], a través de la oxidación química del grafito y posterior exfoliación por

ultrasonido. La reducción del óxido de grafeno se realizó empleando ácido ascórbico [9-10]. Los materiales obtenidos se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta-visible. Los electrodos de pasta de carbono se prepararon usando una cantidad de polvo de grafito y diversas cantidades del respectivo óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido y se mezclará uniformemente en un mortero con ayuda de un aglutinante. Partes del material compuesto resultante se empaquetará en un soporte plástico que permitirá obtener una superficie de máximo 3 mm de diámetro con la respectiva pasta y el contacto eléctrico con el exterior se establecerá con un alambre de cobre. Por último, la superficie será pulida con una lija suave. Los electrodos resultantes fueron denominados: pasta de carbono-óxido de grafeno (PC-GO), pasta de carbono-óxido de grafeno reducido (PC-rGO). El electrodo sin modificar (solo pasta de carbono (PC)) se preparó de la misma forma.

2.3 Determinar electroquímicamente ibuprofeno en capsula blanda de gelatina con los diferentes electrodos de trabajo y diferentes pH de la disolución electrolítica.

Los electrodos de trabajo (PC, PC-GO, PC-rGO) a estudiar serán caracterizados electroquímicamente en una disolución que contiene ibuprofeno, empleando voltametría cíclica y disoluciones electrolíticas con diferentes pH (1.6 – 12.0); los experimentos se llevarán a cabo en una celda electroquímica usando un electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia y un alambre de platino en forma de espiral como electrodo auxiliar. Se evaluarán parámetros experimentales como son: intervalo de potencial, velocidad de barrido, cantidad de GO y rGO, número de ciclos. El área electroactiva de cada electrodo será determinada por voltamentría cíclica, usando una disolución de una cupla redox conocida como la cupla del hierro en la molécula de ferroceno. Para lograr este objetivo se realizará un diseño de experimento (DoE) 2^2 dos niveles, dos variables; cuatro (4) ensayos con dos (2) puntos centrales. Una de las variables es el pH de la disolución electrolítica; siendo el nivel bajo pH 1.6 y el nivel alto pH 12.0, la segunda variable la cantidad necesaria del material modificador del electrodo de trabajo seleccionado; siendo el nivel bajo el electrodo no modificado (PC) y el nivel alto el electrodo modificado con una cantidad conocida del material modificador seleccionado en las fases anteriores de este estudio. Con los resultados obtenidos, se determinará el efecto del pH y de la cantidad del material modificador sobre la respuesta electroquímica del electrodo, para determinar IBP. El software Unscrambler X con los datos obtenidos en el DoE, predice el pH óptimo de la disolución electrolítica y cantidad del material modificador del electrodo con los que se obtendrá mejor respuesta electroquímica en la determinación de IBP.

Las variables (Electrodo y pH de la disolución electrolítica) con las que se obtenga mejor respuesta electroquímica (corriente de pico) frente al ibuprofeno, se comparan con las predichas por el software Unscrambler X, y se usaran para optimizar la determinación del analito. En la optimización se evaluará el efecto de la velocidad de barrido (de 10 a 100

mV/s) en el potencial de pico y en la corriente del pico de oxidación del ibuprofeno y la concentración de ibuprofeno. Se realizará la respectiva curva de calibración con las corrientes de pico de la oxidación del ibuprofeno versus la concentración de este.

2.4 Validación de la técnica electroquímica

Para demostrar que el método propuesto, sirve para lo que fue diseñado; se determinará el límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), Selectividad, Linealidad y exactitud del método (Recuperación, precisión intermedia, repetibilidad y precisión instrumental)

2.5 Análisis comparativo entre la técnica electroquímica y la técnica por HPLC

Para realizar la comparación de la técnica electroquímica Vs la técnica por HPLC (Método analítico aprobado por la FDA para analizar ibuprofeno 200 mg CBG), se analizarán por ambas técnicas seis (6) muestras del producto ibuprofeno 200 mg CBG con diferentes lotes. Con los datos obtenidos se realizará un análisis estadístico a través de la prueba de t student pareada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con esta investigación se espera obtener una técnica electroquímica selectiva, exacta, precisa e igual a la técnica por HPLC para determinar la concentración de ibuprofeno en capsulas blanda de gelatina (CBG) producto en proceso y producto terminado. Esta técnica nos permitirá determinar ibuprofeno en un rango lineal desde 0.017 mg/mL hasta 0.17 mg/mL de ibuprofeno en una disolución electrolítica acuosa con pH inferior a 8.0

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Basados en los estudios bibliográficos pubicados hasta la fecha, se puede confirmar que los objetivos de este proyecto serán alcanzados con gran éxito.

La técnica obtenida puede ser extendida a productos de Ibuprofeno CBG con concentraciones diferentes a 200 mg capsula.

5. REFERENCIAS

[1] P. Marsik, J. Rezek, M. Židková, B. Kramulová, J. Tauchen, T. Vaněk, Non-steroidal antiinflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic, Chemosphere 171 (2017) 171-197.

[2] J.V. Aranda, F. Salomone, G. B. Valencia, K. D. Beharry, Non-steroidal antiinflammatory drugs in newborns and infants, Pediatr. Clin. North. Am. 64 (2017) 1327-1340.

[3] A. Abbas, M. K. Ali, A. H. Yosef, O. S. Abdalmageed, O.M. Shaaban, Can the response to three months ibuprofen in controlling heavy menstrual bleeding with copper intrauterine device be predicted at baseline visit, Fertil. Steril. 108 (2017) e123-e124.

[4] S.M.A. Bierma-Zeinstra, J. Brew, K. Stoner, R. Wilson, A. Kilbourn, P. G. Conaghan, A new lipid formulation of low dose ibuprofen shows non-inferiority to high dose standard ibuprofen: the FLARE study (flaring arthralgia relief evaluation in episodic flaring knee pain) - a randomised double-blind study, Osteoarthritis Cartilage 25 (2017) 1942-1951.

[5] L. Švorc, I. Strežováa, K. Kianičkováa, D. M. Stankovićb, P. Otřísald, A. Samphaoe. An

advanced approach for electrochemical sensing of ibuprofen in pharmaceuticals and human urine samples using a bare boron-doped diamond electrode. J. Electroanal. Chem. 822 (2018) 144–152.

[6] A. Loudiki, W. Boumya, H. Hammani, H. Nasrellah, Y. El Bouabi, M. Zeroual, A. Farahi, S. Lahrich, K. Hnini, M. Achak, M. Bakasse, M.A. El Mhammedi. Ibuprofen analysis in blood samples by palladium particles-impregnated sodium montmorillonite electrodes: Validation using high performance liquid chromatography. Mater. Sci. Eng. C 69, 616–624 (2016).

[7] N. Alpar, P. T. Pınar, Y. Yardım, Z. Senturk, Voltammetric method for the simultaneous determination of melatonin and pyridoxine in dietary supplements using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, Electroanalysis 29 (2017) 1691-1699.

[8] A. Refaat Bakr, Md. Saifur Rahaman. Electrochemical efficacy of a carboxylated multiwalled carbon nanotube filter for the removal of ibuprofen from aqueous solutions under acidic conditions. Chemosphere 153 (2016) 508-520.

[9] S. Nasimul Alam, N. Sharma, L. Kumar. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). J. Graphene 6 (2017) 1-18.

[10] N.I. Zaaba, K.L. Foo, U. Hashim, S.J. Tan, Wei-Wen Liu, C.H. Voon. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. Procedia Eng 184 (2017) 469 – 477.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA BIOMASA VEGETAL (CASCARILLA DE CAFÉ) COMO SUSTRATO PARA LA PRODUCCIÓN DE HONGOS *Pleurotus ostreatus*

González-Morales, David; Cifuentes-Wchima, Ximena; García-Alzate, Luz Stella*

Programa de Ingeniería Geográfica y Ambiental. Facultad de Ingenierías. Grupo de Investigación Gerencia de la Tierra. Universidad La Gran Colombia sede Armenia-Colombia.
*garciaalzluz@miugca.edu.co

Resumen

Colombia es un país productor de café, la cascarilla de café es uno de los residuos que resulta del procesamiento del grano, esta biomasa constituye el subproducto más abundante del proceso de beneficio húmedo del café y representan alrededor del 60% del peso del fruto fresco, generando volúmenes de residuos subvalorados, los cuales generan problemas ambientales. El objetivo de esta investigación fue caracterizar fisicoquímicamente la cascarilla de café como sustrato para la obtención de hongos *Pleurotus ostreatus*. Se realizó la caracterización fisicoquímica de la biomasa vegetal (cáscarilla de café) teniendo en cuenta parámetros como pH, humedad, cenizas, nitrógeno, lignina y celulosa, entre otros; posteriormente se realizó una desinfección con carbonato de calcio al 0,6% para continuar con la siembra del hongo *Pleurotus ostreatus*. La caracterización fisicoquímica de la biomasa reportó un pH del 6,693±0,041, un porcentaje de humedad del 82,875±0,209 y de lignina y celulosa del 28,954±0,046 y 48,390±0,326, respectivamente; permitiendo un crecimiento del hongo con una obtención de cuerpos fructíferos a los 20 días. Los subproductos del beneficio de café cuentan con componentes necesarios para el proceso biológico de los hongos *Pleurotus ostreatus*, siendo una alternativa de biorremediación de uso agroindustrial.

Palabras clave: Biomasa, biorremediación; caracterización; residuos; subproductos.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los componentes con los que cuenta el café están la pulpa y el mucílago, estas biomasas constituyen los subproductos más abundantes del proceso de beneficio húmedo del café y representan alrededor del 60% del peso del fruto fresco, como lo describe [1].

Colombia es un país productor de café, la cascarilla de café es uno de los residuos que resulta del procesamiento del grano, en la actualidad este residuo es aprovechado como fuente de energía para hornos, en la producción de biocombustibles y obtención de algunos productos químicos [2].

La biomasa cubre un amplio espectro de materiales orgánicos, y por tal motivo, es considerada una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos conocidos como celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias contenidas en la pared celular de las plantas [3]. La naturaleza y la composición de los productos obtenidos a partir del empleo de la biomasa dependen de la composición química del tipo de biomasa tratada y de las condiciones de operación, como lo describen [4].

El crecimiento de la población, la industrialización y la urbanización han

generado como resultado la generación de desechos sólidos y líquidos, la gestión de estos residuos es un problema mundial, ya que su reutilización es limitada. Por lo tanto, de acuerdo a la caracterización de esta biomasa vegetal (cascarilla de café) se puede establecer su posible empleo como sustrato para la obtención de cuerpo fructífero del hongo *Pleurotus ostreatus* mediante la degradación orgánica de esta biomasa, que permita disminuir volúmenes de residuos y generar un subproducto de esta, generando una biorrremediación ambiental (micorremediación); ya que los hongos no solo secretan celulasa y hemicelulasas, sino que también producen enzimas que degradan la lignina, siendo los mejores para este procedimiento biológico los hongos del género *Pleurotus* [5].

Con esto, el objetivo de esta investigación fue caracterizar fisicoquímicamente la cascarilla de café como sustrato para la obtención de hongos *Pleurotus ostreatus*.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Obtención de biomasa vegetal:

La biomasa utilizada en esta investigación (cascarilla de café) fue suministrada por productores del departamento del Quindío. Las determinaciones fueron llevadas a cabo en los laboratorios del Campus Ciudadela del Saber La Santa María, Universidad La Gran Colombia.

2.2 Caracterización fisicoquímica de la biomasa vegetal

Se realizaron las determinaciones de pH, porcentajes de humedad, contenidos de materia orgánica, cenizas, nitrógeno, fibra, grasas, lignina y celulosa, donde se emplearon diferentes normas y protocolos para cada determinación.

2.3 Obtención de hongos *Pleurotus ostreatus*

Previamente a la obtención del cuerpo fructífero, se realizó una desinfección por inmersión con solución de carbonato de calcio al 0,6%; posteriormente se realizó la inoculación mezclando sustrato con semilla a una concentración del 4% y finalmente, se efectuó la cosecha del cuerpo fructífero de manera manual, sacando el hongo cuando el pileo estaba casi plano, como lo establece [6] y [7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de la caracterización fisicoquímica de la cascarilla de café y la obtención de hongos *Pleurotus ostreatus,* se muestran en la tabla 1 y figura 1.

Tabla 1. Caracterización de la biomasa vegetal (cascarilla de café)

Variable (±D.S)	Biomasa (Cascarilla de café)
pH	6,693±0,041
Humedad (%)	82,875±0,209
Cenizas (% bs)	3,876±0,125
Mat. Orgánica (% bs)	13,249±0,187
Nitrógeno (% bs)	2,327±0,024
Grasa (% bs)	2,503±0,137

Fibra (% bs)	16,182±0,115
Lignina (% bs)	28,954±0,046
Celulosa (% bs)	48,390±0,326

(±D.S): desviación estándar. bs: base seca.

La caracterización fisicoquímica de la cascarilla de café muestra el potencial para generar alternativas de uso agroindustrial. Esto se puede deber a la naturaleza del tejido, lo cual se evidencia en el perfil composicional, como se muestra en la tabla 1; contando con variables que le dan un valor agregado a este tipo de material que puede ser empleado a diferentes fines, como lo son la obtención de azúcares más simples, absorción de metales, bioetanol a través de la transformación de la celulosa, entre otros procesos, como lo refiere [8].

Los resultados mostrados en la caracterización son similares a los obtenidos por [6] y [9] en las variables pH, porcentajes de humedad, lignina y celulosa como condiciones para el crecimiento y desarrollo del cuerpo fructífero. La materia orgánica al estar presente en el sustrato facilita el transporte de nutrientes, incrementa la actividad microbiana, y permitiendo mayor retención de agua, lo que genera sistemas biológicos de mejor tamaño, con características físicas, químicas y biológicas adecuadas como lo representan [9].

(A) (B) (C)

Figura 1. Obtención de hongos *Pleurotus ostreatus* en cascarilla de café. Donde A: Invasión de micelio, B: Aparición de primordios y C: Cuerpo fructífero

En la figura 1, se puede observar el desarrollo del cuerpo fructífero a partir del uso de la cascarilla de café como sustrato, mediante procesos biológicos como la degradación orgánica de esta biomasa, donde se muestra una invasión óptima de micelio, una formación de primordios a los 15 días y un desarrollo del cuerpo fructífero a los 20 días; siendo similar a los reporta por [5], [6] y [7] sobre sustratos de maíz, residuos orgánicos domésticos y sustratos de maíz y quinua, los cuales reportaron entre 20 y 22 días para la obtención del cuerpo fructífero.

El uso de esta biomasa permita disminuir volúmenes de residuos y generar un subproducto de esta, generando una micorremediación; debido a los componentes

con los que cuentan estos sustratos, como son los contenidos de lignina y celulosa (del 28,954±0,046 y 48,390±0,326, respectivamente), entre otros componentes; siendo consumidos por los hongos al realizar la descomposición aeróbica de un sustrato, generando un ambiente óptimo para su desarrollo, como lo demuestran [6] y [7]; donde se demuestra que los hongos del género *Pleurotus* no solo secretan celulasa y hemicelulasas, sino que también producen enzimas que degradan la lignina, como lo describe [5], siendo una posible herramienta biotecnológica en el manejo de residuos agroindustriales.

5. CONCLUSIÓN

La biomasa vegetal cascarilla de café de acuerdo a su caracterización fisicioquímica puede ser degradada por el hongo *Pleurotus ostreatus*, permitiendo disminuir volúmenes de residuos generar un subproducto, siendo una alternativa de biorremediación de uso agroindustrial.

6. REFERENCIAS

[1] Calle, H. (1977). Subproductos del café, boletín técnico N°6. CENICAFÉ, 84 p.

[2] Satrio, Justinus. (2012). Potencial de la cascarilla de café como fuente de energía, combustible y químicos. En: 1er Congreso Cafetero del Norte de Nicaragua, Villanova University. 28 p.

[3] Del Toro, Y. (2012). Obtención y caracterización de líquidos y carbón obtenidos por la pirolisis del aserrín de Acacia. (Trabajo de pregrado). Universidad de Oriente, Cuba.

[4] Akhtar, J. et al. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 16. 5101-5109 p.

[5] Martínez, D. & Nava, D. (2003). Programa estratégico para el desarrollo de la producción, transformación y comercialización de hongos comestibles en el estado de Tlaxcala. Colegio de Postgraduados en Ciencias Agrícolas y Fundación Produce Tlaxcala, A.C. México. 52 p.

[6] García-Alzate, L., Duque, A., Padilla, L. & González, L. (2014). Residuos orgánicos domésticos como sustrato para la producción de hongos *Pleurotus ostreatus. Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*. ISSN 0304-2847. 67(2). Supl.II.1194-1196 p.

[7] Toledo, M. (2008). Residuos de maíz y quínua como potenciales sustratos para el cultivo de hongos comestibles *Pleurotus ostreatus*. Escuela superior politécnica de Chimborazo. Ecuador. 125 p.

[8] Arias, R. & Meneses, J. (2016). Caracterización residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol, Laboratorios de Química UNAN-Managua. 122 p.

[9] Miles, P. & Chang, S. (1999). Biología de las setas. Fundamentos básicos y acontecimientos actuales. World Scientific. Editories LTDA. Colombia. 206 p.

SÍNTESIS DE UNA MEMBRANA ELECTROHILADA Y FUNCIONALIZADA CON NANOPARTÍCULAS DE COBRE COMO POTENCIAL SECUESTRADOR DE IONES DE MERCURIO

Cárdenas-Torres, Daniela[1]; Pataquiva-Mateus, Alis [2]

Departamento de Ingeniería. Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. [1] laurad.cardenast@utadeo.edu.co, [2] alisy.pataquivam@utadeo.edu.co.

Resumen

El mercurio es un metal pesado que ocasiona daños tanto en las plantas como en los animales y en el ser humano, por tanto, es importante que se busquen estrategias para poder eliminar este elemento de las fuentes hídricas. Para este fin se propone el empleo de una membrana de nylon funcionalizada para la formación de una amalgama mercurio-cobre y pueda ser reducido y removido del agua. Para la realización de esta membrana se utilizará la técnica de *electrospinning* y esta se funcionalizará con nanopartículas de cobre (CuNp's) que permitan la formación de dicha amalgama.

Palabras claves: mercurio, membrana, *electrospinning,* amalgama.

1. INTRODUCCIÓN

Colombia es un país en el que se tiene un gran problema ambiental debido a que es el mayor contaminador de mercurio (Hg) per cápita del mundo, esto a causa del uso de este metal en la minería artesanal [1], [2].

A partir de esto se evidencia la necesidad de que se desarrollen procesos que permitan reducir los niveles de mercurio que permanecen en el ambiente. Diferentes autores proponen la remoción de este metal con técnicas como la ultrafiltración donde utilizan materiales como la polivinilamida [3], la filtración mecánica donde utilizan filtros de estaño para formar amalgamas con el mercurio [4], precipitación química donde es empleado el cobre para reducir y remover el mercurio [5], la separación por membrana que utiliza los trietanosilicatos microporosos para remover bajas concentraciones de mercurio y la biosorción que es una técnica de bajo costo que utiliza el bagazo de caña [6].

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se propone la evaluación de una membrana realizada mediante la técnica de electrohilado, en un equipo de *electrospinning*, esta tecnología se utiliza para la fabricación de fibras con diámetros en la escala micrométrica y nanométrica, este equipo consta de tres partes principales, una fuente de alto voltaje, una jeringa y un colector. Las nanofibras se forman debido a la aplicación de un campo eléctrico fuerte [7]. Posterior a la realización de la membrana se nanoestructurará para lograr la capacidad de unirse al mercurio que se encuentra en las fuentes hídricas.

Esta investigación, llevada a cabo en la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano en el grupo de investigación de Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales y el Semillero de investigación en Nanonbioingeniería, hace parte de la continuación de la investigación en fibras poliméricas fabricadas por la técnica de electrohilada, para la obtención de textiles y membranas funcionalizadas con aplicaciones en diversas áreas desde la industria textil al tratamiento de aguas residuales.

2. METODOLOGÍA

2.1 Solución polimérica de nylon.

Se emplea nylon comercial número cuatro disuelto en ácido fórmico (85%v/v) con una

concentración del 10%w/v, a temperatura ambiente [8].

2.2 Proceso de electrohilado.

El proceso de eletrohilado se lleva a cabo en el equipo NANOFIB 100 de QUBITeXp® [8] en el montaje que se muestra en la Figura 1. Brevemente, la solución polimérica de nylon se carga en una jeringa de 10 mL con una aguja de 2 mm de diámetro. El electrodo positivo se conecta a la aguja y el electrodo negativo se conecta al colector (papel de aluminio). Se ajustan las condiciones de voltaje (27 kV), flujo (2.3 mL/h) y distancia del colector a la aguja (11 cm).

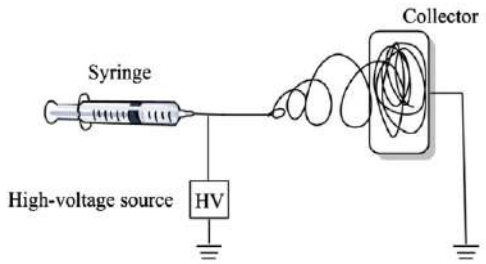


Figura 1. Montaje del proceso de electrohilado [7]

2.3 Síntesis de nanopartículas de cobre.

Se sintetizan nanopartículas de cobre (CuNp's) siguiendo la metodología planteada por [9] y teniendo en cuenta las condiciones óptimas presentadas en la tabla 1:

Tabla 1. Condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas de cobre.

Tiempo	60 min
pH	14
Polietilenglicol(mol):Cu(mol)	9:1

Fuente: Tomado de [9]

2.4. Microscopía electrónica de barrido y espectrometria dispersiva de energia (SEM/EDS)

Las membranas de nylon, las CuNp's y las membranas nanoestructuradas evaluarán morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) (JEOL JSM 6490-LV) y por espectrometría dispersiva de energía (EDS) (JEOL JSM 6490-LV), con previo revestimiento de oro [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Proceso de electrohilado.

Luego de cargar la solución de nylon en la jeringa se obtiene una membrana electrohilada que se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Membrana formada por electrohilado.

3.2 Remoción de mercurio del agua

Las membranas realizadas con el *electrospinning* se funcionalizan utilizando las CuNp's, con el fin de que el cobre que se encuentra en la superficie de las membranas se enlace con el mercurio presente en el agua reduciéndolo y formando una amalgama para poder ser posteriormente removido como se muestra en las ecuaciones (1) y (2) [5]:

$$Hg^{2+} + Cu \rightarrow Hg + Cu^{2+} \qquad Eq.(1)$$

$$Hg + Cu \rightarrow CuHg_{AM} \qquad Eq.(2)$$

El mercurio en su forma elemental (Hg^0) presenta cien veces menos toxicidad que el mercurio oxidado (Hg^{2+}) [10], por tal razón la remoción con CuNp's es una potencial técnica para remover mercurio de fuentes hídricas.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se realiza la síntesis de una membrana de nylon electrohilada concluyendo que para realizar las membranas es necesario tener claros los diferentes parámetros con que se operará el equipo. Entre estas condiciones se encuentra la concentración de la solución polimérica, el flujo y la corriente eléctrica.

Se recomienda caracterizar tanto la membrana y las nanopartículas con técnicas como la espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) además de evaluar experimentalmente la interacción entre el mercurio y el cobre.

5. REFERENCIAS

[1] Ocde, "¿En qué consisten las evaluaciones de desempeño ambiental? ¿Por qué se evalúa el desempeño ambiental de Colombia?"

[2] P. Cordy *et al.*, "Mercury contamination from artisanal gold mining in Antioquia, Colombia: The world's highest per capita mercury pollution," *Sci. Total Environ.*, vol. 410–411, pp. 154–160, 2011.

[3] Y. Huang, J. R. Du, Y. Zhang, D. Lawless, and X. Feng, "Removal of mercury (II) from wastewater by polyvinylamine-enhanced ultrafiltration," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 154, pp. 1–10, 2015.

[4] H. Biester, P. Schuhmacher, and G. Müller, "Effectiveness of mossy tin filters to remove mercury from aqueous solution by Hg(II) reduction and Hg(0) amalgamation," *Water Res.*, vol. 34, no. 7, pp. 2031–2036, May 2000.

[5] P. Huttenloch, K. E. Roehl, and K. Czurda, "Use of Copper Shavings To Remove Mercury from Contaminated Groundwater or Wastewater by Amalgamation," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 18, pp. 4269–4273, Sep. 2003.

[6] E. Khoramzadeh, B. Nasernejad, and R. Halladj, "Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, pp. 265–268, 2013.

[7] X. Hu, S. Liu, G. Zhou, Y. Huang, Z. Xie, and X. Jing, "Electrospinning of polymeric nano fi bers for drug delivery applications," *J. Control. Release*, vol. 185, pp. 12–21, 2014.

[8] S. Coba, K. Hernandez, and A. Pataquiva, "Optimization of Nanostructured Material Production Composed by Nylon Nanowires with Graphene: A Response Surface Methodology Approach," 2017.

[9] T. My, D. Dang, T. Tuyet, T. Le, and E. Fribourg-blanc, "Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical," vol. 015009, 2011.

[10] A. S. Ayangbenro and O. O. Babalola, "A new strategy for heavy metal polluted environments: A review of microbial biosorbents," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 14, no. 1, 2017.

DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PROGESTERONA EN MUESTRAS FARMACEUTICAS

De la Hoz Cajuana, Anuar [1]; Ramos Hernandez, Andrea [2]; Ospina Castro, María Liliana[2]; De los Reyes Ríos, Aldeir[2]

[1]Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación de Química Supramolecular. Universidad del Atlántico. Colombia. adelahozcahuana@mail.uniatlantico.edu.co

[2]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación de Química Supramolecular. Universidad del Atlántico. Colombia. andrearamos@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

La comunidad científica ha desarrollado técnicas analíticas para la determinación de numerosas moléculas entre las cuales podemos mencionar las hormonas y en especial progesterona. La industria farmacéutica basa sus análisis en los requerimientos de los entes regulatorios y las farmacopeas de los diversos países donde comercializan. Muchas de estas técnicas pueden ser complejas, como es el caso de las que emplean HPLC o esta misma acoplada a espectrometría de masas (HPLC-MS). Este tipo de cromatografía necesita de operaciones complicadas, que consumen mucho tiempo y demandan una gran inversión económica. Por lo tanto, se hace necesario para el sector farmacéutico obtener metodologías alternativas equiparables analíticamente por las estipuladas por los entes regulatorios. Así, en esta investigación se busca contribuir con el desarrollo de una metodología que emplee técnicas electroanalíticas para ser usadas en el sector farmacéutico, como una alternativa que puede llegar a ser altamente sensible, que presenten tiempos de análisis más cortos, en comparación con las metodologías tradicionales. La evaluación de esta nueva metodología para progesterona en muestras farmacéuticas de capsulas blandas se lleva a cabo utilizando electrodos de acero modificados con poli(3,4-etilendioxitiofeno) en diversas disoluciones electrolíticas y voltametría cíclica como técnicas electroanalítica.

Palabras claves: *Progesterona, Electrodo modificado con PEDOT, Electroquímica.*

1. INTRODUCCIÓN

Las empresas farmacéuticas, en general, encaminan sus esfuerzos al mejoramiento de la salud, ofreciendo medicamentos y servicios que garantizan estándares de calidad de categoría internacional, innovadores y accesibles por su relación beneficio-costo.

La progesterona, al igual que cualquier otro medicamento, debe asegurar al paciente eficacia, seguridad y calidad, por lo tanto, este fármaco debe ser sometido a ciertas pruebas en todas las etapas del proceso de manufactura para garantizar que el producto cumple con las especificaciones necesarias para su comercialización.

Los análisis requeridos por los entes regulatorios [1] y las farmacopeas [2,3] conllevan a la utilización de métodos clásicos de análisis, como son: espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), volumetría,

gravimetría y técnicas cromatográficas, etc. La progesterona en su etapa inicial intermedia y final presenta análisis en los cuales se reporta el uso de metodologías que requieren emplear cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) [4 – 8], Cromatografía de gases (GC), UV-Vis, etc. Estas técnicas son muy empleadas debido a su alta selectividad, pero presentan altos costos por análisis, teniendo en cuenta el equipamiento y el personal requerido, los complejos pretratamientos de las muestras y la cantidad de reactivos usados y residuos generados.

Considerando todo lo anterior, se hace necesario desarrollar estrategias metodológicas para obtener métodos alternativos de análisis de progesterona que cumplan los requerimientos de los entes regulatorios para garantizar la identidad, calidad y pureza de del medicamento elaborados. En este contexto, los métodos electroquímicos de análisis se han propuesto como una alternativa para la obtención de una metodología selectiva y con parámetros analíticos equiparables a los reportados en la actualidad por los mencionados métodos clásicos requeridos por los entes regulatorios para determinar progesterona en sus diferentes etapas. El empleo de un método electroquímico [9 – 11] es una alternativa adecuada debido a que generalmente requieren poco tiempo para los análisis, los pretratamientos de la muestra son menos complejos y son más económicos que los métodos clásicos que emplean HPLC, usados rutinariamente en las empresas farmacéuticas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Reactivos y Soluciones

Con el fin de proveer la información necesaria para la realización de los análisis de valoración de Progesterona en materia prima y producto terminado fueron practicadas pruebas de disolución (materia prima progesterona micronizada código: 100003689 USP y producto terminado pms-Progesterona 100 mg y 200 mg capsula blanda de gelatina (CBG)).

En la prueba de disolución se requirió Cromatógrafo Líquido con detector UV-DAD (HPLC o UHPLC marca Agilent), entre otros equipos menores. Fue necesario el empleo de los siguientes reactivos y materiales: Lauril sulfato de sodio, Fosfato monobásico de sodio monohidrato, Hidróxido de Sodio, Simeticona, todo grado reactivo.

Metanol y agua grado HPLC, filtro jeringa 0.45 µm (PVDF), papel filtro endurecido sin cenizas de flujo rápido. Para las diferentes pruebas de disolución se prepararon disoluciones de Solución de Lauril sulfato de sodio del 1 al 4 % masa/volumen de concentración cada una en Buffer Fosfato pH 6.8.

2.2 Preparación del electrodo de acero (SS) modificado con PEDOT

Para llevar a cabo los diferentes experimentos electroquímicos se emplea un Potenciostato-galvanostato y el software correspondiente para su control mediante ordenador y el registro de las curvas corriente-potencial (I-E) y las curvas corriente tiempo (I-t)

Todos los experimentos se llevarán a cabo en una celda electroquímica tipo ancla usando un electrodo de calomelano saturado como electrodo de referencia y un alambre de platino en forma de espiral como electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo utilizado consiste en una lámina de acero AISI 316 de 3 cm^2 de área geométrica. Esta lámina es pulida utilizando papel lija de diferentes tamaños hasta obtener una superficie lisa con apariencia especular, esto se realiza con el propósito de eliminar las impurezas adheridas

al material. La lámina es cubierta con teflón hasta obtener un área superficial de 0.5 cm^2.

El electro depósito de PEDOT se lleva a cabo utilizando una solución de 3,4 Etilendioxitiofeno (EDOT) 0.1 M en Acetonitrilo tipo HPLC y perclorato de Litio como electrolito soporte. Usando voltametría cíclica (VC) se evalúan parámetros experimentales como son: intervalo de potencial, número de ciclos, entre otros.

2.3 Caracterización del electrodo modificado

El electrodo modificado es caracterizado electroquímicamente comparando la respuesta del electrodo sin modificar (SS) con el electrodo recubierto con el polímero (SS/PEDOT) y a través de la reversibilidad del proceso de dopaje/dedopaje en una disolución que no contiene monómero y a través del estudio comparativo de la respuesta de electrodo usando una cupla redox estándar como la presente en el ferroceno o ferrocianuro de potasio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la búsqueda de una metodología alternativa que correlacione los resultados obtenidos de una técnica HPLC con una técnica electroanalítica varios medios de disolución a diferentes concentraciones de Lauril sulfato de sodio en agua fueron empleados con el fin de disminuir la tensión superficial del medio y de esta manera permitir que la progesterona se disuelva en dicho medio. La cantidad disuelta de Progesterona es expresada como porcentaje de la cantidad rotulada de la cápsula, debe cumplir con el criterio de aceptación (según lo rotulado 200 mg). En caso de materia prima se debe recuperar alrededor de 100% de la cantidad de materia prima adicionada. Los resultados se muestran en las tablas 1, 2 y 3 para capsula Blanda de 100 mg, Materia Prima de 200 mg y Capsula Blanda de 200 mg respectivamente.

Tabla 1 Capsula Blanda (2 capsulas de pms Progesterona 100 mg en 250 mL de medio)

Medio empleado	Porcentaje de recuperación
Solución de Lauril sulfato de sodio al 1%	98.7%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 2%	94.8%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 3%	93.0%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 4%	99.7%

Tabla 2 Materia Prima (200 mg en 250 mL de medio)

Medio empleado	Porcentaje de recuperación
Solución de Lauril sulfato de sodio al 1%	101.5%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 2%	100.6%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 3%	100.0%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 4%	98.5%

Tabla 3 Capsula Blanda (1 capsula de pms Progesterona 200 mg en 250 mL de medio)

Medio empleado	Porcentaje de recuperación
Solución de Lauril sulfato de sodio al 1%	104.7%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 2%	104.3%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 3%	102.7%
Solución de Lauril sulfato de sodio al 4%	102.4%

Los resultados muestran que cada medio disolvió tanto a las muestras de materia prima como a las de Producto terminado, por lo tanto, se sugiere utilizar el medio al 1% para

optimizar recursos. Otra razón para usar el medio con menos surfactante es la de disminuir cualquier interferencia que se pueda generar por este reactivo.

Por otro lado, el primer estudio que se debe realizar para cualquier electropolimerización consiste en encontrar tanto la ventana de electroactividad del medio (VE) como la ventana de trabajo de electropolimerización (VT). Para lo primero, se utilizó una celda con los tres electrodos mencionados y una solución libre de monómero, se realizó voltametría cíclica (VC), empezando con un intervalo de potencial pequeño (0 hasta 0,7 V) y se va incrementando o disminuyendo el potencial hacia cada lado con el fin de encontrar las barreras de reducción y oxidación del medio de trabajo.

Conociendo la ventana de trabajo se estableció el intervalo de electropolimerización. En la figura 2 se observa que, entre 1,2 a 1,4 V se encuentra la oxidación y posterior polimerización del respectivo monómero, para establecer si el potencial es adecuado, se debe estudiar la respuesta electroquímica en una disolución que no contiene monómero evaluando los diferentes procesos de dopaje y dedopaje p y n.

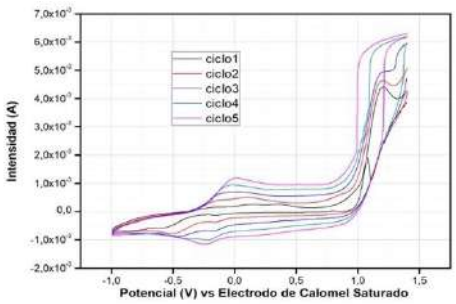


Figura 1. Voltagrama cíclico de la electrosíntesis de PEDOT en la superficie del electrodo acero (SS) en acetonitrilo, utilizando $LiClO_4$ [0,1M] como electrolito soporte. Ventana de potencial: - 1,0 a 1,45 V. Velocidad de barrido: 0,01 V/s. n = 5 ciclos.

Una vez caracterizado el electrodo se realizará mediciones a disoluciones de progesterona materia prima y capsula

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos muestran que 250 mL de soluciones acuosas a pH de 6.8 que contienen Sodio Laurilsulfato en concentraciones que van desde 1% al 4% son capaces de disolver capsulas del producto pms-Progesterona 100 mg y 200 mg y 200 mg de la materia prima Progesterona, razón por la cual, recomendamos experimentar la metodología analítica alternativa por electroquímica con cualquiera de estos medios para optimizar la técnica y de esta manera obtener un método adecuado para el propósito requerido.

5. REFERENCIAS

[1] U.S. Department of Health and Human Services Food and Drug Administration Center for Drug Evaluation and Research (CDER) Center for Biologics Evaluation and Research (CBER) Pharmaceutical Quality/CMC. July 2015. Analytical Procedures and Methods Validation for Drugs and Biologics. https://www.fda.gov/ucm/groups/fdagov-public/@fdagov-drugs-gen/documents/document/ucm386366.pdf

[2] CURRENTLY OFFICIAL USP41-NF36 1S. Publicada en Mayo 01, 2018. https://online.uspnf.com

[3] Current Step 4 version Parent Guideline dated 27 October 1994 (Complementary Guideline on Methodology dated 6 November 1996 incorporated in November 2005). VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES:TEXT AND METHODOLOGY. https://www.ich.org/fileadmin/Public_Web

_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf

[4] A. Beiraghi, K. Pourghazi, M. Amoli-Diva, Au nanoparticle grafted thiolmodified magnetic nanoparticle solid phase extraction coupled with high performance liquid chromatography for determination of steroid hormonesin human plasma and urine, Anal. Methods 6 (2014) 1418–1426.

[5] C. Almeida, J.M.F. Nogueira, Determination of steroid sex hormones in waterand urine matrices by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with diode array detection, J. Pharm. Biomed. Anal. 41 (2006) 1303–1311.

[6] L. Wang, Y.Q. Cai, B. He, C.G. Yuan, D.Z. Shen, J. Shao, et al., Determination ofestrogens in water by HPLC-UV using cloud point extraction, Talanta 70(2006) 47–51.

[7] P. Keski-Rahkonen, K. Huhtinen, M. Poutanen, S. Auriola, Fast and sensitiveliquid chromatography-mass spectrometry assay for seven androgenic and progestagenic steroids in human serum, J. Steroid Biochem. Mol. Biol. 127(2011) 396–404.

[8] A. Tölgyesi, Z. Verebey, V.K. Sharma, L. Kovacsics, J. Fekete, Simultaneous determination of corticosteroids, androgens, and progesterone in river waterby liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Chemosphere 78(2010) 972–979.

[9] Ashis Das, M.V. Sangaranarayanan, A sensitive electrochemical detection of progesterone using tin-nanorods modified glassy carbon electrodes: Voltammetric and computational studies, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras, Chennai 600036 India, Sensors and Actuators B 256 (2018) 775–789.

[10] Camila Alves de Lima, Almir Spinelli, Electrochemical behavior of progesterone at an ex situ bismuthfilm electrode, Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química – CFM, 88040-900Florianópolis, SC, Brazila, Electrochimica Acta 107 (2013) 542– 548.

[11] Sung-Duk Oh, Hong Dinh Duong, Jong Il Rhee, Simple and sensitive progesterone detection in human serum using a CdSe/ZnS quantum dot-based direct binding assay, School of Applied Chemical Engineering, Research Center for Biophotonics, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Republic of Korea, Analytical Biochemistry 483 (2015) 54–61.

EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DE COBRE Y CROMO CON BIOMASA LIGNOCELULÓSICA FUNCIONALIZADA CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Candela Soto, Angélica Maria[1]; Guevara Bernal, Daniel Fernando [2]; Castillo Fernández, Paola Andrea[2]

[1]Química Ambiental. Facultad de Química Ambiental. Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas GINMEA. Universidad Santo Tomás, Seccional Bucaramanga. Colombia. angelica.candela01@ustabuca.edu.co

[2] Química Ambiental. Facultad de Química Ambiental. Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas. Universidad Santo Tomás, Seccional Bucaramanga. Colombia. daniel.guevara@ustabuca.edu.co

Resumen

Esta investigación comprendió el análisis de adsorción de metales mediante el uso de adsorbentes naturales y modificados con nanopartículas de plata como alternativa a los residuos lignocelulósicos de la industria del café. El uso de biomasa modificada con nanopartículas de plata logró elevar la adsorción de cobre y cromo a un 95% y 87% respectivamente.

Palabras claves: Biomasa, Cascarilla de café, Lignina, Metales pesados, Nanopartículas de plata.

1. INTRODUCCIÓN

Este proyecto de Nanotecnología y Nanociencia pretende la investigación de la adsorción de metales pesados mediante el uso de residuos de biomasa agroindustriales como adsorbente natural y modificada, convirtiéndose en una alternativa potencial para la eliminación de metales tóxicos en efluentes [1].

El trabajo de investigación propone alternativas a dos problemáticas actuales; residuos agroindustriales y la contaminación por metales pesados. Por ende, este proyecto plantea el uso de biomasa obtenida del proceso del café y biomasa modificada para la adsorción de Cobre y Cromo.

El principal objetivo de la investigación fue el estudio de cinética de adsorción de cobre y cromo mediante técnicas instrumentales para diferentes muestras de biomasa natural y biomasa modificada: (a) cascarilla de café 250 nm, (b) cascarilla de café 250 nm con nanopartículas de plata, (c) lignina de café 250 nm y (d) lignina de café 250 nm con nanopartículas de plata.

2. METODOLOGÍA

La biomasa fue impregnada por una solución de nitrato de plata y posteriormente las nanopartículas se sintetizaron por reducción con borohidruro de sodio como agente reductor, con concentraciones de 0,05 M y 0,3 M respectivamente.

La cascarilla de café fue tomada de la industria de café para ser triturada y tamizada para obtener un tamaño de partícula de 250 nm.

La lignina se obtuvo mediante el tratamiento ácido de cascarilla de café 250 nm. En un tubo de ensayo de vidrio con rosca se tomaron 300 mg de cascarilla de café 250 nm y se le adicionaron 3 mL de ácido sulfúrico de grado analítico, posteriormente se llevó a agitación en un equipo vortex durante un minuto, luego se llevó a baño termostatado de 30 °C durante una hora, donde cada cinco minutos se agitó en el equipo vortex, finalmente se diluyó con 85 mL de agua desionizada en un frasco de seguridad que se llevó a autoclave. Luego del tratamiento de autoclave se filtró a vació y se lavó la lignina con agua desionizada hasta llegar a pH neutro, donde se llevó a la mufla a 60 °C.

La deposición de nanopartículas de plata sobre la biomasa se realizó por la técnica de precipitación normal. La cascarilla de café triturada como la lignina de café totalmente seca se pusieron por separado en tubos falcon de 50 mL hasta completar los 20 mL de volumen de masa, posteriormente se adicionó la solución precursora ($AgNO_3$ 0,05 M) hasta completar los 40 mL de volumen, se dejó en agitación durante 45 minutos para que la solución impregnara completamente la biomasa, luego se retiró la solución sobrante del falcon y se adicionó poco a poco la solución reductora ($NaBH_4$ 0,03 M) también hasta completar el doble de volumen inicial ocupado por la biomasa, se dejó en reposo con el falcon abierto hasta que la reacción dejó de liberar hidruros, aproximadamente 45 minutos más.

La cinética de adsorción se realizó con 25 mg de biomasa y una solución coctel de cobre y cromo 0,018 mmol dónde se analizaron los tiempos de adsorción; 10, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 720, y 1440 minutos. La determinación del porcentaje de adsorción se realizó mediante la técnica conocida como ICP-MS (Inductively coupled plasma – Mass). [2]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la cinética de adsorción de metales pesados se presentan en la Figura 1 y la Figura 2 para Lignina de café y la Figura 3 y Figura 4 para cascarilla de café.

Figura 1. Cinética de Adsorción con Lignina de Café 250 nm.

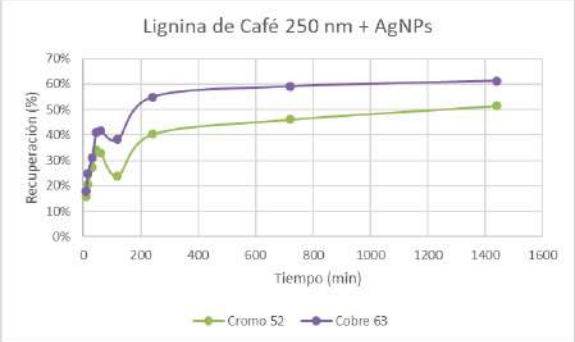


Figura 2. Cinética de Adsorción de Lignina de Café 250 nm + AgNPs.

Figura 3. Cinética de Adsorción de Cascarilla de Café 250 nm.

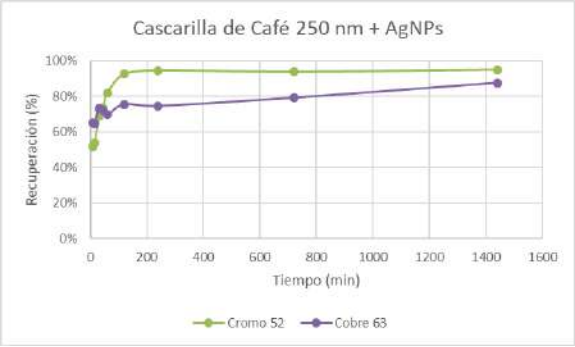


Figura 4. **Cinética de Adsorción de Cascarilla de Café 250 nm + AgNPs.**

Respecto con la Figura 1 y la Figura 2 se observa que la adsorción de cobre usando lignina es mayor en ambas biomasas. El mayor porcentaje de adsorción de cobre usando lignina de café fue de 28% y usando lignina de café con AgNPs fue de 61%, mientras que para el cromo en el minuto 10 se alcanza la máxima adsorción del 53% usando lignina de café y 52% durante 24 horas usando lignina de café con AgNPs.

De acuerdo con la Figura 3 y la Figura 4 al hacer el tratamiento con nanopartículas de plata se evidencia el incremento en la adsorción de Cromo, superando a la de cobre, que a su vez se incrementa alcanzando porcentajes de adsorción de 87% para cobre y 95% para el cromo. Los porcentajes máximos obtenidos para la cascarilla de café sin modificar fueron de 35% y 31% respectivamente.

La modificación de la biomasa con nanopartículas de plata aumenta la adsorción de los metales pesados ya que aumenta la presencia de sitios activos de la cascarilla de café que permiten una mejor adsorción.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se concluye que el uso de biomasas naturales obtenidas de la industria del café modificadas con nanopartículas de plata logró porcentajes elevados de adsorción de cobre y cromo en solución acuosa.

El uso de cascarilla de café sin la necesidad de realizar un tratamiento para la obtención de lignina de café es una alternativa ambiental ya que se observaron porcentajes de adsorción de cobre y cromo similares.

La modificación de biomasa con nanopartículas plata es una alternativa efectiva de la nanociencia y nanotecnología para la adsorción de cobre y cromo en soluciones acuosas.

5. REFERENCIAS

[1] Peng, S.-H., Wang, R., Yang, L.-Z., He, L., He, X., & Liu, X. (2018). Biosorption of copper, zinc, cadmium and chromium ions from aqueous solution by natural foxtail millet shell. Ecotoxicology and Environmental Safety, 61-69.

[2] Zhang, H. (2014). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using keratin biomaterials. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona.

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL PRINCIPIO ACTIVO PIROXICAM POR ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL (NIR Y MIR) DURANTE EL PROCESO DE PRODUCCIÓN EN CAPSULAS BLANDAS

Herrera Márquez, John; Fontalvo Gómez, Miriam; Ropero Vega, Jorge

Programa de maestría en Ciencias Químicas. Potsgrados. Grupo de investigación de productos naturales y Bioquímica de Macromoléculas. Universidad del Atlántico. Colombia. johnherrera@farmaceuticos.com; miriamfontalvo@mail.uniatlantico.edu.co; jorgeropero@mail.uniatlantico.edu.co

RESUMEN

Actualmente uno de los principales retos que afronta la industria farmacéutica es mejorar la eficiencia de los procesos de producción. Para ello requiere el desarrollo de nuevas metodologías analíticas que garanticen la calidad del producto final. En esta investigación se desarrollaron metodologías alternativas para identificar y cuantificar con inmediatez el principio activo (API) Piroxicam en Cápsulas Blandas de Gelatina (CBG) a través de técnicas espectroscópicas vibracionales Infrarrojo cercano y medio (NIR y MIR). Las muestras utilizadas para desarrollar los modelos, consistieron en preparaciones de formulaciones con diferentes contenidos de API y lotes del producto. Los valores de referencia se obtuvieron por Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis); para las muestras de calibración los valores se correlacionaron con los espectros NIR y MIR por medio del algoritmo de Regresión por Componentes Principales (PCR). La capacidad predictiva de los modelos se evaluó con las muestras de set de prueba. En la evaluación estadística de los modelos se obtuvieron valores de error cuadrático medio de predicción (RMSEP) para la metodología NIR que no superaron el 0,5% y coeficiente de correlación de 0,9957% para NIR-Reflectancia difusa y 0,9904% para NIR-transflectancia; Mientras que para la metodología MIR los valores RMSEP superaron el 1,1% con valores de 0,9216% para el coeficiente de correlación. Se desarrolló una validación al modelo con mayor capacidad predictiva. En conclusión, las metodologías desarrolladas por NIR compararon muy bien con las técnicas farmacopeicas establecidas, esto no ocurrió con la aplicación de MIR dado que los resultados no fueron equiparables al método de referencia.

Palabras Claves: Control de calidad**,** principio activo, técnicas espectroscópicas, metodología analíti

1. INTRODUCCION

En la actualidad reducir los costos sin afectar la calidad de los productos, es uno de los mayores retos que afronta la industria farmacéutica [1]. Las técnicas espectroscópicas NIR y MIR son apropiadas para ser utilizadas en procesos de control de calidad, dado a que arrojan resultados de manera rápida, fácil, robusta y no destructiva [2-4]; su implementación reduce notablemente los tiempos y costos de los procesos de fabricación. En el año 2004, la FDA (*Food and Drug Administration*) introdujo el concepto del PAT (*Process Analytical Technology* – Tecnología Analítica de Procesos) para asegurar la calidad de productos farmacéuticos con eficacia en tiempo real [5]. Gracias a ello, se generaron diversas investigaciones orientadas a la disminución del tiempo de respuesta de diversos procesos analíticos a través de las técnicas espectroscópicas [6-8]. Entre los medicamentos de mayor consumo a nivel mundial y por ende de mayor fabricación se

encuentra el Piroxicam. El objetivo de esta investigación fue desarrollar metodologías analíticas de bajo costo, confiable, caracterizada con tiempos cortos de repuestas, que permiten identificar y cuantificar el API Piroxicam a través de las técnicas espectroscópicas NIR y MIR en cualquier etapa del proceso de producción en su forma farmacéutica cápsula banda.

2. METODOLOGIA

Para el desarrollo de esta metodología analítica, se recolectaron datos de la población en estudio y se realizó un análisis minucioso de la información obtenida. Se desarrollaron modelos de calibración multivariable, usando espectroscopia NIR por reflectancia difusa, NIR por Transflectancia y MIR por transmitancia, para lo cual fue necesario la ejecución de una serie de etapas sistemáticas.

2.1. Selección de muestras.

Las muestras se dividieron en dos grupos, un grupo para el desarrollo del modelo de calibración y el otro para la evaluación del modelo; ambos estaban conformados por formulaciones preparadas en ambientes similares a los de la planta de fabricación (laboratorio) y por productos terminados. Las muestras preparadas en el laboratorio se basaron en la composición de la formula Piroxicam 20 mg CBG, según se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de formula farmacéutica Piroxicam 20mg CBG.

COMPONENTES	CONTENIDO CBG	
	mg/CAPS	%W/W
Aceite Vegetal	209,0000	87,0800
Dióxido de Silicio Coloidal	6,5000	2,7000
Lecitina (Soya purificada)	4,5000	1,8700
Piroxicam	20,0000	8,3300
DOSIFICACION	**240,0000**	**100,0000**

Fuente: Batch record del medicamento.

Con base a la formulación establecida para el medicamento Piroxicam 20 mg CBG, se prepararon 8 formulaciones de 50 g con variación en su contenido de API, distribuidos de 0,50,80,90,100,110,120 y 150%. Se eligieron 10 lotes de productos terminados de Piroxicam 20 mg CBG.

2.2. Método de Referencia

Las muestras de Piroxicam obtenidas durante el proceso de producción de cápsulas blandas, fueron caracterizadas para obtener sus concentraciones. Las formulaciones y productos terminados, requirieron un tratamiento específico para leer a través del método de referencia UV visible. Las lecturas se realizaron en el espectrofotómetro UV visible agilent a una longitud de onda de 335 nm, con una celda de 1 cm de paso óptico.

2.3.Obtención de la señal analítica

Los espectros NIR fueron adquiridos con un espectrómetro N500 FT-NIR de BUCHI con una resolución de 4 cm^{-1} y rango espectral de 4000 a 10000 cm^{-1}; Los espectros MIR se obtuvieron a través del espectrómetro FTIR Cary 630 de Agilent en modo transflectancia con resolución de 6 cm^{-1} y rango espectral de 650 a 4000 cm^{-1}.

2.4. Pretratamiento de los datos espectrales

Los espectros se trataron con diferentes pretratamientos matemáticos, pero los mejores resultados se obtuvieron con los pretratamientos SNV (*standard normal variate*), primera y segunda derivada de savitzky-golay; estos se aplicaron con el objetivo de realizar correcciones a los datos espectrales, aumentar la calidad de la señal instrumental, el coeficiente de correlación y reducir la información no asociada a la propiedad estudiada. Para el análisis y procesamiento quimiométrico se utilizó con el software Unscrambler edición 10.4.

2.5. Construcción, evaluación y validación del modelo de calibración.

Con los datos espectrales del conjunto de muestras de calibración, se desarrollaron los modelos de calibración multivariable utilizando el software Unscrambler X 10.4. Con el software se correlacionaron los espectros NIR y MIR con los valores de referencia obtenidos por UV, por medio del algoritmo, PCR. Los modelos desarrollados, se evaluaron con el conjunto de muestras del set de prueba. La capacidad predictiva de los modelos se determinó con parámetros estadísticos descriptivos tales como el coeficiente de correlación y RMSEP.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Método de referencia espectroscopia UV visible

Con la implementación del método de referencia se determinó las concentraciones para ambos grupos de muestras (muestras de calibración y muestras del set de prueba); estas concentraciones se obtuvieron en miligramos cápsula tomando los miligramos del API sobre el peso total de la cápsula.

3.2 Análisis cualitativo de espectros NIR (Reflectancia difusa) PCR

Se obtuvieron espectros para las metodologías analíticas NIR y MIR. Del total de espectros obtenidos, los arrojados por NIR reflectancia difusa proyectaron los mejores resultados, los cuales mostraron un aumento progresivo con las variaciones de la concentración de API, como se ilustra en la Figura 1. En esta figura se observa las bandas correspondientes al principio activo API (4476 – 5436 cm^{-1} y 6400-6900 cm^{-1}) y su aumento a medida que incrementa la concentración de API en la preparación. En el primer intervalo, la bandas se correlaciona a estiramientos de los grupos CH_3, CH_2 y estiramientos de los enlaces C=C y del anillo de la piridina, para el segundo intervalo las bandas de absorción se correlacionan al estiramiento grupo amida sustituida (CONHR) propio de la molécula Piroxicam.

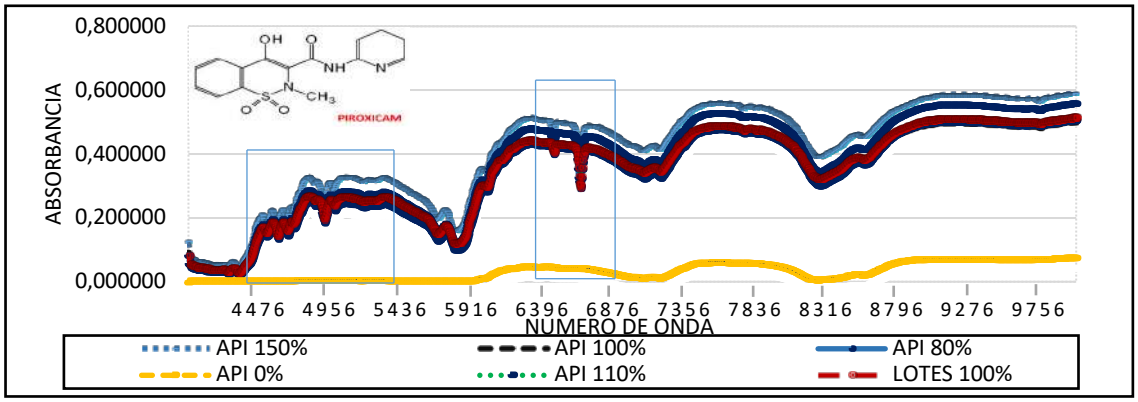


Figura 1. Espectros sin tratamiento obtenidos por la técnica reflectancia difusa – NIR para las muestras de calibración. *Los recuadros azules indican las regiones espectrales con mayor variabilidad ante la presencia de API.*

3.3 Pretratamiento de los datos espectrales, construcción y evaluación del modelo de calibración.

Los resultados del pretratamiento matemático de los datos espectrales de las muestras del conjunto de calibración con SNV (*standard normal variate*) y la primera y segunda derivada de savitzky-golay, permitieron aumentar la calidad de la señal instrumental y reducir la información no asociada a la propiedad estudiada. El SNV se utilizó para corregir el efecto de dispersión (scattering). En el caso del pretratamiento de la primera derivada se logró eliminar los desplazamientos constantes de la línea base en todo el espectro; mientras que, con la segunda derivada, se eliminaron los desplazamientos que varían linealmente con la longitud de onda. Posterior a los pretratamientos realizados, los espectros se correlacionaron con los valores de referencia obtenidos por UV mediante el algoritmo de regresión por componentes principales (PCR). La capacidad predictiva de los modelos de calibración, se evaluó con el conjunto de muestras del ¨set de prueba¨ a través de parámetros estadísticos descriptivos tales como el coeficiente de correlación y RMSEP, este último se calculó con la ecuación 1.

$$\text{RMSEP}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(NIR1-Ref1)2}{n}} \quad (1)$$

donde:

n: Número de muestras.
NIR: Valor predicho.
Ref: Valor de referencia.

Para cada una de las metodologías analíticas, se desarrollaron modelos de predicción, determinando el coeficiente de correlación de Pearson, coeficiente de determinación y valor de RMSEP. Acontinuación se presentan los resultados obtenidos con las metodologías analíticas implementadas ver Tabla 2.

Del total de metodologías implementadas el modelo de calibración multivariable con mayor capacidad de predicción fue el desarrollado con la metodología NIR-Reflectancia difusa tratado por la segunda derivada Savitzky-golay, que produjo la mejor predicción con un coeficiente correlación de 0,9957 y un valor de RMSEP de 0,0050 (resaltado en la Tabla 2 con letra azul); Sin embargo con la técnica NIR transflectancia, también se lograron buenos resultados. Para el caso de la espectroscopia MIR los datos obtenidos no fueron los mejores, dado a su mala capacidad de predicción y su poca variabilidad espectral.

3.4 Validación Del Modelo NIR (Reflectancia Difusa)-PCR.

El modelo que produjo los mejores resultados de predicción fue el de NIR (Reflectancia Difusa)-PCR. En este orden se procedió a validar de acuerdo a la metodología analítica de validación de métodos analíticos aplicados en la industria farmacéutica. La Tabla 3 refleja los resultados de los parámetros evaluados para el modelo NIR (Reflectancia difusa)-PCR.

Tabla 2. Modelados con diversos tipos de tratamientos para los datos obtenidos por las metodologías analíticas NIR –Reflectancia difusa, NIR-Transflectancia y MIR transmitancia.

METODOLOGIA ANALITICA	TRATAMIENTO	CORRELACION	R2	RMSEP	MODELO
NIR-REFLECTANCIA	2DA DERIVADA	0,99574	0,9915	0,00501	PCR
NIR-REFLECTANCIA	2Da y 1RA DERIVADA	0,9956	0,99121	0,00499	PCR
NIR-REFLECTANCIA	1RA y 2DA DERIVADA	0,99559	0,99121	0,00499	PCR
NIR-TRANSFLECTANCIA	1RA DERIVADA	0,99031	0,98073	0,00459	PCR
NIR-TRANSFLECTANCIA	SNV- 2DA DERIVADA	0,9902	0,98051	0,00376	PCR
NIR-TRANSFLECTANCIA	1DA DERIVADA- SNV	0,99046	0,98101	0,00494	PCR
MIR-TRANSMITANCIA	NONE	0,90083	0,81149	0,01246	PCR
MIR-TRANSMITANCIA	1RA DERIVADA	0,92167	0,84949	0,011	PCR
MIR-TRANSMITANCIA	2DA DERIVADA- SNV	0,90538	0,68261	0,01121	PCR

Fuente: Propia de los autores

Tabla 3. Resultados de validación del modelo de calibración multivariable NIR (Reflectancia difusa)-PCR.

PARAMETRO	CRITERIO DE ACEPTACION	RESULTADO
Selectividad	No debe existir interferencia ente espectros del activo y placebos.	Cumple
Linealidad	R ≥ 0.990	0,9981
	R^2 ≥ 0.980	0,9963
	Test de la Pendiente: RSD de factores de respuesta ≤ 10.0%.	3,50%
Exactitud	% Recuperación promedio de 9 valores: 90.0-110.0%	100.1%
Precisión	Repetibilidad instrumental: El (%) RSD total de las 10 mediciones obtenidas debe ser ≤ 2.0 %	0,13%
	Precision intermedia: El (%) RSD Total de las 12 mediciones obtenidas debe ser ≤ 5.0 %.	2,67%
Robustez	el %RSD debe ser 3 y en porcentaje de recuperación debe estar entre 90-110%,	Cumple

Fuente: Propia de autores.

4. Conclusiones y Recomendaciones

En conclusión, las metodologías desarrolladas por NIR compararon muy bien con las técnicas farmacopeicas establecidas, lo que no ocurrió con la aplicación de MIR dado a que los resultados no fueron equiparables al método de referencia. Igualmente recomendamos continuar con el desarrollo de metodologías analíticas capaces de generar resultados en tiempo real.

5. Referencias Bibliográficas.

[1]. Cruz, J., (2010), Desarrollo de nuevas metodologías de espectroscopia NIR en aplicaciones industriales. Estudio y aplicación de técnicas de imagen química (NIR-CI), (Tesis doctoral), Universidad autónoma de Barcelona, España.

[2]. Nakagawa, H., Kano M., Hasebe S., y Miyano T., Tomoyuki Watanabe, Naoki Wakiyama, (2014) Verification of model development technique for NIR-based real-time monitoring of ingredient concentration during blending. International Journal of Pharmaceutics 471, 264–275.

[3]. Vladislavovna, S., Torres, L., y Reyes, H., (2006) Analgésicos antiinflamatorios no esteroideos en la terapia del dolor. Orientación para su uso en el primer nivel de atención, *Revista Médica del Instituto Mexicano del Seguro Social*, 44(6), 565-572.

[4]. Penagos*, J., y Lobos J.,* uso del piroxicam (piroxicam* en desordenes musculoesqueleticos), Revista Médica de Costa Rica, 48 (477) 109 ·112.

[5]. Guidance for Industry PAT — A Framework for Innovative Pharmaceutical Development, Manufacturing, and Quality AssuranceOffice of Pharmaceutical Science in the Center for Drug Evaluation and Research (CDER) under the direction of Food and Drug Administration's Process Analytical Technology (PAT) Steering Committee with membership from CDER, Center for Veterinary Medicine (CVM), and Office of Regulatory Affairs (ORA).

[6]. Sandler N, Rantanen J, Heinamaki J, Romer M, Marola M, Yliruusi J. Pellet manufacturing by extrusion-spheronization using process analytical technology. AAPS PharmSciTech. 2005;6(2): E174-E83.

[7]. Saerens L, Dierickx L, Quinten T, et al. In-line NIR spectroscopy for the understanding of polymer–drug interaction during pharmaceutical hot-melt extrusion. Eur J Pharm Biopharm. 2012;81(1):230-7.

[8]. Porfire A., Filip C., Tomuta L., High-throughput NIR-chemometric methods for chemical and pharmaceutical characterization of sustained release tablets, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, Volume 138, 10 May 2017, Pages 1-13.

SÍNTESIS DE COMPLEJOS CICLOMETALADOS DE IRIDIO VIA IRRADIACIÓN POR MICROONDAS

Echeverry Gonzalez, Carlos Alberto; Puerto Galvis, Carlos Eduardo; Kouznetsov, Vladimir

Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular, CMN, Universidad Industrial de Santander, Parque Tecnológico Guatiguará, Km 2 vía refugio, Piedecuesta, A.A. 681011, Colombia.
caecheverry@gmail.com; cepgalvis@gmail.com; vkuznechnik@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo muestra la síntesis de complejos ciclometalados de iridio basados en ligandos bidentados (C^N) derivados de 2-Fenilpiridina y 2-Fenilquinolina así como el ligando auxiliar (L^X) de acetilacetona, a través de irradiación por microondas (MW). La metodología aquí implementada aumentó los rendimientos de reacción, disminuyendo considerablemente los tiempos de reacción y el consumo de solventes en comparación con el calentamiento convencional.

Palabras claves: *Diodos Orgánicos Emisores de Luz (OLEDs), Complejos ciclometalados de iridio, Optoelectrónica.*

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas dos décadas, los complejos ciclometalados de iridio con ligandos auxiliares (L^X) han recibido gran atención debido principalmente a sus propiedades ópticas, las cuales pueden ser fácilmente modulables a través de la síntesis orgánica [1]. Estos complejos han sido ampliamente aplicados en diversos campos de la optoelectrónica, siendo sus aplicaciones en paneles visuales así como en tecnologías de iluminación las más estudiadas hasta la fecha, debido a las siguientes características: i) Altos rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia; ii) Fácil modulación de la longitud de onda de emisión y iii) Alta termo- y foto-estabilidad [2].

Teniendo en cuenta la importancia de este tipo de complejos, el desarrollo de métodos sintéticos eficientes y amigables con el ambiente se convierten en una necesidad. Actualmente, la síntesis de complejos con ligandos bidentados (C^N) y ligandos auxiliares (L^X) está basada en dos etapas consecutivas las cuales requieren tiempos de reacción prolongados (2 días) y altas temperaturas con consumo de solventes elevados [3]. Por lo anterior, en el presente trabajo exploramos la optimización en la obtención de complejos ciclometalados de iridio usando derivados de 2-Fenilpiridina (2-PhPy) y 2-Fenilquinolina (2-PhQu) como ligandos C^N y acetilacetona como ligando L^X.

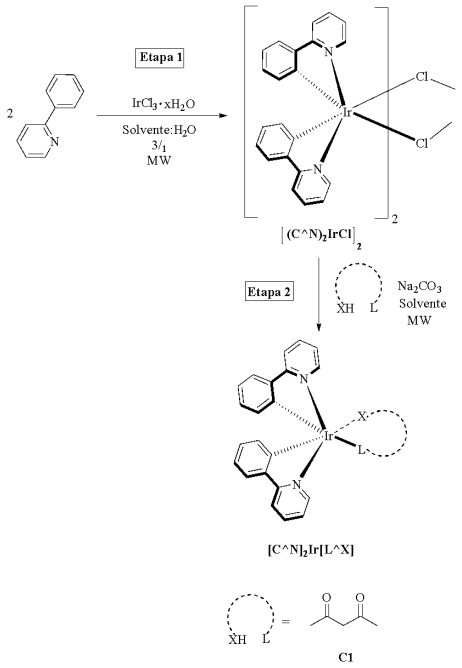
2. METODOLOGÍA

La síntesis de los complejos se realizó en dos etapas vía irradiación por MW usando un sintetizador de MW Biotage® +initiatior. *Etapa 1*: $IrCl_3 \cdot xH_2O$ (50 mg, 0.17 mmol), ligando C^N (57.2 mg, 0.37 mmol), Solvente (9 mL/mmol) y H_2O (3 mL/mmol) fueron irradiados por MW (Rango de presión: 18 – 20 bar; Alta potencia), el sólido formado (dímero) fue filtrado. *Etapa 2*: Dímero (1 eq.), acetilacetona (6 eq.), carbonato de sodio (15 eq.) y solvente (11 mL/eq.) fue irradiado por MW (rango de presión: 4 – 5 bar; Alta potencia), seguido el crudo de reacción fue purificado por cromatografía de sílica gel. Todos los

reactivos fueron obtenidos comercialmente y usados sin previa purificación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de complejos ciclometalados de iridio del tipo $[C^N]_2Ir[L^X]$ está basada en dos etapas que requieren tiempos de reacción prolongados (2 días) y altas temperaturas como se mencionó anteriormente. La primera etapa consiste en la reacción de $IrCl_3$ con dos equivalentes de ligando C^N para dar el dímero (ver $[(C^N)_2IrCl]_2$ en Esquema 1), que subsecuentemente reacciona con L^X en presencia de base para dar $[C^N]_2Ir[L^X]$.



Esquema 1. Síntesis de complejos ciclometalados de iridio usando 2-PhPy como ligando C^N.

La irradiación por MW ha sido ampliamente usada para reacciones orgánicas de alta durabilidad que requieren altas temperaturas. En este caso en particular, el MW no solo fue implementado para reducir los tiempos de reacción, sino que también se utilizó para incrementar los rendimientos y mejorar la reproducibilidad, comparado con el calentamiento convencional.

Como primera etapa en la estandarización, el complejo **C1** fue preparado por calentamiento convencional usando 2-Metoxietanol como solvente usando metodologías descritas previamente [3], obteniéndose un rendimiento de reacción de 43% (Ver Ensayo 1 en Tabla 1). Teniendo en cuenta que los solventes polares son recomendados para síntesis por MW debido a su eficiente absorción de radiación, se extendió el uso del 2-Metoxietanol a la síntesis de complejos por esta vía. Cuando se irradió la mezcla de reacción usando este solvente el rendimiento de la reacción se incrementó a 83% con tiempos considerablemente cortos (Ver Ensayo 2). Este incremento se debió a el acoplamiento directo entre el microondas y las moléculas resultando en el calentamiento dieléctrico del solvente y reactivos, lo cual condujo a un rápido aumento de temperatura.

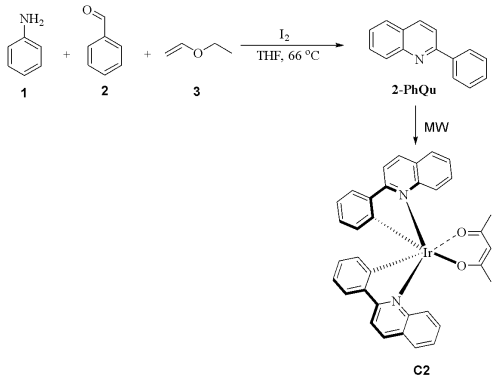
Subsecuentemente, se exploró la síntesis usando diversidad de solventes como etilenglicol, tetrahidrofurano y acetonitrilo. En el caso del etilenglicol, aunque el dímero de la etapa 1 pudo ser aislado con buen rendimiento, la etapa 2 mostró la descomposición de los productos debido presumiblemente a incompatibilidad del solvente con la base. En el caso del tetrahidrofurano y acetonitrilo, el complejo **C1** fue aislado con bajos rendimientos de 5 y 31 %, respectivamente (Ver Ensayo 5 y 6).

Tabla 1. Condiciones para la síntesis de $[2\text{-PhPy}]_2Ir[L^X]$ por MW.

No	Solvente	T (° C)		Tiempo (h)		%
		S1	S2	S1	S2	
1[a]	2-Metoxietanol	120	80	24	6	43
2	2-Metoxietanol	190	130	0.5	0.5	83
3	Etilenglicol	190	130	0.5	0.5	---
5	Tetrahidrofurano	170	130	0.5	0.5	5
6	Acetonitrilo	170	130	0.5	0.5	31

[a] Este ensayo fue realizado por calentamiento convencional. S1 y S2 corresponden a las etapas 1 y 2.

La metodología fue extendida a la síntesis de complejos de iridio usando 2-PhQu como ligando C^N de manera que se evalúe la robustez del método. La 2-PhQu fue sintetizada mediante reacción de Povarov usando como catalizador el yodo, obteniéndose un rendimiento del 44% como se muestra en el Esquema 2 [4].



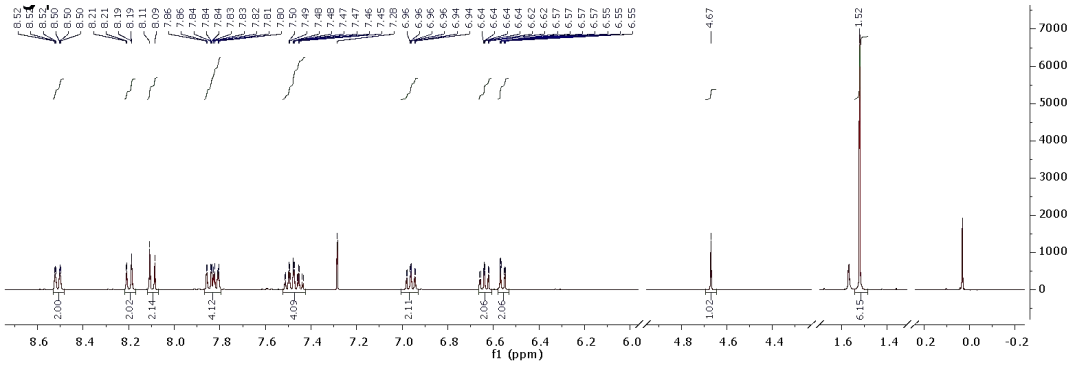
Esquema 2. Síntesis de complejos ciclometalados de iridio usando 2-PhQu como ligando C^N.

El complejo **C2** fue sintetizado a través de la metodología estandarizada usando el 2-metoxietanol como solvente. La Etapa 1 presentó un rendimiento del 60% y la Etapa 2 >99%, conduciendo a un rendimiento global de 65%. Puede ser observado que el uso de la 2-PhQu en **C2** condujo a un decrecimiento del rendimiento de la reacción en comparación con 2-PhPy (Tabla 1). La identificación estructural de todos los productos se realizó por RMN ^{1}H y ^{13}C, así como por espectrometría de masas.

El espectro RMN ^{1}H de **C2** es mostrado en la Figura 1. Puede ser observadas dos señales singlete a 1.52 y 4.67 ppm correspondientes a los metilos y metino del ligando de acetilacetonato, respectivamente. En la sección aromática se observan ocho señales integrando para 20 protones, correspondientes a los dos ligandos de quinolina unidos al centro metálico.

4. CONCLUSIONES

Los complejos ciclometalados de iridio usando diferentes ligandos C^N fueron exitosamente sintetizados con altos rendimientos a través de MW, reduciendo considerablemente los tiempos de reacción y el consumo de solvente. El uso de 2-PhQu como ligando C^N condujo a un rendimiento de reacción más bajo en comparación con la 2-PhPy.



Los autores agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) por el soporte financiero a través del proyecto No. RC-007-2017, Cod. 110274558597. CEPG agradece a la beca dada por el programa doctoral COLCIENCIAS-Conv. 617 y CAE agradece al programa postdoctoral de la VIEF-UIS- Conv. 2018

5. REFERENCIAS

[1]. Jiang, B.; Ning, X.; Gong, S.; *et. al.* Highly Efficient Red Iridium(III) Complexes Cyclometalated by 4 Phenylthieno[3,2-c]quinoline Ligands for Phosphorescent OLEDs with External Quantum Efficiencies over 20%. *J. Mater. Chem. C.* **2017**, 5, 10220 – 10224.

[2]. Lo, K. Luminescent Rhenium(I) and Iridium(III) Polypyridine Complexes as Biological Probes, Imaging Reagents, and Photocytotoxic Agents. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48(12), 2985 – 2995.

[3]. Lamansky, S.; Djurovich, P.; Murphy, D.; *et. al.* Highly Phosphorescent Bis Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(18), 4304 – 4312.

[4]. Wang, X.; Zhou, J.; Yin, M.; *et. al.* Efficient and Highly Selective Method for the Synthesis of Benzo(naphtho)quinoline Derivatives Catalyzed by Iodine. *J. Comb.* **2010**, 12, 266 – 269.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE IBUPROFENO Y AGUA POR ESPECTROSCOPÍA NIR DURANTE LOS PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE LA FORMA FARMACEUTICA CAPSULA BLANDA

Puche Mercado, Jose Francisco[1]; Fontalvo Goméz, Miriam[2]; Ropero Vega, Jorge[2]

[1] Estudiante del Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Investigación de Productos Naturales y Bioquímica de Macromoléculas. Universidad del Atlántico. Colombia. jfpuche0406@gmail.com

[2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación de Productos Naturales y Bioquímica de Macromoléculas. Universidad del Atlántico. Colombia. miriamfontalvo@mail.uniatlantico.edu.co ; jorgeropero@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

El análisis cuantitativo se realiza por técnicas analíticas clásicas e instrumentales, sin embargo se utiliza como alternativa la espectroscopia infrarrojo debido a su rápida respuesta, menor costo y determinación directa, En esta investigación se planteó determinar el contenido del principio activo y humedad por espectroscopia de infrarrojo cercano para ibuprofeno en capsula blanda, diseñando la experimentación teniendo en cuenta la formula maestra de producción, para el análisis de valoración se establecieron calibraciones que van de 50%-120% y con diferentes muestreos en el secado efectuado en proceso de producción, se establecieron calibraciones que van de 6.6-18.6% de humedad en contenido, además de 5 lotes de producto ya analizado y liberado para realizar calibraciones y la validaciones. Subsiguiente se realizaron diferentes modelos de predicción utilizando pretratamientos espectrales y algoritmos para el análisis multivariable como los mínimos cuadrados parciales (PLS -*Partial Least Square*) y regresión componentes principales PCR, siendo los métodos de referencia HPLC y Karl Fisher respectivamente. De los modelos a destacar para la valoración del activo el algoritmo PCR o regresión de componentes principales obtuvo resultados favorables en calibración con un 0.995 de coeficiente de correlación, un error cuadrático medio (RSME) de 0.0066 y en la validación aplicando PCR nuevamente se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.966 y un valor RMSE de 0.013, cabe resaltar que la validación de dichas metodologías se realizó teniendo en cuenta la farmacopea estadounidense lo que permiten su aplicación para el control de calidad en los procesos de producción a nivel internacional.

Palabras claves: Análisis multivariable, *Calibración, modelo, predicción, validación*

1. INTRODUCCIÓN

Las enfermedades causan molestias generales como: dolor, inflamación y fiebre; mundialmente se sufre los signos y síntomas de la gripe [1], además de dolor por enfermedades crónicas como el cáncer y enfermedades cardiacas [2]. En los casos clínicos de las enfermedades mencionadas anteriormente, la primera opción en indicación es un medicamento Analgésicos, antiinflamatorios no esteroideos (AINES) donde el ibuprofeno es el más usado, debido a su alta eficacia y seguridad terapéutica dentro de su grupo farmacológico [3] [4].

El fármaco ibuprofeno y/o [ácido (+/-) -2-(p-isobutilfenil) propanoico, es analizado en las etapas de producción de medicamentos antigripales por distintos métodos como

titulación directa con hidróxido de sodio en metanol, titulación potenciométrica, cromatografía líquida de alta resolución (HPLC por sus siglas en inglés), espectroscopía UV-VIS y análisis infrarrojo con inyección en flujo [5][6]. Además de la determinación de ibuprofeno en la forma farmacéutica cápsula blanda, un criterio para liberación del producto, es el contenido de agua, el cual se determina comúnmente a nivel industrial por el método de Karl Fisher [7][8].

Las metodologías analíticas anteriormente mencionadas demandan recursos como lo son hora-labor, horas-máquina y el pretratamiento con reactivos y equipos costosos, lo que encarece los costos de fabricación y limita su accesibilidad.

En esta investigación se plantea desarrollar una metodología analítica alternativa a las utilizadas convencionalmente, para el análisis de ibuprofeno y agua, utilizando espectroscopia NIR en la forma farmacéutica capsula blanda, ya que tanto el ibuprofeno como el agua al contener los grupos funcionales, ácido carboxílico e hidroxilo respectivamente, presentan bandas de absorción de 1720 a 1706 cm^{-1} para el ibuprofeno y 3300 a 2500 cm^{-1} para el grupo hidroxilo del agua [6] [9]. Esta información resulta pertinente porque son regiones de interés para el desarrollo de calibraciones y generar modelos predictivos.

El desarrollo de esta investigación genera un impacto positivo en la industria farmacéutica, ya que permitiría mejorar los tiempos de respuestas de los análisis, lo cual se traduce en un aumento en la productividad y de igual forma la reducción en los costos de fabricación, aumentando el margen de ganancias y permitiendo a las industrias ser más competitivas. Otro valor agregado de esta propuesta analítica está relacionado con impacto positivo para el medio ambiente al practicar metodologías analíticas que no generarían desechos tóxicos al demandar poca o ninguna cantidad de reactivos.

2. METODOLOGÍA

Desarrollo de modelos de calibración multivariable por Espectroscopia NIR.

La calibración es un proceso dividido en etapas y que, bajo condiciones estipuladas, relaciona los valores y las incertidumbres de estándares de referencia e indicaciones correspondientes con las incertidumbres de medida, asociadas para efectos de establecer una correlación y lograr predecir un valor a partir de una medición [10] [11]. Teniendo en cuenta el concepto anterior estableceremos la metodología de esta investigación.

2.1. Selección de las muestras

En esta etapa se establecerán el número de muestras para trabajar clasificándolas en dos tipos:

2.1.1. Muestras de calibración

Aquellas muestras preparadas basándose en un diseño de experimentos y en formula maestra de producción, realizando 8 niveles de calibración: 50%, 80%, 90%, 95%, 100%, 105%, 110% y 120% de ibuprofeno e incluyendo también 10 lotes ya liberados y analizados

2.1.2. Muestras de validación

Aquellas muestras suministradas por el área producción de la empresa Procaps. S.A las cuales siguen la formula maestra para cumplir con la especificación estipulada basada en Farmacopea estadounidense (USP).

2.2. Proceso de calibración

2.2.1. Análisis de referencia

Mediante las metodologías de análisis de referencia validadas por la empresa se determinan los parámetros a modelar: concentración del Ibuprofeno y contenido de Agua.

2.2.2. Obtención de las señales por NIR

Se utilizó un equipo NIR FOSS 5000 en modo tramitancia.

2.2.3. Pretratamiento de datos

Con el fin de eliminar las contribuciones no deseadas catalogadas como ruido instrumental o derivado de la naturaleza de las muestras y demás.

2.2.4. modelado de calibración-validación

Se Utilizó el software Unscrambler X 10.5.1 adecuado estableciendo errores en la calibración, Pretratamientos y factores determinantes entre otros.

2.3. Evaluación del modelo de calibración

En esta última etapa se verificará la capacidad de predecir los valores correspondientes al contenido de ibuprofeno y agua en las muestras de validación suministradas por el área de producción de la empresa Procaps. S.A, comparando los resultados con los arrojados por los métodos de referencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el marco de esta investigación se ha avanzado en las siguientes fases:

Selección de las muestras: en esta etapa se establecieron el número de muestras clasificándolas en muestras de calibración: las cuales se prepararon con base la formula maestra de producción, para la determinación de ibuprofeno realizando 8 niveles de calibración: 50%, 80%, 90%, 95%, 100%, 105%, 110% y 120% de Ibuprofeno, incluyendo también 5 lotes ya analizados y liberados al mercado, en segundo lugar las muestras de validación para lo cual se seleccionaron 5 lotes más de ibuprofeno capsula blanda liberados y analizados recientemente, dichas muestras fueron analizados luego se analizaron por triplicado las muestras de calibración por el método de referencia: HPLC o cromatografía de alta resolución (Tabla 1).

Tabla 1. Cuantificación de ibuprofeno en muestras de Calibración por método de referencia HPLC.

Nivel %	Promedio HPLC (%)	Recuperado (%)
50.00	50,24	100,48
80.00	80,35	100,44
90.00	90,35	100,39
95.00	95,44	100,46
100.00	100,43	100,43
105.00	104,97	99,97
110.00	110,01	100,01

De la tabla anterior se puede deducir que la técnica de referencia es confiable debido a que los porcentajes de recuperación son muy cercanos a 100% del valor teórico por nivel para las muestras de calibración en la valoración.

La construcción de modelo de calibración fue en el equipo NIR FOSS 5000 en modo transmitancia, se leyeron por triplicado las muestras mencionadas con anterioridad y se obtuvieron los espectros respectivos para dar como librería 120 espectros de calibración y 250 de validación a partir de los cuales se realizaron modelados y validaciones con el fin de obtener el modelo con menor error de calibración y el menor error de predicción en las muestras de validación, obteniendo una correlación fuertemente positiva con gran potencial predictivo.

En los modelados fueron desarrollados en el software Unscrambler X 10.5.1. Se pude destacar como resultados preliminares, sin realizarle ningún tipo de pretratamiento a los espectros de la muestras de calibración y con el algoritmo PCR, que se lograron obtener resultados adecuados en el modelo de calibración con un coeficiente de correlación del orden 0.995 y un error cuadrático medio de calibración (RSMEC) de 0.0066 y en la validación del modelo desarrollado, se obtuvo un coeficiente de correlación 0.996 y un valor RMSEP: 0.013, lo cual evidencia que sin transformaciones y con todo el rango espectral 1100-2500nm (el cual incluye la región de las bandas de combinación que

presenta gran ruido), se obtuvo una correlación positiva en la calibración y altamente positiva en la validación; en cuanto al error cuadrático medio se incrementó al doble en la validación con respecto en la calibración, lo cual es normal que suceda, pero sin embargo, sigue siendo bajo y permite realizar buenas predicciones, tal como se muestra en la Figura 1, a pesar de los buenos resultados obtenidos anteriormente, se experimentó desarrollar otro modelo de calibración en el cual se seleccionó el rango espectral comprendido entre 1100-1800 nm, región espectral más relacionada con el parámetro de interés que es la concentración del ibuprofeno, con esta modificación, los resultados obtenidos se ilustran en la Figura 2.

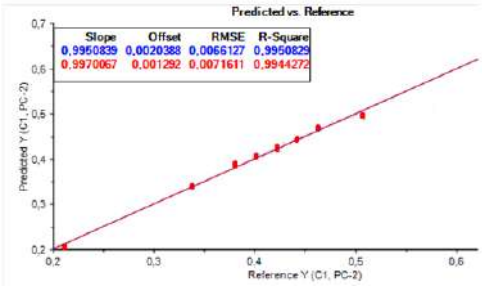


Figura 1. calibración empleando todo el espectro 1100 -2500 nm, modelo realizado en software Unscrambler X 10.5.1

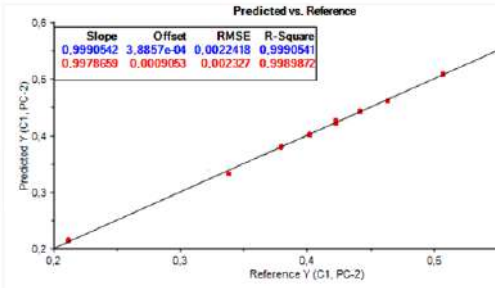


Figura 2. Calibración empleando la región del espectro 1100-1800nm, modelo realizado en software Unscrambler X 10.5.1

Al comparar el modelo de la Figura 1 y el de la Figura 2, se evidencia que al trabajar con la región del espectro de 1100-1800 se logra evidenciar un aumento del coeficiente de correlación y disminución numérica de RMSEC y el RMSEP, en comparación al utilizar el rango espectral completo, lo que es muy favorable al momento de hacer predicciones y que dichos modelo pueda ser usado en análisis rutinario, esto es debido a que no se tienen en cuenta las bandas de combinación donde hay mucho ruido.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta los avances anteriores se puede concluir que la espectroscopia NIR mediante el análisis por el algoritmo PCR utilizando la región del espectro 1100-1800nm, ofrece una aplicación muy favorable para la determinación directa de ibuprofeno, que no requiere preparación muestras, ni uso de múltiples equipos. Estos métodos de calibración multivariable, son herramientas de análisis ventajosas al comparar con los métodos convencionales, ya que se disminuye en gran medida la utilización de reactivos químicos, que representan un gran foco de contaminación para el analista y gran impacto al medio ambiente. En términos económicos, realizando análisis bajo los principios de química verde, se genera un ahorro significativo a las industrias farmacéuticas en cuanto a costos en equipos, reactivos, materiales consumibles y hora labor de analistas, al igual que el modelo para la determinación de ibuprofeno, la otra fase de la investigación es desarrollar un modelo similar para la terminación de la humedad en contenido.

5. REFERENCIAS

[1] Blanco Luis. Gripe A. Revista Enfermería C Y L. 2009. V1, P.26–29.

[2] García Juan Pablo. Puesta al Día. Puesta Al Día, Tendencias, 2007. P. 50–60. Retrieved from

http://www.tendenciasenmedicina.com/Imagenes/imagenes30/art_10.pdf

[3]Bejarano Pedro. Ibuprofeno y analgesia. EMB (Ed. Esp.), 2006. V5, 39–42. Retrieved from http://www.sld.cu/galerias/pdf/sitios/reumatologia/propiedades_del_ibuprofen.pdf

[4]Dollery, C. Ibuprofeno. Therapeutic Drugs. 1991, V1, P. 11–14.

[5]Johannsen, M. Separation of enantiomers of ibuprofen on chiral stationary phases by packed column supercritical fluid chromatography. Journal of Chromatography A, 2001. P.937(1–2), 135–138. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01330-9

[6]Matkovic, S. R., & Et, A. Desarrollo y Validación del Análisis Cuantitativo de Ibuprofeno en Comprimidos por Espectroscopía Infrarroja. Acta Farm, Bonaerense, 2004, P. 527–532. Retrieved from http://www.latamjpharm.org/trabajos/23/4/LAJOP_23_4_3_1_KK732UFUY4.pdf

[7]THE UNITED STATES PHARMACOPEIAL CONVENTION. U.S. Pharmacopeia National Formulary (USP 39-N). Rockville ,2016. Retrieved from http://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/biologics/USPNF810G-GC-1132-2017-01.pdf

[8]Volonté, G., & Quiroga, P. Análisis farmacéutico. (U. N. De & L. Plata, Eds.) (1a ed). La Plata- Argentina, 2013. Retrieved from http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/32503/VOLONT%C9+QUIROGA+27+MARZO+2014.pdf?sequence=3#page=187

[9]Silverstein, R. M. (Robert M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (David L. (2015). Spectrometric identification of organic compounds (8a ed). Ottawa. 2015.

[10]NTC-ISO/IEC 17025. NORMA TECNICA COLOMBIANA NTC-ISO/IEC 17025 (PRIMERA ACTUALIZACION), 2005. Retrieved from http://www.saludcapital.gov.co/CTDLab/Publicaciones/2015/Norma tecnica colombiana 17025.pdf

[11]The Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM) (3 ed), 2008. Retrieved from https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008.pdf

ESTUDIO DE LOS AGENTES DE CORTE PRESENTES EN COCAÍNA INCAUTADA EN COLOMBIA ENTRE LOS AÑOS 2008-2018 DE LA REGIÓN NORTE

Arango Meriño, Liz Jajari*; Arana Rengifo, Victoria Andrea[1]; Granados Reyes, Judith Cecilia[2]

Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas. Ciencia, Educación y Tecnología – CETIC. Universidad del Atlántico. Colombia. larangomerino@mail.uniatlantico.edu.co, judithgranados@mail.uniatlantico.edu.co, victoriaarana@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

La cocaína es una droga psicoestimulante extremadamente adictiva de origen natural y de uso potencial en el mercado ilícito, que afecta directamente al cerebro de los consumidores. Actualmente, la cocaína es una de las sustancias ilícitas fácilmente disponible en el mundo. Sin embargo, esta droga de abuso está siendo tratada con agentes de corte que aumentan el margen de ganancia de los traficantes de drogas. Esta adición de adulterantes genera serías preocupaciones debido a que las amenazas en la salud de los consumidores son cada vez mayores. En este trabajo se realizó una revisión bibliográfica sobre los agentes de corte presentes en la cocaína y sus efectos toxicológicos en los consumidores.

Palabras claves: cocaina, agentes de corte, diluyentes, adulterantes, drogasillicitas.

1. INTRODUCCIÓN

Durante más de cinco décadas las drogas de abuso han sido consideradas el fenómeno social más peligroso de la humanidad [1]. En América Latina y Colombia el abuso de drogas experimenta un aumento generalizado siendo la cocaína la principal preocupación por ser una de las más cultivada, producida, traficada y consumida en esta zona del mundo [2]. La Dirección Nacional de Estupefacientes en el 2009 implementó un estudio en el Departamento del Atlántico con el fin de conocer la magnitud del consumo de sustancias psicoactivas en este departamento. Sus resultados reflejan que en el Departamento del Atlántico al igual que el resto del país las sustancias ilícitas más consumidas son la marihuana, cocaína, bazuco, opio y heroína [3].

En este estudio se profundizó en la cocaína porque es una sustancia estimulante de fácil acceso, durante su procesamiento en los laboratorios clandestinos se le adiciona agentes de corte que alteran la composición de droga de abuso generando implicaciones en el comportamiento social de los consumidores y efectos toxicológicos que son incluso más dañinos que la cocaína pura. Por tal motivo, se hace necesario describir los agentes de corte utilizados en la adulteración de la cocaína, conocer su mecanismo de acción y los riesgos que estos representan para la salud de los consumidores.

2. METODOLOGÍA

Para la revisión bibliográfica se utilizaron fuentes primarias (artículos originales) y secundarias (artículos de revisión) usando base de datos. Los artículos de investigación y revisión que se tomaron como referente para el trabajo corresponden a publicaciones en los últimos 10 años (2008 – 2018).

Los artículos fueron seleccionados para la inclusión en la revisión en función de la relevancia de la información para el tema de

agentes de corte en drogas de abuso, con especial interés en los artículos que se refieran a cocaína.

El proceso de optimización de la información se realizó a través de una tabla de análisis y síntesis, en la cual se incluyó información importante procedente de cada estudio de acuerdo a los objetivos planteados en la revisión, con el fin de realizar una comparación y contrastar los resultados de los diferentes estudios.

3. Resultados y discusiones

La cocaína (benzoilecgonina metil éster levógira) se extrae a partir de la hoja de la planta Erythroxylum coca [4]. Es un alcaloide pirrolidínico (comprende los alcaloides del tropano) de carácter básico, que contiene en su estructura un nitrógeno heterocíclico. Esta droga se encuentra y consume en dos formas químicas: la sal de clorhidrato (que es soluble en agua) y los cristales de cocaína o base libre, conocida en inglés como "freebase" que no son solubles en agua [5]. Si bien la cocaína representa una amenaza para la salud de los consumidores, el riesgo aumenta cuando los traficantes incorporan agentes de corte, como adulterante y diluyente para reducir el porcentaje de pureza de las drogas [6].

La adulteración de la cocaína implica que las muestras decomisadas de cocaína no sean idénticas y presenten grados de adulteración diferentes que dependen del destino del tráfico de la droga [7]. La pureza de la cocaína comercializada presenta grados de adulteración que oscilan entre los 20% a 75%. [8]

Con relación a la adición, los diluyentes se utilizan intencionalmente para aumentar el peso de la cocaína, siendo los más notables bicarbonato de sodio, azúcar y manitol [9]. Mientras que los adulterantes se utilizan para producir efectos farmacológicos que simulen o potencien el efecto de la droga de abuso, donde los más comúnmente utilizados son cafeína, levamisol, lidocaína y fenacetacina. Una de las grandes preocupaciones en el tema de la adulteración de las drogas de abuso se centra en que estos agentes de corte pueden ser más peligrosos y dañinos que la misma droga, aumentando la toxicidad y los riesgos que representa su consumo [10]; el consumo de cocaína puede generar convulsiones, hipertermia, vasoconstricción e hipertonía, especialmente en los sistemas nervioso y cardiovascular [11] lo cual la convierte en un problema drástico para la salud o incluso puede causar la muerte del consumidor [12].

En diferentes países el Instituto de Medicina Legal y Ciencias Forenses ha realizado investigaciones con el fin de analizar el perfil de la cocaína develando que existe un alto grado de adulteración en esta droga de abuso, lo cual implica la necesidad del usuario por recurrir a nuevas dosis para experimentar el efecto estimulante buscado creando una mayor adicción. El adulterante de esta sustancia ilícita que reporta mayor riesgo a la salud es el levamisol.

Se puede considerar que la motivación detrás de la adulteración a gran escala de la cocaína con levamisol se debe a la potenciación de los efectos de la cocaína, mejorando específicamente los efectos eufóricos. Además, tiene color y textura similares a la cocaína, lo que hace que la elección por la adulteración no sea obvia para el consumidor.

4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede decir que la cocaína es un estimulante potencialmente usado como droga recreativa por los consumidores en el mundo. A pesar del aumento en el consumo de esta droga existe un gran desconocimiento de la composición y pureza de esta sustancia comercializada de forma ilícita. No cabe duda que esta adulteración genera efectos tóxicos que alteran algunos sistemas corporales importantes como el circulatorio y el nervioso.

5. REFERENCIAS

[1] OSUNA, J. (2005). Drogas ¿un fenómeno en evolución? Carmona *Revista de Estudios Locales, 3,* 1269 – 1291.

[2] Junta Internacional de Fiscalización de Estupefacientes "JIFE"-Informe 2017 [en línea]. Viena (Austria): NACIONES UNIDAS. Enero de 2018 [citado 28 octubre 2018]. Disponible en: https://www.incb.org. El SBN: 978-92-1-363141-6. ISSN 0257-3733.

[3] Secretaria Distrital de Salud y Hospital De Engativá II Nivel. (2009). Estudio de sustancias psicoactivas en el Atlántico. Recuperado de http://www.odc.gov.co

[4] MOLINA, A. (2007). Comparación entre diferentes métodos de extracción para la recuperación de cocaína previamente incorporada a una matriz sólida. *Cultura y droga, 12(14),* 1 -11.

[5] National Institute on Drug Abuse "NIDA". (2010). ¿Qué es cocaína?. Recuperado de https://www.drugabuse.gov.

[6] KUDLACEK, O., Hofmaier, T., Luf, A., Mayer, F., Stockner, T., Nagy, C., Holy M., Freissmuth M., Schmid R. y Sitte, H. (2017). Cocaine adulteration. *Journal of chemical neuroanatomy, 83,* 75 – 81.

[7] Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito "UNODC". (2018). Informe Mundial de drogas. Recuperado de https://www.unodc.org.

[8] Centro Europeo de Monitoreo de Drogas y Drogadicción (OEDT), Informe Anular 2015. Recuperado de http://www.emcdda.europa.eu/attachements.cfm/att_239505_DE_TDAT15001DEN.pdf .

[9]DUFFAU, B., Rojas, S., Espinoza, M., Jofre, S. y Muñoz, L. (2015) Composition profile of cocaine in Chile: the current situation and adulteration with levamisole *Revista de salud pública, 19(1), 78 -82.*

[10]MORENO, I. (2008). El impacto causado al medio ambiente por los químicos utilizados en la erradicación de los cultivos ilícitos en el Catatumbo nortesantadereano y el cumplimiento a la normatividad ambiental colombiana. (Tesis de grado) Universidad Libre de Colombia, San José de Cúcuta (Colombia).

[11]GOLDSTEIN, R; Burda, A. Cocaína: historia, implicaciones sociales y toxicidad. *Seminars in diagnostic pathologic, 26(1),* 10-17

[12]STEINMETZ, A., Steffens, L., Moras, A., Prezzi, F., Braganhol, E., Saffi, J., Ortiz R., Barros H. y Moura, D. (2018). In vitro model to study cocaine and it contaminants. *Chemicol- biological interactions, 285,* 1 -7.

USO DE LAS PLANTAS DE SORGO (*S. bicolor*) Y ALFALFA (*M. sativa*) COMO BIOINDICADORES DE TOXICIDAD DE NÍQUEL (Ni^{+2}) Y CADMIO (Cd^{+2}) EN COEXISTENCIA CON NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC

Vargas Vasquez, Daniela[1]; Hernández Montalvo, Yuliana[2]; Doria Manzur, Alonso[3]; Tejeda Benitez, Lesly [4]

[1] Programa Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Grupo IDAB. Universidad de Cartagena. Colombia. dvargasv@unicartagena.edu.co.
[2] Programa Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Grupo IDAB. Universidad de Cartagena. Colombia. yhernandezm@unicartagena.edu.co.
[3] Programa Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Grupo IDAB. Universidad de Cartagena. Colombia. adoriam@unicartagena.edu.co.
[4] Programa Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Grupo IDAB. Universidad de Cartagena. Colombia. ltejedab@unicartagena.edu.co.

Resumen

Los metales pesados han sido contaminantes continuamente estudiados debido a los diversos efectos que pueden tener en múltiples modelos biológicos a diferentes concentraciones. Adicionalmente, el creciente uso, aplicación y liberación de las nanopartículas (NPs) en el medio ambiente ha permitido la coexistencia de estos dos contaminantes, cuyas interacciones son de gran influencia e interés para estudios toxicológicos; debido a que, los efectos bioacumulativos y/o tóxicos que se pueden presentar son distintos a los que se manifiestan en estudios toxicológicos de los contaminantes de manera individual. En esta investigación se evaluaron las interacciones toxicológicas de cadmio y níquel con nanopartículas de óxido zinc, usando las plantas de Sorgo (*S. bicolor*) y Alfalfa (*M. sativa*) como modelos biológicos. Entre los resultados se estudió el aumento y/o disminución en la producción de biomasa de las plantas en presencia de los metales pesados y NPs con respecto a las mismas expuestas únicamente a los iones metálicos, obteniendo que el cadmio en presencia de NPs provoco disminuciones en la producción de biomasa de 15.86% y 69.27%, en alfalfa y sorgo respectivamente, mientras que el níquel con NPs represento un aumento del 58.2% y 3.6% en alfalfa y sorgo respectivamente. Evidenciando además zonas notables de clorosis y necrosis en hojas y tallos, en plantas expuestas a metales pesados y NPs, siendo esto indicio del favorecimiento en el proceso de bioacumulación de los contaminantes en la planta.

Palabras claves: *Alfalfa, Cadmio, Nanopartículas Níquel, Sorgo, Toxicología.*

1. INTRODUCCIÓN

En el agua son depositados a diario diferentes compuestos éstos pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica; dentro de los inorgánicos se encuentran los metales pesados, los cuales poseen cualidades bioacumulativas y persistentes.

La contaminación por metales pesados es cada vez más notable, ya que su presencia no solo se limita a fuentes naturales como rocas y suelos, sino al desarrollo acelerado de diversas actividades antropogenicas, las cuales incrementan su concentración en el ecosistema. Dentro, de los metales más estudiados se encuentran el níquel (+2) y el cadmio (+2) principalmente por la abundancia, persistencia y toxicidad ambiental que poseen, además los serios

problemas en la salud humana y animal que éstos originan convirtiéndolos así en una preocupación mundial [1;2].

El níquel es un metal que ha generado gran inquietud para el medio ambiente y los seres vivos, a causa de su notable toxicidad se cataloga desde alérgeno hasta agente cancerígeno [3]. Por otra parte, el cadmio debido a su elevada toxicidad y exposición crónica pueden asociarse a enfermedades tales como la disfunción renal, cáncer, osteoporosis e hiperglicemia por lo cual su eliminación es prioritaria [1;4;5;6].

Sin embargo, la presencia de los metales pesados no es la única amenaza para los seres vivos, también su interacción con otros contaminantes, tales como las nanopartículas, las cuales, dada su alta reactividad, diminuto tamaño y capacidad de liberar iones, pueden llegar a tener efectos tanto positivos como negativos en la toxicidad de los contaminantes [7].

El auge del uso y aprovechamiento de nanopartículas en diferentes campos de la ciencia e ingeniería ha aumentado su interacción con el agua y el suelo afectando biota como las plantas. Estos organismos se encuentran en contacto permanente con ambos ecosistemas y este tipo de contaminantes pueden afectar de manera directa sus procesos fisiológicos, bioquímicos o alterar la absorción de contaminantes ambientales coexistentes en ellas. [8; 9].

Es debido, a este tipo de posibles interacciones entre nanopartículas y metales pesados, que se desea evaluar la toxicidad de los contaminantes tanto de forma individual como en conjunto implementando como modelo biológico plantas como Sorgo *(Sorghum bicolor)* y Alfalfa (*Medicago Sativa)* mediante los cambios morfológicos y fisiológicos que presenten los modelos biológicos.

2. METODOLOGÍA

El proceso de germinación y selección de las semillas tuvo una duración de 7 días en cajas Petri con papel filtro humedecido, el crecimiento de las plantas se llevó a cabo en tubos de centrífuga de 50 ml en una primera fase durante 5 días, con agua como medio de crecimiento y en una segunda fase durante 20 días, con el medio de nutrientes ½ Hoagland.

Para iniciar el proceso de contaminación, se midió el peso de las plantas y se reemplazó el medio Hoagland por 9 soluciones contaminantes por 7 días. Durante estos días, se examinaron los cambios físicos que presentaba la planta con respecto a la coloración y marchitamiento de las hojas, tallos y raíces; una vez finalizada la contaminación, se procedió a medir de nuevo el peso de la biomasa.

Tabla 1. Matriz de experimentos.

		Concentración de Cd/Ni [mg/L]		
		0	1	5
Concentración de NPs [mg/L]	0		1x0	5x0
	50	50x0	1 x 50	5 x 50
	100	100x0	1 x 100	5 x 100

Fuente: Propia.

3. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

3.1. Crecimiento y sensibilidad

Las plantas mostraron distintas respuestas durante el periodo de contaminación con los tratamientos utilizados, permitiendo resaltar la alta sensibilidad de la planta de sorgo ante el ion de níquel, mientras que la alfalfa demostró una alta sensibilidad ante la presencia del ion de cadmio. Para los tratamientos individuales aquellos que más efecto tuvieron en la planta de sorgo fueron los de 1 ppm y 5 ppm, reduciendo su producción de biomasa hasta en un 18.8%, mientras que para el caso de la alfalfa los tratamientos con cadmio fueron las más representativos, provocando inclusive efectos toxicológicos severos, reduciendo su producción de biomasa hasta un 68.5%. Las

nanopartículas de zinc actuaron en el caso del sorgo como un agente estimulante en su crecimiento, mientras que en la alfalfa tuvo efectos leves en el crecimiento de la planta. Dichas reducciones en la producción de biomasa pueden ser denotadas en las figuras 1 y 2.

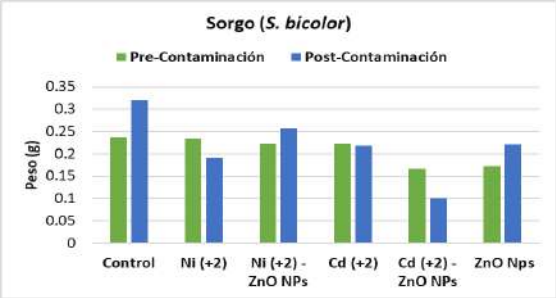


Figura 1. Variación de peso de S. bicolor antes y después de la contaminación. Fuente: Elaboración propia.

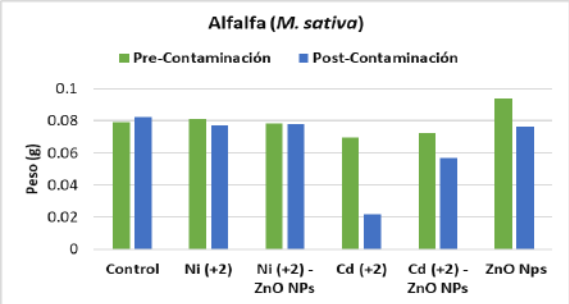


Figura 2. Variación de peso de M. sativa antes y después de la contaminación. Fuente: Elaboración propia.

En cuanto a los efectos visibles, la presencia de clorosis fue notable en los distintos tratamientos con metales pesados para ambas plantas, siendo estos más severos a concentraciones altas. Se encontraron rastros de necrosis en raíces y hojas para los tratamientos de níquel en el caso del sorgo y en los tratamientos de cadmio para el caso de la alfalfa como pueden evidenciarse en las figuras 3 y 4 respectivamente. Las raíces de ambas plantas fueron las más afectadas por la necrosis, al igual que las más afectadas en su crecimiento teniendo en cuenta que son estas las directamente expuestas a los contaminantes y que por tanto la acumulación de los contaminantes comienza en las mismas [10].

3.2. Efectos toxicológicos conjuntos

La presencia de nanopartículas tuvo efectos en las toxicidades de los iones metálicos. Para el caso del níquel, la presencia de nanopartículas disminuyo considerablemente su toxicidad, dando indicios de la posible adsorción de los iones metálicos en las superficies de las nanopartículas, formando un complejo no asimilable por las plantas [7].

Figura 3. Desarrollo de la planta Sorgo. A. Control – B. Tratamiento con Ni(+2) – C. Tratamiento con Ni(+2) y ZnO NPs. Fuente: Elaboración propia

Figura 4. Desarrollo de la planta Alfalfa. A. Control – B. Tratamiento con Cd (+2) – C.

Tratamiento con Cd (+2) y ZnO NPs. Fuente: Elaboración propia

Las interacciones de cadmio-nanopartículas, por otro lado, fueron distintas en las dos plantas usadas como modelos biológicos, en la alfalfa la coexistencia de los contaminantes conllevaron a una leve reducción en la toxicidad del cadmio, hecho evidenciado por la naturaleza competitiva del cadmio y el zinc [11]; para el caso del sorgo la presencia de nanopartículas de zinc, con llevaron a un considerable incremento en la toxicidad del cadmio, a causa de la inhibición de enzimas provocado por los iones de zinc provenientes de las nanopartículas en la planta de sorgo, las cuales permitieron el aumento en el estrés oxidativo del cadmio dentro de la planta [11]. Como puede ser evidenciado en la figura 5.

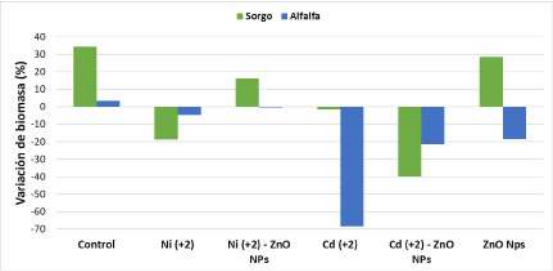


Figura 5. Variación porcentual en la producción de biomasa luego de la contaminación. Fuente: Elaboración propia.

4. CONCLUSIONES

Es notable que el crecimiento de la planta Sorgo es mucho más rápido que el de la Alfalfa y que la presencia de clorosis y necrosis se da en casi todos los experimentos. Comparando la variación en la producción de biomasa de ambas plantas, es posible apreciar que las nanopartículas reducen la toxicidad del níquel al permitir que el Sorgo continúe creciendo y que en la alfalfa no produzca un cambio tan significativo, lo que puede deberse a que el metal que había disponible formó un complejo con las NPs que no fue asimilado por el organismo de la planta sino que en caso contrario, fue adsorbido por la raíces y luego, precipitado en el agua remanente. Por otro lado, la interacción entre las nanopartículas y el Cadmio producen cambios negativos en el Sorgo al reducir la producción biomasa incluso más que cuando se expone a la presencia de sólo el metal, lo cual puede explicarse debido a que el complejo formado en este caso, logró ingresar en el organismo de la planta y liberar el metal dentro del mismo provocando inhibición de las enzimas encargadas de proteger a la planta del estrés oxidativo y dejándola vulnerable a la presencia del metal; mientras que para la Alfalfa, es probable que el zinc y cadmio al pertenecer al mismo grupo de elementos de la tabla periódica, los elementos de transición del grupo 12, pueden presentar interacciones competitivas entre ellos y cuando se encuentran en concentraciones equimolares, el ion Zn^{2+} es capaz de reducir la absorción de Cd^{2+} y su toxicidad. El propósito inicial de la investigación fue conocer cómo afecta la presencia de las nanopartículas en la toxicidad que provoca el metal en las plantas, sin embargo, puede extenderse a futuras investigaciones con el objetivo de conocer por qué las plantas reaccionan a los contaminantes en cada caso, qué diferencia a la planta Sorgo de la Alfalfa y por qué reaccionan distinto. Además, se podría analizar el agua remanente de la contaminación para conocer cómo las nanopartículas afectan la absorción del metal y de este modo, observar si es favorable o no desde el punto de vista del proceso de fitorremediación de aguas contaminadas.

5. REFERENCIAS

[1] ACOSTA, i., Moctezuma-Zarate, M., Cardenas, J. and Gutierrez, C. Bioadsorcion de Cadmio (II) en solución acuosa por biomasas fúngicas. Información Tecnologica, Vol. 18, No. 1, 2007, p. 9-14

[2] LONDOÑO-FRANCO, L., Londoño-Muñoz, P., Muñoz-García, F. Los riesgos de los

metales pesados en la salud humana y animal. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, Vol. 14, No. 2, May 2016, p. 145-153.

[3] DUDA-CHODAK, A., & Blaszczyk, U. (2008). The Impact of Nickel on Human Health. Journal of Elementology, Vol. 13, No. 4, December 2008, p. 685–696.

[4] ROSSI, L., Sharifan, H., Zhang, W., Schwab, A., Ma, X. Mutual effects and in planta accumulation of co-existing cerium oxide nanoparticles and cadmium in hydroponically grown soybean (Glycine max (L.) Merr.). Environmental Science: Nano, Vol. 5, November 2017, p. 150-157.

[6] REYES, Y., Vergara, I., Torres, O., Díaz, M., González, E. Contaminación por metales pesados: implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. Ingeniería, Investigación y Desarrollo, Vol. 16, No. 2, July 2016, p. 66-77.

[7] DENG, R., Lin, D., Zhu, L., Majumdar, S., White, J., Gardea-Torresdey, J., and Xing, B. Nanoparticle interactions with co-existing contaminants: joint toxicity, bioaccumulation and risk. Nanotoxicology, Vo. 11, No. 5, July 2017, p. 591-612.

[10] AL CHAMI, Z., Amer, N., Al Bitar, L. and Cavoski, I. Potential use of sorghum bicolor and carthamus tinctorius in phytoremediation of nickel, lead and zinc. International Journal of science and technology, Vol. 12, No. 12, May 2015, p. 3957-3970.

[11] WANG, F., Adams, C., Shi, Z., and Sun, Y. Combined effects of ZnO NPs and Cd on sweet sorghum as influenced by an abscular mycrrhizal fungus. Vol. 209, June 2018, p. 421-429.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN CITOTÓXICA DE COMPLEJOS NHC DE Ir(I) DERIVADOS DE 5,6-DINITRO-BENZIMIDAZOL

Sánchez-Mora, Arturo Trinidad; Valdés Rivas, Hugo; Morales-Morales, David

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, Coyoacán, Cd. México. México. sanchez_atsm@hotmail.com; damor@unam.mx; hvaldes@live.com.mx

Resumen

Se sintetizó y caracterizó una serie de complejos de Ir(I) con ligantes carbeno *N*-heterocíclicos (NHC) derivados de 5,6-dinitrobencimidazolilideno. La estructura molecular del complejo **2a** fue determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. El centro metálico se encuentra coordinado al ligante 5,6-dinitrobencimidazolilideno y los ligantes 1,5-ciclooctadieno (COD) y cloro completan la esfera de coordinación. La actividad citotóxica de los complejos y de las sales de azolio fue evaluada en líneas celulares cancerosas de mayor incidencia: glía de sistema nervioso central (U-251), próstata (PC-3), colon (HCT-15), mama (MCF-7) y pulmón (SKLU-1). El complejo **2a** mostró la mejor actividad citotóxica, siendo superior al 70 % en la mayoría de los casos. Cabe resaltar que el porcentaje de inhibición en células sanas fue muy bajo. El IC_{50} de **2a** se determinó en las líneas celulares de PC-3 y SKLU-1 (10 μM). Por lo tanto, el complejo **2a** es un excelente candidato para continuar su estudio como potencial metalofármaco.

Palabras claves: Cáncer, carbenos *N*-Heterocíclicos (NHC), citotoxicidad, química medicinal, compuestos de iridio.

1. INTRODUCCIÓN

Los ligantes carbeno *N*-heterocíclicos (NHC) han llamado la atención en la química de coordinación, catálisis y medicinal en las últimas décadas, debido en parte a que los NHC forman enlaces muy fuertes con la mayoría de metales, por su fuerte capacidad σ-donadora.[1] Los complejos NHC son en su mayoría muy estables, por lo que se emplean como catalizadores de numerosas transformaciones, y más recientemente, han encontrado aplicación como posibles fármacos. Por ejemplo, varios complejos NHC exhibieron una buena actividad citotóxica contra células tumorales,[2] además, de que también han presentado excelentes propiedades antimicrobianas.

Un metal de transición interesante, aunque poco estudiado en el área de química medicinal es el iridio. Este metal recientemente ha recibido mucha atención, ya que sus complejos exhiben propiedades antiproliferativas. Un ejemplo fue descrito por Gothe y colaboradores,[3] quienes reportaron el IC_{50} (15 μM) de un complejo NHC de Ir(I) en la línea celular MCF-7.

Por otro lado, los compuestos que incorporan un grupo nitro han demostrado ser buenos agentes anticancerígenos, debido a que este grupo está bioreducido, produciendo especies reactivas capaces de causar daño a los

constituyentes celulares por estrés oxidativo.[4]

Además, es conocido que los fármacos empleados en quimioterapias no son totalmente selectivos, generan efectos secundarios que en muchos casos conllevan a la diminución aguda de la homeostasis del organismo.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se sintetizó una serie de complejos de Ir(I) derivados de 5,6-dinitrobencimidazolideno. Además, se evaluó la actividad citotóxica de todos los compuestos preparados en líneas celulares cancerosas de mayor incidencia en el mundo.

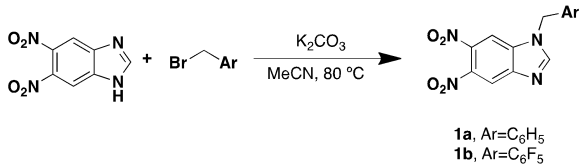
2. METODOLOGÍA

2.1 Condiciones generales

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El compuesto 5,6-dinitro-bencimidazol fue preparado de acuerdo con la literatura.[5] Los espectros de RMN (Resonancia Magnética Nuclear) fueron obtenidos a 500 MHz (^{1}H RMN) utilizando un espectrómetro Bruker 500 Avance III HD NMR y empleando como disolventes $CDCl_3$, Acetona-d_6 y DMSO-d_6; el desplazamiento químico esta reportado en partes por millón (ppm) con respecto al TMS. Los espectros de masas fueron determinados en: JEOL-700 (FAB-MS), Bruker Microflex (MALDI-TOF) y LC-Mass Agilent 1200-Bruker Esquire 6000 (ESI-IT); las señales están reportadas en *m/z*. La estructura cristalográfica fue adquirida en un difractómetro marca Bruker, modelo Smart Apex, equipado con radiación de Mo (=0.71073 Å), detector bidimensional CCD.

2.2 Procedimiento general de síntesis de 1a y 1b

A una disolución de 5,6-dinitro-bencimidazol en acetonitrilo se añadió carbonato de potasio (1.5 eq.) y el correspondiente bromuro de bencilo (1.1 eq.). La mezcla de reacción fue agitada a 80 °C durante 48 h. Posteriormente se filtró la disolución a través de celita y se concentró hasta obtener un sólido. El crudo fue purificado mediante lavados con dietil éter **(Esquema 1)**.



Esquema 1. Síntesis de **1a** y **1b**

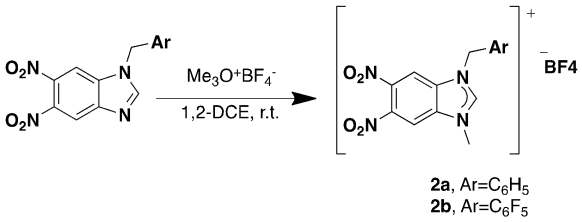
Síntesis de **1a**. El compuesto fue preparado a partir de 5,6-dinitrobencimidazol (2.0 g, 9.6 mmol) y bromuro de bencilo (1.8 g, 10.5 mmol). Rendimiento: 2.5 g, 86%. ^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ 8.35 (s, 1H), 8.28 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.41 (m, 3H), 7.21 (m, 2H), 5.46 (s, 2H); ^{13}C{^{1}H} RMN (125 MHz, $CDCl_3$) δ 149.4, 145.1, 139.8, 139.7, 134.8, 133.3, 129.8, 129.6, 127.4, 118.3, 108.4, 50.1; MS (E.I.$^+$) 298 *m/z* [$C_{14}H_{10}N_4O_4^{+\cdot}$, 66%], 91 *m/z* [$C_7H_7^+$, 100%].

Síntesis de **1b**. El compuesto fue preparado a partir de 5,6-dinitrobencimidazol (1.5 g, 7.2 mmol) y bromuro de 2,3,4,5,6-pentafluorobencilo (2.2 g, 8.4 mmol). Rendimiento: 2.4 g, 86%. ^{1}H RMN (500 MHz, Acetona-d_6) δ 8.76 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 6.03 (s, 2H); ^{13}C{^{1}H} RMN (125 MHz, Acetona-d_6) δ 151.6, 147.7, 145.6, 143.6, 140.3, 139.7, 137.8, 135.7, 118.5, 110.2, 119.9, 37.5; MS (E.I.$^+$) 388 *m/z* [$C_{14}H_5F_5N_4O_4^{+\cdot}$, 44%], 181 *m/z* [$C_7H_2F_5^+$, 100%].

2.3 Procedimiento general de síntesis de 2a y 2b

A una suspensión del correspondiente compuesto **1a-b** en 1,2-dicloroetano se añadió tetrafluoroborato de trimetiloxonio (1.6 eq.). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 48 h. Posteriormente se enfrió a 0 °C y el producto

correspondiente fue colectado mediante filtración a vacío como un sólido blanco **(Esquema 2)**.



Esquema 2. Síntesis de las sales de 5,6-dinitro-bencimidazolio **2a** y **2b**

Síntesis de **2a**. El compuesto fue preparado a partir de **1a** (1.2 g, 4.0 mmol). Rendimiento: 1.3 g, 81%. ^{1}H RMN (500 MHz, Acetona-d_6) δ 10.06 (s, 1H), 9.08 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 7.65 (m, 2H), 7.46 (m, 3H), 6.08 (s, 2H), 4.46 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} RMN (125 MHz, Acetona-d_6) δ 150.2, 142.5, 142.4, 135.1, 133.7, 133.5, 130.4, 130.3, 129.9, 114.1, 113.9, 52.7, 35.5; MS (ESI$^+$) : *m/z* calculada para $C_{15}H_{13}BF_4N_4O_4$ [M-BF_4]$^+$: 313.10. Encontrada: 313.1.

Síntesis de **2b**. El compuesto fue preparado a partir de **1b** (1.0 g, 2.6 mmol). Rendimiento: 1.1 g, 86%. ^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10.14 (s, 1H), 9.19 (m, 2H), 6.08 (s, 2H), 4.15 (s, 3H); ^{13}C{^{1}H} RMN (125 MHz, DMSO-d_6) δ 150.4, 146.8-147.1, 144.9-145.1, 142.8-143.1, 141.1, 140.4, 140.9, 138.3-138.7, 136.4-136.7, 133.6, 132.3, 113.8, 113.5, 107.5, 39.1, 35.1; MS (MALDI-TOF) : *m/z* calculada para $C_{15}H_8BF_9N_4O_4$ [M-BF_4]$^+$: 403.24. Encontrada: 403.22.

2.4 Procedimiento general de síntesis de los complejos NHC-Ir

Una disolución en acetonitrilo de Ag_2O (0.5 eq) y la sal de azolio correspondiente (1 eq.) fue agitada a temperatura ambiente y en ausencia de luz durante 12 h. Después, se añadió [IrCl(COD)]$_2$ (0.5 eq.) y la mezcla fue agitada durante dos horas más. Posteriormente, la disolución se filtró a través de celita y el filtrado se concentró hasta sequedad. Finalmente, el crudo fue purificado mediante columna cromatográfíca, usando sílica gel malla 70-230, y diclorometano como eluyente **(Esquema 3)**.

Esquema 3. Síntesis de los complejos NHC-Ir

Síntesis de **2a-Ir**. El complejo fue preparado a partir de **2a** (100 mg, 0.25 mmol). Rendimiento: 32.4 mg (20 %). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.84 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.39 (m, 5H), 6.36 (d, J= 15.6 Hz, 1H), 5.91 (d, J= 15.6 Hz, 1H), 4.96 (m, 2H), 4.34 (s, 3H), 3.03 (m, 1H), 2.88 (m, 1H), 2.34 (m, 3H), 2.14 (m, 1H) , 1.93 (m, 2H), 1.83 (m, 1H), 1.69 (m, 1H); ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ 202.9, 139.1, 138.9, 136.8, 135.5, 133.7, 129.5, 129.0, 127.4, 107.7, 106.4, 91.4, 91.2, 53.8, 53.6, 53.5, 35.4, 33.7, 33.1, 29.4, 28.9; MS (MALDI-TOF): *m/z* calculado para $C_{23}H_{24}ClIrN_4O_4$ [M-Cl]$^+$: 612.11. Encontrado: 612.10.

Síntesis de **2b-Ir**. El complejo fue preparado a partir de **2b** (100 mg, 0.2 mmol). Rendimiento: 36.8 mg (25 %). ^{1}H-NMR (500 MHz, Acetona-d_6) δ 8.68 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 6.17 (d, J= 16.0 Hz, 1H), 5.99 (d, J= 16.0 Hz, 1H), 4.60 (m, 2H), 4.41 (s, 3H), 3.23 (m, 1H), 3.03 (m, 1H), 2.41 (m, 2H), 2.27 (m, 1H) , 2.14 (m, 1H), 1.99 (m, 1H), 1.86 (m, 1H), 1.66 (m, 2H); ^{13}C{^{1}H} NMR (125 MHz, Acetona-d_6) δ 202.9, 147.0, 145.0, 142.3, 140.3, 138.9, 136.9, 136.1, 110.9, 108.2, 107.9, 89.7, 89.4, 54.6, 51.2, 40.0, 35.7, 34.3, 32.0, 29.4, 27.6; MS (MALDI-TOF): *m/z* calculado para $C_{23}H_{19}ClF_5IrN_4O_4$ [M]$^+$: 738.06. Encontrado: 738.32.

La evaluación citotóxica se realizó de acuerdo al protocolo de Sulforodamina B descrito por el instituto nacional del cáncer de los Estados Unidos de Norteamérica. La evaluación se

realizó en dos etapas: cernimiento primario a una sola concentración (25⌠M), seguido de curva de concentración/respuesta para determinar IC_{50}.

Tabla 1. Resultados de las pruebas de citotoxicidad a los compuestos

	U-251	PC-3	HCT-15	MCF-7	SKLU-1	COS-7
Cisplatino	48.4	**45.9**	36.7	**20.3**	**77.5**	**42.8**
1a	6.8	10.5	NC	6.4	0.2	2.1
2a	100.0	85.3	100.0	100.0	100.0	86.3
2a-Ir	25.3	**99.0**	11.2	**100.0**	**68.7**	**7.9**
1b	NC	30.5	6.6	NC	52.7	1.1
2b	100.0	100.0	100.0	92.7	100.0	98.3
2b-Ir	75.0	100.0	100.0	100.0	99.0	93.2

Citotoxicidad expresada en % de inhibición del crecimiento por la línea celular, NC= No citotóxico

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de los precursores de ligantes NHC se realizó en dos pasos a partir de 5,6-dinitrobencimidazol **(Esquema 1 y 2)**. El primero consiste en hacer reaccionar 5,6-dinitrobencimidazol con el bromuro de bencilo correspondiente, en presencia de una base. Posteriormente, el producto de esta reacción fue metilado empleando tetrafluoroborato de trimetiloxonio. Las sales de azolio **2a** y **2b** fueron obtenidas en un rendimiento global de aproximadamente 70 %. En el espectro de RMN de ^{1}H se muestra la señal característica del fragmento NC*H*N en 10.1 ppm, mientras que en el espectro de RMN de $^{13}C\{^{1}H\}$ la señal asignada al NCHN se observa en aproximadamente 150 ppm para los dos compuestos **2a** y **2b**. El espectro de masas nos proporciona más información sobre la estructura, observándose el ion molecular en 313.1 *m/z* para **2a** y en 403.2 *m/z* para **2b**, respectivamente. Todos estos resultados siendo congruentes con las estructuras propuestas.

Una vez preparada y caracterizada la serie de sales de azolio, se prepararon los complejos de Ir(I) **(Esquema 3)**. Para ello, se hizo reaccionar la sal de azolio correspondiente con Ag_2O, y posteriormente se añadió $[IrCl(COD)]_2$. En los espectros de RMN de ^{1}H de los complejos se puede observar la desaparición de la señal del fragmento NC*H*N. Este es el primer indicio de que la reacción ha procedido exitosamente. En el espectro de RMN de $^{13}C\{^{1}H\}$ se observan las señales características de los carbonos carbénicos en 202.9 ppm para **2a-Ir** y **2b-Ir**. Finalmente, en los espectros de masas se puede observar el ion molecular en 612.1 *m/z* para **2a-Ir** y 738.1 *m/z* para **2b-Ir**, respectivamente. Lo que comprueba que la coordinación del fragmento metálico ha sido exitosa.

Además, la estructura molecular del complejo **2a-Ir** fue determinada de manera inequívoca mediante difracción de rayos X de monocristal **(Figura 1)**, donde se observa que el ligante NHC se encuentra coordinado a Ir, el ligante COD y Cl completan la esfera de coordinación alrededor del centro metálico. La distancia del enlace NHC-Ir es de 2.004(4) Å, la cual es típica para compuestos de este tipo.

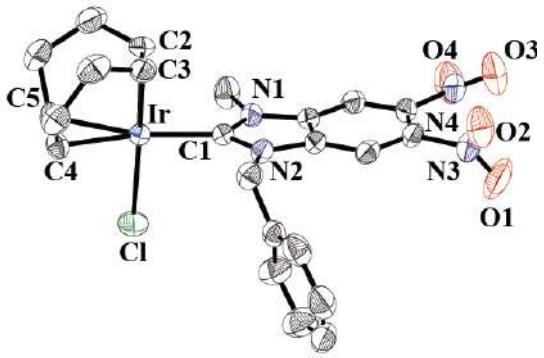


Figura 1. Estructura molecular de 2a-Ir

La evaluación citotóxica de todos los compuestos preparados fue realizada en las líneas celulares de U-251= glía de sistema nervioso central, PC-3= próstata, HCT-15= colon, MCF-7= mama, SKLU-1= pulmón y COS-7= línea celular de riñón de mono (no cancerosa) **(Tabla 1)**. Se empleó una concentración de 25∫M de cada uno de los compuestos y DMSO como vehículo. Con fines comparativos también se evaluó cisplatino. Los compuestos **1a** y **1b** exhibieron poca actividad citotóxica tanto en las células cancerosas como en las células sanas. Por lo que estos compuestos no son buenos candidatos como antineoplásicos.

En cuanto a las sales de 5,6-dinitro-bencimidazolio, **2a** y **2b**, la actividad citotóxica es mayor al 85 % en prácticamente todas las

líneas celulares. Desafortunadamente, también inhiben el crecimiento de células sanas.

Por otro lado, los complejos de Ir(I) mostraron resultados muy interesantes. El complejo **2a-Ir** muestra una disminución en actividad frente a las células U-251, HCT-15 y SKLU-1 en comparación de la sal de azolio **2a**. Sin embargo, su actividad frente a las células PC-3 y MCF-7 es mayor a 99%, mientras que el cisplatino solamente inhibe el 45.9 % y 20.3 %, respectivamente. En cuanto a SKLU-1 **2a-Ir** presenta una actividad similar al cisplatino, 68.7 % *vs* 77.5 %, respetivamente. Digno de mencionar el hecho de que el complejo **2a-Ir** solamente inhibe en 7.9 % las células sanas COS-7. Este valor es más bajo que el obtenido por cisplatino, 42.8 %.

El complejo **2b-Ir** muestra un comportamiento similar, sin embargo, la disminución en actividad es muy poco significativa, obteniendo porcentajes de inhibición muy elevados, inclusive en células sanas.

Hasta este momento se ha determinado el IC_{50} de **2a-Ir**, obteniendo 10.6 ±0.9 ⌠M para PC-3 y 10.4 ±1.5 ⌠M para SKLU-1. Con base en estos resultados el complejo **2a-Ir** es un excelente candidato para continuar con su estudio como posible medicamente anticancerígeno.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Al combinar el centro metálico [IrCl(COD)] con un ligante NHC derivado de 5,6-dinitrobencimidazol, se consiguió un compuesto altamente selectivo hacia células tumorales, el cual, es buen candidato como antineoplásico. La presencia del fragmento metálico hace que el complejo sea altamente selectivo a las líneas celulares cancerosas PC-3, MCF-7 y SKLU-1.

El compuesto **2a-Ir** será considerado para la realización de pruebas *in vivo*. Además, se harán estudios para elucidar su mecanismo de acción, con el fin de determinar la relación estructura y actividad. Lo que permitirá desarrollar nuevos fármacos más selectivos y con menores efectos secundarios.

5. REFERENCIAS

[1] D. Nelson y S. Nolan, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 6723-6753.

[2] W. Liu y R. Gust, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 755–773.

[3] Y. Gothe y T. Marzo, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 3151-3153.

[4] M.S. Lopes y C. Filizzola, *Anticancer Agents. Med. Chem.*, 2015, **15**, 206-216.

[5] Z. Kazimierczuk y D. Shugar, *Nucleosides and Nucleotides*, 1989, **8**, 1379–1385.

AMINAS BIÓGENAS COMO INDICADOR DE LA CALIDAD DE GRANOS DE CACAO

Delgado Ospina, Johannes [1,2]; Chaves López, Clemencia [2]; Martuscelli, Maria [3]

[1] Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ingeniería. Grupo de Investigación Biotecnología. Universidad de San Buenaventura Cali. Colombia. jdelgado@unite.it
[2] Faculty of Bioscience and Technology for Food, Agriculture and Environment, University of Teramo, Via R. Balzarini, 1 - 64100 Teramo, Italy. cchaveslopez@unite.it
[3] Faculty of Bioscience and Technology for Food, Agriculture and Environment, University of Teramo, Via R. Balzarini, 1 - 64100 Teramo, Italy. mmartuscelli@unite.it

Resumen

Colombia es un pequeño productor de cacao a nivel mundial, sin embargo, sus granos se destacan por ser finos de aroma lo que lo hace muy apetecido en mercados internacionales. Dentro de los factores que miden la calidad se encuentran las aminas biógenas que son bases orgánicas de bajo peso molecular con actividad biológica, muchas veces indeseables para el consumidor debido al efecto tóxico de algunas de ellas. En este trabajo se muestra parte de los resultados de la Investigación donde se determinaron las aminas biógenas mediante derivatización con cloruro de dansilo (DNS-Cl), en muestras de cacao de tres regiones de Valle del Cauca en diferentes etapas de la producción. Las aminas más representativas en las muestras examinadas fueron cadaverina (19.8 ± 12.9 mg kg-1), histamina (14.0 ± 22.8 mg kg-1) y serotonina (3.77 ± 2.79 mg kg-1) al final de la etapa de secado.

Palabras claves: Aminas Biógenas, Cacao criollo, Derivatización.

1. INTRODUCCIÓN

Theobroma cacao L., es cultivado en varias regiones tropicales alrededor del mundo siendo Costa de Marfil, Ghana, Indonesia, Ecuador, Nigeria, Camerún y Brasil los mayores productores [1]. En Colombia los sistemas de producción se basan en un sistema de pequeños agricultores por lo que la producción solo alcanza un 1% de la producción mundial, a pesar de tener el clima y los suelos apropiados para este cultivo [2].

Los principales importadores del grano entero o partido, crudo o tostado, utilizado como materia prima para la fabricación de diferentes productos son Países Bajos, Estados Unidos de América, Alemania, Bélgica, Alemania, Francia, España, Italia, Turquía, entre otros [2]. Mercados que requieren cada vez más cacaos de excelente calidad, para lograr preparaciones de productos con mayor valor agregado aumentando su competitividad en los mercados.

Los granos de caco de excelente calidad se clasifican como finos o de aroma y se utilizan en la industria de chocolates finos, ya que le otorgan características de aroma y sabor especiales al producto, dentro de esta última clasificación se encuentra el cacao colombiano que fue declarado por la Organización Internacional del Cacao como fino y de aroma, debido a las características agroecológicas donde se cultiva y a los adecuados procesos de poscosecha que se llevan a cabo, categoría que alberga solo el 5% del grano a nivel mundial. Según los datos de ICCO Panel (2016) que reconoce 23 países exportadores de estos granos, el 95% del

cacao que Colombia exporta pertenece a esta categoría [1].

La mayoría de los fabricantes de chocolate que tienen entre sus productos chocolate de primera calidad, con un sabor distinto, de origen, requieren de este cacao fino para sus productos. Los países consumidores por tradición de cacao de Europa Occidental (Bélgica, Francia, Alemania, Italia, Suiza y Reino Unido), así como Japón son los principales mercados de consumo de cacao fino. Algunos países de América Latina también tienen un gran mercado interno para el uso de cacao fino, principalmente con el objetivo de exportar el producto final.

Dentro de los múltiples factores que pueden alterar la calidad de los granos de cacao se encuentran las Aminas Biógenas, que son bases orgánicas de bajo peso molecular con actividad biológica, muchas veces indeseables para el consumidor debido al efecto tóxico de algunas de ellas.

Las aminas biógenas se encuentran principalmente en alimentos de origen vegetal que tienen un porcentaje alto de proteínas, haciendo parte de las rutas metabólicas de síntesis o degradación de proteínas, normalmente producidas por la descarboxilación de aminoácidos o por aminación y transaminación de compuestos como cetonas y aldehídos [3]. También se pueden formar como resultado de la acción de enzimas de origen microbiano sobre la matriz alimentaria, en especial sobre matrices con aminoácidos libres que puedan ser descarboxilados. Este tipo de enzimas aminodescarboxilasas se encuentran en ciertas especies de *Enterobacteriaceae, Clostridium, Lactobacillus, Streptococcus, Micrococcus* y *Pseudomonas* [3]**.** Adicionalmente se pueden producir por aumento prolongado de temperatura de la matriz alimentaria.

Durante el procedimiento para la obtención de los granos de cacao, estos se someten a un proceso de fermentación y secado mediado principalmente por microorganismos nativos [4] y un proceso final de tostado con temperaturas que oscilan entre 100 y 140°C. Estas son las etapas más importantes y determinantes, donde ocurren los verdaderos cambios en el cacao, que garantizan que el cacao obtenga sus sabores y aromas característicos. Es así que el cacao puede sufrir el aumento de aminas biógenas debido a este proceso fermentativo y en la etapa de tostado.

La investigación que se lleva a cabo en la Universidad de San Buenaventura Cali y la Universidad de Teramo (Italia) pretende conocer el contenido de aminas biógenas presentes en muestras de cacao criollo del Valle del Cauca y determinar la etapa y las condiciones en la cual estas se producen, con el ánimo de mejorar los procesos de obtención de cacao y obtener cacao con las mejores condiciones de calidad.

Existen diferentes procedimientos analíticos para la determinación y cuantificación de aminas biógenas en matrices de alimentos. Estas técnicas pueden clasificarse en métodos biológicos, ópticos, enzimáticos y cromatográficos. Dentro de las técnicas cromatográficas, se encuentran la cromatografía de capa fina, la cromatografía de gases y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La determinación de aminas biógenas por HPLC se basa en métodos de detección UV y/o de fluorescencia donde es necesario realizar una derivatización con cloruro de dansilo (DNS-Cl), ortoftaldehído (OPA), 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil carbamato (AQC), entre otros [5].

2. METODOLOGÍA

La metodología de determinación de aminas biógenas se aplicó a muestras de cacao en diferentes grados de fermentación, secado y tostado. Las muestras fueron desengrasadas utilizando extracciones sucesivas con hexano. A 1.0 g de muestra se adicionaron 5.0 ml de HCl 0.1 N agitando en vortex por un minuto y en ultrasonido por 20 minutos. Se centrifugó a 4000 rpm por 10 minutos y se recuperó el

sobrenadante. A 0.5 ml del sobrenadante se adicionaron 150 ul de NaHCO3 saturado, ajustando el pH a 11.5 con NaOH 0.1 N. Para la derivatización se adicionó 2.0 ml de Cloruro de Dansilo (20 mg/2ml) y se incubó a 40°C y 195 rpm por 1 hora. Se adicionó luego 200 ul de Amoniaco al 30%, se dejó en reposo 30 minutos a temperatura ambiente y se adicionó 1950 ul de acetonitrilo [6].

En una columna Spherisorb S30ODS Waters C18-2 (3 um, 150 mm x 4.6 mm ID) fueron inyectados 10 ul de muestra con un eluente en gradiente, acetonitrilo (solvente A) y agua (solvente B) como sigue: 0-1 min 35% B isocrática; 1-5 min, 35-20% B lineal; 5-6 min, 20-10% B lineal; 6-15 min, 10% B isocrática; 15-18 min, 35% B lineal; 18-20 min, 35% B isocrática.

La identificación y cuantificación se realizó por comparación de los tiempos de retención y las curvas de calibración de los patrones puros.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinaron los contenidos de aminas aromáticas biógenas y también de diaminas y poliaminas alifáticas en diferentes muestras de granos de cacao; Los contenidos de aminas biógenas resultaron correlacionados con la variedad de plantas y especialmente con diferentes condiciones de procesamiento (temperatura de fermentación, material del tanque, volumen de tanques, tiempo y temperatura de secado) adoptados en las tres regiones de Colombia (Figura 1).

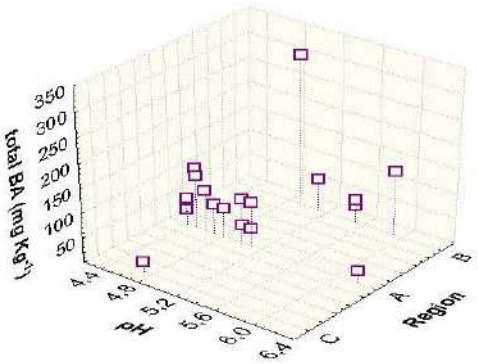


Figura 1. Correlación entre el contenido total de Aminas biógenas (mg Kg^{-1}), el pH de las muestras de cacao y la región donde se obtuvieron las muestras de cacao.

Las aminas más representativas en las muestras examinadas (Figura 2) fueron cadaverina (19.8 ± 12.9 mg kg-1), histamina (14.0 ± 22.8 mg kg-1) y serotonina (3.77 ± 2.79 mg kg-1); La espermidina y la espermina también se detectaron en todas las muestras (en un rango de 0.27 a 48.7 y 0.12 a 13.6 mg kg-1, respectivamente), encontrándose en el rango de acuerdo a Brito [3]. Las aminas individuales correlacionadas significativamente con el contenido total de BA fueron la etilamina (β = 0,86) y la dopamina (β = 0,87).

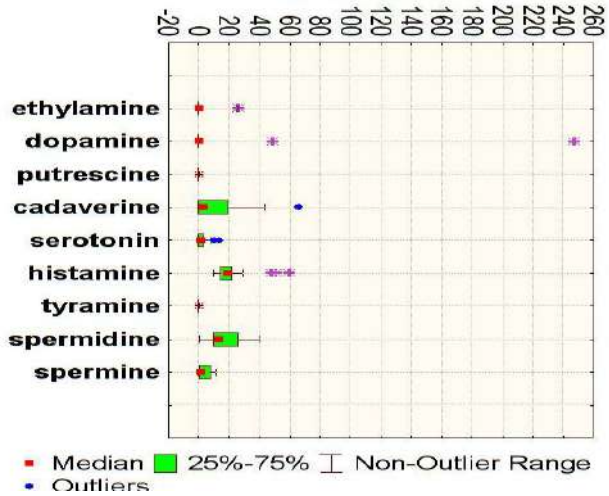


Figura 2. Contenido de Aminas Biógenas (mg kg-1) en muestras de cacao seco.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este es el primer estudio que investiga el contenido de aminas biogénicas en granos de cacao criollo. Se encontraron cantidades relativamente altas de cadaverina, así como las aminas biológicamente activas, histamina y serotonina. Como se esperaba para las matrices vegetales, los granos de cacao contenían más espermidina que espermina. Se necesitan más estudios sobre el efecto de

los parámetros de tostado en el índice de Aminas Biógenas para predecir la calidad del chocolate o el cacao en polvo del cacao colombiano.

5. REFERENCIAS

[1] ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics, Vol. XLIII, No. 1, Cocoa year 2016/17. Published: 28-02-2017

[2] Trade Map (2017). Trade statistics for international business development. Accessed at several dates from: http://www.trademap.org/Index.aspx . Visited 10 June 2017.

[3] Baraggio Nancy, Simonetta Arturo, Velázquez Natalia. Aminas biógenas generadas por cepas bacterianas provenientes de alimentos lácteos y cárnicos. (2010)

[4] da Veiga Moreira, I. M., Miguel, M. G. D. C. P., Duarte, W. F., Dias, D. R., & Schwan, R. F. (2013). Microbial succession and the dynamics of metabolites and sugars during the fermentation of three different cocoa (Theobroma cacao L.) hybrids. Food research international, 54(1), 9-17.

[5] R. Erthan Anli,Nilufer Vural .Y. Halil. 2004. La determinación de aminas biogénicas en vinos tintos turcos. 17(1), 53-62.

[6] Chaves López, C., Serio, A., Montalvo, C. Ramírez, C., Pérez Álvarez, J.A., Paparella, A., Mastrocolla, D., Martuscelli, M. Journal of Food Science and Technology (2017) 54: 3268. https://doi.org/10.1007/s13197-017-2773-7

POLIESTERIFICACIÓN DE XILITOL Y ÁCIDO SUCCÍNICO PROMOVIDA POR MICROONDAS

Mosquera Ramirez Marco Fidel[1,a]; Martin Franco Jaime[1]; Rojas Jimenez Giovanni[2]; Benitez Benitez Ricardo[1]

[1]Química. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación. Grupo de Investigación Química de Productos Naturales-QPN. Universidad del Cauca., Departamento de Química, Popayán (Cauca – Colombia).
2Quimica. Facultad de Ciencias Naturales. Grupo de Investigación Natura. Universidad Icesi. Departamento de Química. Cali (Valle del Cauca - Colombia).
[a] fidelmosq@unicauca.edu.co

RESUMEN

En esta investigación se desarrolló la síntesis de poliésteres de xilitol y acido succínico, asistida por radiación microondas, aplicando los principios de la química verde al disminuir los tiempos de reacción, el gasto energético y la eliminación de solventes y de catalizadores acidos u organometalicos. La optimización de los parámetros de síntesis se llevó a cabo mediante un diseño experimental 3^3. Se evaluó la temperatura y tiempo de reacción; lo mismo que la relación estequiometrica de los monómeros, obteniendo como resultados relevantes la síntesis de tres tipos de poliésteres cuyas propiedades físicas se relacionaron con el entrecruzamiento de los monómeros. La determinación del peso molecular de los poliésteres sintetizados se llevó a cabo empleando la técnica de viscosimetría. La mayor potencialidad del peso molecular del producto polimérico se obtuvo con relación estequiométrica milimolar xilitol/ácido succínico de 1.25, temperatura 200 °C y tiempo de 15 minutos, alcanzando pesos de 17 x 10^3 Da. En la actualidad se está completando el estudio del comportamiento térmico de los productos por calorimetría de barrido diferencial (DSC) y falta completar los análisis por TGA y RMN.

Palabras claves. activación por microondas, ácido succínico, xilitol, poliesterificación.

1. INTRODUCCIÓN

La sociedad actual ha rechazado categóricamente el uso y la producción indiscriminada de polímeros no biodegradables. Esta consideración ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales poliméricos naturales y sintéticos con enfoque principal en la biodegradabilidad de los productos y en la generación de protocolos de síntesis sustentables, en el marco de los principios de la química verde.

En la búsqueda de nuevas sustancias se destacan nuevos protocolos para la obtención de poliésteres potencialmente biodegradables. En muchos de los casos reportados en la literatura la síntesis no siempre se ajusta a los principios de la química verde, por el uso de catalizadores organometálicos, tiempos de reacción prolongados, gasto energético elevado y procesos de purificación que involucran el uso de solventes.

La producción de los poliésteres se desarrolla comúnmente en dos etapas sintéticas formando inicialmente oligomeros de bajo peso que luego se unen para incrementar el peso molecular. La última etapa requiere tiempos de reacción de días o semanas, lo que eleva el consumo energético de síntesis en los sistemas de reflujo.

Esto último anima a la consecución de protocolos ecológicamente amigables enfocados a la obtención de poliésteres de fácil degradación en condiciones ambientales estándares.

Es así como la síntesis asistida por microondas se destaca al tratarse de una metodología alternativa, económica, confiable y amigable con el medio ambiente. La técnica de microondas es una herramienta de gran proyección por la disminución de los tiempos de reacción, debido principalmente al calentamiento uniforme del medio de reacción. Mediante esta modalidad de activación, la reacción de polieterificacion se puede llevar a cabo en una sola etapa [1-9].

En virtud de la síntesis de poliésteres con propiedades potenciales de biodegradabilidad y de naturaleza biocompatible se dedicó esta investigación al estudio del comportamiento del xilitol (1,2,3,4,5-pentanopentol) [10] y el acido succínico (ácido butanodioico) [11], los cuales son considerados por la FDA como monómeros con bajo impacto ambiental y de fácil degradación. La síntesis de poliésteres de acido succínico y xilitol ha sido reportada únicamente por Liz *et al* [11] siguiendo rutas de síntesis convencionales.

2. METODOLOGÍA

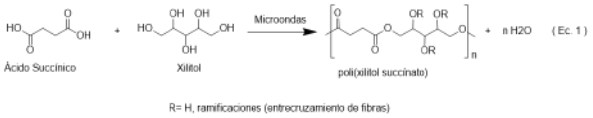
La síntesis de poli(xilitol succinato) se realizó en dos bloques (200 y 300 Watts) por triplicado, para un total de 27 x 2 x 3 = 162 experimentos. En cada uno se evaluaron las interacciones de las variables en los niveles estudiados. Se trabajó en un equipo de microondas especial para síntesis de marca Discover SP. El proceso consistió en irradiar el vial de reacción por tiempo determinado, conteniendo la mezcla estequiométrica de xilitol y acido succínico, dispuesta de acuerdo al diseño experimental.

La purificación de los poliésteres obtenidos se consiguió depositando inicialmente el producto de reacción en 1.0 mL de agua (tipo I) bajo agitación constante hasta la completa disolución. Enseguida se procedió a dispersar lentamente la solución acuosa del poliéster en 150 mL de acetato de etilo, a 4 °C. Esta metodología propició la precipitación de los polímeros de alto peso molecular.

Se presume que los oligomeros quedaron dispersos en el acteto de etilo. Los poliésteres precipitados fueron separados por decantación y se llevaron a sequedad empleando corriente de aire por 15 minutos en baño de aceite a 80 °C. Finalmente las trazas de solvente se retiraron por evaporación a 60 °C, al vacio a 1 mbar por 12 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se reportan resultados preliminares de la síntesis de poli (xilitol succinato), mediante activación por microondas (Ec. 1), aplicando un diseño experimental 3^3 que contempla como variables de interés la temperatura, el tiempo de síntesis y la relación estequiométrica de los monómeros. Los resultados de esta investigación son comparados con los obtenidos anteriormente mediante procedimientos clásicos, desarrollados en los grupos de investigación QPN y Natura.



En este estudio el xilitol actuó como "solvente" por tener un punto de fusión de 93 °C, dispersando a esta temperatura el acido succínico. Inicialmente, se establecieron los rangos de cada variable mediante análisis por IR de los polímeros obtenidos. La relación estequiométrica en milimoles de xilitol / ácido succínico se estableció en 0.90, 1.00 y 1.25. En cuanto a la temperatura se definió 170 °C y 230 °C como puntos extremos y 200 °C como el valor central, teniendo en cuenta que por debajo de 150 °C se generaron oligomeros de bajo peso molecular y por encima de 230 °C hay liberación de productos degradados. Se observó en los espectros IR una disminución de la banda OH con el aumento de la temperatura (Figura 1).

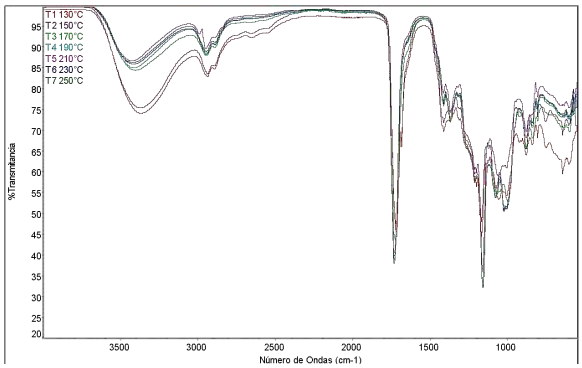


Figura 1. Temperatura variable a 300 W y 10 min de síntesis

En cuanto al tiempo de reacción, los espectros de IR exhibieron una disminución de la banda OH con el aumento del tiempo de síntesis, hasta alcanzar los 20 minutos; por encima de este tiempo ocurrió degradación. Los tiempos establecidos fueron entonces 10, 15 y 20 minutos.

Las reacciones efectuadas en esta investigación presentaron respecto al método clásico una mejoría notable en la disminución del tiempo de reacción, no hubo consumo de agua o de energía para refrigerar el proceso, no se utilizó solvente ni catalizadores en la poliesterificacion. Adicionalmente, los pesos moleculares de los polímeros obtenidos fueron muy superiores.

Las pruebas de solubilidad para los poliésteres sintetizados fueron positivas en agua y THF para la mayoría de los polímeros obtenidos, esto facilitó la purificación con agua y acetato de etilo, en la separación de los monómeros y oligómeros de las cadenas poliméricas de mayor peso molecular. Los oligomeros de bajo peso molecular se dispersaron en el acetato de etilo frio, mientras que los polímeros de mayor peso molecular precipitaron en este medio, separándolos posteriormente por decantación.

El comportamiento térmico de los polímeros purificados se analizó por calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetr DSC). Los polímeros sintetizados mostraron únicamente temperaturas de transición vítrea (Tg) indicando así la formación de estructuras amorfas de las redes poliméricas. El aumento de Tg fue significativo con el incremento de la relación estequiométrica de ácido succínico – xilitol, debido probablemente al mayor grado de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, debido a la reacción sucesiva del acido succínico con los grupos hidroxilos primarios del xilitol y los secundarios. A mayor entrecruzamiento aumenta la temperatura requerida para realizar el cambio de seudo estado observado en la Tg. Esto se confirma con las propiedades físicas de los poliésteres sintetizados, ya que las muestras con mayor Tg, también se destacan por ser las mas rigidas.

Los pesos moleculares se hallaron por viscosimetría, empleando el modelo de Mark-Howink- Sakurada. Algunos se compararon con los valores hallados por MALDI-TOF para los mismos polímeros ratificando los pesos viscosimetricos obtenidos.

4. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

Los mayores pesos moleculares en la sintesis de poli(xilitol succinato) se consiguieron con relación de monómeros de 1.25, tiempos de reacción entre 15 y 20 min y temperatura de 230 °C. En estos casos los polímeros mostraron mayor rigidez, lo cual probablemente se debe a un aumento del entrecruzamiento.

Se destaca la síntesis de poliésteres de acido succínico y xilitol vía microondas como una alternativa amigable, al disminuir drásticamente los tiempos de reacción, eliminar el uso de solventes y catalizadores en la síntesis en comparación con la síntesis convencional reportada.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Lidström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J., Microwave assisted

organic synthesis—a review, Tetrahedron, 57 (2001) 9225-9283.
[2] Tierney, J., Lidström, P., Microwave assisted organic synthesis, John Wiley & Sons, 2009.
[3] Perreux, L., Loupy, A., A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations, Tetrahedron, 57 (2001) 9199-9223.
[4] Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jacquault, P., Mathe, D., New solvent-free organic synthesis using focused microwaves, Synthesis, 1998 (1998) 1213-1234.
[5] Loupy, A., Microwaves in organic synthesis, Wiley-VCh, 2006.
[6] Wiesbrock, F., Hoogenboom, R., Schubert, U.S., Microwave-assisted polymer synthesis: state-of-the-art and future perspectives, Macromolecular rapid communications, 25 (2004) 1739-1764.
[7] Knop, K., Hoogenboom, R., Fischer, D., Schubert, U.S., Poly (ethylene glycol) in drug delivery: pros and cons as well as potential alternatives, Angewandte Chemie International Edition, 49 (2010) 6288-6308.
[8] Hoogenboom, R., Schubert, U.S., Microwave-Assisted Polymer Synthesis: Recent Developments in a Rapidly Expanding Field of Research, Macromolecular rapid communications, 28 (2007) 368-386.
[9] Velmathi, S., Nagahata, R., Sugiyama, J.i., Takeuchi, K., A Rapid Eco-Friendly Synthesis of Poly (butylene succinate) by a Direct Polyesterification under Microwave Irradiation, Macromolecular rapid communications, 26 (2005) 1163-1167.
[10] Agach, M., Delbaere, S., Marinkovic, S., Estrine, B., Nardello-Rataj, V., Characterization, stability and ecotoxic properties of readily biodegradable branched oligoesters based on bio-sourced succinic acid and glycerol, Polymer Degradation and Stability, 97 (2012) 1956-1963.
[11] Bruggeman, J.P., Bettinger, C.J., Nijst, C.L., Kohane, D.S., Langer, R., Biodegradable Xylitol-Based Polymers, Advanced materials, 20 (2008) 1922-1927.
[12] Liz-Andela, N.I., Benitez, R., Martin-Franco, J., Rojas, G., Tunable polyesterification of xylitol: from linear to crosslinked structures, Polymer International, (2016) 1-13.

CORRELACIÓN ENTRE VARIABLES DETERMINADAS EN FORMA TEÓRICA Y EXPERIMENTAL PARA LA ELECTROSINTESIS DE LOS DERIVADOS DE TIOFENO Y DE PIRROL

Arteaga Arroyo, Gean[1]; Ramos Hernandez, Andrea [2]; Romero Calonge, Mario[2]; Montesino Escobar, Rodrigo Andrés[3]; Del Valle De la Cortina, María Angélica[3]

[1] Departamento de ciencias básicas. Facultad de ciencia e ingenierías. GNOCIX. Universidad del Sinú. E-mail: geanarteaga@unisinu.educ.o

[2] Programa de química. Facultad de ciencias. Grupo de Investigación. Universidad del atlántico. E-mail: marioromero@mail.uniatlantico.edu.co

[3]Programa de química. Facultad de química. LEP. Pontificia Universidad de Chile. E-mail: mdvalle@uc.cl

Resumen

En este trabajo se correlacionaron las variables teóricas y determindas experimentales para la Electrosíntesis de derivados de tiofeno y pirrol. Los cálculos se realizaron empleando el método de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) en el / 6-311G (d, p) nivel B3LYP. Los datos fueron consistentes con los obtenidos experimentalmente. Por lo tanto, los valores de intervalo de banda teórico y experimental son más pequeñas para los derivados de tiofeno, en comparación con derivados de pirrol; este hecho puede explicarse por no covalente S ··· O interacciones intermoleculares atractivas que inducirían una mayor estabilización de la planaridad de la cadena del polímero, aumentando así su aromaticidad y la aromaticidad de oligómero traería consigo una mayor interacción entre las cadenas, creando un eficiente π-apilamiento entre regiones aromáticos. Las estructuras π–stacked favorecerían deslocalización electrónica y carga (hopping) entre diferentes cadenas de polímero, el aumento de la conductividad de la matriz de polímero. Se encontró además que la geometría columna vertebral de la sustitución alquilendioxi modula el carácter π-donante de oxígeno y esto influye directamente en el incremento de la conductividad que permite postular oligómeros estructura conformacional en la matriz polimérica.

Palabras claves: π–stacked, hopping, Electrosíntesis

1. INTRODUCCIÓN

Para establecer una correlación entre las variables calculadas y parámetros obtenidos experimentalmente, se realizaron cálculos computacionales, que permiten estimar el potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE) de los polímeros estudiados, relacionándose los potenciales de pico de oxidación (Ep) y de reducción (En) de los procesos de p-dopaje y n-dopaje.

Además, se puede evaluar la energía de los orbitales frontera, HOMO y LUMO, mediante la utilización del teorema de Koopman's[1][2]. Por otra parte, las propiedades vibracionales juegan un importante rol en la interpretación de las estructuras conformacionales de los distintos constituyentes de la matriz polimérica. Al respecto, en los últimos años se han realizado estudios, teóricos y experimentales, acerca de las propiedades vibracionales de polímeros de bajo *band gap*[3] [4]. Así, con el fin de obtener información acerca de los polímeros de derivados de tiofeno y de pirrol depositados en la superficie electródica, en este trabajo se estudiaron las propiedades electrónicas y estructurales, tales como energía de *band gap* y espectros IR de los electro-depósitos poliméricos.

Considerando las observaciones reportadas en un estudio teórico experimental sobre las tendencias de los potenciales de electro-

oxidación de derivados de tiofeno [5][6], se compararon las propiedades experimentales con los parámetros teóricos obtenidos a partir de los pentámeros de EDOT, PRODOT, EDOP y PRODOP.

Todos los cálculos se han realizado con el programa Gaussian 03[8] , aplicando la teoría funcional de la densidad (DFT) con método B3LYP [9]. El B3LYP/6-311G (d,p)[10] conjunto de base se utilizó para obtener geometrías de energía optimizadas, propiedades electrónicas y vibracionales de las estructuras de monómero y pentámero .

2. METODOLOGÍA

2.1 Metodología Computacional

Todos los cálculos se han realizado con el programa Gaussian 03[8] , aplicando la teoría funcional de la densidad (DFT) con método B3LYP [9]. El B3LYP/6-311G (d,p)[10] conjunto de base se utilizó para obtener geometrías de energía optimizadas, propiedades electrónicas y vibracionales de las estructuras de monómero y pentámero.

2.2 Metodología experimental

Por el método electroquímica los polímeros conductores quedan adheridos al electrodo, por lo tanto, obtenemos un electrodo modificado el cual dependiendo de la aplicación este será electrosintentizado de diferente forma unas de las maneras de caracterizar los polímeros conductores son a través de la técnica de voltametría cíclica mediante las respuestas electroquímica del electrodo modificado. En este trabajo se realizado la electropolimerización de los derivados de tiofeno y pirrol previamente tal cual está citado en la literatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En las figuras 1 y 2 que muestran las respuestas electroquímicas de los procesos de n-dopaje y p-dopaje de los derivados de tiofeno y de pirrol, En y Ep corresponden al potencial de pico del proceso de p-dopaje y al potencial de pico del proceso de n-dopaje, es decir, el potencial necesario para oxidar o reducir, parcialmente, la matriz polimérica[11]. Aplicando las ecuaciones 30 y 31 derivadas por Leeuw[9] , donde el valor de 4,4 corresponde al potencial del electrodo de referencia (ECS), es posible calcular las energías de los orbitales de frontera, HOMO y LUMO:

$$\Delta E = E_p - E_n \text{ (ecu. 1)}$$

$$E_{HOMO} = -eV\,(E_P + 4{,}4) \text{ (ecu. 2)}$$

$$E_{LUMO} = -eV\,(E_n + 4{,}4) \text{ (ecu. 3)}$$

$$E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \text{ (ecu. 4)}$$

Así, en la tabla 1 se informan los valores de E_p, E_n, HOMO y LUMO obtenidos a partir de los experimentos electroquímicos.

Tabla 1. Potenciales de dopaje y energías de HOMO y LUMO obtenidas a partir de las respuestas electroquímicas de los polímeros.

polímero	Ep (V)	E HOMO (eV)	En (V)	E LUMO (eV)
PEDOT	0,50	-4,90	-1,00	-3,40
PPRODOT	0,77	-5,17	-1,00	-3,40
PEDOP	1,20	-5,60	-1,30	-3,10
PPRODOP	1,20	-5,60	-0,80	-3,60

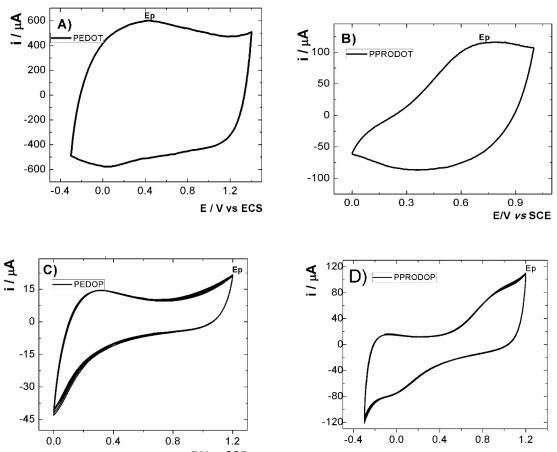


Figura 1. Respuesta en disolución de electrólito soporte en la zona de potencial *de p-dopaje/dedopaje* de los electrodos de SS modificados por: A) PEDOT, B) PPRODOT, C) PEDOP y D) PPRODOP.

Por otra parte, en la tabla 2 se presentan los valores de energía del HOMO y del LUMO calculados teóricamente para los pentámeros de los derivados de tiofeno y de pirrol.

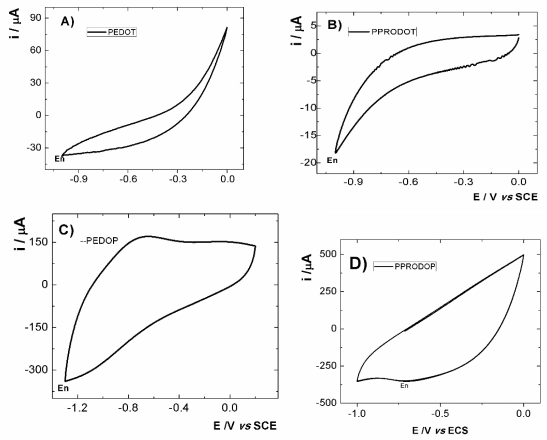


Figura 2. Respuesta en disolución de electrólito soporte en la zona de potencial *de N-dopaje/dedopaje* de los electrodos de SS modificados por: A) PEDOT, B) PPRODOT, C) PEDOP y D) PPRODOP.

Tabla 2. Energías del HOMO y LUMO y ángulo diédrico de los pentámeros de derivados de pirrol y de tiofeno, obtenidas por cálculos teóricos.

pentámero	E HOMO (eV)	E LUMO (eV)	ángulo dihédrico ° C=C-O-C
PEDOT	-4,419	-1,906	163,60
PPRODOT	-4,421	-1,915	142,00
PEDOP	-3,747	-0,553	164,00
PPRODOP	-3,784	-0,607	144,50

A partir de los valores de HOMO y LUMO presentados en las tablas 1 y 2 se calcularon los valores de *band gap*, E_g, electroquímicos y teóricos. La tabla 3 muestra los valores de E_g obtenidos a partir de las diferentes metodologías. En esa tabla 3 se incluyen también los valores de E_g óptico que se obtuvieron alternativamente, calculando a partir de la ecuación de Tauc [12]:

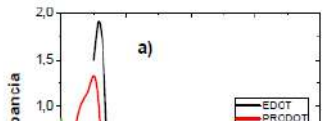
$$E_g optico = \frac{1242}{\lambda} \quad \text{(ecu. 5)}$$

Donde λ corresponde a la longitud de onda del máximo de absorción en la región visible del espectro (figura 3), lo que hizo necesario determinar los espectros que se muestran en la figura 3.

Tabla 3. Energía de band gap óptico, electroquímico y teórico de los derivados de pirrol y de tiofeno.

	monómero		Polímero			pentámero
	λ (nm)	diferencia HOMO-LUMO	λ (nm)	E_g óptico (eV)	E_g^* electroquímico (eV)	E_g teórico (eV)
EDOT	285,87	4,34	568,75	2,18	1,50	2,50
PRODOT	277,40	4,48	544,73	2,28	1,77	2,51
EDOP	267,00	4,50	473,84	2,62	2,50	3,19
PRODOP	262,11	4,73	462,80	2,68	2,00	3,17

Como se aprecia en la figura 3 b), el espectro de absorción de PEDOT da cuenta de un λ max a alrededor de 570 nm, que correspondería a transiciones π-π*, características de compuestos que poseen insaturaciones conjugadas [13][10][14]. El



mismo fenómeno se observa para PPRODOT, PEDOP y PPRODOP.

Figura 3. Espectro de absorción en CH3CN de: A) monómeros; B) polímeros indicados en el inserto

Los valores de Eg de la tabla 10 muestran que los derivados de tiofeno presentan menores valores de Eg que los derivados de pirrol (figura 4). Como se señaló, esta diferencia se explicaría por la presencia de los átomos de S y N en la estructura[15]: según la teoría del enlace de valencia, S posee dos pares de electrones libres no enlazantes. Uno de estos pares de electrones se encuentra en el orbital *p* sin hibridar y puede solaparse con los orbitales de los átomos de carbono del anillo en su estructura. Este fenómeno produce la deslocalización de este par de electrones, estabilizando la cadena polimérica de manera similar a lo que ocurre con el par electrónico no enlazante de N en pirrol[16].

Un segundo fenómeno se produciría por las interacciones atractivas intramoleculares no covalentes entre S···O [17][18][13][19]. Este tipo de interacciones induciría una mayor estabilización de la planaridad de la cadena polimérica, aumentando su aromaticidad[13][20][1]. El aumento de la aromaticidad en el polímero, u oligómero, produciría una mayor interacción entre las cadenas, generando un eficiente p-*stacking* entre las regiones aromáticas. Las estructuras p-*stacked* favorecerían la deslocalización electrónica y de carga (*hopping*) entre diferentes cadenas de la macromolécula, aumentando su conductividad, tal como ha sido descrito para otros polímeros conductores[21].

Los valores de conductividad obtenidos para las distintas matrices poliméricas son consistentes con la explicación anterior, ya que los valores de *band gap* observados para los derivados de.

Por otra parte, las diferencias observadas entre los derivados etilendioxi- y propilendioxi- podrían explicarse en términos de la planaridad del ángulo diédrico formado por los segmentos C=C-O-C: al aumentar la planaridad del sustituyente, el oxígeno alcanzaría un mayor carácter *sp*2, permitiendo que el orbital *pZ* de oxígeno maximice su interacción con los orbitales p del anillo heterocíclico [22].

Este fenómeno permitiría que los oxígenos de los sustituyentes alquilendioxi- participen del *backbone* conjugado, aumentando la conductividad de los polímeros.

Un segmento completamente planar posee un ángulo dihédrico de 180°. En la tabla 9 se encuentran los ángulos dihédricos calculados para el segmento C=C-O-C de los pentámeros de los derivados de pirrol y de tiofeno estudiados en este trabajo. Los valores indican que los sutituyentes etiléndioxi- presentan un ángulo más cercano a la planaridad que los sustituyentes propiléndioxi-, lo que explicaría el menor *band gap* de los polímeros derivados de pirrol y de tiofeno con el sustituyente más pequeño y permitiría predecir una mayor conductividad para ellos. Este fenómeno es consistente con los valores de conductividad obtenidos para

los derivados etiléndioxi- y propiléndioxi- de pirrol y de tiofeno.

La figura 4 muestra gráficamente los valores de Eg obtenidos a través de las distintas metodologías, de manera de establecer claramente que los valores de Eg ópticos son siempre mayores que los Eg electroquímicos y, además, presentando diferentes tendencias. Este fenómeno podría explicarse considerando que los primeros se verían afectados solo por el tipo de disolvente utilizado en la medición, mientras que los segundos serían afectados por variables tan diversas como efectos asociados a la naturaleza del electrólito soporte, el tipo de electrodo utilizado y/o la velocidad de barrido de potencial en la figura 5 se encuentra las estructuras conformacionales de pentámeros de: A) EDOT; B) PRODOT; C) EDOP; D) PRODOP.

Así, para distinguir qué tendencia representa el comportamiento de los Eg de los distintos polímeros, se calcularon teóricamente los valores y se encontró que la tendencia observada para los valores de Eg teóricos es similar a la observada para los Eg ópticos.

De todos modos, cabe destacar que los polímeros derivados de pirrol y de tiofeno presentan bajos valores de Eg, alrededor de 1-3 eV, lo cual concuerda con lo que se ha reportado en la literatura[23][22][24][6].

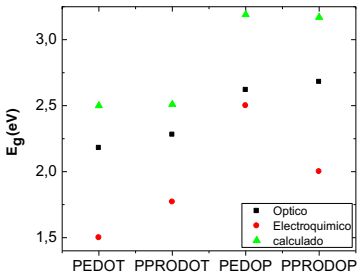


Figura 4. Comparación gráfica de las energías de *band gap* óptico, electroquímico y teórico de los derivados de pirrol y de tiofeno.

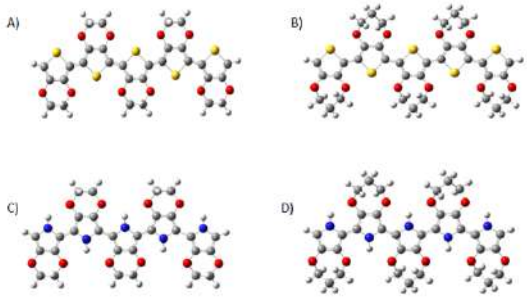


Figura 5. Estructuras conformacionales de pentámeros: A) EDOT; B) PRODOT; C) EDOP; D) PRODOP.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Por último, la correlación entre las variables determinadas experimental y teóricamente, con el fin de explicar ciertos parámetros, tales como los valores de *band gap* calculados y experimentales, se encuentra que los de derivados de tiofeno son menores que aquellos de los derivados de pirrol, debido a las interacciones atractivas intramoleculares no covalentes entre S····O, que inducen una mayor estabilización de la planaridad de la cadena polimérica, aumentan su aromaticidad[25].El aumento de la aromaticidad en el oligómero produce una mayor interacción entre las cadenas, generando un eficiente p-*stacking* entre las regiones aromáticas. Las estructuras p-*stacked* favorecen la deslocalización electrónica y de carga (*hopping*) entre diferentes cadenas de polímero, aumentando la conductividad de la matriz.

REFERENCIAS

[1] C. Alemán, D. Curcó, and J. Casanovas, "A density functional theory study of n-doped 3,4-ethylenedioxythiophene oligomers," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 386, no. 4–6, pp. 408–413, 2004.

[2] T. Koopmans, "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den

Einzelnen Elektronen Eines Atoms," *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 104–113, 1934.

[3] S. C. Pop and T. A. Beu, "Vibrations of polythiophenes," *Comput. Theor. Chem.*, vol. 995, pp. 66–74, 2012.

[4] Z. El Malki, K. Hasnaoui, L. Bejjit, M. Haddad, M. Hamidi, and M. Bouachrine, "Synthesis, characterization and theoretical study of new organic copolymer based on {PVK} and {PEDOT}," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 356, no. 9–10, pp. 467–473, 2010.

[5] M. B. Camarada, M. C. Giménez, W. Schmickler, and M. A. Del Valle, "A first approximation to simulate the electro-polymerization process," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 57, no. 3, pp. 1267–1271, 2012.

[6] M. B. Camarada, P. Jaque, F. R. Díaz, and M. A. Del Valle, "Oxidation potential of thiophene oligomers: Theoretical and experimental approach," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 24, pp. 1723–1733, 2011.

[7] M. A. Del Valle, M. B. Camarada, F. Díaz, and G. East, "Correlation between morphology and NGM of 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) in acetonitrile," *E-Polymers*, 2008.

[8] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, "Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, 1994.

[9] D. M. de Leeuw, M. M. J. Simenon, A. R. Brown, and R. E. F. Einerhand, "Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices," *Synth. Met.*, vol. 87, no. 1, pp. 53–59, 1997.

[10] D. Zanuy, B. Teixeira-Dias, L. J. Del Valle, J. Poater, M. Solà, and C. Alemán, "Examining the formation of specific interactions between poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and nucleotide bases," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 8, pp. 2639–2649, 2013.

[11] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, "Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5868–5923, 2009.

[12] J. Tauc, "Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si," *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, 1968.

[13] J. Roncali, P. Blanchard, and P. Frere, "3{,}4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional [small pi]-conjugated systems," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 16, pp. 1589–1610, 2005.

[14] M. A. Del Valle *et al.*, "Electro-synthesis and characterization of polymer nanostructures from terthiophene using silica mesoporous films as template," *Electrochemistry*, vol. 82, no. 3, 2014.

[15] J. C. Henderson, Y. Kiya, G. R. Hutchison, and H. D. Abruña, "5,5'-Bis(methylthio)-2,2'-bithiophene: A Potential Cathode Electroactive Material for Energy Storage Devices," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 10, pp. 3989–3997, 2008.

[16] G. G. Rodríguez-Calero, M. A. Lowe, Y. Kiya, and H. D. Abruña, "Electrochemical and Computational Studies on the Electrocatalytic Effect of Conducting Polymers toward the Redox Reactions of Thiadiazole-Based Thiolate Compounds," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 13, pp. 6169–6176, 2010.

[17] J.-M. Raimundo *et al.*, "Push–pull chromophores based on 2,2′-bi(3,4-ethylenedioxythiophene) (BEDOT) π-conjugating spacer," *Tetrahedron Lett.*, vol. 42, no. 8, pp. 1507–1510, 2001.

[18] S. Akoudad and J. Roncali, "Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from a dimer precursor," *Synth. Met.*, vol. 93, no. 2, pp.

111–114, 1998.

[19] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà, "Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 18, pp. 6434–6451, 2015.

[20] D. Demeter, T. Rousseau, and J. Roncali, "3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as building block for the design of small molecular donors for organic solar cells," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 3, pp. 704–707, 2013.

[21] B. Grossmann, J. Heinze, T. Moll, C. Palivan, S. Ivan, and G. Gescheidt, "Electron Delocalization in One-Electron Oxidized Aniline Oligomers, Paradigms for Polyaniline. A Study by Paramagnetic Resonance in Fluid Solution," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 15, pp. 4669–4672, 2004.

[22] S. E. Burkhardt, G. G. Rodríguez-Calero, M. A. Lowe, Y. Kiya, R. G. Hennig, and H. D. Abruña, "Theoretical and Electrochemical Analysis of Poly(3,4-alkylenedioxythiophenes): Electron-Donating Effects and Onset of p-Doped Conductivity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 39, pp. 16776–16784, 2010.

[23] D. Zanuy and C. Alemán, "Resolving the subnanometric structure of ultrathin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on steel surfaces: A molecular modeling approach," *Soft Matter*, vol. 9, no. 48, pp. 11634–11644, 2013.

[24] B. J. Hwang, R. Santhanam, C. R. Wu, and Y. W. Tsai, "Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolytic graphite at higher potentials," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 5, no. 4, pp. 280–286, May 2001.

[25] M. B. Camarada, J. A. Olmos-Asar, M. M. Mariscal, and M. A. Del Valle, "Calculation of the diffusion coefficient of thiophene oligomers using molecular dynamics," *Mol. Simul.*, vol. 38, no. 11, pp. 882–885, 2012.

ANÁLISIS DE INTERACCIONES MOLECULARES EN HETEROCTÁMEROS $(ETANOL)_7$-AGUA, $(METANOL)_7$-AGUA y OCTÁMEROS $(ETANOL)_8$ Y $(METANOL)_8$

Vargas Cerquera, Jenny Carolina[1,2]; Casas Tapia, Lesma Ivonne[1,2]; Chacón Osorio, Kevin1[1,2]; Mejía Chica, Sol Milena[2]

[1]Ingeniería química. Facultad de ciencias naturales e ingeniería. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. Jennyc.vargasc@utadeo.edu.co; Lesmai.casast@utadeo.edu.co y kevinn.chacono@utadeo.edu.co

[2]Departamento de química. Facultad de Ciencias, Grupo de Investigación Fitoquímica Universidad Javeriana (GIFUJ). Línea de Investigación en Química Computacional. Pontificia Universidad Javeriana. Colombia. sol.mejia@javeriana.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo se enfocó en el estudio computacional de heterooctámeros $(etanol)_7$-agua, como un acercamiento al entendimiento del comportamiento anómalo de la mezcla azeotrópica etanol-agua (proporción mínima molecular de 9 de etanol y 1 de agua). Resultados previos de la línea de investigación en cuanto a la exploración de la superficie de la energía potencial utilizando métodos de dinámica molecular *ab-initio* (ADMP) y estocásticos (Annealing simulado) arrojaron 14 estructuras estables con la aproximación B3LYP/6-31+G(d). Después de una reoptimización de dichas estructuras incluyendo la corrección por dispersión (D3) y una base más grande: B3LYP-D3/6-311++G(d,p) se hallaron 9 estructuras estables. Tomando los heteroctámeros más estables y abundantes se obtuvieron las estructuras homólogas de etanol y metanol con las cuales se realizaron comparaciones de datos geométricas, energéticas y topológicos de la densidad electrónica haciendo énfasis en las interacciones débiles. Se encontró que los ciclos formados por las interacciones O-H---O son fundamentales para la estabilidad del heteroagregado independientemente de su naturaleza (etanol o metanol). Notoriamente, se observaron interacciones C-H---C solamente en los heterooctámeros con etanol más estables.

Palabras clave: DFT, azeótropo etanol-agua, interacciones débiles, puentes de hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

El etanol se usa como biocombustible y se le denomina bioetanol, el cual se mezcla con la gasolina en altas proporciones y disminuye así el consumo de la misma. El bioetanol se obtiene como una mezcla acuosa altamente diluida (12 %v/v) y por lo tanto debe emplearse un proceso de separación con alta demanda energética como la destilación con el que se logra hasta un 96 %m/m de pureza [1], es decir el azeótropo etanol-agua, y cuya separación implica un segundo método de separación lo que también contribuye a que su costo de producción sea elevado [8].

En la actualidad no se logra detallar a nivel molecular el comportamiento del azeótropo etanol-agua, por lo cual no se tienen las suficientes herramientas para proponer maneras de separación. Por lo tanto, la físico-química teórica, específicamente la mecánica cuántica [2], puede servir para describir las interacciones de esta mezcla a nivel computacional al emplearse la implementación de los fundamentos teóricos en programas como Gaussian en los cuales se pueden realizar cálculos de estructura electrónica.

Este estudio se centra en analizar el comportamiento individual de cada molécula

para tener un punto de partida y determinar qué cambia en su comportamiento cuando interaccionan entre ellas, específicamente para el caso de $(etanol)_7$-agua. A partir de ello se espera determinar características que permitan tener más conocimientos acerca del etanol-agua cuando se encuentre a proporciones menores a la azeotrópica. Se espera, además, que conociendo el sistema se pueda pensar en un futuro en cómo separarlo de manera más eficiente y económicamente viable.

2. METODOLOGÍA

Se realizaron optimizaciones de 14 estructuras estables de heteroctámeros $(etanol)_7$-agua previamente optimizadas con la aproximación B3LYP/6-31+G(d). Los cálculos de reoptimización incluyeron la corrección por dispersión usando la aproximación B3LYP-D3/6-31++G(d,p). Para ello se empleó el programa Gaussian09 [4] y su visualizador GaussView05. Se determinaron las estructuras más estables y abundantes. Teniendo estas se realizaron optimizaciones de los sistemas análogos ($(metanol)_7$-agua, $(etanol)_8$ y $(metanol)_8$) con la misma aproximación teórica. Los cálculos de optimización y frecuencias, así como el análisis de parámetros geométricos, termodinámicos y topológicos se realizaron del mismo modo que para el sistema $(etanol)_7$-agua.

Para generar los parámetros energéticos de octamerización, se calculó la energía (ΔE a 0 K), entalpía (ΔE a 298 K), energía libre de Gibbs (ΔG a 298 K) y entropía (ΔS a 298 K) por medio de la aproximación de la súper molécula. Para el cálculo de la energía se incluyeron las correcciones de Counterpoise para estimar el error por superposición de bases y la energía del punto cero. La población isomérica fue calculada a través de la Ecuación 1, la cual tiene en cuenta la distribución de Boltzmann a una temperatura de 25°C (298.15K):

$$\%X_i = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \times 100 \quad \text{Eq (1).}$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre el heteroctámero de menor energía y el heteroctámero que se va a analizar, *k* (constante de Boltzmann = 1,38 exp^{-23} J/K) y T es la temperatura en Kelvin (K) a la cual se analiza la población.

Se obtuvieron los grafos moleculares por medio de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM) de Bader con el programa AIMALL Professional [6]. Con dichos grafos se determinó la formación de los distintos tipos de interacciones intermoleculares. Se analizaron parámetros como la densidad electrónica en los puntos críticos del enlace y la elipticidad lo que permitió conocer sus fortalezas junto con parámetros geométricos como distancias.

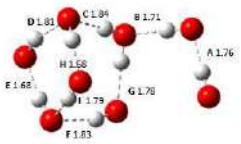
Finalmente se comparó el sistema etanol-agua con sus sistemas análogos. Por lo tanto, se determinó la formación, abundancia y fortaleza de interacciones, además de los puentes de hidrógeno O-H---O, tales como las H---H, C-H---O y C-H---C, que son más difíciles de presentar por los sistemas con metanol por tener una cadena alifática más corta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron 9 estructuras estables después de la reoptimización, las cuales están organizadas de la más a la menos estable (Hoct-X, X = I a IX).de acuerdo al parámetro de ΔE en la Figura 1.

3.1 Parámetros geométricos y energéticos

La reoptimización de las estructuras produjo una disminución en la longitud de los puentes de hidrógeno (PHs) O-H—O (PHs primarios), es decir PH más fuertes y estructuras más estables como se analizará más adelante [7].

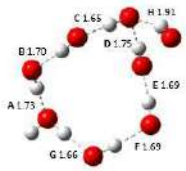


Hoct-I

ΔE= -64,09; **ΔH**= -71,14

ΔG= 0,95; **ΔS**= -241,79

%X= 70,9; **DP**= 1,67

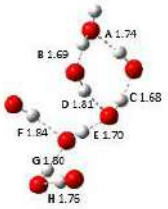


Hoct-II

ΔE= -63,41; **ΔH**= -70,63

ΔG= -0,58; **ΔS**= -234,95

%X= 29,1; **DP**= 1,73

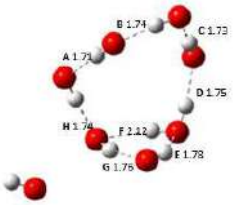


Hoct-III

ΔE= -60,18; **ΔH**= -67,49

ΔG= 4,60; **ΔS**= -241,80

%X= 9,4 x 10^{-2}; **DP**= 1,76

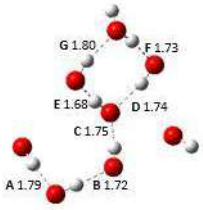


Hoct-IV

ΔE= -57,00; **ΔH**= -63,67

ΔG= 7,01; **ΔS**= -237,05

%X= 4,9 x 10^{-4}; **DP**= 1,79

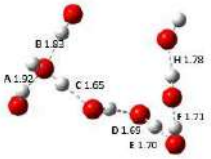


Hoct-X

ΔE= -55,95; **ΔH**= -61,86

ΔG= 6,86; **ΔS**= -230,52

%X= 7,7 x 10^{-5}; **DP**= 1,74

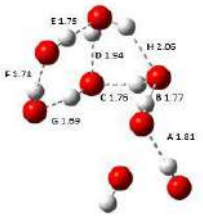


Hoct-VI

ΔE= -55,60; **ΔH**= -61,89

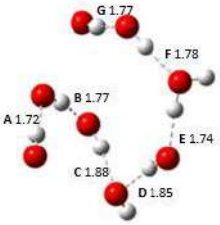
ΔG= 7,54; **ΔS**= -232,89

%X= 4,8 x 10^{-5}; **DP**= 1,75



Hoct-VII

ΔE= -54,61; **ΔH**= -60,88



Hoct-VIII

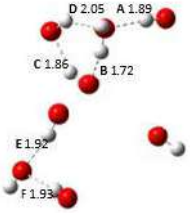
ΔE= -51,51; **ΔH**= -59,64

ΔG= 9,04; **ΔS**= -234,40

%X= 8,9 x 10^{-6}; **DP**= 1,81

ΔG= 8,39; **ΔS**= -228,16

%X= 4,0 x 10^{-8}; **DP**= 1,78



Hoct-IX

ΔE= -41,42; **ΔH**= -46,33

ΔG= 22,60; **ΔS**= -231,22

%X= 1,9 x 10^{-15}; **DP**= 1,89

Figura 1: Heteroctámeros (etanol)$_7$-agua. Arreglo espacial de los grupos OH. Líneas punteadas = Puentes de hidrógeno O-H---O. Parámetros termodinámicos en kcal/mol (ΔS en cal/(mol*K)), %X: porcentaje de abundancia. DP = distancia promedio en Å.

En cuanto a la entalpía de octamerización, se observa un comportamiento similar al ΔE, excepto que las estructuras V y VI poseen valores muy cercanos entre ellas a comparación de las demás, una razón posible es que presentan el mismo número de PH primarios con distancias similares.

Las estructuras más exotérmicas son la I y la II, esto puede deberse al número de sus PHs primarios y que son más cortos, haciendo que sean más fuertes y formen ciclos más compactos que las demás estructuras. Por su parte, en las estructuras menos exotérmicas se observa una organización acíclica (Hoct-VIII) o tres subloques, dos interactuando de manera independiente por PHs primarios e incluso una molécula de etanol que no interactúa con el resto por medio de PHs primarios. Según el ΔG se observa algo particular en el Hoct-II, el cual posee un valor negativo, esto sucede cuando una reacción es espontánea [10]. En la estructura Hoct-I se aprecia una ΔG de 0,946 kcal/mol, siendo una de las más pequeñas a comparación de las demás estructuras en las que su **Δ**G es mayor de 6,9 kcal/mol. Se deduce entonces que a este tamaño de agregado la disminución en la entropía debido a la agregación y en especial para arreglos geométricos como los presentados por los Hoct-I y II a 25°C lleva,

junto con exotermicidades de hasta -71 kcal/mol, a que se esté viendo un favorecimiento de la espontaneidad, la cual se espera que sea aún más significativa a medida que nos acercamos a la proporción mínima molecular del azeótropo etanol-agua.

3.2 Estructuras homólogas

Se generaron estructuras homólogas $(etanol)_8$, $(metanol)_8$ y $(metanol)_7$-agua de acuerdo a los arreglos espaciales de los grupos OH de las estructuras Hoct-I y II al ser los heteroctámeros más estables y abundantes. Por cuestiones de espacio, aquí solo mostraremos lo hallado para las estructuras homólogas del Hoct-I. Se observó que el sistema $(metanol)_7$-agua mantuvo la misma geometría que el $(etanol)_7$-agua, participando el agua en tres PHs primarios siendo doblemente dadora de protón y aceptora de protón. En cuanto a las estructuras $(etanol)_8$ y $(metanol)_8$, se observan patrones geométricos similares entre ellas y la eliminación de un ciclo que realizaba la molécula de agua disminuyendo en 1 PH primario (ver Figura 2).
De acuerdo a la energía y entalpía de octamerización se tiene el siguiente orden de exotermicidad:

$(etanol)_7$-agua > $(etanol)_8$> $(Metanol)_7$-agua > $(metanol)_8$

por lo tanto, para la estabilidad es decisivo el número de PHs primarios y el arreglo bicíclico. Dada similitud entre los herooctámeros con etanol y metanol en cuanto a PH primarios, se hace necesario analizar otro tipo de interacciones para entender el orden de estabilidad. La energía libre de Gibbs posee valores positivos en los octámeros, la razón puede deberse a que sus arreglos espaciales similares de los PHs primarios. Sin embargo, los menores valores corresponden a las estructuras con agua mostrando la tendencia del etanol por "capturar" el agua.

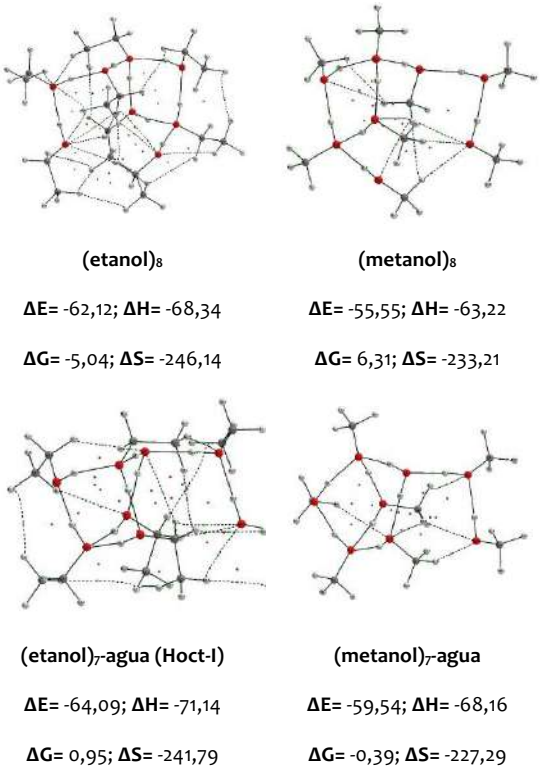


Figura 2. Grafos moleculares del Hoct-I y sus estructuras homólogas. Líneas grises = enlaces fuertes, líneas punteadas = interacciones débiles. Parámetros termodinámicos en kcal/mol (ΔS en cal/(mol*K)), %X: porcentaje de abundancia.

3.3 Parámetros topológicos

Se reportan para el Hoct-I y sus estructuras homólogas el |V|/G (el cociente del valor absoluto de la energía cinética (|V|) y la energía potencial G) y la ε (elipticidad) en los puntos críticos de enlace de las interacciones O-H---O, C-H---O, H---H y C-H--C, según el análisis topológico realizado con QTAIM. Los valores promedio de dichos parámetros se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Promedio de los parámetros topológicos de las interacciones en el Hoct-I y sus estructuras homólogas. Los valores se muestran en este orden: |V|/G // ε.

Estructura	O-H---O	C-H---O	H---H
$(etanol)_7$-agua	1,022//0,065	0,856//0,133	0,776//0,313

(etanol)$_8$	1,051//0,048	0,836//0,315	0,794//0,215
(metanol)$_7$-agua	1,050//0,051	0,797//0,332	-
(metanol)$_8$	0,994//0,131	0,859//0,606	0,802//0,324

C-H---C = (etanol)$_7$-agua: 0,690//2,093

En la Figura 2 se observan muchas diferencias entre la estructura del Hoct-I y sus homólogos, una de las más notables es la gran abundancia de los PHs C-H---O (secundarios) en las estructuras con etanol en comparación con las estructuras con metanol. Las estructuras homólogas no presentan enlaces C-H---C, además que la estructura (metanol)$_7$-agua no presenta enlaces tipo H---H. El valor |V|/G [3] en las interacciones O-H---O representan contribuciones de capa cerrada y capa compartida (más fuertes), exceptuando el (metanol)$_8$ en el cual sus interacciones tienen contribuciones de capa cerrada (menos fuertes).

Solo se observó la interacción C-H---C en el Hoct-I cuya elipticidad es de un valor considerablemente alto (2,093) en comparación de las demás interacciones. Esto hace que dicha interacción tienda a ser bastante inestable y que no se forme o se rompa con facilidad si se presentan perturbaciones en su estructura [9].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El aumentar la aproximación teórica de B3LYP/6-31+G(d) a B3LYP-D3/6-311++G(d,p) se redujo el número de estructuras estables de 14 a 9, sin embargo la estructura más estable de ambos resultó ser la misma (Hoct- I). Para este tamaño de heteroagregado de etanol-agua ya se observan nuevas interacciones (C-H---C) que, aunque bastante débiles e inestables, pueden ser decisivas al tamaño representativo del azeótropo.

La formación cíclica de los PH primarios en los (hetero)agregados fue un factor importante, debido a que la estructura Hoct-I fue la más estable al poseer un doble ciclo. Además, la molécula del agua se encontraba en un ciclo como doblemente dadora y receptora de protón, es probable que a una mayor proporción de agregados se fortalezcan sus interacciones y haya una mayor cantidad de ciclos por agregado e igualmente se espera que en heteroagregados más grandes la energía libre de Gibbs sea menor (negativa) explicando la formación del azeótropo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Fundación para la Promoción de la investigación y la tecnología por el financiamiento de esta investigación (No del proyecto: 4.217). Se agradece al centro de Alto Rendimiento Computacional Javeriano (ZINE). JV y LC agradecen el apoyo económico para la asistencia al congreso brindado por la dirección de ingeniería química de la UTadeo.

6. REFERENCIAS

[1] BARR-DAVID, Frank; DODGE, Barnett Fred. Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. The Systems Ethanol-Water and 2-Propanol-Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1959, vol. 4, no 2, p. 107-121.

[2] CARVAJAL, Luis Enrique Otero. Einstein y la revolución científica del siglo XX/Einstein and the Scientific Revolution of the 20th Century. *Cuadernos de historia contemporánea*, 2005, vol. 27, p. 135.

[3] FRAGA, Serafín. El laplaciano de la densidad de carga y su relación con la geometría molecular. *Química teórica: estructura, interacciones y reactividad. Vol. II*. Editorial CSIC-CSIC Press, 1989, p 149.

[4] FRISCH, M. Jea, et al. Gaussian 09, revision A. 1. *Gaussian Inc. Wallingford CT*, 2009, vol. 27, p. 34.

[5] GONZE, Xavier, et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 2009, vol. 180, no 12, p. 2582-2615.

[6] KEITH, Todd A. AIMAll (Version 13.11. 04). *TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA*, 2013.

[7] MAYES, Maricris L.; PERREAULT, Lisa. Probing the Nature of Noncovalent Interactions in Dimers of Linear Tyrosine-Based Dipeptides. *ACS Omega*, 2019, vol. 4, no 1, p. 911-919.

[8] MONTAÑO, Oscar Daniel Lara; MUÑOZ, Fabricio Omar Barroso. Análisis Económico del Proceso de Purificación de Etanol Anhidro. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 2015, vol. 1, no 2, p. 1844-1849.

[9] MORI SÁNCHEZ, Paula. Densidad electrónica y enlace químico (de la molécula al cristal). 2002.

[10] SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Introducción a la termodinámica en Ingeniería química, 6ª. 1997, p 359

DESARROLLO DE AGENTES DE RECUBRIMIENTO (*COATING*) A PARTIR DE RESINAS DE POLIAMIDOAMINAS CATIÓNICAS PARA SU COMERCIALIZACIÓN EN EL SECTOR PAPELERO

Valencia Valbuena, Cesar Andres[1]; Grande-Tovar, Carlos David [2]

[1]Area de Investigación y Desarrollo. Disproquin S.A.S. Colombia. analista.id2@disproquin.com.co

[2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en fotoquímica y fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosgrande@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Los compuestos a base de poliamidoamina-epiclorhidrina catiónicas (PAE) son ampliamente utilizados como recubrimientos de los *yankee* (cilindros de crepado) en la fabricación de papel debido a que permiten la adhesión del papel al cilindro y la protección del *yankee* reduciendo la rugosidad del papel, y brindando un crepado efectivo. Para estudiar la composición química de dichas resinas poliméricas, se realizó la síntesis de 6 muestras de polímero utilizando una poliamida (Dispro 611®) suministrada por la compañía Disproquin S.A.S y epiclorhidrina. Su análisis se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y resonancia magnética nuclear (RMN-^{1}H). El peso molecular de los polímeros se obtuvo por cromatografía de permeación en gel (GPC). Se midieron además sus propiedades fisicoquímicas como la viscosidad cinemática, su porcentaje de sólidos, su densidad y su densidad de carga. Se evaluó también su estabilidad térmica y su temperatura de transición vítrea mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC) respectivamente, demostrando que la combinación de dispro 611 (resina de poliamida) con epiclorhidrina genera *coatings* cuyas viscosidades, densidades de carga y temperaturas de degradación les confiere propiedades de adhesión que permiten un mejor crepado.

Palabras claves: *Coating*, Crepado, Dispro 611, Epiclorhidrina, Poliamidoaminas catiónicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los *coating* son recubrimientos que facilitan el funcionamiento de las máquinas de crepado que fabrican el papel higiénico (*tissue*). Estos se elaboran a partir de distintos aditivos disponibles comercialmente, siendo los más comunes las resinas de poliamidas mezcladas con alcoholes polivinílicos y alcoholes etoxilados [1]. Estos, sin embargo, tienden a desarrollar revestimientos duros menos rehumectables dando como resultado una pérdida de adherencia y vibraciones de la cuchilla, lo que puede causar un crepado no uniforme, desgaste de la cuchilla y daños en la superficie del cilindro secador [1]. Por lo tanto, existe una gran demanda por un recubrimiento de crepado que permanezca suave y rehumectable bajo las condiciones de secado que se encuentran en el crepado, que produzca una alta eficiencia de crepado mientras genera un papel de alta calidad, que genere un menor desgaste de la cuchilla de crepado y una mayor protección para el *yankee*; además, que no produzca taponamiento de fieltros ni problemas de reventones en los rodillos de papel [1].

Por lo anterior, se diseñaron nuevos coating a base de una resina de poliamida (Dispro 611 ® de la empresa Disproquin S.A.S.) y epiclorhidrina agregados en distintas

relaciones molares para generar poliamidoaminas catiónicas cuya estructura, viscosidad, porcentaje de solidos y densidad de carga, indican una mayor adhesión y por ende, mayores propiedades rehumectantes que permiten un recubrimiento de mayor estabilidad en el *yankee*, con alta resistencia y que permiten una mayor suavidad y absorbencia del papel [2].

2. METODOLOGÍA

El *coating* Dispro 611 fue aportado por la compañía Disproquin S.A.S. Los *coating* son el resultado de mezclar dicha resina con epiclorhidrina en distintas relaciones molares entre 60-80°C para que ocurra una polimerización tipo policondensación; una vez se completa la polimerización, se detiene la reacción adicionando una solución de ácido sulfúrico y finalmente, se ajusta el pH en un valor menor de 4 [3].
La composición de cada *coating* se muestra en la tabla 1.

Las mediciones de RMN-^{1}H se realizaron en un RMN Bruker Ultra Shield de 400 MHz empleando como disolvente D_2O, las mediciones de FTIR se realizaron en un equipo infrarrojo marca Thermo Modelo NIcolet 6700 empleando pastillas de KBr, para las mediciones de GPC se utilizó un HPLC agilent 1200 con 2 columnas Shodex ohpak de polímero entrecruzado y un detector de índice de refracción, el análisis fisicoquímico de viscosidad se realizó con un viscosímetro de brookfield RVT a 25°C, el porcentaje de sólidos se calculó por medio de un determinador de humedad Precisa XM 60-HR a 105 °C durante 15 minutos. Finalmente, la demanda iónica de los *coating* se midió por medio de titulación potenciométrica con un determinador de carga AFG Analytic GMBH.

Tabla 1. Formulaciones para la preparación de *coatings*.

Muestra	Dispro 611 (%p/p)	Epiclorhidrina (%p/p)	Ajuste pH
Coating 1	36	64	No
Coating 2	40	60	No
Coating 3	50	50	No
Coating 4	36	64	Si
Coating 5	40	60	Si
Coating 6	50	50	Si

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de coating por Espectroscopía FTIR

El FTIR muestra la banda de vibración de tensión del grupo amino (-N-) a 3288 cm^{-1} y la banda de vibración del carbonilo del grupo amida (N-C=O) en 1654 cm^{-1}, lo que confirma la presencia de ambos grupos en el polímero [4].

3.2 Caracterización del *coating* por Espectroscopía RMN-^{1}H

En el espectro RMN-^{1}H, se observan señales a 0,96 ppm y 1,66 ppm que corresponden a los protones de los grupos CH_2 y CH del anillo de azetidinio que genera el nitrógeno cuaternario y que se forma en menor proporción que el polímero entrecruzado; donde el multiplete entre 2,89 y 3,04 ppm es característico de los grupos CH del polímero lineal. Se esperaría una señal del grupo NH alrededor de 8 ppm, sin embargo, esta no se observa debido a la presencia del solvente deuterado, donde ocurre un intercambio de protones con los hidrógeno del grupo amina, lo que disminuye las señales haciéndolas desaparecer [3].

3.3 Caracterización de coating por GPC

Para el análisis por cromatografía se utilizó como fase móvil NaNO3 0,15 M y HCOOH 0,5 M y se realizó una curva de calibración con estándares de pululano; dicha gráfica corresponde a la figura 3. A partir de esta, se calcularon los pesos moleculares promedio en peso (Mw) y promedio en número (Mn) y

el índice de polidispersidad (IP) de las seis muestras de resina PAE comparando los tiempos en que aparece cada uno de los picos con la ecuación de la recta. Los resultados de estas mediciones se muestran en la tabla 2 [5].

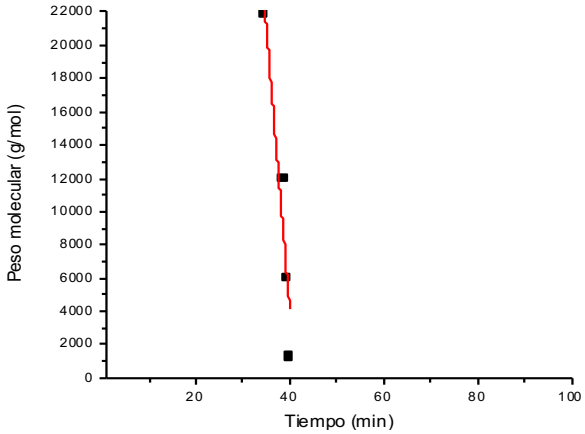


Figura 3. Curva de calibración para cálcular de GPC

Tabla 2. Pesos moleculares de los coating calculados por GPC.

Muestra	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	IP
Coating 1	3523	3252	1,08
Coating 2	3131	2890	1,20
Coating 3	3034	2907	1,06
Coating 4	3036	2471	1,23
Coating 5	3058	2462	1,20
Coating 6	2905	2446	1,19

En la tabla anterior, se observa que el aumento de Dispro 611 en la formulación ocasiona una disminución del peso molecular de las muestras. Esto se debe a que la epiclorhidrina adicionada actúa como reactivo limitante en la segunda polimerización que produce la poliamina. Por otro lado, la adición de ácido produce una segunda disminución del peso, debido a que el ácido detiene la reacción, por ende, las muestras sin ajuste suelen reaccionar completamente [6].

3.4 Caracterización del *coating* por TGA

El análisis termogravimétrico de los coating se muestra en la figura 4.

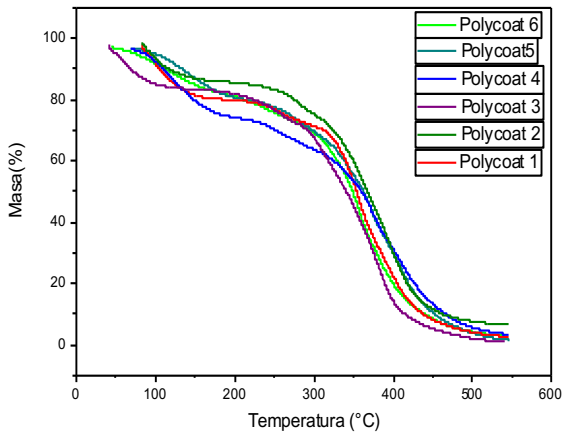


Figura 4. Termograma de los coating sintetizados

Como se puede apreciar en la gráfica, los coating presentan una primera pérdida de masa en 100 °C, característico de la pérdida de agua en los compuestos. La segunda pérdida correspondiente a la degradación de los coating ocurre entre 300-400 °C; en esta, los coating con porcentajes de Dispro 611 menores, presentan una menor pérdida de masa, lo cual es indicativo de la estabilidad de los polímeros con mayor peso molecular [3]. Por otro lado, los coating con ajuste acido presentan una degradabilidad aún menor debido a que el pH bajo genera un polímero más estable [3].

3.5 Caracterización de coating por DSC

El análisis de calorimetría diferencial que se observa en la figura 5 muestra que las temperaturas de transición vítrea (Tg) de las muestras se encuentran en el rango de 62-102 °C, el cual es el rango óptimo de temperatura en que trabajan los *yankee* y no difieren unas de otras significativamente [6]. Esto se debe a que la dispersidad del peso molecular (IP) de todos los coating es similar y por ende,

deben tener un valor cercano a la unidad, esto se comprobó por medio de GPC como se muestra en la tabla 2 [7].

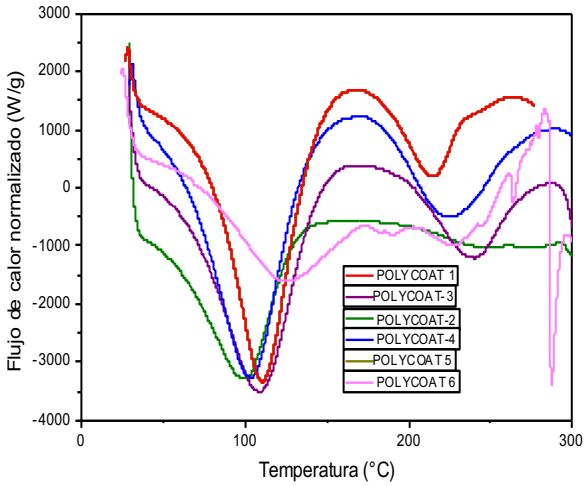


Figura 5. DSC de los coating sintetizados

3.6 Caracterización fisicoquímica de los coating

La tabla 3 muestra los resultados de la caracterización de las resinas PAE. En esta se puede observar que no hay una diferencia notable entre los parámetros de cada coating, sin embargo, las muestras cuyo pH fue ajustado, presentan una disminución de carga debido a que la reacción es detenida y por ende la densidad de carga es menor, esto también se ve reflejado en la viscosidad, que disminuye en función de la adición de ácido [6].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se prepararon 6 resinas de poliaminoamida-epiclorhidrina para el recubrimiento de los *yankee*, durante el crepado de papel. El análisis de FTIR, NMR-^{1}H y GPC de dichas muestras permitió elucidar la molécula y sus pesos moleculares, siendo mayores para las resinas con menor contenido de poliamida y con ajuste de pH.

El análisis termogravimétrico mostró que los polímeros cuyas reacciones no se detuvieron con solución ácida presentan menor estabilidad; sin embargo, el análisis fisicoquímico mostró que estos recubrimientos presentan densidad de carga y viscosidades mayores. Si a esto se le suma que los rangos de Tg de los *coating* corresponden a las temperaturas a las que trabaja el *yankee* tal y como lo mostró el análisis por DSC, entonces las capacidades adherentes de estos recubrimientos confieren un crepado superior al de los *coating* con pH ajustado.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de los coating.

parámetros	Coating 1	Coating 2	Coating 3	Coating 4	Coating 5	Coating 6
Demanda iónica (meq/L)	611	557	637	588	595	582
% sólidos	17,65	17,13	17,91	17,93	17,21	17,8
Viscosidad (Brookfield, 25°C)(cP)	37	40	46	30	42	40
Densidad (g/ml)	1,05	1,04	1,05	1,05	1,04	1,05

Basado en esta información, queda como perspectiva la realización de una prueba en planta donde se agregue al *yankee* una mezcla de *coating* y agente desmoldante (*release*) afín para verificar que la adición del recubrimiento genera un mejor crepado.

5. REFERENCIAS

[1] S. L. Archer, W. A. Us, and W. Su, "CREPING ADHESIVES COMPRISING BLENDS 0F POLYAMINOAMIDE EPIHALOLHYDRIN RESINS AND POLYAMIDES," US008066847B2, 2011.

[2] R. L. Brady, D. E. Us, A. J. Allen, J. Mary, and F. Rossi, "ADHESIVE COMPOSITION OF LOW MOLECULAR WEIGHT POLYAMINOPOLYAMIDE-EPICHLOROHYDRIN (PAE) RESIN AND PROTEIN," US 2008/0050602 A1, 2008.

[3] G. N. Devi, J. Saranya, N. Manjubaashini, T. D. Thangadurai, S. M. Roopan, and S. Chitra, "Polyamidoaminoepichlorohydrin resin a novel synthetic anti-corrosive water soluble polymer for mild steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 109, no. March, pp. 117–125, 2017.

[4] F. Zuluaga, B. Yates, and B. Insuasty, *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*. Cali: Universidad del Valle, 2015.

[5] *Official Monographs/Chitosan GPC*. USP-NF35, 2017, pp. 7601–7605.

[6] C. Hagiopol and J. Johnston, *Chemistry of Modern Papermaking*, 1st ed. Boca Raton: B/W Illustrations, 2011.

[7] F. Zuluaga and F. Gómez, *Introducción a la Química de Polímeros*. Cali: Universidad del Valle, 2015.

DESARROLLO DE DOS ANTIESPUMANTES EN DISPROQUIN S.A.S CON APLICACIÓN EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE PAPEL

Rojas Daza, Andrés Felipe[1]; Flórez López, Edwin[1]; Grande Tovar, Carlos David[2]

[1] Química. Facultad de ciencias básicas. QUIBIO. Universidad Santiago de Cali. Colombia.
andres.rojas06@usc.edu.co. edwin.florez00@usc.edu.co.
[2] Química. Facultad. Fotoquímica y fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia.
carlosgrande@mail.unitlantico.edu.co.

Resumen

El proceso de hacer papel, cartón y tejidos hoy en día es altamente sensible a los costos. La necesidad de aumentar la productividad y la calidad, siguiendo las normas medioambientales, ha dado como resultado una mayor demanda de aditivos químicos. A escala global, el papel contiene aproximadamente 89% en pulpas químicas, mecánicas y papel para el reciclaje, 8% es agregado a los llenadores y los pigmentos de la capa y el 3% restante incluye aditivos químicos. Uno de los principales problemas en el proceso de producción de papel es la generación de espuma, la cual minimiza la calidad del papel. Los antiespumantes se han estudiado numerosas veces por su alta eficiencia en controlar dicho problema. La finalidad de este proyecto es desarrollar dos tipos de antiespumantes de base hidrocarburo y silicona con alta calidad, eficiencia y favorable económicamente para la empresa DISPROQUIN S.A.S. Para ello, se realizarán dos emulsiones que contengan aceites de silicona, vegetales o minerales, evaluando la estabilidad y los parámetros fisicoquímicos más importantes. A partir de esto se espera una alta eficiencia y calidad de estos antiespumantes comparados con los contratipos comerciales.

Palabras claves: *Antiespumante, eficiencia, emulsión, estabilidad, papel.*

1. INTRODUCCIÓN

La industria de la pulpa y el papel es uno de los sectores industriales más grandes del mundo. Las fábricas de pasta y papel son un gran negocio en todo el mundo, generando $ 563,6 mil millones en ingresos durante 2013 [1].

La industria de pulpa y papel es la mayor usuaria individual de agentes antiespumantes del mundo. Los tres materiales necesarios para la producción de espuma son un líquido, un gas y un surfactante. Generalmente, en la industria de pulpa y papel, el líquido es agua, el gas es aire y los surfactantes pueden ser numerosas opciones [2]. Ejemplos de composiciones acuosas formadoras de espuma son composiciones que comprenden detergentes, composiciones que comprenden saponina, aguas residuales provenientes de plantas de tratamiento de agua, composiciones que comprenden proteínas tales como extractos de soja y en particular, suspensiones que contienen madera molida y / o celulosa, como se utilizan en particular en la industria del papel para la producción de papel, cartón, etc. [3]. Por estas razones, los llamados antiespumantes se agregan a las composiciones acuosas formadoras de película durante su procesamiento y, a veces, incluso durante su producción; estos antiespumantes, incluso en bajas concentraciones de uso, suprimen la formación no deseada de espuma, reducen el contenido de aire incorporado o destruyen la

espuma que ya se ha producido [3]. Para DISPROQUIN S.A.S a nivel nacional, el uso de antiespumantes en las principales papeleras sería un negocio de $38 millones de pesos y a nivel internacional, le representarían ventas de 38 mil dólares mensuales solo en mercados latinoamericanos y con tendencia a aumentar en otros continentes [4]. Los antiespumantes son a menudo composiciones acuosas basadas en dispersiones o emulsiones de aceite en agua, cuya fase oleosa comprende al menos una sustancia hidrófoba, por ejemplo aceites minerales, aceites de silicona, óxidos de polialquileno, sus ésteres con ácidos grasos y sus éteres con alcoholes de cadena larga, grasas y / o aceites nativos, ceras, ceras de ésteres o alcoholes de cadena larga [3]. Por lo anterior, el desarrollo de antiespumantes de base siliconada y de base hidrocarbonada representan una solución para el problema descrito ya que son estos, los más eficientes en el control de espuma, por otro lado, comercialmente son los que más se venden a nivel mundial por su alta efectividad. Este documento tiene como objeto mostrar el avance en los resultados obtenidos hasta el momento en el desarrollo de las formulaciones de dos antiespumantes de diferente composición requeridos por la industria papelera.

2. METODOLOGÍA

2.1. Formulación de antiespumante a base de hidrocarburo

Se mezcló un hidrocarburo de alto peso molecular, un ácido graso, un emulsionante, un dispersante y/o estabilizante y agua [5].

2.2. Formulación de antiespumante a base de silicona

Se mezcló aceite de silicona, sílice, una mezcla de emulsionantes, un dispersante y/o estabilizante y agua [6].

2.3. Medición de parámetros fisicoquímicos

Se determinó la viscosidad dinámica utilizando 500 g de la emulsión y midiendo con el viscosímetro Brookfield RVT 100 con la aguja y las revoluciones correspondientes para un torque entre 35 y 65 como se expresa en el manual del equipo. Posteriormente, se determinó el pH utilizando el pH-metro Hanna Edge previamente calibrado. Seguidamente, se midió el porcentaje de solidos totales a través de un horno de secado Memmert UN30 midiendo 1 g de la emulsión bien mezclada y evaporándola en una cápsula pesada y seca hasta peso constante a una temperatura de 103 °C a 105 °C [7]. El aumento de peso con respecto al de la cápsula de pesaje vacía representa los sólidos totales. Por otro lado, se determinó el tamaño de partícula de una solución al 10% de la emulsión, siguiendo el procedimiento descrito por el manual del analizador de tamaño de partícula AS-2011. Finalmente, se determinó la densidad de la emulsión a través de la balanza analítica OHAUS PA-114 y la micropipeta eppendorf N28915E mediante los instructivos del laboratorio de calidad de la empresa Disproquin S.A.S.

2.4. Pruebas anti y desespumante de la formulación a base de hidrocarburo

La prueba desespumante consistió en agregar 250 ml de una solución de 0.01% de dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua de proceso con una dureza de 342 ppm en una celda de espuma, que consiste en un cilindro graduado de laboratorio, cuya parte inferior se modificó con un orificio de extracción para permitir Drenaje y recirculación. Posteriormente, se recirculó la solución por 30 segundos, se dejó reposar 8 minutos, se anotó el volumen inicial de espuma $\mathbf{V_{ie}}$, se dosificó 3,0 ppm de la emulsión, se agitó de forma manual por 1 minuto y por último se dejó reposar 5 minutos y se anotó el volumen final de espuma $\mathbf{V_{fe}}$ [8].

La prueba antiespumante consistió en agregar 250 ml de una solución de 0.01% de dodecilsulfato de sodio (SDS) en agua de proceso con una dureza de 342 ppm en la celda de espuma. Se recirculó la solución por 30 segundos, se dejó reposar 8 minutos, se anotó el volumen inicial de espuma $\mathbf{V_{ie}}$. Se

cargó nuevamente 250 ml de la solución anterior, se dosificó 3,0 ppm de la emulsión, se recirculó la solución por 30 segundos, se dejó reposar 8 minutos y se agitó de forma manual por 1 minuto y por último se dejó reposar 5 minutos y se anotó el volumen final de espuma $\mathbf{V_{fe}}$. [8].

El porcentaje de inhibición y reducción se calculó a partir de la siguiente ecuación.

$$\%\ \boldsymbol{inhibición\ o\ reducción} = \frac{V_{ie} - V_{fe}}{V_{ie}} * 100\ \boldsymbol{Eq}.(\mathbf{1}).$$

Donde:

- V_{ie}: Volumen inicial de espuma (mL).
- V_{fe}: Volumen final de espuma (mL).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los antiespumantes a base de emulsiones de aceite en agua pueden contener en su fase oleosa un alcohol graso, un éster de ácido graso, un hidrocarburo que tiene un punto de ebullición por encima de 200°C o un ácido graso. Esta fase oleosa comprende entre 5 al 50% en peso de la emulsión [9].

Estas emulsiones tienden a aumentar la viscosidad y la formación de crema durante el almacenamiento, para ello se recomienda utilizar un estabilizante como un homopolímero de ácido acrílico soluble en agua, un ácido metacrílico o una acrilamida y que comprende entre 0.05 – 5% en peso de la emulsión [9].

Para emulsionar la fase oleosa en la fase acuosa, se usan los surfactantes habituales, ya que estos surfactantes tienen un balance hidrofílico – lipofílico (HLB) de más de 6. Estos surfactantes son emulsionantes de aceite en agua o agentes humectantes típicos. Entre los tensioactivos, se pueden usar compuestos aniónicos, catiónicos o no iónicos. Preferiblemente se usan tensioactivos aniónicos o no iónicos o mezclas de tensioactivos aniónicos y no iónicos [9].

Lo descrito anteriormente hace referencia a la formulación de antiespumante a base de hidrocarburo para la cual, se caracterizó fisicoquímicamente como se muestra a continuación en la tabla 1.

El nombre destinado en la formulación de antiespumante a base de hidrocarburo es Antifoam MS30. Las especificaciones ilustradas en la tabla corresponden al antiespumante contratipo comercial.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de la formulación de antiespumante a base de hidrocarburo (Antifoam MS30).

Parámetro fisicoquímico		Especificaciones	Antifoam MS30	
Apariencia		Liquido	Liquido	
Color		Blanco a amarillo claro	Blanco	
pH		7--9	8,97	
Densidad (g/ml)		0,90 - 1,00	0,9797	
Viscosidad Brookfield RVT (mPa*s)	Aguja	300 - 1000	328	2
	rpm			50
Solidos (%)		27 -31	28,18	
Tamaño de partícula (μm)	D_{50}	≤ 10	0,76	
	D_{98}	≤ 10	1,64	

La tabla anterior ilustra que los resultados son satisfactorios con respecto a las especificaciones del contratipo comercial. Cabe aclarar que la fuente de las especificaciones es de carácter confidencial al igual que el contratipo comercial. Sin

embargo, la literatura reporta que Inmediatamente después de la preparación, estos antiespumantes tienen una viscosidad en el rango de 300 a 1000 mPa*s. El tamaño de partícula promedio de las gotitas de aceite (promedio en peso del diámetro de las gotitas) de la emulsión de aceite en agua es específicamente de menor a 10 µm. El contenido de sólidos de la emulsión de aceite en agua está preferiblemente de 20 a 40% en peso [10].

La estabilidad de las emulsiones puede ser descrita por la teoría formulada de manera independiente por Derjaguin, Landau, Verver y Overbeek (DLVO) y sus implementaciones que tienen en cuenta diferentes tipos de interacciones como interacciones de Van der Waals, interacciones electrostáticas, impedimentos estéricos, hidratación, etc [11].

La idea de la teoría es simple y consiste en que dos fuerzas opuestas contribuyen a la estabilidad de un sistema coloidal: fuerzas de dispersión o de Van der Waals, que son atractivas y fuerzas repulsivas electrostáticas. El balance de estas fuerzas determina la estabilidad del sistema [11].

Existen diferentes tipos de mecanismos de ruptura de emulsiones las cuales son: el cremado, la floculación, la coalescencia y la maduración de Ostwald. Estos mecanismos de desestabilización y ruptura de emulsiones se muestran en la figura 1.

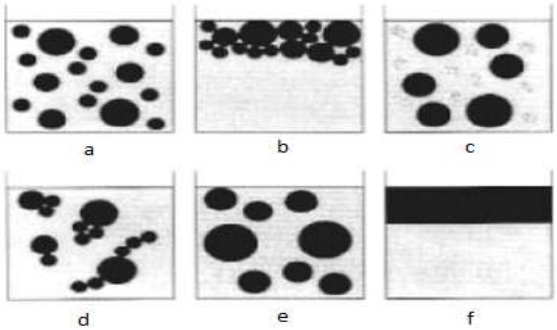


Figura 6. Mecanismos más importantes de ruptura de emulsiones: a) emulsión estable; b) cremado; c) maduración de Ostwald d) floculación; e) coalescencia; f) separación de fases [11].

Para evaluar la eficiencia del Antifoam MS30 se realizó una prueba anti y desespumante y se comparó con el contratipo comercial. Los resultados obtenidos se ilustran en la tabla 2.

Tabla 4. Pruebas anti y desespumante del Antifoam MS30 y el contratipo comercial.

Muestra	Dosificación (ppm)	Prueba antiespumante			Prueba desespumante		
		V_{ie} (ml)	V_{fe} (ml)	% Inhibición	V_{ie} (ml)	V_{fe} (ml)	% Reducción
Antifoam contratipo comercial	3,0	90,0	40,0	55,6	90,0	15,0	83,3
Antifoam MS30	3,0	100	10	90,0	100,0	5	95,0

La tabla anterior ilustra que el porcentaje alto de inhibición y reducción de espuma del Antifoam MS30 se debe a que la composición contiene partículas hidrofóbicas como un hidrocarburo de un punto de ebullición superior a 200°C. Las partículas hidrófobas pueden romper la película de espuma mediante el llamado mecanismo de deshidratación por puente. Este mecanismo implica que primero la partícula sólida entra en contacto con dos superficies opuestas de la película de espuma, formando un puente sólido entre ellas. Si la partícula es suficientemente hidrófoba es decir, con un ángulo de contacto mayor a 90°, se rocía con el líquido y las líneas de contacto trifásicas

eventualmente entran en contacto directo entre sí y la película de espuma se perfora en la superficie de la partícula [12].

El antiespumante a base de silicona se encuentra en proceso de desarrollo para encontrar la composición adecuada y así lograr una emulsión estable y que cumpla con las características fisicoquímicas del contratipo comercial.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica del Antifoam MS30 se observó que cumple satisfactoriamente con las especificaciones del contratipo comercial.

Por otro lado, en las pruebas anti y desespumante, el Antifoam MS30 evidenció mejor eficiencia comparada con el contratipo comercial.

Finalmente, se evaluará el Antifoam MS30 a nivel de planta de producción y se determinará su eficiencia en la industria de pulpa y papel. Seguidamente, se encontrará la formulación adecuada para el antiespumante a base de silicona.

5. REFERENCIAS

[1] P. Bajpai, *Pulp and Paper Industry*, vol. 1. 2015.

[2] P. Garret, *Defoaming: Theory and industrial apllications*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993.

[3] F. Vardar-Sukan, "Foaming: Consequences, prevention and destruction," *Biotechnol. Adv.*, vol. 16, no. 5–6, pp. 913–948, 1998.

[4] A. Corredor, "entrevista de mercado de antiespumantes," 2018.

[5] J. Melzer and W. Bergold, "Antifoams based on oil in water emulsions," 4,664,844, 1987.

[6] P. E. A. Focarino, "United States Patent (19) SYS332," no. 19, 1985.

[7] Instituto colombiano de normas tecnicas y certificación, "Calidad del Agua. Determinación del contenido de sólidos." Icontec internacional, Bogotá D.C, 2015.

[8] ASTM Internacional, "Standard Test Method for Effectiveness of Defoaming Agents," vol. 04. pp. 4–6, 2015.

[9] A. De Clercq, W. Bergold, H. Degen, and J. Melzer, "Antifoam based on oil in water emulsion," 4,976,888, 1990.

[10] C. Kormann, W. Gaschler, and C. Holtze, "Oil in water emulsions," US 9,650,745 B2, 2017.

[11] A. Fernández, "Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O /W," Universidad de Granada, 2006.

[12] A. Farzad, M. Mohammad, and V. Ali, "The Mechanism of Action of Antifoams," *J. Appl. Sci.*, vol. 5, no. 6, pp. 1122–1129, Jun. 2005.

EVALUACION DE LA CONCENTRACIÓN DE POLEN APÍCOLA EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y FISICOQUÍMICAS DEL JUGO DE NARANJA

Villa-Ramírez, Rigoberto [1]; Arbeláez-Arias, Lina [2]

[1] Programa Tecnología Agroindustrial. Facultad de Ciencias Agroindustriales. Grupo de Investigación GICAP. Universidad del Quindío. Colombia. rivilla@uniquindio.edu.co

[2] Programa Tecnología Agroindustrial. Facultad de Ciencias Agroindustriales. Grupo de Investigación GICAP. Universidad del Quindío. Colombia, Linama2000@uniquindio.edu.co

Resumen

Teniendo en cuenta los beneficios del jugo de naranja y el consumo de polen para el cuerpo, el propósito de este trabajo fue la estandarización de un jugo de naranja enriquecido con polen, para ello se elaboraron dos tipos de jugo con diferentes concentraciones de polen, P1%, y P5%. Se evaluo el comportamiento reológico para determinar el comportamiento al flujo del jugo y las características fisicoquímicas. El comportamiento de flujo evidenció un comportamiento Newtoniano para el jugo al 1%, el cual pasa a ser un fluido no Newtoniano con un aumento en la concentración de jugo. El análisis fisicoquímico, por medida de °Brix, pH y acidez titulable, permite concluir que los tratamientos analizados cumplen con lo especificado en la Norma Técnica Colombiana NTC 5468 Jugo (zumo), pulpa, néctar de frutas y sus concentrados.

Palabras claves: Análisis físico-químico, jugo, polen, reología

1. INTRODUCCIÓN

La naranja es el fruto del naranjo dulce con escaso valor calórico, aporta fibra soluble (pectina), ácido ascórbico, carotenoides con actividad provitamínica A [1]. Su importancia radica en su alto contenido de antioxidantes, sustancias capaces de bloquear el daño de los radicales libres, evitar el envejecimiento prematuro del organismo y prevenir enfermedades crónicas y degenerativas como el cáncer.

El polen de abeja es un conjunto de polvillos recolectados de las anteras de las flores y combinación del néctar. Éstas contienen proteínas de alto valor biológico, lípidos y vitaminas liposolubles [2]. Al polen se le atribuye funciones benéficas al organismo humano, esto se debe a su alto contenido de sustancias nitrogenadas, aminoácidos esenciales, sales minerales, vitaminas entre otros componentes [3].

En las últimas décadas la tendencia al consumo de alimentos saludables ha llevado a la industria alimentaria hacia el desarrollo de alimentos balanceados. El consumo de productos naturales y saludables está aumentando, ya que los alimentos con procesos tradicionales van quedando de lado por su alto valor calórico (alto porcentaje de azúcar) y adición de conservantes [4].

Desde hace algunos años, la caracterización reologica de los productos alimentarios sigue una clara tendencia a desarrollarse, debido a que el conocimiento adecuado de las propiedades reológicas tiene numerosas aplicaciones sobre las etapas del proceso de producción de diversos alimentos, tanto en el diseño de procesos y equipos, y en la evaluación sensorial, como para el control de

calidad, además de dar cuenta de la estructura del alimento [5]. Teniendo en cuenta las propiedades funcionales de los productos naturales y las características físicas de los alimentos, este trabajo tuvo como objetivo evaluar las propiedades colorimétricas, reológicas y fisicoquímicas de un jugo de naranja enriquecido con polen apícola en diferentes concentraciones.

2. METODOLOGÍA

Análisis fisicoquímicos

Acidez titulable: Se determinó la acidez titulable, expresada en porcentaje de ácido cítrico según la Norma Técnica Colombiana NTC 4623[6] "Productos de frutas y verduras. Determinación de la acidez titulable"

pH: Se realizó la medida del potencial de hidrógeno teniendo en cuenta la Norma Técnica Colombiana NTC 4592 [7] "Productos de frutas y verduras. Determinación del pH.

°Brix: El contenido de sólidos solubles se evaluó de acuerdo a la Norma Técnica Colombiana NTC 4624 [8] "Jugos de frutas y hortalizas. Determinación del contenido de sólidos solubles. Método refractométrico.

Comportamiento reológico: Se estudió el comportamiento reológico del jugo de naranja enriquecido en sus dos concentraciones (1% y 5%). Se obtuvo las curvas de flujo al aplicar un gradiente de velocidad de 2 a 100 s^{-1} a 25°C. Para lo anterior se utilizó un reómetro de gradiente de velocidad controlado Anton para MCR 305 con una geometría plato–plato y un GAP (separación entre los platos) de 1 mm. Las curvas de flujo de los jugos fueron ajustadas a los modelos de Newton o Hershel –Bulkley de acuerdo a su comportamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis fisicoquímicos

Los análisis fisicoquímicos (Tabla 1), evidenciaron mayores valores de sólidos solubles, el pH y la acidez titulable expresada en porcentaje de ácido cítrico con un aumento de la concentración de jugo de naranja y polen.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas jugo de naranja enriquecido

Muestra	°Brix	pH	Acidez titulable (% de ácido cítrico)
Jugo 1%	7,05 ± 0,04	3,54 ± 0,006	0,68 ± 0,021
Jugo 5%	8,35 ± 0,07	3,8 ± 0,01	0,89 ± 0,044

El tratamiento con mayor contenido de polen (jugo 5%), aumentó su concentración de sólidos solubles posiblemente debido a que el contenido de agua del jugo disminuye al ser absorbida por el polen [4].

La acidez titulable es un indicador de la cantidad de ácido orgánico en la muestra, se obtuvo el resultado esperado, debido a que este valor aumentó con una mayor adición de jugo de naranja a la formulación.

Los tratamientos analizados cumplen con lo especificado en la Norma Técnica Colombiana NTC 5468 [9].

Comportamiento reológico

El reograma del Jugo al 1% (Figura 1), evidencio un comportamiento típico de un fluido newtoniano, aun cuando la mayoría de los jugos de frutas presentan un comportamiento no Newtoniano debido a que las pulpas de frutas están formadas por partículas de diferentes formas y tamaños en disolución. Por tanto, la pulpa y la pectina son los componentes que contribuyen al

comportamiento no Newtoniano propio de los jugos y néctares [11].

El comportamiento Newtoniano del Jugo al 1 % analizado puede estar relacionado con la concentración del mismo, debido a que en disolución este producto posee una baja concentración de fruta, y, en consecuencia, el comportamiento newtoniano exhibido puede atribuirse al agua como componente del Jugo.

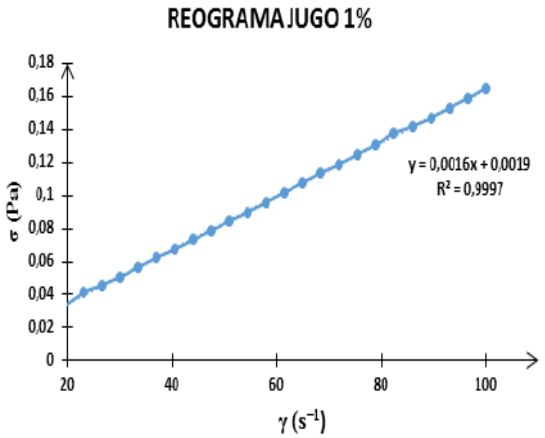


Figura 1. Reográma del jugo de naranja enriquecido con polen apícola al 1

Como se observó, el Jugo al 5% (Figura 2), muestra un comportamiento Pseudoplástico propio de los jugos y néctares de frutas, evidenciándose por disminución de la viscosidad contra la velocidad de deformación (γ).

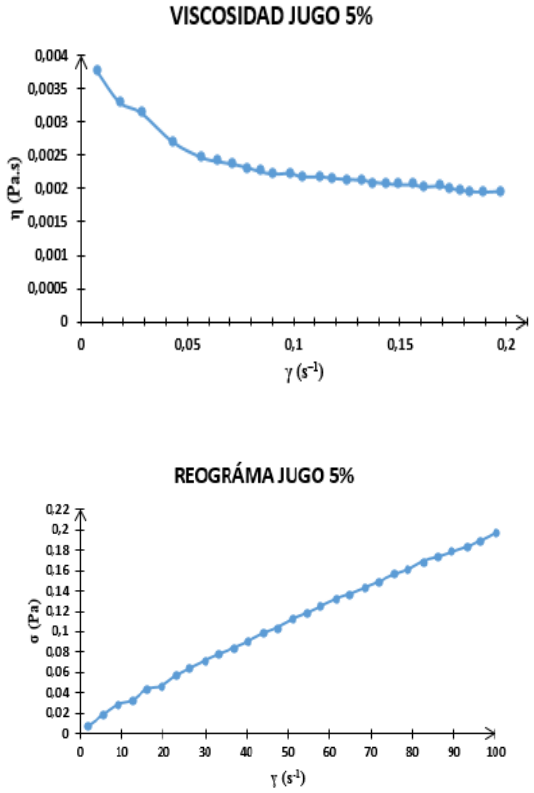


Figura 2. (a) Variación de la viscosidad con la velocidad de la deformación del jugo al 5% (b). Reográma del jugo de naranja enriquecido con polen apícola enriquecido al 5%

Al realizar el ajuste al modelo de Hershel – Bulkley se obtiene un valor de n = 0,8425 y un valor de K = 0,004. El valor de K (índice de consistencia) del Jugo al 5% es bajo, y su componente mayoritario al igual que en el Jugo al 1% es el agua. Sin embargo, se evidencia el efecto de la composición del jugo en su comportamiento de flujo, debido al aumento de la cantidad de sólidos en el sistema (carbohidratos y proteínas).

Se ha reportado que los purés de fruta se comportan como no-newtonianos como resultado de una compleja interacción entre los azúcares solubles, las sustancias pécticas y los sólidos suspendidos [12].

La pectina y la cantidad de partículas dispersas determinan las propiedades de flujo de las pulpas. El comportamiento pseudoplástico exhibido por el Jugo al 5% puede ser explicado por la ruptura de una estructura de moléculas de polisacáridos durante el cizallamiento, tal y como describen Morris [13] y Bhandari [14]. En este caso, la velocidad de ruptura de las interacciones moleculares existentes es superior a la velocidad de reestructuración de las mismas con el aumento de la velocidad de deformación. Y como resultado se obtiene una menor resistencia intermolecular al flujo y, por tanto, una disminución en la viscosidad, comportamiento presentado por el Jugo al 5%.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El aumento en la concentración de polen en el jugo de naranja tuvo un efecto significativo en las propiedades reológicas, donde se pudo evidenciar que dicho aumento en la concentración cambia las propiedades reológicas del fluido pasando de un fluido newtoniano para el jugo al 1% hasta un fluido no newtoniano de tipo pseudoplástico en el jugo al 5% debido principalmente al efecto de la de los carbohidratos y proteína en la estructura del fluido.

La adición y aumento de concentración del polen produjo aumento en la luminosidad del fluido, así como mayor contribución del color rojo en el jugo formulado gracias a las tonalidades propias de los granos de polen apícola.

5. REFERENCIAS

[1] ALGARRA, E. (2017). Viscosidad del zumo obtenido por rehidratación de naranja en polvo en función de su tamaño de partícula. Trabajo de grado en ciencia y tecnología de alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia – España.

[2] GONZÁLES O. 2011. Nutrición consciente. Vitalidad y bienestar por la alimentación. Ediciones Vida sana. Valencia España.

[3] BENEDETTI, L Y PIERALLI, L. 1990. Apicultura: El individuo, la colectividad, el medio, los productos de la colmena, constitución y manejo del colmenar, apicultura especializada, adversidad y medidas de prevención, legislación apícola española. Editorial Omega. Barcelona. ISBN: 978-84-282-0895-6. 433 p.

[4] GUILLERMO, B. (2017). Efecto del contenido de miel y polen en las características físico-químicas y sensoriales del almíbar de mango (Mangífera indica). Proyecto para optar por el título de ingeniero en agroindustria alimentaria. Escuela Agrícola Panamericana. Zamora, Honduras.

[5] BARBOSA-CANOVAS GV, KOKINI JL, MA L, IBARZ A. The rheology of semiliquid foods. Adv Food Nutr Res. 1996; 39: 1–69.

[6] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. (1999). NTC 4623 "Productos de frutas y verduras. Determinación de la acidez titulable". Bogotá, Colombia.

[7] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. (1999). NTC 4592 "Productos de frutas y verduras. Determinación del pH". Bogotá, Colombia.

[8] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. (2012). 4624 "Jugos de frutas y hortalizas. Determinación del contenido de sólidos solubles. Método refractométrico. Bogotá, Colombia.

[9] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS. (2012). NTC 5468 Jugo (zumo), pulpa, néctar de frutas y sus concentrados. Bogotá, Colombia.

[10] SAAVEDRA K, ROJAS C, DELGADO G. 2013. Características polínicas y composición química del polen apícola colectado en Cayaltí (Lambayeque - Perú). Revista Chilena de Nutrición. 40(1): 71-78. [Consultado enero de 2018].

[11] NINDO, C.I.; TANG, J.; POWERS, J.R.; TAKHAR, P.S. 2007. Rheological properties of blueberry puree for processing applications. LWT - Food Science and Technology 40: 292-299.

[12] AHMED, J.; SHIVARE, U.S.; SINGH, P. 2004. Colour kinetics and rheology of coriander leaf puree and storage characteristics of the paste. Food Chemistry 84: 605-611.

http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0717-75182013000100011&script=sci_arttext.

[13] MORRIS, E. R.; A. CUTLER, N.; ROSS-MURPH.; S. B. REES.; J. PRICE. (1981). Concentration and shear-rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. Carbohydrate Polymers, 1:5-21.

[14] BHANDARI, P. N.; SINGHAL, R. S.; KALE, D. D. (2002). Effect of succinylation on the rheological profile of starch pastes. Carbohydrate Polymers, 47:365– 371.

ESTUDIO CONFORMACIONAL DE UNA ESTRUCUTRA REPRESENTATIVA DE TANINOS DE QUEBRACHO Y SU INTERACCIÓN CON MERCURIO Hg^{2+}

Siabato Corredor, Brayan Sneyder[1,2]; Pardo Rodriguez, Daniel Ándres[2]; Espejo Pabón, Camilo Ándres[3]; Celis Zambrano, Crispín Astolfo[2]; Mejía Chica, Sol Milena[2]

[1] Ingeniería química. Ciencias naturales e ingeniería. Nanociencias y nanotecnología. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. Brayans.siabatoc@utadeo.edu.co.
[2]Departamento de química. Facultad de Ciencias, Grupo de Investigación Fitoquímica Universidad Javeriana (GIFUJ). Pontificia Universidad Javeriana. Colombia. danielpardo@javeriana.edu.co; crispin.celis@javeriana.edu.co; sol.mejia@javeriana.edu.co
[3]Departamento de física y geociencias. Universidad del Norte. cespejo@uninorte.edu.co.

RESUMEN

La remediación de aguas contaminadas con metales pesados constituye un área relevante en la investigación teórica con posibles aplicaciones en biotecnología a gran escala. Por lo cual se vuelve necesario aumentar el conocimiento fundamental para entender a nivel microscópico los procesos de captura y adsorción en procesos de remediación de cuerpos hídricos. En este sentido, el tanino de quebracho tiene un alto potencial para utilizarse como remediador orgánico en aguas contaminadas con mercurio. Mediante cálculos de estructura electrónica (nivel/base) en el software Gaussian 09, se evaluaron las energías de cada isómero conformacional en fase gaseosa, obteniendo así las estructuras más estables. Los análisis de energía junto con el estudio estadístico de población isomérica de acuerdo a la distribución de probabilidad Boltzman sugieren solo una molécula como la más abundante. El análisis de una trayectoria de dinámica molecular *ab initio* entre el tanino más abundante y el mercurio inorgánico (Hg^{2+}) permite tener un estimado de la distancia de interacción entre el ion metálico y la molécula orgánica. Análisis de descriptores de reactividad global apoyan la hipótesis de que este confórmero tenga tendencia a interactuar como adsorbente ya sea por deformación de la carga electrónica y/o incluso por transferencia de carga.

Palabras claves: Química computacional, Dinámica molecular *ab initio*, Taninos condensados.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento en la actividad minera genera un panorama generalizado de afectación a la salud pública, ya que en las zonas mineras críticas se encuentran fuentes importantes de dispersión del mercurio elemental y contribuye a la generación de metilmercurio con capacidad de bioacumulación y biomagnificación. La exposición crónica a dichas especies mercuriales está relacionada a patologías principalmente neurológicas [1]. Colombia actualmente posee el reto de descontaminar sus afluentes cercanos a poblaciones dedicadas a la minería que por el aumento demográfico generan un incremento en la demanda de la cantidad del recurso hídrico [2].

Durante mucho tiempo se han utilizado sales inorgánicas como agentes coagulantes para tratar aguas residuales y reducir parámetros fisicoquímicos tales como, solidos totales, turbidez y color [3]. Existe evidencia científica que muestra que el uso de estos compuestos modifica el pH, generando alto niveles de acidez en las aguas tratas como efecto adverso [4], por ende, el uso de floculantes orgánicos es promisorio a largo plazo.

Estudios previos realizados en el Grupo de Investigación Fitoquímica Universidad Javeriana (GIFUJ) con extractos tánicos de tres especies distintas (Quebracho, Acacia y Castaño) evidenciaron experimentalmente la capacidad floculante/coagulante de estas moléculas en aguas residuales [5]. Sin embargo, a nivel molecular se desconoce a qué se debe esta capacidad de retención y por lo tanto si posibles modificaciones de los taninos podrían aumentar dicha capacidad. Una herramienta cada vez más usada para determinar mecanismos de reacción, reactividades, estabilidades, entre otros a nivel molecular es la química computacional. Así, por ejemplo, recientemente se propuso que la alta capacidad adsortiva y gran selectividad de una red organometálica con respecto al mercurio 2+ se explica por una quimisorción que parece estar relacionada a la formación de un complejo en el que participa el mercurio tricoordinandose con un azufre y dos oxígenos, con mayor transferencia de carga entre el azufre y el mercurio [6].

Teniendo en cuenta lo anterior y como un primer aporte en la caracterización de la capacidad adsortiva que tienen los taninos de quebracho, el propósito de esta investigación es identificar los confórmeros más estables de una estructura representativa de dichos taninos y tener puntos de partida para estimar los mecanismos de interacción entre el tanino y el ion mercurio (Hg^{2+}) por medio de cálculos computacionales.

2. METODOLOGÍA

El estudio conformacional se llevó a cabo a partir de la estructura molecular mostrada en la Figura 1, como molécula representativa del tanino de quebracho. Se empleó el programa Avogadro (versión 1.1.1) para la generación de confórmeros de manera aleatoria con el campo de fuerza MMFF94 . De un total de 100 confórmeros encontrados fueron seleccionados los 10 de menor energía (energías relativas no mayores a 30,65kcal/mol).

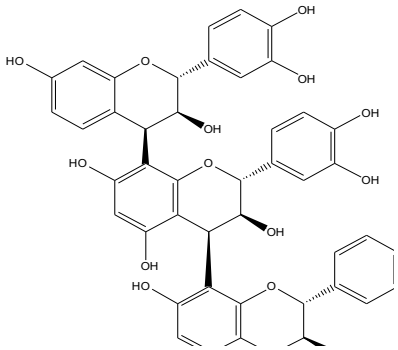


Figura 1. Representación bidimensional del tanino.

Los 10 confórmeros seleccionados fueron optimizados usando el funcional híbrido B3LYP (funcional de correlación e intercambio B3: tres parámetros de Becke; funcional de correlación LYP: Lee-Yang-Parr) con la base 6-31g(2d,p) en el programa Gaussian 09. Las estructuras se confirmaron como mínimos a través de cálculos de frecuencias con la misma aproximación teórica. La población isomérica fue calculada a través de la Ecuación 1, la cual tiene en cuenta la distribución de Boltzmann a una temperatura de 25°C (298.15K):

$$\%X_i = \frac{Exp(\frac{-\Delta E}{kT})}{\sum Exp(\frac{-\Delta E}{kT})} * 100 \qquad \text{Eq (1).}$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre el confórmero de menor energía y el confórmero que se va a analizar, *k* (constante de Boltzmann = 1,38 exp^{-23} J/K) y T es la temperatura en Kelvin (K) a la cual se analiza la población.

Con el fin de establecer el confórmero de quebracho más reactivo se llevó a cabo un análisis de reactividad global sobre los confórmeros. Para esto se tiene en cuenta el teorema de Koopman [7], el cual establece

una relación entre el negativo de la energía del orbital molecular más alto ocupado (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) con la energía de ionización y el orbital molecular más bajo desocupado (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), definiéndose descriptores de reactividad de acuerdo a las Ecuaciones 2 a 5:

$$\textbf{Potencial químico} = \frac{HOMO+LUMO}{2} \qquad \text{Eq (2).}$$

$$\textbf{Dureza química} = \frac{LUMO-HOMO}{2} \qquad \text{Eq (3).}$$

$$\textbf{Electronegatividad} = -\frac{HOMO+LUMO}{2} \qquad \text{Eq (4).}$$

$$\textbf{Blandura} = \frac{1}{Dureza\ quimica} \qquad \text{Eq (5).}$$

Para determinar los sitios de posible interacción del tanino con el mercurio se ejecutó un cálculo de dinámica molecular *ab initio* con el tanino más abundante y potencialmente más susceptible de interactuar con una especie cargada y el mercurio (Hg^{2+}). Se determinó una distancia inicial de 2,6 Å desde un grupo OH de acuerdo al reporte de Yilmaz y colaboradores [8], con esto se logró observar una distancia de interacción aproximada. Se combinó el nivel de teoría B3LYP con el pseudopotencial Lanl2dz para lograr describir todos los átomos además del mercurio a un costo computacional aceptable de acuerdo a nuestras capacidades computacionales. El modelo utilizado para la dinámica *ab initio* fue ADMP (Atom Centered Density Matrix Propagation Molecular Dynamics Model) [9] con masa electrónica ficticia = 2000, energía cinética nuclear inicial = 6000 microHartrees, un número máximo de 5000 pasos y un tamaño de paso de 0,2 femtosegundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis conformacional

Los 10 confórmeros seleccionados desde la búsqueda conformacional con Avogadro convergieron y se optimizaron los confórmeros obteniendo los valores de energía reportados en la Tabla 1. La abundancia isomérica la domina solo un corfórmero (Q1, Q = quebracho y 1 = el primero, el más estable) con el 100% de abundancia, lo cual no es de sorprenderse al observar las energías relativas, así por ejemplo, el confórmero Q2 está por encima 9 kcal/mol, alcanzando incluso diferencias de hasta 17 kcal/mol si consideramos el menos estable (Q10).

Tabla 1. Energía relativa de los confórmeros del tanino de quebracho (QX, X = 1 a 10) y su porcentaje de abundancia.

Confórmero	E_r (kcal/mol)	$\%X_i$
Q1	0,000	99,999
Q2	9,037	≈ 0,0
Q3	9,499	≈ 0,0
Q4	9,760	≈ 0,0
Q5	9,762	≈ 0,0
Q6	9,788	≈ 0,0
Q7	10,491	≈ 0,0
Q8	11,457	≈ 0,0
Q9	11,458	≈ 0,0
Q10	16,790	≈ 0,0

3.2 Análisis de índices de reactividad global

Usando el teorema de Koopman se calcularon parámetros de reactividad global (Ver Tabla 2). El confórmero más abundante Q1, no presenta valores significativamente diferentes en comparación de los otros confórmeros, ya que los valores obtenidos para los diferentes confórmeros para cada parámetro de reactividad son de los mismos órdenes de magnitud. Centrándonos en Q1, se tiene 0,186 Hartrees para el gap HOMO-LUMO, mientras se observan valores de 0,193 como en el caso de Q10.

Adicionalmente, se está hablando de valores de 10,768 y 0,093 para la blandura y dureza, respectivamente del Q1 que comparados con valores de 0,2770 y 3,6099 para blandura y dureza, respectivamente de un tautómero de ácido cianhídrico (igualmente en fase gas) [10] pueden apoyar la idea de que este confórmero tenga tendencia a interactuar como adsorbente ya sea por deformación de la carga electrónica y o incluso por transferencia de carga.

Tabla 2. Índices de Reactividad global para los confórmeros del tanino de quebracho. LUMO, HOMO y GAP en Hartrees. [a] P.Q: Potencial químico. [b] D.Q: Dureza química. [c] EL: Electronegatividad. [d] BLA: Blandura.

Confórmero	LUMO	HOMO	$GAP_{HOMO-LUMO}$	P.Q[a]	D.Q[b]	EL[c]	BLA[d]
Q1	-0,016	-0,202	0,186	-0,109	0,093	0,109	10,768
Q2	-0,017	-0,198	0,181	-0,107	0,091	0,107	11,047
Q3	-0,018	-0,199	0,181	-0,108	0,090	0,108	11,075
Q4	-0,018	-0,199	0,181	-0,108	0,090	0,108	11,075
Q5	-0,018	-0,200	0,182	-0,109	0,091	0,109	10,996
Q6	-0,018	-0,192	0,174	-0,105	0,087	0,105	11,493
Q7	-0,020	-0,199	0,180	-0,109	0,090	0,109	11,135
Q8	-0,010	-0,200	0,190	-0,105	0,095	0,105	10,511
Q9	-0,008	-0,200	0,193	-0,104	0,096	0,104	10,382
Q10	-0,008	-0,200	0,193	-0,104	0,096	0,104	10,382

3.2 Cálculos de distancia de interacción

Dado que la molécula Q1 fue la más estable y abundante, se seleccionó como la única molécula para realizar cálculos de dinámica molecular junto con el mercurio con carga 2+. Mediante este análisis se estableció el punto mínimo de energía potencial el cual se dio a los 513 fs de los 1000 fs en que se dejó transcurrir la dinámica. El complejo obtenido en este punto de la trayectoria presenta una distancia Hg---O de 3,35 Å (Figura 2). De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, los enlaces entre Hg---O en sistemas orgánicos están en el rango de 2,06 Å a 2,7 Å [11], por tanto, al parecer no se estaría formado un enlace (covalente), sino que la estabilización se da por medio de interacciones débiles, suficientes para desarrollar su efecto como biofloculante, dándose al parecer procesos de fisisorción [12].

Estudios posteriores se están llevando a cabo en cuanto a optimizaciones de este complejo con niveles de teoría más altos, análisis de parámetros que revelen la formación de las diferentes interacciones, correcciones por efecto del solvente (agua) así como funcionalización del tanino para aumentar su capacidad adsorbente.

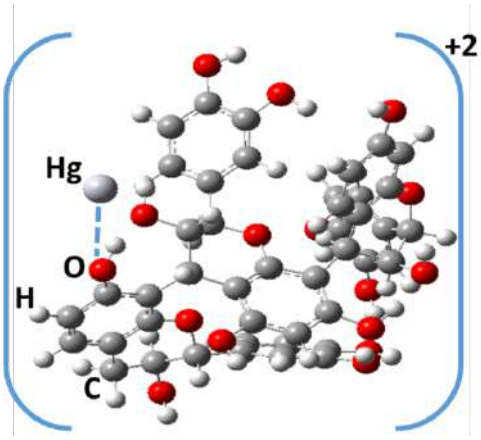


Figura 2. Complejo $(Q1\text{---}Hg)^{2+}$.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La interacción del mercurio con el tanino parece estar dada por fuerzas débiles entre un oxígeno y el ión mercurio 2+.
- Existen evidencias experimentales [13] de que los extractos a base de taninos extraen hasta un 80% del mercurio presente en aguas contaminadas y otros metales pesados. Sin embargo, para mejorar la eficiencia en la adsorción se recomienda funcionalizar con grupos químicos como aminas o tioles, para mejorar la capacidad floculante. Es posible que esto genere quimisorción más que fisisorción.
- Los valores tan pequeños en el $Gap_{HOMO\text{-}LUMO}$ pueden implicar ciertas aplicaciones de los taninos en electrónica molecular.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Pontificia Universidad Javeriana y a la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano (UTadeo) por el convenio de colaboración interinstitucional. Brayan Siabato agradece el apoyo económico para la asistencia al congreso.

6. REFERENCIAS

[1] CANO, Santiago Español. Contaminación con mercurio por la actividad minera. Biomédica, 2012, vol. 32, no 3, p. 309-11.

[2] CALLE, E. Domínguez, et al. Relaciones demanda-oferta de agua y el índice de escasez de agua como herramientas de evaluación del recurso hídrico colombiano. Rev. Acad. Colomb. Ciencia, 2008, vol. 32, no 123, p. 195-212.

[3] HOWE, Kerry J., et al. Principles of water treatment. John Wiley & Sons, 2012, p.150-159.

[4] BOYD, Claude E. Aluminum sulfate (alum) for precipitating clay turbidity from fish ponds. Transactions of the American Fisheries Society, 1979, vol. 108, no 3, p. 307-313.

[5] ARISMENDI ESPINOSA, William Andrés. (2016). Evaluación y comparación de la capacidad floculante de taninos modificados (quebracho, acacia, castaño) y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales (Tesis de maestría). Bogotá.

[6] PARDO RODRIGUEZ, D. A. (2019) Caracterización molecular de redes organometálicas para la adsorción selectiva de mercurio (Hg2+) en fase acuosa. (Tesis de maestría). Bogotá.

[7] FIGUEREDO, Said F.; PÁEZ, Manuel S.; SONG, Jong-Won. Desarrollo de los índices de poder electrofílico y nucleofílico dentro del marco conceptual de la teoría del funcional de la densidad. Química Nova, 2018, vol. 39, no 7, p. 817-824.

[8] YILMAZ, V. T.; HAMAMCI, S.; THÖNE, C. Synthesis, Crystal and Molecular Structure of 2-Pyridylethanolbis (saccharinato) mercury (II). Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial

Crystallography, 2002, vol. 37, no 10, p. 1143-1148.
[9] SCHLEGEL, H. Bernhard, et al. Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with Gaussian orbitals. III. Comparison with Born–Oppenheimer dynamics. The Journal of chemical physics, 2002, vol. 117, no 19, p. 8694-8704.
[10] BABU, Numbury Surendra; JAYAPRAKASH, Didugu. Global and Reactivity Descriptors Studies of Cyanuric Acid Tautomers in Different Solvents by using of Density Functional Theory (DFT). HOMO, vol. 1, p. 1.
[11] HOLLOWAY, Clive E.; MELNÍK, Milan. Mercury organometallic compounds. Classification and analysis of crystallographic and structural data. Journal of organometallic chemistry, 1995, vol. 495, no 1-2, p. 1-31.
[12] SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho (Schinopsis balansae). Chemical Engineering Journal, 2010, vol. 165, no 3, p. 851-858.
[13] BELTRÁN-HEREDIA, Jesús, et al. Heavy Metals Uptake from Aqueous Effluents by Novel Adsorbent Derived from Tannin Extracts: Role of Tannin Source. In The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection. 2014. p. 203-217.

ADSORCIÓN DE MERCURIO MEDIANTE UN CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO A PARTIR DE LA CÁSCARA DEL FRUTO *Terminalia catappa*

Blanquicett Pérez, Miguel [1]; Ricardo Alba, Katherin [1]; Orrego Miranda, Juan [1]; Fernández Hincapié, Jhon [2]

[1] Programa de Química. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación Fotoquímica y fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. mblanquicett@mail.uniatlantico.edu.co. kricardoa@mail.uniatlantico.edu.co. juanorrego@mail.uniatlantico.edu.co.

[2] Instituto de Química. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación Química de recursos energético y medio ambiente. Universidad de Antioquia. Colombia. John.fernandez@udea.edu.co

Resumen

En este trabajo se sintetizaron diferentes carbones activados a partir de la cascara del fruto Terminalia catappa (almendra), por los métodos de activación física con CO_2 y activación química con H_3PO_4 al 40 y 85%. Los carbones activados se caracterizaron a partir de análisis próximo, análisis elemental, FTIR, área superficial por los métodos BET y Dubinin-Radushkevich. La adsorción de Mercurio se evaluó mediante la técnica de espectroscopia UV-VIS. Los modelos de Langmuir y Freundlich se aplicaron para la representación de las isotermas de adsorción. El AC85600 es esencialmente mesoporoso; el AC40600 y el AC800P poseen mayor microporosidad en su estructura. Finalmente, las isotermas de adsorción de Hg(II) con los tres carbones activados presentaron un ajuste al modelo Langmuir, esto indica que el proceso de adsorción se lleva a cabo en sitios activos homogéneos, formando una monocapa.

Palabras claves: activación, adsorción, carbón activado, cinética, mercurio

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación en los efluentes de agua dulce es causada principalmente por metales pesados, pesticidas, desechos de materia orgánica, entre otros. Además, la contaminación de los ríos aporta problemas a los océanos, afectando la salud humana mediante el consumo de las especies acuáticas. [1]

El mercurio causa muchos efectos adversos en la salud, debido a que es un agente neurotóxico que provoca riesgos graves al cerebro, además, causa daños al sistema cardiovascular y sistema nervioso central. Este metal pesado es un agente persistente en el ambiente, es decir, que no se transforma o degrada de manera natural, sino que se acumula a los tejidos del organismo, lo que conlleva a que se dé una bioacumulación formando parte de una cadena trófica. A partir de esta problemática, se utilizó un método basado en la adsorción por medio del carbón activado, para la remoción y recuperación de este metal. [2,3]

El carbón activado se caracteriza frente a otros adsorbentes por su porosidad versátil, relativamente estable, con alta área superficial y con grupos funcionales en la superficie (grupos carboxilo, hidroxilo, latona, éter, entre otros); permitiendo remover numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, presentes en medio acuoso. Sus propiedades fisicoquímicas dependen principalmente del método, tiempo y temperatura de activación, además, de la naturaleza del precursor para el caso de los residuos lignocelulósicos. [4]

El carbón activado es un adsorbente, producido actualmente en un 60% a nivel mundial a partir de carbón mineral, lo cual resulta poco amigable con el medio ambiente debido al proceso de extracción y los desechos que se originan a partir de este, además, obtenido por este medio no es renovable. Una alternativa es producirlo a partir de residuos agrícolas, conocidos también como residuos lignocelulósicos. [5]
El árbol *Terminalia catappa* o almendro pertenece a la familia de las combretáceas, se cultiva mayormente en zonas tropicales para proporcionar sombra. La semilla de su fruto es comestible pero no se comercializa. [6]
El objetivo principal de este estudio es darle valor comercial al fruto del árbol *Terminalia catappa*, mediante la preparación y caracterización de carbones activados, para evaluar su potencial uso en la adsorción de mercurio, disminuyendo los costos en la recuperación de este metal pesado en aguas superficiales.

2. METODOLOGÍA

2.1. Recolección y preparación de la muestra

Se recogió aproximadamente 100 frutos de almendra al momento de su maduración. Al fruto se les retiró la fibra externa y se secó durante un día. Se tomó la cáscara (material de interés) y se trituro.

2.2. Obtención de los carbones activados

Para la activación química, la muestra se impregnó con el agente activante H_3PO_4 a concentraciones de 40 y 85 % en una relación (1:1) p/p. El producto impregnado se introdujo en el horno horizontal HEATECH donde se sometió a una purga en atmosfera inerte. Se programó una rampa de calentamiento iniciando desde temperatura ambiente hasta llegar a 600 °C, donde se mantuvo durante 1 hora. Posteriormente, a los carbones activados fueron lavados con HCl 6N para retirar el agente activante en exceso.

Para la activación física la muestra triturada se introdujo en el horno horizontal HEATECH, donde inicialmente se purgó en atmosfera inerte. Se programó una rampa de calentamiento iniciando desde temperatura ambiente hasta llegar a 600 °C, donde se mantuvo durante 10 minutos, posteriormente, se hizo el desplazamiento del gas de N_2 con dióxido de carbono (gas oxidante) y se sometió a otra rampa de calentamiento, llevándose hasta 800 °C, donde se mantuvo constante durante 1 hora. En la Tabla 1 se describen la nomenclatura de los carbones activados obtenidos.

Tabla 1. Codificación de los carbones activados de acuerdo a las condiciones experimentales.

Método de activación	Agente activante	Codificación de los carbones activados
Química	H_3PO_4 40%	AC40600
Química	H_3PO_4 85%	AC85600
Física	CO_2	AC800P

2.3. Caracterización de los carbones activados

2.3.1. Análisis Termogravimétrico

Para este análisis se tomó entre 5 a 10 mg de cada muestra y se realizó una purga a la muestra en atmosfera inerte. Se programó una rampa de calentamiento hasta llegar a 120 °C donde se mantuvo durante 12 minutos con el fin de eliminar la humedad contenida en la muestra. Seguidamente, se realizó otra rampa de calentamiento hasta llegar a 800 °C, donde se dejó durante 15 minutos para

determinar el contenido de materia volátil. Por último, se hizo un cambio de atmosfera inerte (N_2) a una atmosfera oxidante (aire), y se mantuvo durante 25 minutos a la misma temperatura con el fin de producir una combustión, lo que permite la determinación del carbono fijo y cenizas contenidas en la muestra por diferencia.

2.3.2. Análisis Elemental

El análisis elemental fue realizado para el precursor, el AC40600, AC85600 y AC800P. El porcentaje de carbono, hidrogeno, oxígeno y nitrógeno se obtuvo mediante la combustión de una pequeña cantidad de muestra entre 10 a 50 mg, el cual es detectado a partir de la formación de gases como CO_2 y H_2O.

2.3.3. Área superficial, tamaño y volumen de poro

Para el análisis de área superficial, se pesó 100 mg aproximadamente de cada muestra y se desgasificó al vacío a temperatura ambiente hasta alcanzar una presión de 4 µm de Hg. Se colocó una manta de calentamiento alrededor de la muestra a una temperatura de 250 °C y se dejó desgasificando durante 4 horas. Posteriormente, la muestra se trasladó al puerto de análisis del equipo y se le realizo la adsorción de N_2 a 77 K. De igual forma realizó el mismo procedimiento para la adsorción con CO2, en donde se modificó el adsorbato y la temperatura de adsorción a 298 K.

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Para la determinación de la topografía y composición elemental de la superficie de los carbones activados, se tomó entre 10 a 15 mg de muestra y se analizó en el equipo. Las imágenes fueron obtenidas con un voltaje de 20.0 kV y una corriente de emisión ajustada a cada muestra.

2.3.5. Espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier (FTIR)

Los carbones activados obtenidos y el KBr se secaron en una estufa al vacío durante 24 horas, para la preparación de las pastillas. El rango espectral usado en el equipo fue de 4000–400 cm-1. En todos los casos se graficaron las señales de absorbancia versus número de onda en los espectros FTIR.

2.4. Adsorción y cinética de Hg(II) en solución acuosa con los carbones activados obtenidos

Para el estudio de la cinética de adsorción, se pesó 0.05 g de carbón activado y se adicionó en 0.025L de una solución de Hg(II) 1.4 mg/L, se dejó en agitación a 250 rpm durante 30, 60, 120, 240, 480 y 720 minutos.

Para determinar el equilibrio de adsorción, se utilizó 0.025L de soluciones de Hg(II) un en rango de concentración (0.6, 0.8, 1.0, 1.2 y 1.4 mg/L) y se agitó a 250 rpm con 0.05 g de carbón activado durante 12 Horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Rendimiento de los carbones activados

Se obtuvieron rendimientos de 41.59%, para el AC85600, un 38.61% para el AC40600, mientras que el AC800P presento el menor rendimiento correspondiente al 21.93%.

3.2. Caracterización

3.2.1. análisis próximo y elemental

En la Figura 1. se muestra el análisis próximo de los carbones activados obtenidos en este trabajo. La cantidad de carbono fijo aumenta con la temperatura y se evidencia para el AC800P que tiene un 85,21% de carbono fijo, siendo la estructura más compacta. A temperaturas de 800 °C en la activación se

han eliminado totalmente el material volátil del precursor. Para el caso del AC85600 y el AC40600 presentaron mayor porcentaje material volátil en la segunda zona con respecto al AC800P debido a la formación de compuestos fosforados proveniente del agente activante a pesar de los lavados con HCl.

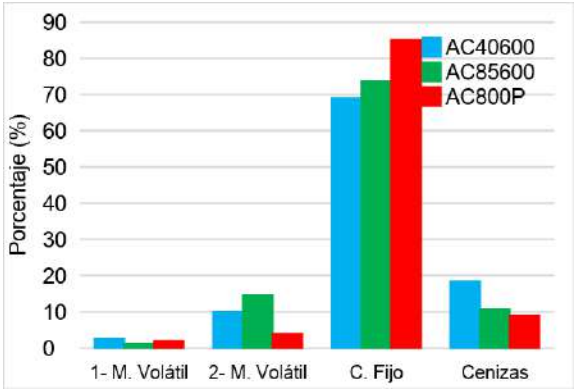


Figura 1. Análisis próximo de los carbones activados.

En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de carbono, hidrogeno, nitrógeno y el porcentaje de oxigeno de los carbones activados.

Tabla 2. Análisis elemental de los carbones activados y del precursor.

MUESTRA	C %	H %	O %	N %
Precursor	45,4	5,55	43,3	0,13
AC40600	58,45	1,95	20,05	0,72
AC85600	63,85	2,3	19,85	0,31
AC800P	69,55	1,3	14,9	0,75

3.2.3. Área superficial y distribución de poro

Se determinaron las áreas superficiales de los carbones activados a partir de las isotermas de N_2 mediante el método BET. El AC85600 presentó mayor área superficial de 1194 m^2/g, su porosidad está mayoritariamente compuesta por mesoporos, a diferencia del AC800P y el AC40600 que presentan menores áreas específicas BET de 630 y 712 m^2/g respectivamente, sin embargo, son esencialmente microporosos.

3.2.4. FTIR

En el espectro del AC800P muestra una banda a las 914 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones asimétricas de los C-H de los anillos aromáticos. El pico 1280 cm^{-1} y el 1411 cm^{-1} aparecen también para la estructura de este carbón activado, aunque con menor intensidad. Además, se observa un pico a los 2817 cm^{-1} característico de las vibraciones –CH de alifáticos y una banda de intensidad baja a los 3250 cm^{-1} que puede ser a la presencia de los –OH de grupos fenólicos. [7]

En los carbones activados A85600 y AC40600 se evidencia un pico a 954 cm^{-1} y se atribuye a las vibraciones asimétricas de grupos P-O-P. El pico en 1099 cm^{-1} se asocia a estiramiento del enlace P-O-C. El pequeño hombro a 1173 cm^{-1} se puede asignar a las vibraciones del estiramiento de los grupos de P=O. Además, se observa un pico a 1259 cm^{-1}, en esta región es asignada a las vibraciones de tensión de enlaces C-O en ácidos carboxílicos. El pico a 1633 cm^{-1} es característico de la vibración de C=C de los anillos aromáticos. La banda a los 3467 cm^{-1} es característico de la vibración del estiramiento –OH. [8]

3.3. Adsorción de mercurio

En la Figura 2 se describe la cinética de adsorción para cada carbón, además, se determina el tiempo en el que alcanza el equilibrio. el AC800P alcanzo el equilibrio a los 120 min, El AC85600 a los 360 minutos y el AC40600 obtuvo el mayor tiempo de equilibrio de adsorción a los 480 minutos.

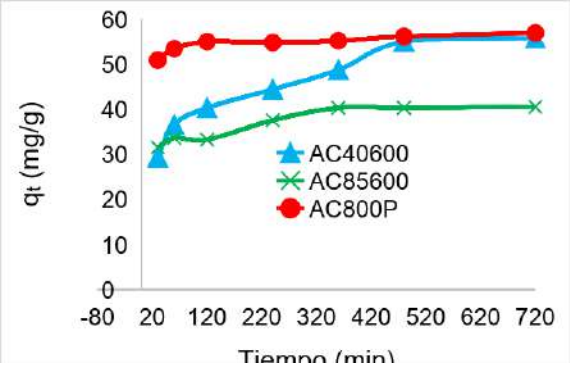


Figura 2. Cinética de adsorción de mercurio sobres los carbones activados.

Para la cinética de adsorción, el modelo cinético pseudo-segundo orden presentó mejor correlación con los datos experimentales para el AC800P, AC40600 y AC85600, indicando que puede haber una formación de enlaces químicos en la interacción de los sitios activos de los carbones activación con el ion metálico.

En la Figura 3 se describe la adsorción en el equilibrio de los carbones activados, determinados a partir de la cinética de adsorción. La máxima adsorción del AC800P fue del 56,43 mg/g, para el AC40600 es de 55,41 mg/g, por último, el AC85600 presento una máxima capacidad de adsorción de 38,53 mg/g

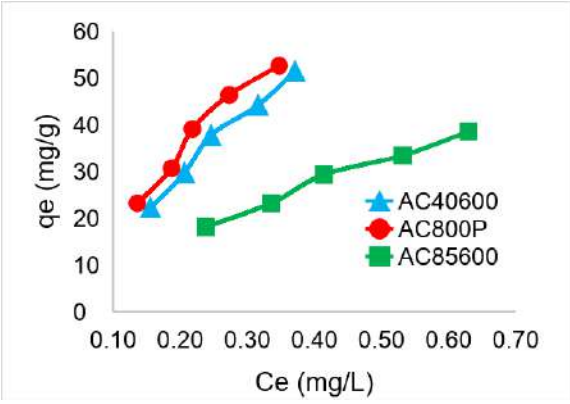


Figura 3. Adsorción en el equilibrio de mercurio sobre los carbones activados.

Las isotermas de adsorción de Hg(II) con los tres carbones activados presentaron un buen ajuste para los modelos de Langmuir y Freundlich, sin embargo, hay un alto grado de organización y homogenización de los centros activos de la adsorción que dan un buen ajuste hacia el tipo Langmuir. [9]

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La porosidad y su distribución son el factor más importante y determinante del tipo de adsorción y de la velocidad de adsorción. En el AC800P se produjo una menor área específica, pero con una microporosidad homogénea que favoreció la adsorción del ion metálico en un menor tiempo y con la mayor capacidad de adsorción, a diferencia del AC40600 y el AC85600, que presentaron mayor área superficial, pero la adsorción fue a mayor tiempo y con menor capacidad de adsorción.

Aplicar los carbones activados obtenidos a partir de la activación química para la adsorción de moléculas más grades o complejas como es el caso de los colorantes, antibióticos, entre otros.

5. REFERENCIAS

[1] Kumar, K.; Al, A.; Srinivasakannan, C. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 2014, 2969-2974.

[2] Leopold, K.; Foulkes, M.; Worsfold, P. Analutica Chimica Acta. 663, 2010, 127- 138.

[3] Le Jeune A.H; Bourdiol, F.; Aldamman, L.; Perron, T.; Amyot, M.; Pinel-Alloul, B. Environmetal Pollution. 165, 2012, 100-108.

[4] Wang, J.; Wu, F.; Wang, M.; Qiu, N.; Liang, Y.; Fang, S.; Jiang, X. African Journal of Biotechnology. 9, 19, 2010, 2762-2767.

[5] Al-Aoh, H.; Mihaina, I.; Alzuaibr, F.; Althaqafy, A.; Jamil, M.; Yahya, R.; Radzi Bin, M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Kumar, V. Asian Journal of Chemistry. 28, 4, 2016, 714-724.

[6] Inbaraj, B.; Sulochana, N. Journal of Hazardous Materials. B133, 2006, 283-290.

[7] Oyerinde, A.; Bello, E. British Journal of Applied Science & Technology. 13, 3, 2016, 1-14.

[8] SOCRATES, George. Infrared and Raman Characteristic Group: Tables and Charts. Third Edition. Baffins Lane, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd, 2001. p 2-20.

[9] Ranseh, K.; Rajappa, A.; Nandhakumar, V. Research Journal of Chemical Sciences. 4, 7, 2014, 36-42.

ALGUNAS EXPERIENCIAS, RETOS Y APORTACIONES RELEVANTES DE LA QUÍMICA PARA EL DESARROLLO DE LA INGENIERÍA DE SUPERFICIES

Barba Pingarrón, Arturo[1]; Covelo, Alba[1]; González Parra, Jesús Rafael[1]; Agredo Díaz, Dayi Gilberto[2]; Valdez Navarro, Raúl Gilberto[1]; Hernández Gallegos, Miguel Angel[1]; Trujillo Barragán, Magdalena[1]; Bolarín Miró, Ana María[3]; Sánchez de Jesús, Félix[3]; Olaya Florez, Jhon Jairo[2]

[1] Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA). Facultad de Ingeniería. UNAM. México. arbapin5@gmail.com, acovelo@gmail.com, rafael.parra@yandex.mx, raulgvaldez@hotmail.com, mahg22@yahoo.com

[2] Departamento de Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Colombia. dgagredod@unal.edu.co, jjolayaf@unal.edu.co

[3] Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). México. abolarin@uaeh.edu.mx, fsanchez@uaeh.edu.mx.

Resumen

La Química, sin duda alguna, ha formado parte fundamental en la generación y desarrollo de muchas de las Tecnologías de Superficie empleadas hoy en día en diferentes industrias. En este trabajo se presentan diversas experiencias y algunos desarrollos que pueden servir como ejemplos de cómo las contribuciones de la Química han sido determinantes para que haya sido posible incentivar y provocar avances en esta ciencia. En particular, se describen avances en los campos de los recubrimientos químicos, los tratamientos termoquímicos, los procesos por inmersión en caliente y los tratamientos superficiales empleando diversos haces de energía. Asimismo, se proponen algunos de los retos de relevancia que deberá afrontar la Ingeniería de Superficies para conseguir avances aun de mayor importancia que puedan incidir y contribuir al desarrollo de nuestros países.

Palabras claves: Aportaciones y Experiencias, Ingeniería de Superficies, Química, Retos.

1. INTRODUCCIÓN

La participación de la Química ha sido fundamental en las diversas tecnologías de superficie hoy en uso en el campo industrial. Así, procesos como el cromado electrolítico, el galvanizado por inmersión en caliente o los tratamientos termoquímicos se han hecho presentes desde hace algo más de 100 años. Al cabo de los años, esas y otras tecnologías han venido evolucionando buscando adaptarse y responder adecuadamente a las nuevas condiciones del entorno en que los componentes trabajarán (temperaturas más elevadas, ambientes más agresivos, condiciones de fricción y desgaste más severas), a las cambiantes situaciones económicas, al cada vez más necesario cuidado del ambiente, entre otros requerimientos [1,2]. En este trabajo, ante ese entorno cambiante, se describe como, a través de las aportaciones de la Química ha sido posible generar algunas experiencias y desarrollos tecnológicos en las entidades participantes con el propósito de mejorar el rendimiento de diversos sustratos. Por otro lado, se describen algunos avances en el campo de las técnicas de caracterización, desarrolladas en base a la Química que permiten evaluar de modo más exacto, tratamientos y recubrimientos superficiales. Adicionalmente, se proponen una serie de áreas de oportunidad particularmente en el ámbito del control ambiental de las

tecnologías de superficie en las cuales la Química ya juega y deberá seguir jugando un papel fundamental para el desarrollo de esta ciencia y el crecimiento de nuestros países en concordancia con los retos ambientales del momento y del futuro.

Los desarrollos a describir, provenientes de las instituciones participantes, se asocian a tecnologías de recubrimientos químicos, tratamientos termoquímicos, inmersión en caliente y tecnologías de superficie empleando haces de alta densidad energética. En todos los casos, las investigaciones llevadas a cabo han mejorado el comportamiento de los sustratos empleados, lo que ha sido evaluado mediante diferentes ensayos, fundamentalmente de corrosión y de desgaste.

2.- DESCRIPCION DE LAS TECNOLOGIAS DESARROLLADAS

2.1 Niquelado Químico

El niquelado químico (electroless nickel plating) reúne una serie de tecnologías en las cuales, a través del empleo de una sustancia reductora, se consigue, en una solución de composición apropiada y en condiciones de temperatura adecuadas, la reducción de iones de níquel a níquel metálico sobre una superficie que, adicionalmente puede ser autocatalítica. [1]. Con estos procedimientos es posible revestir materiales metálicos y no metálicos con un recubrimiento constituido de aleaciones Ni-P o Ni-B, fundamentalmente. En relación con estas tecnologías, el CENISA y la UAEH han colaborado desde hace algunos años y se han desarrollado tecnologías para recubrir fundiciones nodulares y fundiciones nodulares austemperizadas (ADI, austempered ductile iron, por sus siglas en inglés), lo que significó un reto, en términos de no modificar su microestructura; para obtener recubrimientos químicos compuestos Ni-P-SiC, Ni-P-Al_2O_3, Ni-P-WC, Ni-P-Mo [3] en los que la estabilidad química de los baños y el lograr la codepositación de las partículas ha sido una barrera que se ha podido superar, en base a la Química. Por supuesto, subyace en todos estos procesos, de modo relevante, la ocurrencia de procesos de reducción química como el fundamento de todo este grupo de tecnologías. (Figura 1)

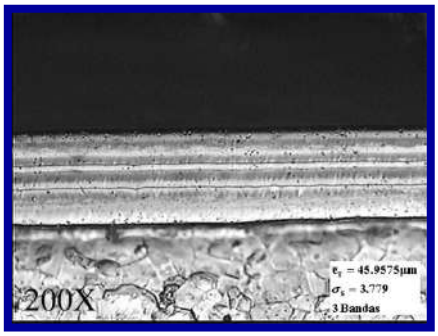


Figura 1. Recubrimiento químico Ni-P-Mo sobre acero al carbono. MIcroscopía Electrónica de Barrido (200 X) [3]

Otro desarrollo muy interesante es el niquelar un polímero, el Polibutilen Tereftalato (PBT). En este sentido, fue necesario generar una metodología para poder activar la superficie del polímero en base a una serie de reacciones químicas que incidieron de manera preferencial en el componente butileno y, a partir de ahí, poder activar la superficie del PBT empleando etapas de sensibilización y activación con compuestos de estaño y paladio para conseguir niquelar químicamente el polímero. (Figura 2) [4].

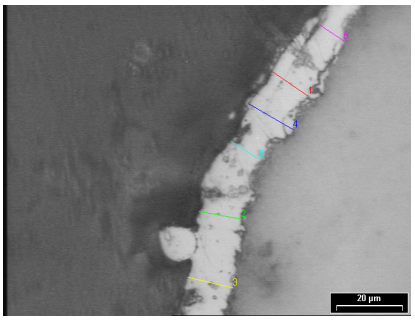


Figura 2. Imagen de recubrimiento Ni-P sobre PBT mediante microscopía electrónica de barrido. BSE [4]

Conviene añadir que el niquelado químico está sustituyendo al cromado duro electrolítico en razón de la presencia de Cr^{+6} muy tóxico en baños de cromado y otros.

2.2 Tratamientos Termoquímicos

En lo relacionado con el campo de los tratamientos termoquímicos se han generado tecnologías para conseguir, por ejemplo, capas de aleaciones Zn-Al sobre aceros al carbono y dos tecnologías de características muy particulares. En un caso, la nitruración iónica o en plasma de una fundición nodular, donde la modificación de conseguir generar iones nitrógeno en lugar de átomos de nitrógeno (lo que usualmente ocurre en una nitruración gaseosa convencional), ha incrementado la reactividad y ha permitido nitrurar (para conseguir la formación de los nitruros correspondientes), aleaciones que por la vía convencional no era posible, por ejemplo, aleaciones de aluminio o de titanio. (figura 3) [5] Adicionalmente, la nitruración iónica es más amigable ambientalmente.

Figura 3. Imagen del proceso de nitruración iónica sobre una fundición nodular [5]

En el otro caso, se trabaja actualmente, en colaboración con la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, en tecnologías de difusión termo-reactiva (DTR), donde se espera conseguir para una fundición nodular, el desarrollo de capas con presencia de carburos de niobio o de vanadio, en lo que se plantea, si se consiguen las condiciones de proceso apropiadas, la obtención de dichos carburos, en base a la mayor afinidad química del carbono, por esos 2 elementos, respecto a la del hierro.

En cuanto a la generación de capas de aleaciones Zn-Al ha resultado desafiante el explicar porque se forma una capa constituida de dos secciones, una porosa rica en aluminio y otra compacta, rica en zinc, y como se da lugar a la formación de diversos compuestos intermetálicos, de diferentes composiciones de hierro, zinc y aluminio, fenómenos en los cuales se llevan a cabo una serie de interacciones químicas que pueden explicar posteriormente el comportamiento, en condiciones de corrosión, de estos revestimientos. (Figura 4). [6]

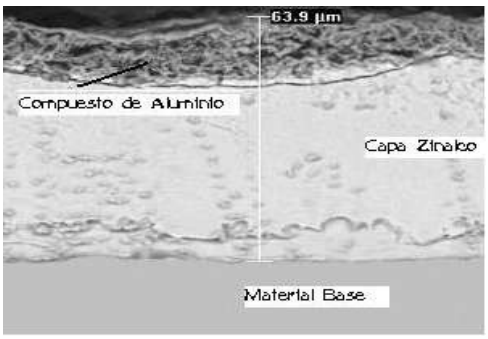


Figura 4. Imagen de microscopía electrónica de barrido (MEB) de un recubrimiento Zn-Al obtenido mediante un tratamiento termoquímico. [6]

2.3 Procesos por inmersión en caliente

Referente a estas tecnologías, el procedimiento más común es el galvanizado por inmersión en caliente, en el cual se coloca una pieza de acero al carbono en un baño de zinc luego de haber limpiado y preparado adecuadamente la pieza usualmente mediante un procedimiento que incluye una inmersión en una solución alcalina seguida de un enjuague y de una etapa de inmersión en una solución ácida (comúnmente de ácido clorhídrico) y una etapa adicional de activación de la superficie a través del uso de una solución que contiene proporciones semejantes de cloruro de amonio y cloruro de zinc (conocido ese paso en el medio como fluxado) para pasar posteriormente a la inmersión en el baño de zinc fundido.

Adicional a todo el procedimiento de preparación de las piezas a galvanizar se han venido dando desarrollos en varios sentidos en esa centenaria tecnología.

Una primera reflexión a realizar es que como se conoce de estos procesos, el revestimiento presenta un carácter gradual en su composición química, es decir, en la parte más externa es prácticamente zinc puro y a medida que se acerca al sustrato de acero al carbono se van encontrando diversas fases Zn-Fe, con un contenido creciente de Fe (aproximadamente desde 6 hasta 25%), asociado todo ello a fenómenos de difusión y de interacciones químicas entre Fe y Zn.

Nuevos desarrollos relevantes en este terreno incluyen recubrimientos de base Zn con diversos porcentajes de aluminio (5, 7, 10, 20 y hasta 55% en peso) (Figura 5) [7]

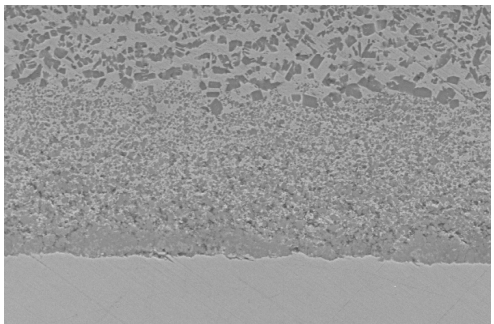


Figura 5. Imagen de MEB de un revestimiento de ZnAl obtenido por inmersión en caliente, sobre un acero al carbono, mostrando las diversas zonas y fases que se pueden obtener (SE). 800 X. [7]

y por otro lado la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes al baño de zinc, a fin de conferirle a los recubrimientos características de mejor resistencia a la corrosión, sustancialmente, Pueden mencionarse Ni, Mn, Mg y Sn entre los más relevantes con resultados positivos en cuanto a una mejora en la resistencia a la corrosión, lo que se ha explicado en relación con la formación de óxidos protectores y nuevas fases protectoras. (Figura 6) [8]

2.4 Aplicaciones de la Energía Solar Concentrada al Procesamiento de Materiales

En este campo, la aplicación de la energía solar concentrada (ESC) ha permitido desarrollar una serie de trabajos con resultados alentadores. Entre ellos cabe mencionar el papel de la ESC como promotor de reacciones químicas exotérmicas que constituyen lo que se conoce como síntesis autopropagada, como es el caso de la formación de compuestos Ni-Al.

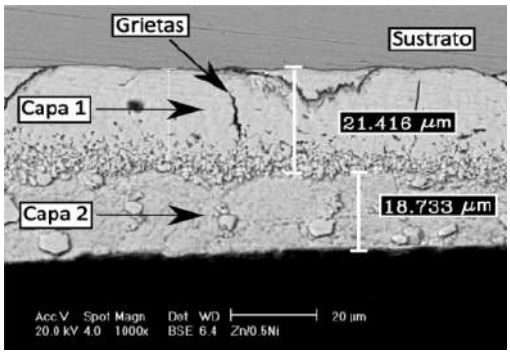


Figura 6. Imagen de recubrimiento Zn + 0.5% Ni generado por inmersión en caliente sobre acero al carbono. MEB. BSE. 1000 X. [8]

Otra alternativa de aplicación de la ESC en procesos asociados a la Química, que es de interés creciente en estos momentos, es que la ESC ha permitido realizar procesos como la sinterización de materiales, la nitruración de aceros o la elaboración de espumas de titanio en tiempos mucho menores a los habitualmente usados en los procesos industriales convencionales [9] (Figura 7), lo que parece asociado a la componente ultravioleta de la radiación solar que parece estar acelerando esos procesos. Varios de estos procesos con la participación de la ESC ocurren en el orden de minutos y esos mismos procesos empleando procesos convencionales alcanzan duraciones de varias horas, con lo cual el ahorro de tiempo y energía es sustancial, con la ventaja adicional de que son procesos prácticamente sin daño ambiental asociado.

3.- Técnicas de Caracterización

Indudablemente en este aspecto, el mayor desarrollo se ha dado en el crecimiento de técnicas electroquímicas para evaluar el comportamiento a la corrosión de los diversos tratamientos aplicados. Técnicas como las ligadas a la Impedancia y al Ruido Electroquímico son cada vez más precisas y en el campo de la determinación de la composición química y de las fases presentes se vienen desarrollando variantes con resolución cada vez mayor en el terreno del análisis químico y la determinación de fases, basadas en principios químicos.

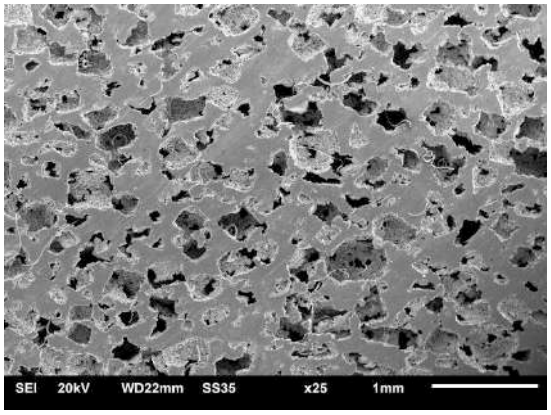


Figura 7. Imagen de espuma de titanio generada con el apoyo de ESC. 70% de porosidad. MEB, SE, 25 X. [9]

4.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La aplicación de la Química a la Ingeniería de Superficies ha permitido impulsar el desarrollo de esta rama de la Ciencia y enfrenta ahora muy relevantes retos, particularmente en el sentido de generar tecnologías cada vez mas amigables con el medio ambiente que vayan sustituyendo a aquellas que aunque han sido una base muy importante para el crecimiento de estas técnicas ahora deben dar paso a nuevos enfoques y nuevas tecnologías, en los que, indudablemente, la Química seguirá teniendo un papel estelar.

5.- AGRADECIMIENTOS

Se agradece a Proyectos PAPIME PE100218 y PAPIIT IT100318 DGAPA UNAM por el apoyo brindado

5.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] A. Vázquez, J. Damborenea. Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos. 2001. CSIC. Madrid, España.
[2] A. Barba (Editor). Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies (TIBIS). Facultad de Ingeniería. UNAM. (en proceso)
[3] L. Vargas, A. Barba, A. Bolarín, F. Sánchez. "Age Hardening of Ni-P-Mo electroless deposit". Surface Engineering Vol. 22 No 1 (2006). p. 58-62.
[4] M. Trujillo. Investigación sobre el Niquelado de Piezas Inyectadas de PBT. Tesis Doctoral. UNAM. 2011.
[5] G. Meza. Nitruración Iónica de Fundición Nodular. Tesis Maestría UNAM.2014
[6] P. Sixtos. Obtención de Recubrimientos ZnAl sobre acero al C mediante tratamiento termoquímico. Tesis Maestría. UNAM. 2018.
[7] J. Cervantes. Desarrollo de Tecnología para la obtención de aceros al C recubiertos con Zn-Al. Tesis Doctoral. UNAM. 2004.
[8] D. Hernández, V. Hernández. Obtención de Recubrimientos de Zinc por inmersión en caliente con adición de Mn y Ni. Tesis UNAM. 2017
[9] A. Romero et al. Sinterización de espumas de titanio en un horno solar parabólico". Material-ES: 2018. 2 (2) ; 18-21

AUTOINDUCTORES DE ORIGEN NATURAL Y SINTÉTICO COMO REGULADORES DEL QUORUM SENSING BACTERIANO. NUEVAS ESTRATEGIAS EN EL DESARROLLO DE AGENTES ANTIMICROBIANOS

Henriquez Ruiz, Caterine[1]; Mendoza Torres, Evelyn[2]; Melendez Gómez, Carlos Mario [1]

[1] Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co.

[2] Programa de Medicina. Facultad de Ciencias de la Salud. Grupo de Investigación Avanzada en Biomedicina. Universidad Libre Seccional Barranquilla. Colombia. evelyn.mendozat@unilibre.edu.co

Resumen

El sistema de comunicación en algunos tipos de bacterias vía la difusión de pequeñas moléculas-señales es denominado Quorum Sensing (QS), el cual permite a las comunidades de microorganismos activar fenotipos benéficos que incluyen bioluminiscencia, transferencia conjugativa de plásmidos, síntesis de antibióticos, enzimas hidrolíticas extracelulares, motilidad entre otros factores que garantizan su supervivencia y la expresión de diversidad de estrategias de virulencia como respuesta a la densidad poblacional. Teniendo en cuenta la vinculación de las moléculas-señales del QS con la modificación en el comportamiento de las poblaciones bacterianas, su estudio y comprensión han surgido como una nueva tendencia de investigación permitiendo descubrir posibles alternativas terapéuticas ante los crecientes problemas relacionados con la resistencia a múltiples antibióticos. Donde la activación de factores de virulencia a partir de sistemas QS les permite superar con éxito las barreras de defensa de su huésped, principalmente en pacientes inmunocomprometidos. En consecuencia, la presente investigación busca estudiar la diversidad molecular del QS, sus mecanismos de modulación y las estrategias naturales y sintéticas usadas para su regulación e inhibición, contribuyendo a la recopilación de información valiosa en el desarrollo de esta área del conocimiento.

Palabras claves: Acil-homoserina lactona, Inhibidores, Quorum quenchig, Quorum Sensing.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la importancia de los sistemas QS en la expresión de factores patogénicos en bacterias, se han abierto nuevas investigaciones en la búsqueda de alternativas que permitan inhibir la acción de autoinductores de estos sistemas a lo que se ha denominado generalmente como quórum quenching (QQ). [1] Su estudio ha llevado al desarrollo de estrategias de síntesis en la construcción de nuevos autoinductores que permitan inhibir competitivamente sistemas de señalización nativos QS. [2] teniendo en cuenta los anteriores argumentos, resulta pertinente estudiar el enfoque terapéutico de interrupción y posible extinción de QS bacteriano, que promete un menor riesgo de desarrollo de resistencia, teniendo en cuenta que la interferencia con la virulencia generalmente no afecta el desarrollo natural

de las bacterias y, por lo tanto, no ejerce una presión de selección que se pueda relacionar con la resistencia a los medicamentos, logrando una mejor comprensión de las redes y mecanismos de comunicación bacteriana. [3]

2. METODOLOGÍA

Se realizó un análisis de literatura científica especializada estudiando los aspectos más relevantes sobre los mecanismos moleculares de sistemas de QS bacterianos, además de las diversas estrategias naturales y sintéticas que se conocen en el campo científico para su inhibición, analizando la relación de sistemas químicos sintéticos como autoinductores eficientes en la disrupción de los circuitos de QS en diversos sistemas bacterianos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La descripción de los mecanismos de modulación en los sistemas QS, a partir de las estrategias referenciadas en los QQ, así como la diversidad estructural de los autoinductores naturales y sintéticos utilizados para su modulación, demuestran que las estrategias de QQ que se han utilizado en la actualidad han mostrado reducción de actividades en las proteínas receptoras de los sistemas QS, que corresponden a moléculas de la familia de las acil homoserina lactonas (AHL) en bacterias Gram negativas, péptidos cortos y aminoácidos en Gram positivas, diésterfuranosil borato o AI-2 presente tanto en gram negativa como positivas y señales de quinolonas en *Pseudomonas aeruginosa*. Siendo en las proteínas AHL donde se han mostrado mejores resultados de inhibición. [4][5] El uso de análogos sintéticos de moléculas señales QS y la degradación enzimática de moléculas del tipo AHL ha sido las estrategias más destacada y aplicada mayormente en las investigaciones revisadas como estrategias QQ. [2] De igual modo, se han estudiado los receptores de detección de quórum como objetivos potenciales para evitar la expresión de fenotipos de virulencia. [6][7]

3.1 Degradación Enzimática como Estrategia de Modulación. Teniendo en cuenta que la modulación de sistemas QS a partir de enzimas tiene como objetivo degradar o inactivar los autoinductores AHL; Se han descritos tres tipos: Lactonasas, acilasas, y oxidorreductasas. [8] Las lactanasa, hidroliza el enlace éster del anillo de la homoserina lactona,[3] las proteínas acilasas son enzimas, que degradan el enlace amida que une la cadena de acilo graso a la homoserina lactona. En esta reacción se libera ácido graso y homoserina lactona. [8]

En los sistemas biológicos se han detectado especies con capacidad de producir lactonasas y acilasas como inhibidoras naturales de moléculas señales QS. Así, algunas bacterias del suelo como *Agrobacterium tumefaciens* y *Basilo sp*. Producen lactonasas capaces de degradar AHL, [9] [10] estrategia que ha sido ampliamente probada con resultados satisfactorios. [11] Lactonasas del *Bacilo sp.* impiden la propagación de *Pseudomonas aeruginosa,* [12] además de las lactonasas producidas por *Bacillus thuringiensis* que de igual forma reducen la patogenicidad en *Erwinia carotovora. [12]* De este modo, la degradación enzimática se presenta como alternativa terapéutica. [13]

Por otra parte, en la actualidad se adelantan investigaciones con el uso de sustancias naturales y análogas sintéticos inhibidores de QS nativos, lo que está siendo considerado cada vez más para el desarrollo de agentes antimicrobianos de próxima generación, que prometen eficiencia en el control de infecciones causadas por patógenos

bacterianos resistentes a múltiples fármacos. [13][14]

3.2 Inhibidores Naturales Producidos por Plantas. En la búsqueda de compuestos bioactivos como alternativas naturales para contrarrestar las acciones virulentas de patógenos reconocidos por su resistencia a los tratamientos, Rajkumari y colaboradores en 2018 probaron las propiedades anti- QS del extracto etanolico de hojas de la planta pomorosa (*Syzygium jambos)* en la inhibición de los rasgos de virulencia de *P. aeruginosa***.** En este estudio se comprobó el potencial de S. jambos y sus componentes bioactivos aislados y caracterizados como Betulina y 5-hidroximetil-2-furfural (Figura 1), que actúan como antagonistas de QS en el tratamiento de infecciones crónicas causadas por *P. aeruginosa*. [15]

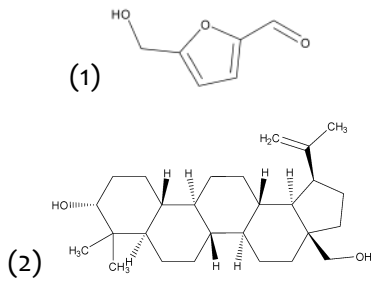


Figura 1. (1). 5-hidroximetil-2-furfural y (2) Betulina

Por otra parte, Se ha encontrado que los extractos de las hojas y corteza de *Combretum albiflorum*, poseen compuestos inhibidores de quorum sensing capaces de afectar la producción de piocianina (un factor de virulencia) en *P. aeruginosa* PAO1. Del extracto de corteza, rico en flavonoides, se logró identificar la catequina como uno de los compuestos inhibidores de QS (Figura. 2), además mostró inhibición de la expresión de la violaceína sin afectar el crecimiento de *Chromobacterium violaceum* CV026. [16]

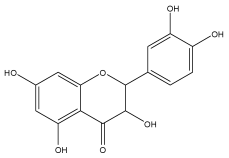
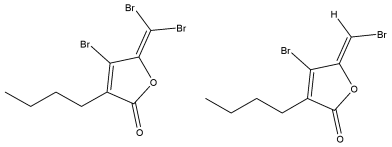


Figura 2. Estructura molecular de la Catequina.

Así mismo moléculas inhibidoras del QS del tipo furanonas halogenadas (Figura. 3) han sido aisladas de la planta marina *Delisea pulchra*, las cuales actúan como análogos estructurales de autoinductores QS del tipo de las AHL, reduciendo su unión a los regulares de tipo LuxR. [17]



(a) (b)

Figura 3. Estructuras de furanonas halogenadas producidas por *D. pulchra*: (a) 4-bromo-3-butil-5- (dibromometileno) -2 (5H) – furanona; (b) 4-bromo-5- (bromometileno) -3-butil-2 (5H) -furanona.

3.3 Análogos sintéticos de AHLs. El QQ implica dentro de su estudio, inhibidores de QS, a partir de la producción de análogos de autoinductores que pueden evitar la unión AI-receptor y de esta forma inhibir la biosíntesis de autoinductores. De esta manera se han preparado diversas bibliotecas de análogos de AHL y estudiaron su potencial QQ entre los que se destacaron las moléculas N-(2-oxociclohexil)-3-oxododecanamine (Figura. 4a) y N-(2-hidroxifenil)-3-oxododecanamida (Figura. 4b), las cuales inhibieron los sistemas Las y Rhl en *P. aeruginosa*, así como la N-decanoilciclopentilamida (C10-CPA) (Figura. 4c), la cual también ha demostrado inhibición en la formación de biopelículas y la expresión de sistemas de virulencia regulados por las y sistemas BSR, de igual manera N-(3-

oxododecanoil) o N-(3-oxotetradecanoil)L-HSL mostró una marcada disminución en la producción de exoproteasa en la bacteria *Aeromonas hydrophila* por inhibición de la señal receptor-AI. [13][18]

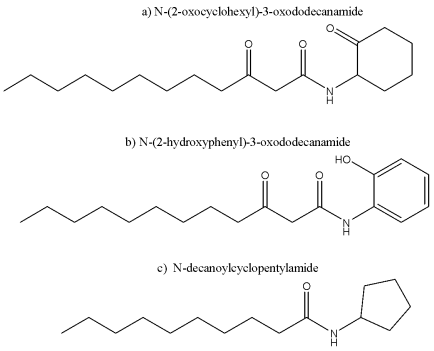


Figura 4. Análogos sintéticos de AHLs

De modo similar, investigaciones han centrado su atención en la identificación de antagonistas en los sistemas PqsR en *P. aeruginosa*, debido a los efectos fatales de sus infecciones, las cuales causan la muerte a varios miles de individuos inmunocomprometidos cada año. [19] Así, Ilangovan y colaboradores en 2013 en la búsqueda de inhibidores de quinolonas de PqsR en *P. aeruginosa* informaron sobre una sustancia sintética que pudo suprimir la producción de piocianina, biopelículas y factores de virulencia en *P. aeruginosa*, así como en la producción de PQS, sustancia que actuó como agonista de este sistema y corresponde a un análogo de PQS (7-Cl-PQS) (figura. 5) que contiene un átomo de cloro en la posición 7 en el anillo quinolina. [20] [21]

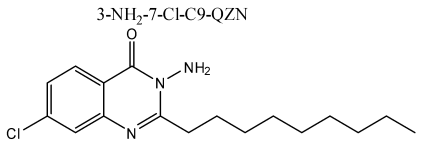


Figura 5. Análogo sintético de PQS

En contraste con otras estrategias sintéticas de quorum quenching, fueron identificadas diversos análogos halogenados de antranilato el 2-amino-6-fluorobenzoato (6FABA), 2-amino-6-clorobenzoato (6CABA), 2-amino-4-clorobenzoato (4CABA) (Figura 6a-c.), estas moléculas bloquean la síntesis de AQS por PqsA-E esencial para la biosíntesis de PQS. Estos autores también informan que dichos compuestos no afectan el crecimiento bacteriano, pero bloquean de manera eficaz las HHQ y la biosíntesis de PQS y con ello la expresión de genes de virulencia asociados a MVFR. [21]

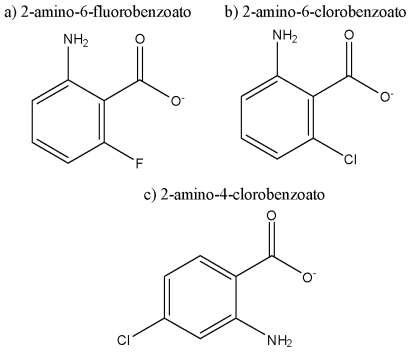


Figura 6. Análogos halogenados de antranilato

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los circuitos de comunicación tipo QS en sistemas bacterianos pueden ser regulados a través de autoinductores naturales y sintéticos convirtiéndose en una novedosa diana para el estudio y tratamiento de diversas infecciones bacterianas.

La existencia de reportes con resultados favorables sobre la inhibición de expresión de genes de virulencia a partir del uso de extractos de diversas plantas, muestra la necesidad de caracterizar las posibles sustancias que intervienen específicamente en cada uno de los extractos y con ello se puedan sintetizar y ampliar el conocimiento entre estructura y la actividad que estas moléculas desempeñan en los sistemas Quorum sensing.

5. REFERENCIAS

1. Kalia, V. C. (2013). Quorum sensing inhibitors: An overview. Biotechnology Advances, 31(2), 224–245.

2. Kalia .V.C., P. H. J. (2011). Quenching the quorum sensing system: Potential antibacterial drug targets. Crit Rev Microbiol, 37, 121–140.

3. Tay, S. B., & Yew, W. S. (2013). Development of quorum-based anti-virulence therapeutics targeting Gram-negative bacterial pathogens. International Journal of Molecular Sciences, 14(8), 16570–16599.

4. Ebel L., R. K. (2011). Mining quorum sensing regulated proteins-role of bacterial cell to cell comunication in global gene regulation as assessed by proteomics. Proteomics, 11, 3070–3085.

5. Bai A.J., R. V. R. (2011). Bacterial quorum sensing and food industry. Compr. Rev.Food Sci.Food Saf., 10, 183–193.

6. Ren, J. L., Zhang, E., Ye, X. W., Wang, M. M., Yu, B., Wang, W. H., … Liu, H. M. (2013). Design, synthesis and antibacterial evaluation of novel AHL analogues. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 23(14), 4154–4156.

7. Gui, M., Wu, R., Liu, L., Wang, S., Zhang, L., & Li, P. (2017). Effects of quorum quenching by AHL lactonase on AHLs, protease, motility and proteome patterns in Aeromonas veronii LP-11. International Journal of Food Microbiology, 252(17), 61–68.

8. Melendez C., K. V. (2017). Small molecules as regulators of bacterial Quorum Sensing. New strategy in the development of ... Antimicrobial Research, 610–622.

9. Carlier A, Uroz.S, Smadja.B, Fray.R, Latour .X, D. Y. et al. (2003). The tiplasmid of Agobacterium tumefaciens harbors an attM-Paralogous gene, aiiB, also encoding N-acilhomoserine lactonase activity. Environ Microbiol, (69), 4989–4993.

10. Zhang. H.B, Wang.L.H. (2002). Genetic control of QS signal turnover in Agobacterium tumefaciens. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A, (99), 4638–4643.

11. Bzdrenga, J., Daudé, D., Rémy, B., Jacquet, P., Plener, L., Elias, M., & Chabrière, E. (2017). Biotechnological applications of quorum quenching enzymes. Chemico-Biological Interactions, 267, 104–115.

12. Sievert, D. M., Ricks, P., Edwards, J. R., Schneider, A., Patel, J., Srinivasan, A., … Fridkin, S. (2010). Antimicrobial-Resistant Pathogens Associated with Healthcare-Associated Infections Summary of Data Reported to the National Healthcare Safety Network at the Centers for Disease Control and Prevention. Infection Control & Hospital Epidemiology, 34(1), 1–14.

13. Haque, S., Ahmad, F., Dar, S. A., Jawed, A., Mandal, R. K., Wahid, M., … Akhter, N. (2018). Developments in strategies for Quorum Sensing virulence factor inhibition to combat bacterial drug resistance. Microbial Pathogenesis, 121, 293–302.

14. Mansfield. J, Genin. S, Magori.S, Citovsky.V, Sriariyanum.M, R. (2012). Top 10 plant pathogenic bacterial in molecular plant pathology. Mol. Plant Pathol, 13, 614–629.

15. Rajkumari, J., Borkotoky, S., Murali, A., & Busi, S. (2018). Anti-quorum sensing activity of Syzygium jambos (L.) Alston against Pseudomonas aeruginosa PAO1 and identification of its bioactive components. South African Journal of Botany, 118, 151–157.

16. VANDEPUTTE, O. M. KIENDREBEOGO, M.; RAJAONSON, S.; DIALLO, B.; MOL, A.; EL JAZIRI, M.; BAUCHER, M. (2010). Identification of catechin as one of the flavonoids from Combretum albiflorum bark extract that reduces the production of

quorumsensing-controlled virulence factors in Pseudomonas aeruginosa PAO1. Applied and Environmental Microbiology, 76, 243–253.

17. Givskov. Michael, Nys de R, Manefield. M, Gram.L, Maxilmilien. R, E. (1996). Eukaryotic interference with homoserine lactone-mediated prokaryotic signalling. J. Bacteriol, (178), 6618–6622

18. Wilder. C.N, Diggle.S.P, S. . (2011). Cooperation and cheating in Pseudomonas aeruginosa: The roles of the las, rhl and pqs quorum-sensing systems. ISME J, 8, 1332–1343.

19. Lu, C., Kirsch, B., Zimmer, C., De Jong, J. C., Henn, C., Maurer, C. K., … Hartmann, R. W. (2012). Discovery of antagonists of PqsR, a key player in 2-alkyl-4-quinolone- dependent quorum sensing in Pseudomonas aeruginosa. Chemistry and Biology, 19(3), 381–390.

20. Ilangovan, A., Fletcher, M., Rampioni, G., Pustelny, C., Rumbaugh, K., Heeb, S., … Williams, P. (2013). Structural Basis for Native Agonist and Synthetic Inhibitor Recognition by the Pseudomonas aeruginosa Quorum Sensing Regulator PqsR (MvfR). PLoS Pathogens, 9(7).

21. Sams, T., Baker, Y., Hodgkinson, J., Gross, J., Spring, D., & Welch, M. (2016). The Pseudomonas Quinolone Signal (PQS). Israel Journal of Chemistry, 56(5), 282–294.

ESTUDIO DE CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE HEXAHIDRO-2*H*-PIRANO[3,2-C] QUINOLÍNAS VÍA REACCIONES IMINO DIELS-ALDER CATIÓNICA / *N*-DESBENCILACIÓN

Mendoza Salgado, Arturo[1]; Kouznetsov, Vladimir[2]; Meléndez Gómez, Carlos Mario[3]

[1] Química. Facultad de ciencias básicas. Grupo de Investigación Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico. Colombia. arenemendoza@mail.uniatlántico.edu.co

[2]Química. Escuela de Química. Laboratorio de química orgánica y biomolecular (LQOBio). Universidad industrial de Santander. Colombia. kouznet@uis.edu.co

[3]Química. Facultad de ciencias básicas. Grupo de Investigación Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Se establece una metodología sintética para la obtención de 3,4,4a,5,6,10b-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolinas vía la reacción imino Diels-Alder catiónica (iDAc)/*N*-desbencilación, utilizando *N*-bencilanilina, paraformaldehído $(CH_2O)_n$, 3,4-dihidro-2*H*-pirano como dienófilo y el sistema Pd/C NH_4HCO_2. El estudio de condiciones óptimas de reacción se realizó con un cribado de diferentes ácidos de Lewis, Brønsted y sales metálicas, se evaluó el efecto de la temperatura, %mol del catalizador, tipo de aldehído utilizado (paraformaldehído y formaldehído 37% p/p), además del efecto del solvente en el rendimiento de la reacción. Se encontró que el triflato de escandio ($Sc(OTf)_3$) al 0.5% mol en acetonitrilo como solvente a una temperatura de 80°C y haciendo uso de paraformaldehído, además del sistema Pd/C NH_4HCO_2 para la etapa de *N*-desbencilación permiten obtener 3,4,4a,5,6,10b-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolinas con excelentes rendimientos. La caracterización de los compuestos obtenidos se llevó a cabo mediante Resonancia Magnética Nuclear RMN unidimensional de ^1H y ^{13}C a 400 MHz.

Palabras claves: *2H-pirano[3,2-c]quinolinas, imino Diels-Alder, N-desbencilación, Sc(OTf)$_3$*

1. INTRODUCCIÓN

Las proteínas demetilasas de histonas selectivas de Lisina (histones lysine-specific demethylase, KDMs), regulan los niveles de transcripción del ADN (ácido desoxirribonucleico) [1]. En los últimos años se ha reportado que estas proteínas participan en la diferenciación celular, desarrollo y mantenimiento de varios tipos de cáncer [2] y por ello, son utilizadas como posibles blancos terapéuticos. Los estudios SAR (relación estructura-actividad) establecen que los sustituyentes hidrofílicos en las posiciones C-3, C-5 y C-8 del anillo quinolínico y/o tetrahidroquinolínico permiten que estas moléculas funcionen como inhibidores de esta familia de las proteínas, más precisamente KDM4C [3]. Sin embargo, la síntesis de derivados HHPQs (hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolínicos), posibles inhibidores de KDM4C, se encuentra limitada; pues no presentan una ruta sintética eficiente, robusta y versátil, dando como resultado un extenso y costoso proceso de síntesis global carente de versatilidad, con base en lo anterior, surge la necesidad de una ruta de síntesis eficiente que permita acceder con amplio grado de diversidad estructural a derivados HHPQs. Por esta razón, este trabajo

de investigación establece el estudio y aplicación de una nueva metodología de síntesis eficiente y robusta que utilice los procesos tándem-secuencial iDAc/N-desbencilación para acceder a una nueva serie de HHPQs con potencial para inhibir las proteínas KDM4C.

2. METODOLOGÍA

El procedimiento sintético general (Fig. 1) propone la reacción multicomponente de un ion iminio generado *in situ* a través de la correspondiente *N*-bencilanilina **(1)** (obtenida a partir de una aminación reductiva entre anilina y benzaldehído) y (formaldehído o paraformaldehído) seguida de la reacción imino-Diels Alder catiónica con 3,4-dihidro-2*H*-pirano (DHP) catalizada por ácidos (Lewis o Brønsted) para la formación de la 6-bencil-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*] quinolina (**2**). Posteriormente, se lleva a cabo la reacción de *N*-desbencilación para obtener la correspondiente HHPQ (**3**) (Fig. 1).

2.1 Síntesis de la *N*-bencilanilina (1)

La síntesis de (**1**) se realizó utilizando el proceso descrito por Abdel-Magid para la aminación reductiva entre anilinas y benzaldehído con $NaBH_4$.[4] Se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, éter de petróleo 40-60°C/acetato de etilo 18:1) y se caracterizó por resonancia magnética nuclear (RMN) ^1H y ^{13}C.

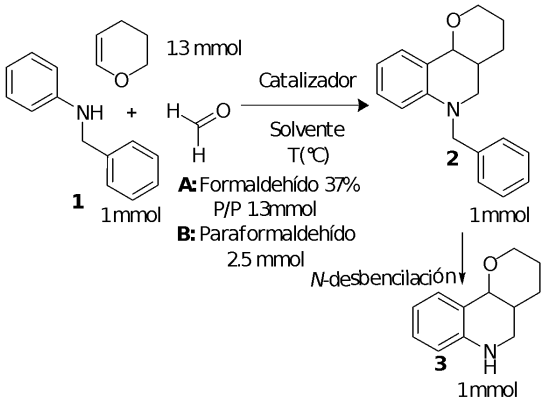


Figura 1. Metodología sintética general propuesta.

2.2 Estudio de condiciones de reacción para la síntesis de la 6-bencil-3,4,4a,5,6,10b-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolina (2)

2.2.1 Cribado del catalizador y efecto de la temperatura. Se usaron diferentes ácidos de Lewis y Brønsted al 5% mol como posibles catalizadores en la reacción. Los rendimientos se calcularon con RMN ^1H utilizando 1,3,5-trimetoxibenceno (0.2mmol) como estándar interno (EI) y el rendimiento teórico molar de 0.2mmol para la formación de (**2**), manteniendo la estequiometria de la figura 1 y siguiendo la ecuación 1 que se relaciona con el rendimiento molar de una reacción. Los rendimientos se compararon con los obtenidos mediante cromatografía en columna (SiO_2, éter de petróleo 40-60°C/acetato de etilo 15:1). El disolvente utilizado fue acetonitrilo (MeCN). La temperatura se fijó a dos niveles, temperatura ambiente (22-26°C) y temperatura reflujo (82°C).

Rendimiento molar=(IA/NA) / (IEII/NEI) x100% Eq. (1)

Donde:
- **IA**: Integral de la señal del analito
- **IEI**: Integral de la señal del estándar interno
- **NA**: Número de núcleos (^1H) pertenecientes a la señal del analito

-**NEI**: Número de núcleos (^1H) pertenecientes a la señal del estándar interno.

2.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador y aldehído utilizado en el rendimiento de la reacción. Se evaluó el efecto la cantidad de catalizador (a partir de los resultados del cribado) y el aldehído utilizado (formaldehído 37% p/p y paraformaldehído) en el rendimiento de la reacción. El catalizador y la temperatura se fijaron de acuerdo al inciso anterior, haciendo uso de acetonitrilo como solvente. El % mol de catalizador se evaluó en el rango de 0-10. Las cantidades estequiométricas de los reactivos son tomadas de acuerdo a la figura 1; cuando se utilizó formaldehído 37 %p/p se utilizó tamiz molecular 0.4 nm. El progreso de las reacciones se monitoreó por cromatografía en capa fina y el rendimiento de cada entrada se obtuvo por cromatografía en columna (SiO_2, éter de petróleo /acetato de etilo 15:1).

2.2.3 Influencia del disolvente en el rendimiento de la reacción. Con el catalizador (% mol) y temperatura establecida, se evaluó el efecto de diferentes disolventes polares próticos y apróticos en el rendimiento de la reacción, el cuál fue calculado siguiendo la metodología establecida en el apartado 2.2.1.

2.3 Síntesis de la 3,4,4a,5,6,10b-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolina (3). Se utilizó la metodología descrita para la *N*-desbencilación por Spicer [5], los compuestos obtenidos fueron caracterizados usando RMN ^1H y ^{13}C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de la N-bencilanilina (1)

La metodología sintética utilizada permitió obtener la *N*-bencilanilina **(1)** con un rendimiento del 93 %, esta es una estrategia segura que evita problemas de *N*-alquilación consecutiva [6].

3.2 Obtención de condiciones de reacción para la síntesis de la 6-bencil-hexahidro-2*H*-pirano[3,2-*c*]quinolina (2)

3.2.1 Cribado del catalizador y efecto de la temperatura. Para la síntesis del compuesto **(2)** se utilizaron metodologías previamente reportadas [7–10], haciendo uso de $BiCl_3$ y HCl 2N como catalizadores, sin embargo, no fueron obtenidos resultados favorables, se decidió buscar otros catalizadores (en cantidades 5 mol%) listados en la Tabla 1. El triflato de lantano $Ln(OTf)_3$ (entrada 2) permitió obtener cicloaducto **(2)** con un rendimiento del 46 %.

Para cuantificar el rendimiento del producto deseado se utilizó la técnica de ^1H RMN empleando el 1,3,5-trimetoxibenceno como estándar interno, el cual presenta dos singletes a 6.08 y 3.75 ppm que integran para 3H y 9H respectivamente. La señal a 6.08 ppm del estándar interno y las señales del crudo de reacción no se solapa con el doblete a 6.50ppm que integra para ^1H de (**2**). Por ende, estas señales se utilizan usando la ecuación 1, y se calcula el rendimiento molar de la reacción por ^1H RMN. Los resultados en la entrada 2 y 3 muestran que esta metodología es acorde a lo observado cuando se separa por cromatografía en columna obteniendo resultados con un margen de error aceptable.

Tabla 1. Cribado del catalizador

Entrada	Catalizador (5%mol)	t(h)	T(°C)	% [a] ([b])
1	Ninguno	24	r.t	N.R
2	$Ln(OTf)_3$	16	r.t	43 (46)
3	$Sc(OTf)_3$	16	r.t	65 (62)
4	$ZnCl_2$	16	r.t	42
5	$Ce(SO_4)_2*4H_2O$	16	r.t	29
6	H_3BO_3	16	r.t	17
7	$SnCl_2$	16	r.t	32
8	$BiCl_3$	16	r.t	NR

9	$InCl_3$	16	r.t	39
10	$ZnCl_2$	18	82	47
11	NaI [c]	18	r.t	N.R
12	CuBr	18	r.t	27
13	CuI	18	r.t	24
14	$Ni(NO_3)_2*6H_2O$	18	r.t	46 (48)
15	$NiCl_2*6H_2O$	16	r.t	24
16	$Sc(OTf)_3$	24	82	80(76)
17	$Sc(OTf)_3$ [d]	24	r.t	31
18	$Ni(NO_3)_2*6H_2O$	24	82	66
19	$La(OTf)_3$ [e]	24	r.t	53

[a] Rendimiento observado por RMN; [b] Rendimiento después de cromatografía en columna; NR, no reacciona; [c] 30%mol; [d] 10%mol; [e] Se utilizó paraformaldehído (2.5mmol) sin tamiz molecular en lugar de formaldehído en solución; t(h) tiempo en horas; T(°C) temperatura en grados Centígrados. r.t temperatura ambiente.

Al analizar estos resultados el triflato de escandio $Sc(OTf)_3$ funcionó mejor permitiendo obtener el producto purificado con 62% de rendimiento (entrada 3), $ZnCl_2$ (entrada 10) y $Ni(NO_3)_2*6H_2O$ (entrada 14) catalizan eficientemente también esta reacción y pueden ser usados. Al aumentar la temperatura a 82°C aproximadamente, se observó un efecto sinérgico junto con el catalizador, aumentando considerablemente el rendimiento de la reacción (entrada 16).

3.2.2 Efecto de la cantidad de catalizador y aldehído utilizado en el rendimiento de la reacción. Usando $Sc(OTf)_3$ se realizó una evaluación del desarrollo de la reacción variando la cantidad de catalizador y el tipo de aldehído utilizado (formaldehído 37% p/p y paraformaldehído). Los resultados (Tabla 2) muestran que existe relación entre el aldehído utilizado y la cantidad de catalizador empleado.

Tabla 2. Efecto de la cantidad de *$Sc(OTf)_3$* y del aldehído A o B en el rendimiento de la reacción.

Entrada	%mol	Aldehído	t(h)	%
16	5%	**A**	24	76
20	10%	**A**	24	55
21	1%	**A**	24	17
22	5%	**B**	24	11
23	1%	**B**	24	73
24	0.5%	**B**	18	92
25	Sin catalizador	**B**	24	23

A formaldehído 37% p/p, **B** paraformaldehído. La temperatura de los experimentos se fijó a 82°C. El disolvente era acetonitrilo.

En el caso del formaldehído en solución, se alcanzó el rendimiento más alto (76 %) cuando la cantidad de catalizador fue de 5%mol, a diferencia de cuando se aumentó o se disminuyó la cantidad de $Sc(OTf)_3$ (55 % y 17 %, respectivamente). Se observó un aumento del rendimiento al disminuir la cantidad de $Sc(OTf)_3$ cuando se utilizó paraformaldehído, siendo el mayor rendimiento 92 % cuándo el ácido de Lewis se adicionó en cantidades de 0.5% mol. Estos resultados permitieron fijar al paraformaldehído como agente carbonílico, $Sc(OTf)_3$ como catalizador en cantidades de 0.5%mol a reflujo para así obtener el cicloaducto (**2**) con excelentes rendimientos (92 %). Las entradas 24 y 25 sugieren que existe un efecto catalítico del $Sc(OTf)_3$ a 0.5%mol y una sinergia con la temperatura.

3.2.3 Influencia del solvente en el rendimiento de la reacción. Con $Sc(OTf)_3$ a 0.5%mol, paraformaldehído y una temperatura de 80-82°C, se evaluó el efecto en el rendimiento de la reacción de diferentes solventes listados en la Tabla 3. Encontrándose el acetonitrilo como mejor solvente de la reacción, acorde a las metodologías reportadas para las reacciones imino Diels-Alder catiónica. [9]

Tabla 3. Efecto del disolvente en la eficiencia de la reacción.

Entrada	Disolvente	t(h)	% [a] ([b])
26	H_2O	24	N.R
27	CH_3CN	24	90 (92)
28	DCE	24	22
29	CP	24	28
30	AcOEt	24	27
31	Metanol	24	12
32	THF	24	58

[a] Rendimiento observado por RMN; [b] Rendimiento después de cromatografía en columna; NR, no reacciona; DCE dicloroetano, CP carbonato de propileno, AcOEt acetato de etilo, THF tetrahidrofurano.

3.3 Síntesis de la hexahidro-2H-pirano[3,2-*c*] quinolina (3). La metodología seleccionada (el uso del formiato de amonio/Pd-C como fuente de hidrógeno) permitió realizar la *N*-desbencilación, en tiempos cortos (1 hora) de reacción para obtener el producto deseado **3** (Fig. 2) con rendimientos cuantitativos (97%).

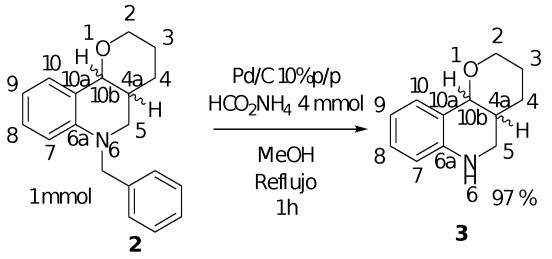


Figura 2. Metodología sintética utilizada para la *N*-desbencilación de 3.

El espectro de resonancia magnética nuclear ^{1}H, muestra el protón N-H como una banda ancha a 3.91 ppm que se solapa con un doble triplete a 3.95 ppm. Las señales para los protones aromáticos H-7, H-8, H-9 y H-10 van desde 7.20 ppm hasta 6.51 ppm, señales que integran para 4 protones. La zona alifática es un poco más compleja para analizar solamente por ^{1}H RMN, sin embargo, a 4.45 ppm existe un doblete correspondiente al único núcleo (H-10b) con un solo protón vecino (H-4a). La zona aromática y el oxígeno del anillo de pirano por sus características electrónicas "desprotegen" este núcleo (H-10b) entrando en resonancia hacia campo bajo. Esta señal es indicativa de que ambos protones (H-10b y H-4a) están orientados hacia el mismo lado (adición *endo* u *exo*). El compuesto (**3**) fue obtenido como sólido amarillo pálido, punto de fusión 76 °C. ^{1}H RMN (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.20 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.08 – 7.03 (m, 1H), 6.67 (td, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 1H), 6.51 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* = 2.9 Hz, 1H), 3.95 (dt, *J* = 10.0, 3.8 Hz, 1H), 3.91 (br.s., 1H), 3.68 (td, *J* = 10.4, 2.8 Hz, 1H), 3.56 (t, *J* = 10.9 Hz, 1H), 3.06 (dd, *J* = 10.9, 3.8 Hz, 1H), 2.12 – 2.04 (m, 1H), 1.96 – 1.87 (m, 1H), 1.84 – 1.78 (m, 1H), 1.78 – 1.70 (m, 1H), 1.47 (qd, *J* = 7.3, 4.5 Hz, 1H). ^{13}C RMN (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 145.00, 130.87, 129.13, 120.85, 117.40, 114.51, 73.74, 67.47, 41.90, 32.55, 25.67, 22.81. $C_{12}H_{15}NO$. Estos datos son acordes a los reportados en la literatura [11].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La metodología tándem secuencial imino Diels-Alder catiónica/*N*-desbencilación desarrollada en esta investigación permite el uso de cantidades bajas de catalizador ($Sc(OTf)_3$ 0.5% mol) empleando condiciones suaves de reacción para la síntesis de HHPQs con excelentes rendimientos. Además, esta metodología posee la capacidad de diversificar estructuralmente estos sistemas y de generar novedosos compuestos heterocíclicos fusionados con potenciales aplicaciones biológicas.

5. REFERENCIAS

[1] HØJFELDT, J.W.; K. AGGER and K. HELIN, *Nature Reviews Drug Discovery*, 12, **2013**, 917.

[2] CHIN, Y.-W. and S.-Y. HAN, *Expert Opinion on Therapeutic Patents*, 25, **2015**, 135–144.

[3] RAI, G.; A. KAWAMURA.; A. TUMBER.; ET AL., *National Center for Biotechnology*

Information (US), **2010**.

[4] ABDEL-MAGID, A.F.; K.G. CARSON.; B.D. HARRIS.; ET AL., *The Journal of Organic Chemistry*, 61, **1996**, 3849–3862.

[5] SPICER, L.D., *Synthetic Communications*, 17, **1987**, 415–418.

[6] ZHAO, X.; M. CHEN.; B. HUANG.; ET AL., *Synthesis*, 50, **2018**, 2981–2989.

[7] MELÉNDEZ GÓMEZ, C.M.; M. MARSIGLIA.; R. ESCARSENA.; ET AL., *Tetrahedron Letters*, 59, **2018**, 22–25.

[8] KOUZNETSOV, V. V.; A.R.R. BOHORQUEZ and L.A. SAAVEDRA, *Synthesis*, 41, **2009**, 4219–4225.

[9] BOHÓRQUEZ, A.R.R.; J. ROMERO-DAZA and M. ACELAS, *Synthetic Communications*, 46, **2016**, 338–347.

[10] KOUZNETSOV, V. V.; C.M.M. GÓMEZ.; L.K.L. PARADA.; ET AL., *Molecular Diversity*, 15, **2011**, 1007–1016.

[11] PEARSON, W.H. and W.K. FANG, *Israel Journal of Chemistry*, 37, **1997**, 39–46.

FLUOROQUINOLONAS ANTIMICROBIANAS SINTETICAS, EVOLUCIÓN, APLICACIONES Y PERSPECTIVAS

José Luis Valencia Peña[1] Carlos Mario Meléndez Gómez[2]

[1] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Barranquilla, Colombia. jlvalencia@mail.uniatlantico.edu.co.
[2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica Barranquilla, Colombia.carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Las fluoroquinolonas son unos de los agentes antibacterianos más importantes que hay en la práctica clínica y que no han perdido vigencia desde la aparición de su molécula predecesora, el ácido nalidixico en el año 1962. Si bien hay algunas fluoroquinolonas que no son útiles en la actualidad por diversos motivos como son sus efectos secundarios y neurotoxicidad, su aporte en el desarrollo de la química para otros compuestos de esta familia llevo a que fuesen evolucionando hasta generar diversos fármacos con un alto grado de potencia y selectividad contra diferentes tipos de microorganismos además de seguridad clínica. Se llevó a cabo un recorrido histórico en términos generales de diversos tipos de agentes antimicrobianos para abordar finalmente la evolución de las fluoroquinolonas (FQs), enfatizando en los mecanismos de acción y quimioterapia de algunas de las fluoroquinolonas más representativas con un breve análisis en las relaciones estructura-actividad de estas finalizando con una descripción de las estrategias de síntesis total.

Palabras clave: Actividad antibacteriana, fluoroquinolonas, síntesis.

1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento y desarrollo de los antibióticos constituye uno de los avances más importantes alcanzados en la medicina pues ha permitido el tratamiento de numerosas patologías producidas por diversos microorganismos. Sin embargo, cuando son utilizados de manera abusiva o errónea, estos acaban desarrollando mecanismos de 'resistencia'. Actualmente han sido reportados nuevos mecanismos de resistencia de microorganismos como la *Escherichia coli, Streptococcus pneumoniae* y la *Mycobacterium tuberculosis*, entre otras, que se propagan a nivel mundial y ponen en peligro la capacidad para tratar enfermedades infecciosas comunes como la tuberculosis (6.4 millones detectados al año) [1] o el cólera con estimaciones superiores a 2,0 millones de casos al año (durante el periodo 2008-2012, un total de entre 1,3 y 4,0 millones de casos).
anuales en 69 países donde el cólera es endémico, lo que da como resultado 21 000 a 143 000 muertes cada año debido a su alta capacidad de resistencia a los antibióticos, con el consiguiente aumento de la discapacidad, muertes y la prolongación de enfermedades [2]. Este trabajo de revisión tiene como objetivo actualizar los conocimientos sobre las fluoroquinolonas (FQs) como uno de los fármacos más importantes en el tratamiento de enfermedades microbianas abarcando un recuento histórico, evolución de los agentes antimicrobianos más importantes en cuanto a su desarrollo biológico y estructural y perspectivas en torno al desarrollo de nuevos agentes más efectivos y menos tóxicos.

2. INFECCIONES BACTERIANAS, IMPLICACIONES Y PERSPECTIVAS

La base del estudio y desarrollo de los agentes antimicrobianos tiene sus orígenes en la lucha contra la sífilis, una enfermedad de transmisión sexual que a principios del siglo XX había causado problemas por sus niveles epidémicos y difícil cura y con la síntesis de la arsfenamina se combatió eficazmente esta enfermedad.[3][4] El verdadero avance en el desarrollo de los agentes antibióticos comenzó después del descubrimiento de la penicilina por Fleming (1928).[5] Posteriormente, se desarrollaron nuevas clases de agentes antimicrobianos, lo que condujo a una edad de oro de la quimioterapia de este tipo hasta la aparición del ácido nalidíxico (1962), un fármaco de quinolona [6], a partir de esta molécula surgieron entonces las cinco generaciones de fluoroquinolonas que se conocen en la actualidad como agentes antimicrobianos de amplio espectro.

3. EVOLUCIÓN DE LOS SISTEMAS ANTIMICROBIANOS FLUOROQUINOLONICOS

Los sistemas antimicrobianos en particular los fluoroquinolónicos han tenido un avance muy singular en los últimos cincuenta años caracterizados que van desde su capacidad de ser modificadas en las diferentes posiciones del heterociclo hasta un amplio campo de acción en el espectro antimicrobiano [7][8]. En el año 1962 aparece el ácido nalidíxico, obtenido por síntesis química con importantes actividades antimicrobianas [5]. Los glicopéptidos, cuyo primer representante de esta familia corresponde a la vancomicina (1953), descubierto en la bacteria *Amycolatopsis orientalis* (anteriormente *Streptomyces orientalis* y *Nocardia orientalis*) [9]. Su uso se reserva como último recurso para afecciones potencialmente mortales[7]. La creciente resistencia bacteriana puede surgir genéticamente a partir de mutaciones y genes horizontales de transferencia (HGT) [10], proceso que incluye la diseminación de genes de resistencia a los antibióticos entre las bacterias, contribuyendo a la evolución de los patógenos [10][11]. En el camino hacia el desarrollo de nuevos antibióticos aparece la delafloxacina (DLX), una nueva fluoroquinolona aprobada a finales del año 2017 , con buena actividad contra un amplio espectro de microorganismos, incluyendo aquellos resistentes a otras fluoroquinolonas [12].

4. SISTEMAS FLUOROQUINOLÓNICOS ANTIBACTERIANOS. ESTRUCTURA, ACTIVIDAD Y EVOLUCIÓN

Las quinolonas (figura 1) trabajan como subunidades estructurales de productos naturales lo que favorece sus propiedades haciéndolas unas moléculas de clasificación heterocíclica muy importantes en farmacología. [13]

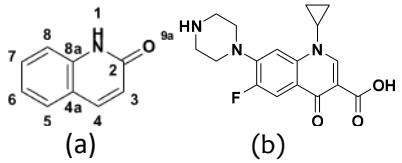


Figura 1. Quinolona (a) y ciprofloxacina (b)

Las modificaciones estructurales se dan de acuerdo con las diferentes sustituciones que se hagan en las posiciones del anillo de la quinolona (figura 1, a). estas fueron evolucionando hasta llegar a la ciprofloxacina (figura 1, b) como una de las FQs más representativas de la familia hasta la delafloxacina (figura 3), recientemente aprobada (2017) por la Federal Drug Administration, FDA. La ciprofloxacina, es un agente antiinfeccioso de amplio espectro y está en la lista de la Organización Mundial de la Salud de Medicamentos Esenciales [14], su acción bactericida resulta de la inhibición de las enzimas topoisomerasa II y topoisomerasa

IV bloqueando la replicación del ácido desoxirribonucleico (ADN) mediante la inhibición de la girasa de ADN [15]. La delafloxacina (DLX) (figura 2) fue desarrollada por Wakunaga Pharmaceutical Co. Ltd., Osaka & Hiroshima, Japón y también por Melinta Therapeutics Inc. [16] [17].

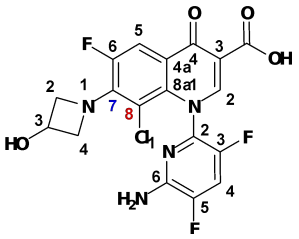


Figura 2. Delafloxacina

Esta molécula tiene tres características, que corresponden a la ausencia de un grupo fuertemente básico en la posición C-7 que le confiere una acidez débil; un átomo de cloro en la posición C-8 que muestra una marcada repulsión de electrones en anillo aromático; la sustitución heteroaromática en la posición N-1 que confiere mayor superficie molecular en comparación con otras fluoroquinolonas [18][19]. Con importante actividad y farmacocinética para un amplio espectro de microorganismos, incluyendo aquellos resistentes a otras fluoroquinolonas, como el *Staphylococcus aureus* [12][20]. Hay una gran ventaja cuando se sustituyen las quinolonas con grupos heterocíclicos como por ejemplo, el piperazilo[21] [22] , lo cual se traduce en más eficiencia contra el *S. aureus, S. epidermis, luteus, B. cereus, E. coli y K. pneumonia* [23]. Si se funcionaliza con oximas, se consigue una mejoría en las actividades contra el *S. aureus* [22].

5. QUIMIOTERAPIA COMO MÉTODO EFECTIVO PARA EL TRATAMIENTO DE INFECCIONES BACTERIANAS. MECANISMOS DE ACCIÓN Y DIANAS TERAPÉUTICAS

Una diana terapéutica es una molécula o proteína con una forma específica sobre la cual actúa un fármaco [24]. La ADN girasa es la molécula diana u objetivo de las fluoroquinolonas, la resistencia a estas se basa en la mutación cromosómica de la bacteria reduciendo el efecto de las FQs sobre la ADN girasa y/o la permeabilidad de la pared celular de la misma bacteria [25]. El ADN, está conformado como cadenas dobles que se entrelazan entre sí para formar una estructura de doble hélice con una torsión adicional de la estructura de doble hilo obligando a la doble hélice a entrecruzarse sobre sí misma [26]. El grado de superenrollamiento del ADN es variable y depende de las diferentes respuestas topológicas de los patógenos debido al estrés ambiental, crecimiento y los procesos de transcripción celular recombinación y replicación de este [27][28]. Las fluoroquinolonas actúan sobre la ADN girasa y la topoisomerasa IV inhibiendo el control del superenrollamiento dentro de la célula, bloqueando la replicación del ADN y causando la muerte celular [29]. A nivel celular, las bacterias pueden volverse resistentes a los antibióticos por tres mecanismos, uno, resistencia enzimática, causando la inactivación del antibiótico, dos, modificación química de la diana o expresión de un antibiótico objetivo alternativo, y tres, cambios en la permeabilidad celular o expresión de las bombas de flujo [30].

6. ESTRATEGIAS SINTÉTICAS

Existen diferentes métodos para la síntesis de fluoroquinolonas que implican la utilización de un sustrato preactivado, síntesis de varios pasos y diversas condiciones de reacción cuyo objetivo es limitar la compatibilidad y el

alcance de los grupos funcionales implicados en estas reacciones [31][32]. El uso de catalizadores de metales de transición también ha sido utilizado para la síntesis de fluoroquinolonas y sus análogos lo cual busca la activación catalítica del enlace C-H para la introducción de los grupos funcionales con actividad antimicrobiana [33]. Métodos como el de reacción intermolecular oxidativa de Mannich entre aminas y cetonas donde no se requiere catalizador son muy utilizados en la actualidad [31]. Existen rutas de producción de análogos de fluoroquinolonas donde la selectividad para la incorporación del grupo o molécula al anillo quinolónico se traduce en moléculas con actividad farmacológica más efectiva mediante alquilaciones en las posiciones C-2 y C-5 del heterociclo [34]. Otro método de síntesis es el intercambio de aminas y la ciclación intramolecular con ciclopropilamina, donde se llevan a cabo dos reacciones de SNAr regioselectivas e hidrólisis de éster [14]. En el método de síntesis de la delafloxacina, por ejemplo, hay a procesos de condensación, sustitución, ciclación, resustitución e hidrólisis en tiempos de reacción relativamente simples para obtener dicha molécula. Un paso clave en este sentido es el átomo de cloro en la posición 8 de la quinolona lo cual le confiere propiedades especiales en cuanto a su mecanismo de acción (figura 3) [35].

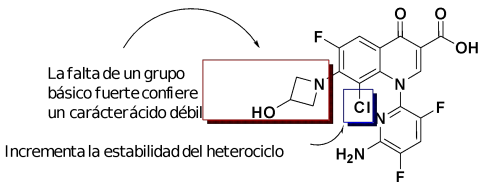


Figura 3. Actividad delafloxacina

7. CONCLUSIONES

Las fluoroquinolonas fueron evolucionando de tal manera que su campo de acción se llegó a lo que es hoy, actividad contra una amplia variedad microrganismos Gram positivos y Gram negativos. Aunque las cinco generaciones de fluoroquinolonas aproximadamente el 30 % de estas posee utilidad clínica pero debido al gran abanico de posibilidades en cuanto a la obtención de fluoroquinolonas y análogos es posible que la continua evolución de estas moléculas facilite la lucha contra microorganismos que cada vez desarrollan métodos más sofisticados de resistencia. Aunque en términos generales los métodos de síntesis conservan prácticamente la misma estructuración y principios de obtención para varias fluoroquinolonas (condensación, sustitución, ciclación, resustitución e hidrólisis) estas rutas para la obtención de FQs están en constante evolución con un único objetivo, obtener compuestos menos citotóxicos, un buen comportamiento farmacocinético y farmacodinámico y más amplitud en su acción antibacteriana.

8. REFERENCIAS

[1] W. H. O. 2018, *Global Tuberculosis Report*, 2018th ed. Geneva: World Health Organization. 1-3. 2018.

[2] World Health Organization, *World health statistics 2018: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals*, 2018th ed. Geneva: World Health Organization 2018 16-17 2018.

[3] I. Simms, "Syphilis," *Int. Encycl. Public Heal.*, vol. 391, no. 10129, pp. 139–146, 2016.

[4] G. F. Gensini, A. A. Conti, and D. Lippi, "The contributions of Paul Ehrlich to infectious disease," *J. Infect.*, vol. 54, no. 3, pp. 221–224, 2007.

[5] S. B. Singh, K. Young, and L. L. Silver, "What is an 'ideal' antibiotic? Discovery challenges and path forward," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 133, pp. 63–73, 2017.

[6] W. A. Goss and T. M. Cook, "Nalidixic Acid-Mode of Action," pp. 7–8, 1975.

[7] R. Aminov, "History of antimicrobial drug discovery: Major classes and health impact," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 133, pp. 4–19, 2017.

[8] J. L. Lau and M. K. Dunn, "Therapeutic peptides: Historical perspectives, current development trends, and future directions," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 26, no. 10, pp. 2700–2707, 2018.

[9] V. Yarlagadda, P. Akkapeddi, G. B. Manjunath, and J. Haldar, "Membrane active vancomycin analogues: A strategy to combat bacterial resistance," *J. Med. Chem.*, vol. 57, no. 11, pp.

4558–4568, 2014.
[10] P. Durão, R. Balbontín, and I. Gordo, "Evolutionary Mechanisms Shaping the Maintenance of Antibiotic Resistance," *Trends Microbiol.*, vol. 20, pp. 1–15, 2018.
[11] N. W. Schmidt, S. Deshayes, S. Hawker, A. Blacker, A. M. Kasko, and G. C. L. Wong, "Engineering persister-specific antibiotics with synergistic antimicrobial functions," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 8786–8793, 2014.
[12] F. J. Candel and M. Peñuelas, "Delafloxacin: Design, development and potential place in therapy," *Drug Des. Devel. Ther.*, vol. 11, pp. 881–891, 2017.
[13] X. Chu *et al.*, "Quinoline and quinolone dimers and their biological activities: An overview," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 161, pp. 101–117, 2019.
[14] H. Lin, C. Dai, T. F. Jamison, and K. F. Jensen, "A Rapid Total Synthesis of Ciprofloxacin Hydrochloride in Continuous Flow," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 56, no. 30, pp. 8870–8873, 2017.
[15] L. M. J. Fisher L. Mark, "Ciprofloxacin and the Fluoroquinolones," vol. 87, pp. 2–8, 1989.
[16] P. Fernandes and E. Martens, "Antibiotics in late clinical development," *Biochem. Pharmacol.*, vol. 133, pp. 152–163, 2017.
[17] S. Mitchell and R. M. Humphries, "New and Novel Agents Targeting Resistant Gram-Negative Bacteria: A Review for the Clinical Microbiologist," *Clin. Microbiol. Newsl.*, vol. 40, no. 18, pp. 147–155, 2018.
[18] J. M. Remy, C. A. Tow-Keogh, T. S. McConnell, J. M. Dalton, and J. A. Devito, "Activity of delafloxacin against methicillin-resistant Staphylococcus aureus: resistance selection and characterization.," *J. Antimicrob. Chemother.*, vol. 67, no. 12, pp. 2814–2820, Dec. 2012.
[19] A. Mullard, "2017 FDA drug approvals," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 17, no. 2, pp. 81–85, 2018.
[20] C. Cain, "Rediscovering antibiotics," *SciBX Sci. Exch.*, vol. 5, no. 46, pp. 1–3, 2012.
[21] A. Foroumadi *et al.*, "Synthesis and antibacterial activity of N-(5-benzylthio-1,3,4-thiadiazol-2- yl) and N-(5-benzylsulfonyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)piperazinyl quinolone derivatives," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 15, no. 20, pp. 4488–4492, 2005.
[22] S. Ghodsi, S. Fouladi, H. A. Safari, and M. Taghi-Ganji, "Synthesis and characterization of new fluoroquinolones containing an n substituted piperazine moiety," *Asian J. Chem.*, vol. 21, no. 4, pp. 3037–3040, 2009.
[23] N. Rameshkumar, M. Ashokkumar, E. H. Subramanian, R. Ilavarasan, and S. K. Sridhar, "Synthesis of 6-fluoro-1,4-dihydro-4-oxo-quinoline-3-carboxylic acid derivatives as potential antimicrobial agents," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 38, no. 11–12, pp. 1001–1004, 2003.
[24] F. Jesús, *Farmacología Humana*. 7-8 .1997.
[25] L. S. Redgrave, S. B. Sutton, M. A. Webber, and L. J. V Piddock, "Fluoroquinolone resistance: Mechanisms, impact on bacteria, and role in evolutionary success," *Trends Microbiol.*, vol. 22, no. 8, pp. 438–445, 2014.
[26] S. Somasundaram and K. Manivannan, "An overview of fluoroquinolones," *Annu. Rev. Res. Biol.*, vol. 3, no. 3, pp. 296–313, 2013.
[27] E. Sachlos and D. Auguste, *Bioquímica Ilustrada*, vol. 29, no. 34. 2008.
[28] G. Karp, "Biologìa celular y molecular, conceptos y experimentos," pp. 40–79, 2014.
[29] A. Wohlkonig *et al.*, "Structural basis of quinolone inhibition of type IIA topoisomerases and target-mediated resistance," *Nat. Struct. Mol. Biol.*, vol. 17, no. 9, pp. 1152–1153, 2010.
[30] J. M. A. Blair, M. A. Webber, A. J. Baylay, D. O. Ogbolu, and L. J. V Piddock, "Molecular mechanisms of antibiotic resistance," *Nat. Rev. Microbiol.*, vol. 13, no. 1, pp. 42–51, 2015.
[31] A. Naeem, S. L. Badshah, M. Muska, N. Ahmad, and K. Khan, "The current case of quinolones: Synthetic approaches and antibacterial activity," *Molecules*, vol. 21, no. 4, 2016.
[32] J. Wu, S. Xiang, J. Zeng, M. Leow, and X. W. Liu, "Practical route to 2-quinolinones via a Pd-catalyzed C-H bond activation/C-C bond formation/cyclization cascade reaction," *Org. Lett.*, vol. 17, no. 2, pp. 222–225, 2015.
[33] H. Alper, J. Guson, F. Zeng, and N. Alwis, "Synthesis of 2 (1 H) - Quinolinones via Pd-Catalyzed Oxidative Cyclocarbonylation of 2 - Vinylanilines," *Org. Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 1998–2001, 2013.
[34] D. Kang and S. Hong, "Rh(III) and Ru(II)-catalyzed site-selective C-H alkynylation of quinolones," *Org. Lett.*, vol. 17, no. 8, pp. 1938–1941, 2015.
[35] R. Hanselmann, G. Johnson, M. M. Reeve, and S. Huang, "Delafloxacin Abstract" vol. 13, no. 1, pp. 54–59, 2009.

IMPLEMENTACIÓN DE SIG EN UN CULTIVO DE CACAO Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (CÁSCARA DE CACAO) COMO ALTERNATIVA DE BIORREMEDIACIÓN

Mejía-Agudelo, Yisel; Ortiz-García, Juan; García-Alzate, Luz Stella*

Programa de Ingeniería Geográfica y Ambiental. Facultad de Ingenierías. Grupo de Investigación Gerencia de la Tierra. Universidad La Gran Colombia sede Armenia-Colombia.
*garciaalzluz@miugca.edu.co

Resumen

La implementación de un Sistema de Información Geográfica SIG, genera información acerca de cualquier actividad siendo vital para el desarrollo de toda sociedad moderna, cuanto más completa y actualizada sea esta información, más útil será para el desarrollo de dicha sociedad, generando alternativas medio ambientales. El objetivo de esta investigación fue implementar un SIG en un cultivo de cacao *Theobroma cacao* L. y caracterizar fisicoquímicamente la biomasa lignocelulósica (cáscara de cacao) como alternativa de biorremediación. Se realizó la implementación de un SIG para establecer el flujo de lixiviados producidos en el beneficio del cacao y la caracterización fisicoquímica del residuo vegetal (cáscara de cacao) teniendo en cuenta parámetros como humedad, lignina y celulosa, entre otros, para establecer los posibles usos para este tipo de residuos. El SIG reportó un flujo medio para la producción de lixiviados en el tercer trimestre del año 2018; en cuanto a la caracterización fisicoquímica está generó un porcentaje de humedad del 84,345±0,002 y de lignina y celulosa del 45,227±0,184 y 30,700±0,753, respectivamente. La producción de cacao en el tercer trimestre del año 2018 reportó un flujo medio de acuerdo a lo establecido por el SIG, donde la biomasa lignocelulósica (cáscara de cacao) *Theobroma cacao* L. teniendo en cuenta la caracterización fisicoquímica, puede ser empleado como medida para la regulación de residuos, siendo una alternativa de biorremediación de uso agroindustrial.

Palabras clave: biomasa; biorremediación; caracterización; lixiviados; residuos; subproductos; SIG.

1. INTRODUCCIÓN

"El manejo integral de información acerca de cualquier actividad es vital para el desarrollo de toda sociedad moderna, cuanto más completa y actualizada sea esta información, más útil será para el desarrollo de dicha sociedad" [1]. Dicho manejo integral se obtiene por medio de la implementación de sistemas organizados, por ende, los Sistema de Información Geográfica (SIG) constituyen una herramienta innovadora para manipular la información espacial en las organizaciones, el cual permita generar un correcto análisis y facilite a su vez la oportuna toma de decisiones mediante la obtención de información de alta calidad con la finalidad de reducir la incertidumbre, como lo describe [2] La implementación de un SIG se ejecuta con el objetivo de realizar una

representación de los distintos objetos del mundo real. Es así, como en un SIG es posible utilizar información de carácter espacial por medio de la separación de las diferentes capas temáticas para realizar con ellas procesos informáticos que lleven a la obtención de nueva información geográfica.

Se pretende exponer el desarrollo de una herramienta SIG que permita a los usuarios la interacción y el análisis de información geográfica asociada al flujo de lixiviados de un cultivo de cacao *Theobroma cacao* L., a través de la manipulación de las debidas capas y la asignación de los determinados atributos, proporcionando la fácil visualización y consulta de los datos obtenidos en el mapa; esto debido a la alta producción de biomasa lingnocelulósica del cacao, la cual genera cerca del 90% de residuos, los cuales empiezan proceso de descomposición orgánica de manera acelerada, generando problemas de proliferación de insectos, olores féticos, aumento de volúmenes de residuos, enfermedades a los cultivos, entre otros; como lo manifiestan [3] .

Con esto, el objetivo de esta investigación fue implementar un SIG en un cultivo de cacao *Theobroma cacao* L. y caracterizar fisicoquímicamente la cáscara de cacao como alternativa de biorremediación.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Implementación de un SIG sobre el flujo de lixiviados en el cultivo de cacao

Se realizó un modelado de drenaje sencillo con una precisión de 10 m a través de un modelo digital de elevación, con asignación de cercanías de las vías a los cultivos y su área de influencia, sobre los drenajes sencillos, con una asignación de categorías y digitalización cartográfica base; para finalmente determinar el flujo de los lixiviados y su dirección durante el tercer trimestre del año 2018 para la finca Paraná ubicada en La Tebaida Quindío, empleando el programa ArcGis 10.0.

2.2 Obtención de la biomasa lignocelulósica (cáscara de cacao):

El material vegetal de esta investigación (cáscara de cacao) fue suministrado por Finca Paraná ubicada en La Tebaida Quindío. Las determinaciones fueron llevadas a cabo en los laboratorios del Campus Ciudadela del Saber La Santa María, Universidad La Gran Colombia.

2.3 Caracterización fisicoquímica de la biomasa lignocelulósica

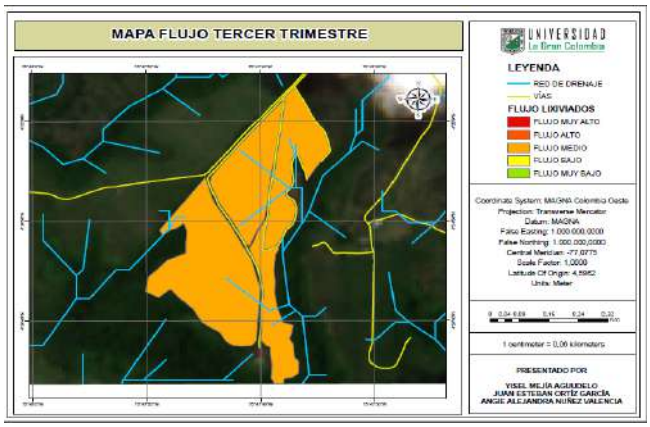
Se realizaron las determinaciones de porcentajes de humedad, cenizas, fibra, grasas, lignina y celulosa, donde se emplearon diferentes normas y protocolos para cada determinación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del flujo de lixiviados generado por la degradación orgánica en la obtención del grano de cacao y la caracterización fisicoquímica de la cáscara de cacao, se muestran en el mapa 1 y la tabla 1. En el mapa 1, se observa los resultados generados por la unión y clasificación de la Información espacial correspondiente a la finca Paraná, en el cual se observan las capas de los polígonos del cultivo, la red de drenaje y vías asociadas al sector, donde a través de una ponderación de relaciones espaciales se asignó al tercer trimestre del año 2018, un valor de flujo medio regido por la síntesis de la tasa de producción del cultivo junto a la precipitación presente en la zona de estudio. Esta metodología de ponderación de datos espaciales y no espaciales, se basó en la matriz de riesgo presentada por [4], en el cual se conjugó información

cuantitativa y de carácter geográfica para establecer las categorías de riesgo bajo, riesgo medio y riesgo alto, ntra en demostrándonos según el mapa que la generación de lixiviados producidos en el beneficio del cacao se encue riesgo medio.

Debido a la falta de información espacial y química del sector agrícola dedicado al cultivo de cacao *Theobroma cacao* L., se desarrolló un SIG con la capacidad informativa de suplir diferentes dudas frente al cultivo. La caracterización fisicoquímica de la cáscara de cacao permite indicar que este residuo vegetal esta siendo subvalorado debido a que los resultados muestran el potencial para generar alternativas de uso agroindustrial. Como se muestra en la tabla 1, este residuo cuenta con variables que le dan alto valor agregado que puede ser empleado a diferentes fines.



Mapa 1. Flujo de lixiviados producidos en el cultivo de cacao *Theobroma cacao* L.

Tabla 1. Caracterización del residuo vegetal (cáscara de cacao)

Variable (±D.S)	Residuo vegetal (Cáscara de cacao)
Humedad (%)	84,345±0,002
Cenizas (% bs)	8,234±0,003
Grasa (% bs)	0,07±0,004
Fibra (% bs)	6,73±0,012
Lignina (% bs)	45,227±0,184
Celulosa (% bs)	30,700±0,753

(±D.S): desviación estándar. bs: base seca.

Los compuestos más i mportantes de la biomasa son: la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. Estos biopolimeros se encargan de dar resistencia al ataque físico, químico y biológico del material de biomasa. Los materiales lignocelulósicos son clasificados de acuerdo a la función de

proporción de celulosa y lignina; si la muestra es dura se encuentra compuesta de celulosa unida a bajas concentraciones de lignina y la blanda es lo opuesto [5]. La cáscara de cacao es un material maderero blando bastante rígido que ofrece al material mayor resistencia estructural y esto se observa por los altos porcentajes de lignina (45,227±0,184), demostrando que es un material de difícil acceso a la celulosa, como lo establece [6], siendo similar a lo obtenido por [7] para muestras de cáscaras de cacao a diferentes tamices con valores entre 33,43 y 45,39 %. Mientras que, para los valores obtenidos de celulosa, estos presentaron valores superiores (30,700±0,753) en comparación con lo obtenido por [7] esto debido al uso del ácido sulfúrico que hace que la celulosa se degrade en azúcares y éstos se degraden a su vez produciendo dos compuestos derivados del furano: el furfural que se forma a partir de las pentosas (xilosa) y el 5-hidroximetilfurural que se forma a partir de las hexosas (glucosa), como lo establece [8].

Uno de los posibles usos que se le pueden dar a este tipo de residuo vegetal es como sustrato para el desarrollo de cuerpos fructíferos como lo establecen [9] y [10] teniendo en cuenta las variables pH, porcentajes de humedad, lignina y celulosa como condiciones necesarias para esta biorremediación; donde la materia orgánica facilita el transporte de nutrientes, incrementa la actividad microbiana, y permitiendo mayor retención de agua, lo que genera sistemas biológicos con mejores condiciones, con características químicas y biológicas adecuadas, como lo representan [10]. Es por lo anterior, que se obtienen ciertos productos a partir de la herramienta SIG, como lo son un modelo digital de elevación, la representación del drenaje y vías óptimas para el trasporte de productos, cartografía base, puntos coordenados con información química, todo referente a la zona de estudio. Es así, que mediante el uso de toda la información es posible visualizar el impacto del flujo de lixiviados que se derivan del proceso de descomposición del cacao, sobre los afluentes del sector en relación con la intensidad periódica de las precipitaciones, al igual que la identificación de la dirección y desembocadura de éstas mismas corrientes. Y finalmente con la caracterización fisicoquímica del material vegetal, evaluar su posible uso y generar subproductos mediante herramientas biotecnológicas, para el manejo de residuos agroindustriales.

5. CONCLUSIÓN

La producción de cacao en el tercer trimestre del año 2018 reportó un flujo medio de acuerdo a lo establecido por el SIG, donde la biomasa lignocelulósica (cáscara de cacao) *Theobroma cacao* L. teniendo en cuenta la caracterización fisicoquímica, puede ser empleado como medida para la regulación de residuos, siendo una alternativa de biorremediación de uso agroindustrial.

6. REFERENCIAS

[1] Prieto, J. & Martínez, J. (2004). Uso De La Simulación En Cartografía: Conceptos Básicos Y Aplicaciones. Mapping Interactivo. Universidad de Jaén–España. Recuperado en: http://www.mappinginteractivo.com/plantilla-ante.asp?id_articulo=69

[2] Torres, W. (2015). Implementación de un sistema de información geográfica en la unidad de análisis del departamento de seguridad de naciones unidas para Colombia. (Trabajo de grado). Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá, Colombia. 46 p.

[3] Jaimes, Y. & Aranzazu, F. (2010). Manejo de las enfermedades del cacao en Colombia, con énfasis en monilia. Corpoica, 25-27 p.

[4]. Bolaños, D. & Rojas, A. (2013). Riesgos, amenazas y vulnerabilidades de los sistemas de información geográfica. (Trabajo de grado). Universidad Católica de Colombia, Bogotá, Colombia. 83 p.

[5] Ragauskas, A. (2014). Materials for Biofuels. World Scientific Publishing Company, 4, 7.

[6] Gómez, E.; Ríos, L. & Peña, J. (2013). Efecto del Pretratamiento de Biomasa Maderera en el Rendimiento a Etanol. Información Tecnológica. 24, 113-122 p.

[7]. Torres, Y. (2016). Caracterización de biomasa lignocelulósica (*Theobroma cacao* L.) para su uso en la obtención de etanol por vía fermentativa. (Trabajo de grado). Universidad Santo Tomas. 55 p.

[8] Rabelo, S. (2007). Avaliacao de desempenho do pré- tratamento com peróxido de hidrogenio alcalino para a hidrólise enximática de bagaÇo de cana-de-aÇúcar , Universidade Estadual de Campinas, Campinas-São Paulo.

[9] García-Alzate, L., Duque, A., Padilla, L. & González, L. (2014). Residuos orgánicos domésticos como sustrato para la producción de hongos *Pleurotus ostreatus. Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*. ISSN 0304-2847. 67(2). Supl.II.1194-1196 p.

[10] Miles, P. & Chang, S. (1999). Biología de las setas. Fundamentos básicos y acontecimientos actuales. World Scientific. Editories LTDA. Colombia. 206 p.

REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE UN HUMEDAL, USANDO LAS SEMILLAS DE *Moringa oleífera* COMO COAGULANTE

Riaños Donado, Katerine[1]; Meza Leones, María Carolina[2]; Mercado Martinez, Iván Dario[3]; Olivero Verbel, Rafael Enrique[4]; Angulo Mercado, Edgardo Ramon[5]

[1] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. kriano@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. mcmeza@mail.uniatlantico.edu.co

[3] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. GIA (Grupo de Investigación Agroindustrial). Universidad del Atlántico. Colombia. ivanmercado@mail.uniatlantico.edu.co

[4] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Bioprocesos. Universidad del Atlántico. Colombia. rafaelolivero@mail.uniatlantico.edu.co

[5] Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. edgardoangulo@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

El objetivo de este estudio fue evaluar el poder coagulante que tienen las semillas de Moringa oleífera para tratar el agua de un humedal natural, al comparar los resultados con los obtenidos con el sulfato de aluminio comercial tipo B. Se empleó el test de jarras para simular parte del proceso de clarificación, se determinó la turbidez del agua, antes y después del tratamiento donde se usaron los coagulantes, químico y natural. Mediante un análisis de varianza ANOVA y el test de Duncan, con una confiabilidad del 95%, se estableció que el sulfato de aluminio disminuye la turbidez del agua en un 96%, mientras que las semillas de Moringa oleífera reducen este mismo parámetro en un 64%. Sin embargo, la sustancia natural, se presenta como una alternativa viable para este proceso, porque su uso no involucra efectos negativos para la salud humana y el medio ambiente.

Palabras claves: *Clarificación, Coagulación, Floculación, Sedimentación, Turbidez.*

1. INTRODUCCIÓN

La clarificación es una de las etapas del proceso de potabilización del agua, que tiene como finalidad entre otras, la remoción de color y turbidez. Consta de las fases de coagulación, floculación, sedimentación y filtración [1]. En la primera etapa es necesario agregar sustancias químicas o naturales [2], para desestabilizar las fuerzas que mantienen a las partículas en dispersión en el agua y mediante agitación formar flóculos que posteriormente sedimentarán [3].

Las sustancias utilizadas como coagulantes en la clarificación pueden ser de tres tipos: minerales, polímeros sintéticos y naturales [4]. Sin embargo, el coagulante mineral sulfato de aluminio se considera contaminante [5] porque el aluminio residual presente después de su uso, ocasiona graves problemas en la salud humana, produce el deterioro celular, enfermedades óseas,

Alzheimer, Parkinson, deteriora las células epiteliales intestinales [6-8].

Las semillas de Moringa oleífera son capaces de remover en aguas con baja y alta turbidez este parámetro eficientemente. Además, contribuye a la eliminación de cianobacterias presentes en el agua [9].

La ciénaga de Malambo- Atlántico, con coordenadas geográficas 10°51'19" de latitud norte y a 74°45'23" de latitud oeste [10], se conecta al río Magdalena a través de un terraplén y en ella desemboca el arroyo San Blas, del municipio de Malambo [11]. El agua de este humedal natural actualmente no es apta para consumo humano; sin embargo, es usada por los habitantes de la zona para este fin. Por tal motivo, surge la necesidad de evaluar mediante esta investigación el poder coagulante del sulfato de aluminio y las semillas de Moringa oleífera en el proceso de clarificación del agua de la ciénaga de Malambo-Atlántico.

2. METODOLOGÍA

Se realizó un muestreo en las orillas del humedal natural conocido. El agua fue almacenada a temperatura ambiente y transportada al laboratorio de Biotecnología de micro algas de la Universidad del Atlántico, en donde se midió su turbidez (TB 300 IR, Lovibond) y su pH (ST2100, OHAUS).

Se recolectaron 700 vainas que fueron peladas y trituradas en una licuadora industrial de alto impacto (LI-5A, INMEZA). El polvo obtenido se tamizó (Tyler, con abertura de 1.0 mm). Por último, el polvo fino se sometió al método de extracción de grasas Shoxlet, luego se secó durante 30 minutos (F48055-60, THERMO SCIENTIFIC), se empacó y se almacenó.

Se pesó 1 g de sulfato de aluminio comercial tipo B y se disolvió en 100 mL de agua destilada. El mismo procedimiento se realizó con las semillas de Moringa oleífera. Las dosis de coagulante aplicadas de sulfato de aluminio fueron de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L. Para las semillas de Moringa oleífera, se determinó mediante ensayos preliminares las mejores dosis, cuyos resultados fueron 750, 770, 790, 810, 830 y 850 mg/L.

Se simuló parte del proceso de clarificación, usando el test de jarras (FC6S, VELP), siguiendo los parámetros establecidos por la NTC 3903 de 1996.

Se elaboró un diseño factorial categórico de un solo factor, dosis del coagulante. Los resultados conseguidos en las 3 corridas para cada coagulante, se tabularon y analizaron en el programa estadístico Statgraphics Centurion XVI.II versión gratis en línea. Se efectuó un análisis de varianza ANOVA y el test de Duncan.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El agua cruda objeto de estudio, presentó una turbidez incial de 56,5 UNT y 7,27 unidades de pH. Segun la Resolución 2115 de 2007, el agua destinada para el consumo humano debe cumplir con parametros fisicoquimicos y microbiologicos, tales como entre 6,5 – 9,0 unidades de pH y una turbidez máxima de 2 UNT [12]; por lo tanto, el agua recolectada de la cienga de Malambo no cumplió con los requisitos de turbidez para ser consumida por los seres humanos.

En la Figura 1 se presenta la turbidez final del agua después del tratamiento con sulfafo de aluminio. La turbidez del agua se redujo de 56,5 UNT a 23, 1 UNT, cuando se usó 10 mg/L de sulfato de aluminio. Sin embargo, con una dosis de 20 mg/L, la turbidez disminuye hasta 1,8 UNT. Para las dosis de 40, 60, 80 y 100 mg/L la turbidez final se mantiene en 0,1 UNT.

En la Tabla 1 se presenta el análisis de varianza ANOVA. Si el valor P es < 0,05 el factor analizado influye sobre la variable respuesta objeto de estudio, cuando el valor

P es > 0,05 el factor no tiene ninguna incidencia. El valor P = 0,02 de la Tabla 1, identifica que la dosis de coagulante, sulfato de alumnio, incide sobre la turbidez del agua del humedal. El test de Duncan es utilizado para determinar la diferencia significativa que existe entre las medias de los niveles de un factor.

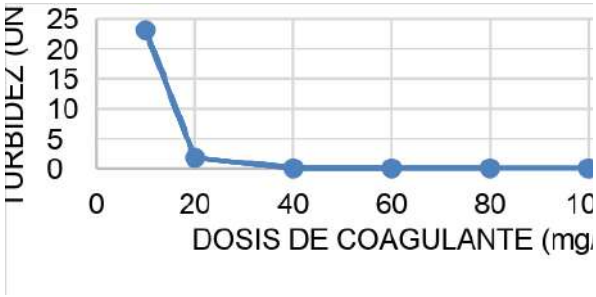


Figura 1. Turbidez del agua después del tratamiento usando sulfato de aluminio.

Para seleccionar la mejor dosis de coagulante, sulfato de alumnio, se utiliza la Tabla 2 donde la única X que no se encuentra alineada en los grupos homogéneos es la dosis de 10 mg/L, indicando que a esta concentración de coagulante químico, se presenta la más alta turbidez del agua del humedal.

Tabla 1. Análisis de varianza ANOVA para el sulfato de aluminio.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón F	Valor P
Entre grupos	1288,35	5	257,67	3,89	**0,02**
Intra grupos	794,29	12	66,19		
Total (Corr.)	2082,64	17			

Fuente. Statgraphics Centurion XVI.II versión gratis en línea.

Por lo tanto, se pueden emplear las dosis de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L para obtener el menor valor de turbidez final. Sin embargo, debe utilizarse la menor cantidad de sustancia posible, con la que se obtenga el menor valor de turbidez final, por lo cual se estable como dosis óptima, 20 mg/L de sulfato de aluminio, que disminuyó la turbidez del agua objeto de estudio a un valor de 1,8 UNT y se obtuvo una reducción del 96%.

Tabla 2. Test de Duncan para el sulfato de aluminio.

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
100	3	0,1	X
40	3	0,1	X
60	3	0,1	X
80	3	0,1	X
20	3	1,8	X
10	3	23,1	X
Contraste		Sig.	Diferencia
10 – 20		*	**21,23**
10 – 40		*	**22,99**
10 – 60		*	**22,99**
10 – 80		*	**22,99**
10 – 100		*	**22,99**
20 – 40			1,75
20 – 60			1,75
20 – 80			1,75
20 – 100			1,75
40 – 60			0
40 – 80			0
40 – 100			0
60 – 80			0
60 – 100			0
80 – 100			0

*Indica diferencia significativa.

Fuente. Statgraphics Centurion XVI.II versión gratis en línea.

Como han demostrado otros investigadores, en el año 2010, una dosis de 30 mg/L de sulfato de aluminio, disminuye la turbidez de un agua sintética en un 95%, obteniendo una turbidez final de 0,8 UNT [13].

Durante el 2016 se encontró que el tratamiento con sulfato de aluminio reduce la turbidez del agua de la corriente de Cavouco en Brazil, en un 56,52%, siendo

inicialmente 37,95 UNT y finalizando en 16,5 UNT [14].

Para agua del río Magdalena, con una turbidez de 276 UNT, se utiliza una dosis de 35 mg/L de sulfato de aluminio, obteniendo una turbidez final de 0,55 UNT. Bajo estas características se remueve el 99,8% de este parámetro[15].

Posteriormente, se simuló nuevamente parte de la clarificación del agua, usando como coagulante las semillas de *Moringa oleífera*. Los resultados de turbidez después del tratamiento se presentan en la Figura 2.

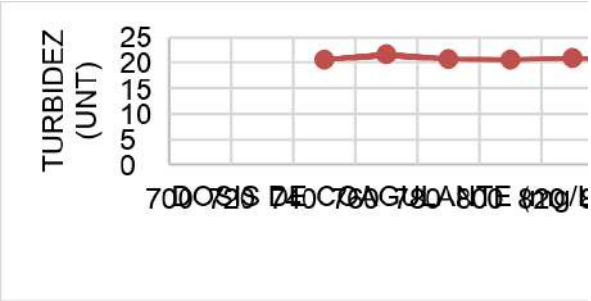


Figura 2. Turbidez del agua después del tratamiento usando semillas de moringa.

El análisis de varianza ANOVA se da a conocer en la Tabla 3, donde el valor P = 0,31 indica que no existe ninguna influencia del factor, dosis de coagulante, sobre la turbidez del agua de la ciénaga de Malambo.

Tabla 3. Análisis de varianza ANOVA para las semillas de *Moringa oleífera*.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón F	Valor P
Entre grupos	2,20	5	0,44	1,33	**0,31**
Intra grupos	3,99	12	0,33		
Total (Corr.)	6,19	17			

Fuente. Statgraphics Centurion XVI.II versión gratis en línea.

En la Tabla 4, se muestra el test de Duncan para el coagulante natural. Todas las X se encuentran alineadas en el grupo homogéneo, indicando que no se presenta ninguna incidencia en la turbidez del agua objeto de estudio, según las dosis que se adicionen. Cualquiera de las 6 dosis de coagulante natural 750, 770, 790, 810, 830 y 850 mg/L pueden ser empleada en el tratamiento del agua y se obtendra la menor turbidez posible.

Tabla 4. Test de Duncan para las semillas de *Moringa oleífera*.

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
850	3	20,6	X
810	3	20,6	X
750	3	20,6	X
790	3	20,7	X
830	3	20,9	X
770	3	21,6	X
Contraste		**Sig.**	**Diferencia**
750 - 770			-0,93
750 - 790			-0,03
750 - 810			0,03
750 - 830			-0,27
750 - 850			0,07
770 - 790			0,9
770 - 810			0,97
770 - 830			0,67
770 - 850			1,0
790 - 810			0,07
790 - 830			-0,23
790 - 850			0,1
810 - 830			-0,3
810 - 850			0,03
830 - 850			0,33

*Indica diferencia significativa

Fuente. Statgraphics Centurion XVI.II versión gratis en línea.

Con una dosis de la menor cantidad de sustancia natural, 750 mg/L, se generó una reducción de la turbidez del agua del 64%. Esta información coincide con ensayos preliminares elaborados en el año 2013, en la India, usando agua sintética, que establecen que para este tipo de semillas la dosis óptima oscila entre 250-1000 mg/L y al

emplear una dosis de 750 mg/L se remueve la turbidez en un 76,3% [6].
Otros investigaciones afirman que las semillas de *Moringa oleífera* tienen un porcentaje de remoción de turbidez entre el 75-90%, cuando la turbidez inicial es alta, aproximadamente 200 UNT. Por el contrario, si la turbidez es baja, 40 UNT, el porcentaje de remoción alcanza el 50% [16].

En la presente investigación, el sulfato de alumino removió 96% de la turbidez del agua de la ciénaga Malambo, mientras que el coagulante natural lo hizo en un 64%. Al tratarse solo de una parte del proceso de clarificación (coagulación, floculación y sedimentación porque no se incluyó la filtración), las semillas de *Moringa oleífera* son una alternativa viable sin efectos nocivos para el ser humano.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El coagulante químico es mucho más efectivo que el coagulante natural empleado para reducir la turbidez del agua de la ciénaga. Sin embargo, las semillas de *Moringa oleífera* son una alternativa para reemplazar parcialmente al sulfato de aluminio.

5. REFERENCIAS

[1] M. Brandt, K. Johnson, A. Elphinston and D. Ratnayaka. *Twort's Water Supply*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 7ª ed, 2017.

[2] S. H. Kim, B. H. Moon and H. I. Lee, "Effects of pH and dosage on pollutant removal and floc structure during coagulation," *Microchem J,* vol. 68, Marzo 2001, p. 197-203.

[3] S. Choy et al., "Performance of conventional starches as natural coagulants for turbidity removal," *Ecol. Eng*, vol. 94, Septiembre 2016, p. 352-364.

[4] M. Mohammad et al., "Using Chitosan/CHPATC as coagulant to remove color and turbidity of industrial wastewater: Optimization through RSM design," *J Environ Manage*, vol. 211, Abril 2018, p. 347-355.

[5] T.P. Flaton, "Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water", Brain Research Bulletin, vol. 55, no. 2,Mayo 2001, p 187-96.

[6] V. Rondeau, et al., "Aluminum and silica in drinking water and the risk of Alzheimer's disease or cognitive decline: findings from 15-year follow-up of the PAQUID cohort", American Journal Epidemiology, vol. 169, no. 4, Febrero 2009, p 489-96.

[7] S. Poddar, G. Talukder, A. Sharma, "Chromosome Damage Induced by Ferric Chloride in Human Peripheral Lymphocytes", International Journal of Human Genetics, vol. 4, Junio 2004, p 261-264.

[8] M. Djouina, et al., "Toxicological consequences of experimental exposure to aluminum in human intestinal epitelial cells", Food and Chemical Toxicology, vol. 91, Marzo 2016, p. 108, 116.

[9] H. M. de Paula et al. "Dosage optimization of Moringa oleifera seed and traditional chemical coagulants solutions for concrete plant wastewater treatment," J clean prod, vol. 174, Febrero 2018, p. 123-132.

[10] Get a map. Ciénaga malambo/Atlántico. [PDF]. Disponible en: http://es.getamap.net/mapas/colombia/atlantico/_malambo_cienaga

[11] Plan de ordenamiento y manejo de la cuenca hidrográfica del río Magdalena en el departamento del Atlántico, POMCA, 2007 [PDF]. Disponible en: https://www.car.gov.co/index.php?idcategoria=43372&download=Y¨.

[12] J. Cogollo, "Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: caso del hidroxicloruro de aluminio", Dyna, Volumen 78, Número 165, p. 18-27, 2011.

[13] W. Jasper, et al., "Nutrient composition of Moringa oleifera leaves from two agro ecological

zones in Ghana", African Journal of Plant Science, vol. 8, no. 1, pp. 65-71, Jan 2014.

[14] J. Souza Freitas, et al., "Evaluation of using aluminum sulfate and water soluble Moringa oleifera seed lectin to reduce turbidity and toxicity of polluted stream water", Chemosphere, vol. 163, Noviembre 2016, p. 133-141.

[15] R. Olivero, I. Mercado, L. Montes, "Remoción de la turbidez del agua del río Magdalena usando el mucílago del nopal Opuntia ficus-indica", Producción + Limpia, vol. 8, no. 1, Enero 2013, p 19-21.

[16] M. Pritcharda, et al., "A study of the parameters affecting the effectiveness of Moringa oleifera in drinking water purification", Physics and Chemistry of the Earth, vol. 35, no. 13-14, Diciembre 2010, p. 791-797.

MODULADORES EPIGENÉTICOS COMO ALTERNATIVA DE TRATAMIENTO SOBRE DIVERSOS TIPOS DE CÁNCER

Rodelo Gutiérrez, Jorseth[1]; Rosales Rada, Wendy[2]; Meléndez Gómez, Carlos Mario [1]

[1] Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co.

[2] Microbiología. Facultad de ciencias de la salud. Grupo de Investigación Avanzada en Biomedicina. Universidad Libre Seccional Barranquilla, Km 7 antigua vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia.

Resumen

La cromatina como unidad estructural del cromosoma y sus posibles modificaciones, son considerados aspectos relevantes para la regulación de la expresión génica y ha despertado un alto interés para comprender los mecanismos que regulan enfermedades como el cáncer, ya que se ha demostrado que los cambios sobre la cromatina y la desregulación de este proceso pueden provocar mutaciones y alteraciones sobre su estructura, lo que puede desencadenar en oncogénesis. La epigenética juega un rol fundamental en el estudio de las modificaciones en la expresión génica, las cuales se heredan de una célula a otra, pero que no generan cambios en la secuencia de nucleótidos del ADN, dichas modificaciones se realizan principalmente sobre la cromatina y corresponden a la metilación del ADN, modificaciones post-traduccionales de histonas, remodelación de la cromatina dependiente de ATP y el silenciamiento génico por miARN. Estos mecanismos epigenéticos hoy en día son objeto de estudio para comprender los roles biológicos de las proteínas diana y las posibles terapias; y en años recientes ha llevado al descubrimiento de moduladores epigenéticos como los inhibidores DNMT, inhibidores HDAC e inhibidores de Bromodominios, algunos ya como fármacos aprobados y otros aún en ensayos clínicos. El siguiente trabajo de revisión se enfoca en la recopilación y estructuración de información actualizada que aporte al conocimiento y comprensión de los mecanismos y moduladores epigenéticos, las estrategias de síntesis química aplicada a la diversidad estructural de los moduladores epigenéticos usados en cáncer y las relaciones estructura-actividad en la aplicabilidad de estos como estrategia terapéutica.

Palabras claves: *Cáncer, cromatina, epigenética, moduladores epigenéticos, histonas*

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de las enfermedades oncológicas ha ido evolucionando hacia una terapia dirigida a mutaciones genéticas específicas que permiten un diagnóstico y tratamiento oportuno. El desarrollo de biomarcadores epigenéticos en oncología y el creciente conocimiento de las bases moleculares del cáncer han desempeñado un papel fundamental para conocer los mecanismos celulares y moleculares que intervienen en el desarrollo de un tumor y cómo éstas alteran la expresión de los genes en este tipo de patologías. [1] Los cambios estables y reversibles en la expresión de los genes alteran la estructura y condensación de la cromatina [2] a través de mecanismos epigenéticos como la modificación covalente de histonas, la metilación del ADN, remodelado de la cromatina dependiente de ATP y el silenciamiento génico mediado por microARN (ARN no codificante). [3]

Estos mecanismos son fundamentales para conocer los patrones correctos de expresión de los genes y el origen de diversas y numerosas patologías como el cáncer, [4] convirtiéndose en un área de estudio prometedora debido a que las modificaciones químicas o marcas epigenéticas sobre las histonas y el ADN son reversibles, en contraste con una mutación genética que es de tipo irreversible.[5] Recientemente se han reportado fármacos epigenéticos aprobados por la FDA para la terapia de cánceres hematológicos que actúan sobre este tipo de dianas terapéuticas como son la azacitidina y decitabina que actúan sobre las DNMT; vorinostat, romidepsin y beleodaq que actúan sobre las HDAC; y otra serie de moléculas que se encuentran en ensayos clínicos. Por medio de enfoques basados en la estructura se logró optimizar la interacción de éstas moléculas para el reconocimiento de enzimas, analizando los sustratos proteicos, mecanismos intermedios y estructura química, conduciendo al diseño de moléculas más eficaces y potentes. [5]

2. METODOLOGÍA

Se realizó una revisión sistemática de la literatura científica especializada publicada en los últimos 10 años, analizando los aspectos más relevantes sobre los mecanismos y moduladores epigenéticos en Cáncer como también estrategias de síntesis aplicadas a la diversidad estructural y relaciones estructura actividad en la aplicabilidad de estos sistemas como estrategia terapéutica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han identificado 3 clases de dominios proteicos conservados que pueden reconocer los mecanismos epigenéticos ya sea de manera individual o combinada. Estos complejos proteicos incluyen "escritores", "borradores" y "lectores". [6]

Los escritores epigenéticos dan lugar a las modificaciones de las histonas y se encargan de establecer marcas epigenéticas en los aminoácidos de las colas de las histonas o en el ADN. Las DNMT (ADN metil transferasa) y HAT (Histona acetil transferasa) son escritores epigenéticos que colocan grupos metilos y acetilos en las colas de las histonas respectivamente. [7] Los borradores epigenéticos regulan la eliminación de marcas epigenéticas en el ADN y/o histonas teniendo en cuenta la naturaleza potencialmente reversible de estas marcas Epigenéticas. Las HDACs (Histona desacetil transferasa) es un borrador epigenético que elimina los grupos acetilos de las lisinas de las colas de las histonas. [7] Los Lectores epigenéticos finalmente leen estas marcas epigenéticas, se unen a través de dominios conocidos como bromodominios que pueden reconocer residuos de lisina acetilados o los cromodominios que reconocen residuos de lisina metilados y pueden determinar el resultado final del proceso biológico. [7] Actualmente se adelantan investigaciones que buscan modular o inhibir estos mecanismos epigenéticos en el cáncer por medio de pequeñas moléculas.

3.1 Moduladores Epigenéticos

Se han identificado inhibidores HDAC que muestran eficacia en la inducción o represión de la expresión de los genes, interrupción del ciclo celular, diferenciación, inhibición del crecimiento celular, apoptosis y también inhibiendo la angiogénesis, por lo cual se han usado este tipo de inhibidores (Belinostat, Vorinostat y Panobinostat) (Figura 1) en pacientes con linfoma de células T cutáneo y periférico y en otras patologías hematológicas. [8]

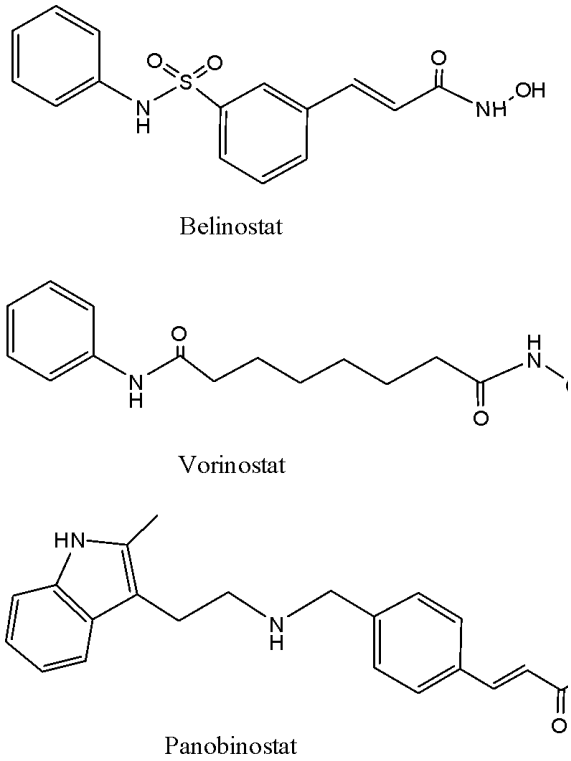


Figura 1. Inhibidores HDAC: Belinostat, Vorinostat y Panobinostat.

Se evidenció además que el análogo del nucleósido 5-azacitidina inhibió la metilación del ADN recién sintetizado por lo que se analizaron diversos análogos de la citidina, con una modificación en la posición 5 del anillo de pirimidina [5-aza-2'-desoxicitidina (5-azaCdR), pseudoisocitidina (ICR) y 5-fluoro-2'-desoxicitidina (FCdR)] (Figura 2), los cuales indujeron la inhibición de la metilación del ADN, proporcionando evidencia experimental de esta serie de análogos alteran los patrones de metilación previamente establecidos. [9]

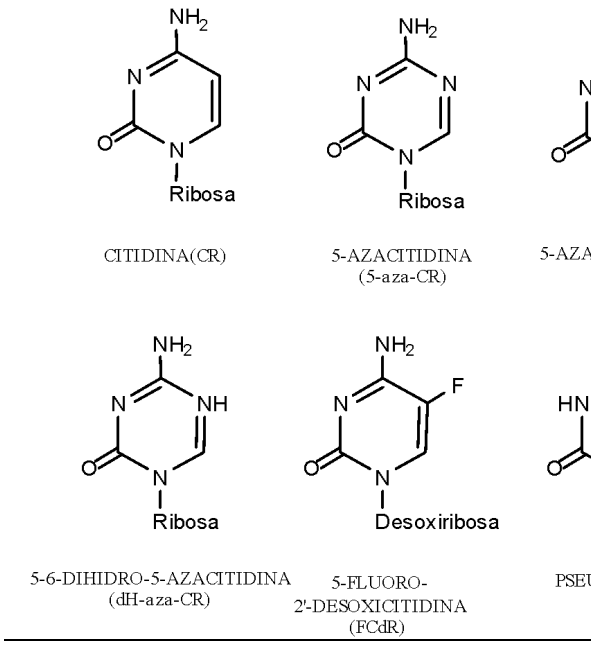


Figura 2. Inhibidores DNMT: Citidina y sus análogos.

Otras investigaciones se han enfocado en el estudio de la (JQ1) triazolo-tienodiazepina (Figura 3), la cual reconoce e interacciona con los residuos de acetil-lisina o bromodominios, encontrando que la unión competitiva de JQ1 desplaza la oncoproteína de fusión BRD4 de la cromatina, lo que provoca efectos antiproliferativos específicos en líneas celulares dependientes de BRD4. Estos datos establecieron una prueba para abordar las interacciones proteína-proteína de los "lectores" epigenéticos y proporcionaron un andamio químico versátil para el desarrollo de sistemas químicos diversos en toda la familia del bromodominio. [10]

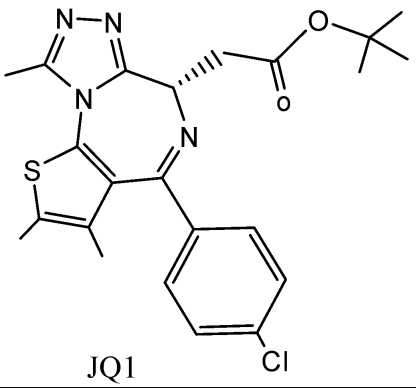
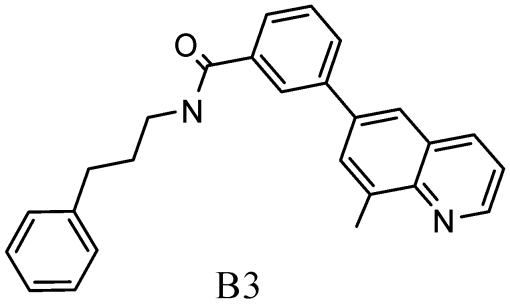
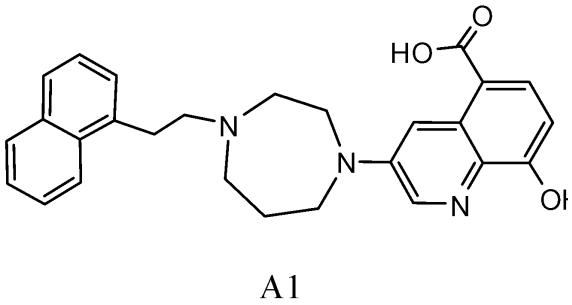


Figura 3. Inhibidor Epigenético de bromodominios.

La influencia de la epigenética en el estudio de sistemas con potencial anticancerígeno, corresponde también al desarrollo de inhibidores selectivos sobres las proteínas tipo KDM, importantes en la proliferación de diversos tipos de cáncer. Se han realizado estudios de la relación estructura-actividad para la identificación y caracterización de nuevos inhibidores de KDM4 que bloquean el crecimiento de células tumorales de próstata, basado en una serie de compuestos sintéticos derivados de la 8-hidroxiquinolina (8HQ), estos mostraron el potencial de la inhibición de las histonas lisina desmetilasas KDM4E y KDM4A, importantes en la inactivación epigenética de la expresión de los genes, probado los efectos de tres nuevos inhibidores de KDM4 (A1, I9 y B3) (Figura 4). [11]





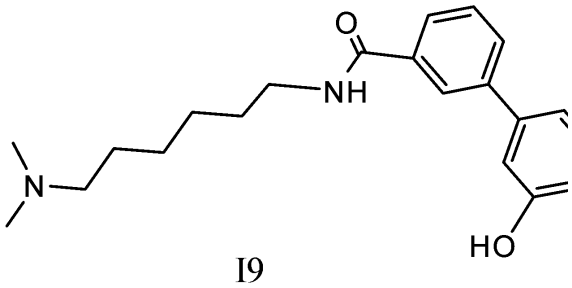


Figura 4. Inhibidores Epigenéticos en ensayos clínicos.

Estos inhibidores suprimieron la actividad catalítica de KDM4B de manera efectiva, encontrando el derivado de la quinolina B3 como el más potente. Estos compuestos también inhibieron la actividad enzimática de otras isoformas KDM4. [12] Se ha reportado también el descubrimiento y caracterización de la molécula KDOAM-25, un potente e inhibidor selectivo de las lisina desmetilasas KDM5 H3K4me3. KDOAM-25 inhibe la desmetilación celular de H3K4me3 en los sitios de inicio de la transcripción y la proliferación de células de mieloma múltiple MM1S. [13]

En las últimas décadas, los péptidos se han convertido en candidatos prometedores en investigación como agentes terapéuticos para diferentes enfermedades debido a su alta especificidad, baja toxicidad y por sus estrechas uniones a sus dianas moleculares. [14] Teniendo en cuenta lo anterior, hoy día existe evidencia científica acerca de la actividad de compuestos similares a péptidos que actúan como remodeladores de cromatina, inhibiendo la interacción proteína-proteína entre BAF57 y el receptor de andrógenos en el cáncer de próstata.

Otras investigaciones sugieren que el desarrollo de un inhibidor DNMT basado en la inhibición / interrupción de la interacción existente entre una DNMT y una proteína de unión a DNMT surge como un futuro prometedor con el fin diseñar estrategias terapéuticas basadas en una adecuada orientación molecular. [15]

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la actualidad el estudio de la genética va más allá del análisis de la secuencia de ADN y se han producido grandes avances, con la introducción del término Epigenética se ha marcado un enfoque evolutivo en el desarrollo de herramientas que permitan la detección de tumores desde sus primeras etapas y tratamiento óptimo de enfermedades oncológicas. El creciente conocimiento de los cambios estructurales de la cromatina, las modificaciones del ADN, las proteínas asociadas al ADN y al ARN del genoma que regulan la expresión génica y los resultados reportados en la literatura sobre el desarrollo de inhibidores epigenéticos, muestran un futuro promisorio para el tratamiento de diferentes tipos de cáncer y con ello se pueda obtener una diversidad estructural de las moléculas existentes, con estudios que relacionen la estructura y la actividad que estas pequeñas moléculas moduladoras ejercen en la maquinaria epigenética del cáncer.

5. REFERENCIAS

[1] A. D. Lagares, "Biomarcadores epigenéticos en cáncer: un pilar de la oncología de precisión," *Genética Médica y Genómica*, vol. 2, no. 2, pp. 31–42, 2018.

[2] R. R. Bestard, "Impacto de la Epigenética en el desarrollo normal y patológico," *Tendencias en Med.*, vol. 44, pp. 121–124, 2014.

[3] B. Pachaiyappan and P. M. Woster, "Design of small molecule epigenetic modulators," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 24, no. 1, pp. 21–32, 2014.

[4] A. T. Hauser, D. Robaa, and M. Jung, "Epigenetic small molecule modulators of histone and DNA methylation," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, vol. 45, pp. 73–85, 2018.

[5] M. Lopez, M. Leroy, C. Etievant, F. ´ederic Ausseil, A. Gagnon, and P. Arimondo, *Drug Discovery in Cancer Epigenetics*. 2016.

[6] K. Datta and K. Kolaja, "Epigenetics: Druggable targets for anti-cancer therapies," *Curr. Opin. Toxicol.*, vol. 6, pp. 79–86, 2017.

[7] Q. Wang, C. L. Walker, and L. S. Trevi, "Phosphorylation of epigenetic ' readers , writers and erasers ': Implications for developmental reprogramming and the epigenetic basis for health and disease," *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, vol. 118, pp. 8–13, 2015.

[8] M. Díaz-Rivavelarde Arozamena, "AVANCES SOBRE EPIGENÉTICA EN CÁNCER," *Univ. Cantab.*, vol. Tesis de g, pp. 1–49, 2016.

[9] P. A. Jones and S. M. Taylor, "Cellular Differentiation, Cytidine Analogs and DNA Methylation," *Cell*, vol. 20, no. May, pp. 85–93, 1980.

[10] P. Filippakopoulos *et al.*, "Selective inhibition of BET bromodomains," *Nature*, vol. 468, no. 7327, pp. 1067–1073, 2010.

[11] G. Rai *et al.*, "Discovery of ML324, a JMJD2 demethylase inhibitor with demonstrated antiviral activity," *Mol. Libr. Progr. (National Cent. Biotechnol. Inf.*, pp. 1–43, 2013.

[12] L. Duan, G. Rai, C. Roggero, Z. Liu, and J.-T. Hsieh, "KDM4 / JMJD2 Histone Demethylase Inhibitors Block Prostate Tumor Growth by Suppressing the Expression of AR and BMYB-Regulated Genes," *Chem.*

Biol., vol. 22, no. 9, pp. 1185–1196, 2015.

[13] A. Tumber *et al.*, "Potent and Selective KDM5 Inhibitor Stops Cellular Demethylation of H3K4me3 at Transcription Start Sites and Proliferation of MM1S Myeloma Cells," *Cell Chem. Biol.*, vol. 24, no. 3, pp. 371–380, 2017.

[14] N. A. Khazanov and H. A. Carlson, "Exploring the Composition of Protein-Ligand Binding Sites on a Large Scale," *PLoS Comput. Biol.*, vol. 9, no. 11, p. e1003321, 2013.

[15] B. I. Díaz-Eufracio, J. J. Naveja, and J. L. Medina-Franco, "Protein – Protein Interaction Modulators for Epigenetic Therapies," in *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, vol. 110, 2018, pp. 65–84.

SÍNTESIS, ESTUDIOS TEÓRICOS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL COMPLEJO $K[Cr(CN)_3(fen)NO]$

Castañeda Trujillo, Lady Diana[1]; Güida, Jorge Alberto[2]

[1] Ciencias Básicas. Escuela de Ciencias Básicas, tecnología e ingeniería. GIEPRONAL. Universidad Nacional Abierta y a Distancia. Colombia. lady.castaneda@unad.edu.co.
[2] Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Exactas. CEQUINOR. Universidad Nacional de La Plata. Argentina. guida@unlp.edu.ar.

Resumen

El plan de trabajo de centró principalmente en la preparación e investigación de complejos inorgánicos (de interés intrínseco, biológico y de potencial aplicación tecnológica), siendo de gran interés aquellos complejos conteniendo como ligando el nitrosilo (NO); con la inserción de algunos ligandos también de interés como la fenantrolina por sus importantes conjugaciones que le pueden aportar ciertas propiedades al metal. Los complejos obtenidos fueron caracterizados mediante el uso de espectroscopía infrarrojo y Raman, UV-visible y RMN. Cabe resaltar que de esta serie de complejos sintetizados, se obtuvieron monocristales, los cuales fueron refinadas mediante la técnica de rayos X de monocristal; obteniéndose estructuras cristalinas nuevas; para la facilidad de la presentación del presente trabajo se mostrará el complejo más representativo $K[Cr(CN)_3(fen)NO]$. En todos los casos los estudios son apoyados por modelos teóricos desarrollados mediante los métodos de la química cuántica como la teoría funcional de la densidad (DFT), mediante funcionales hibridos B_3LYP y la base def2-tzvpd.

Palabras claves: *Nitrosil, complejo, DFT, Funcional, Rayos X.*

1. INTRODUCCIÓN

El óxido nítrico (NO) desempeña un papel importante en procesos bioquímicos, incluyendo el control de la presión arterial, neurotransmisión y la respuesta inmune, entre otros factores [1] Existe un creciente interés en los complejos de metales de transición con ligandos del tipo Π- aceptores, debido al uso de estos compuestos en catálisis homogénea [2-4]; otro punto de interés para los nitrosilos de metales de transición son las investigaciones fotoquímicas, las cuales incluyen el estudio de los estados metaestables o fotoisómeros5 y posibles aplicaciones médicas relevantes como las terapias fotodinámicas [6].

La asombrosa química de coordinación que presenta este ligando no inocente ha convertido a esta molécula en la protagonista de enorme cantidad de publicaciones que involucran complejos metálicos nitrosilados. El resurgimiento de la investigación está motivado por la versatilidad de efectos biológicos descubiertos. La química de los complejos de nitrosilos de cromo $[CrLn(NO)m]_z$, no escapa a las generales de esta ley y presenta además propiedades electrónicas y magnéticas por demás interesantes, lo que hace más atractivo el intento de sintetizar complejos de este tipo, agregando de forma

particular un ligante bidentado como la fenantrolina, que suma un potencial extra en la terapia fotodinámica e interacciones particulares que se producen entre este tipo de complejos con algunas proteínas para el tratamiento del cáncer [1].

2. METODOLOGÍA

Se usó un difractómetro Oxford Xcalibur Gemini proveniente de una fuente de Molibdeno MoKα (λ=0.71073 Å) y monocromador de grafito. Se utilizó un detector Eos, CCD para registrar el patrón de difracción de la sustancia.

El espectro infrarrojo fue medido en un espectrómetro FTIR Bruker Equinox 55 en el rango de 400 – 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1}. Las muestras para estas medidas se prepararon de la manera usual, diluidas en pastillas de KBr. El espectro Raman del sólido se midió a partir de muestras en polvo en un espectrómetro Perkin-Elmer FT-Raman RFs 100/s, utilizando como fuente de luz excitante en la línea de 532 nm, con una resolución espectral de 4 cm^{-1}, en el rango de 100 - 3500 cm^{-1}.

Los espectros electrónicos de UV – Visible se midieron en Acetonitrilo utilizando cubetas de cuarzo, en un espectrofotómetro Shimadzu UV – 2600 / 2700 con 2,0 nm de ancho de banda espectral, en un rango de 185 – 900 nm.

Se asignaron los modos normales de vibración del complejo mediante el uso de métodos computacionales DFT, optimizando la geometría por medio del funcional de Truhlar M06-L y con la base def2-tzvppd. El estudio de la estructura electrónica del complejo se realizó por medio del funcional PBE y con la base lanl2DZ.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$ cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo espacial Pbcm con a=10,268(3) Å, b=17,5058(6) Å, c =19,8482(7) Å, α=β=γ=90° y Z=4. La estructura fue resuelta a partir de 17495 reflexiones con [I •2σ(I)] y refinada a un factor de acuerdo R1=0,0537.

En la Figura 1 se observa la representación ORTEP de la estructura del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$, en esa figura se observa que la fenantrolina reemplaza los cianuros ecuatorial y axial del complejo original cuando el grupo NO se dispone en el eje polar del compuesto.

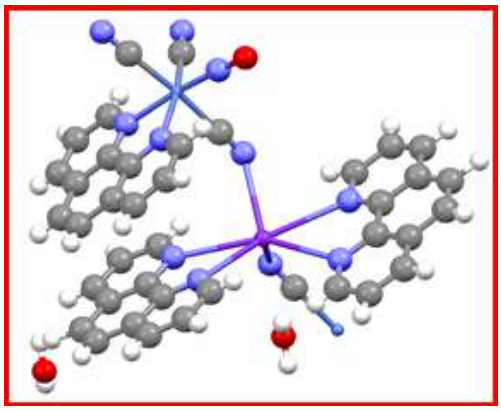


Figura 1. Estructura molecular de $K[Cr(CN)_3fenNO].{}_2fen.H_2O$

La Figura 2 muestra los espectros Infrarrojo (azul) y Raman (rojo) del complejo $K[Cr(CN)_3(fen)NO].2fen.H_2O$. Los modos de estiramientos ν(NO) son fácilmente reconocibles porque las bandas aparecen con muy fuerte intensidad en infrarrojo y muy débiles en Raman. Este modo se observa en el espectro infrarrojo desdoblado a aproximadamente 1888 cm^{-1} y el sobretono a 3755 cm^{-1}.

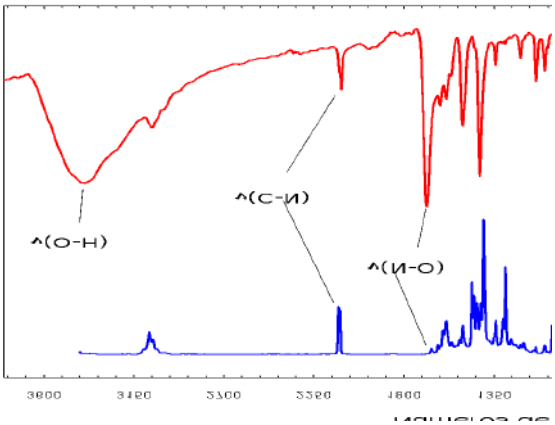


Figura 2. Espectro infrarrojo (Color Rojo) y Raman (Color azul) del complejo $K[Cr(CN)_3fenNO].2fen.H_2O$

Experimental		Calculado		Asignación
λ (nm)	ε($cm^{-1}M^{-1}$)	λ (nm)	Fuerza del oscilador	
739	21,150	716	0,0009	HOMO→ LUMO (99 %)
460 (H)	245,72	450	0,0117	H-1→LUMO (90 %)
353	1112,65	348	0,0003	HOMO→ L+3 (90 %)
339 (H)	1185,65	340	0,0021	HOMO→ L+4 (35 %) HOMO →L+5 (45 %)
323	2618,33	320	0,0079	H-4 →L+2 (21 %)
310 (H)	4219,54	310	0,0018	H-4→ LUMO (20 %), H-7 →LUMO (36 %)
264	142245,72	264	0,1206	H-8→LUMO (21 %)
229	217270,90	----	----	----
200	123363,54	----	----	----

Los espectros electrónicos experimentales de $K[Cr(CN)_3(fen)NO].2fen.H_2O$ en acetonitrilo (azul) se muestran en la Figura 3, para concentraciones 0,01 M, 2.10^{-3} M y $2,88.10^{-5}$ M, los coeficientes de extinción molar calculados para las bandas experimentales y las asignaciones se muestran en la Tabla 1.

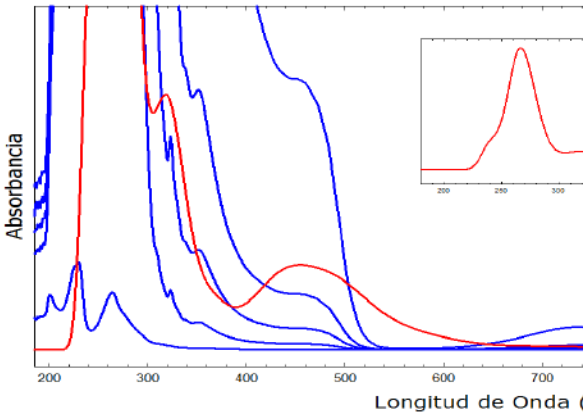


Figura 3. Espectro electrónico experimental (azul) y calculado (color rojo) del complejo $[Cr(CN)_3fenNO]^{-1}$

Tabla 1. Asignaciones de las transiciones electrónicas del anión $[Cr(CN)_3fenNO]^{-1}$

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El complejo $K[Cr(CN)_3(fen)NO].2fen.H_2O$ cristaliza en el sistema ortorrómbico correspondiente al grupo espacial Pbcm. Los espectros de infrarrojo, Raman y electrónico se asignaron con la ayuda de los métodos de cálculos de DFT. Se encontró un buen acuerdo entre los espectros experimentales (electrónicos y vibracionales) con los calculados. Además el complejo sintetizado, será de gran uso para el estudio de los estados metaestable y algunas pruebas biológicas que se pretenden hacer frente a células de leucemia.

5. REFERENCIAS

[1] Moncada, S.; Higgs, E. A. Br J.Pharmacol. 2006, 147, S193–S201.

[2] Garcia, P. F.; Toneatto, J.; Silvero, M. J.; Argüello, G. A. Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. 2014, 1840.

[3] Philip Coppens; Irina Novozhilova, and Andrey Kovalevsky, Photoinduced linkage isomer of transition isomer of Transition-Metal Nitrosyl Compounds and related complexes, Chemical Reviews, pp. 861 – 863, 2002.

[4] Peter C. Ford and Ivan M. Lorkovic. Mechanistic Aspects of the reactions of Nitric oxide with transition-metal complexes. Chem Rev, pp. 993-1017, 2002.

[5] M.J.Cleare and W.P:Griffith. Infrared spectra of isotopically substituted nitro-, nitrito-, and nitrosyl complexes. Journal Chemical society (A), pp. 1144 – 1147, 1967.

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUIMICOS A PARTIR DE PIRÓLISIS DE BIOMASA

Rada Arias, Eduardo[1]; Bertero, Melisa[1]; Sedran, Ulises[1]; Falco, Marisa[1*]

[1]Grupo de Investigaciones en Aplicaciones Catalíticas, Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica "Ing. José Miguel Parera" (INCAPE), UNL - CONICET, Colectora Ruta Nac. Nº 168 Km 0 – Paraje El Pozo, 3000, Santa Fe, Argentina. mfalco@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se realizaron extracciones con solventes de baja solubilidad en agua sobre bio-oil obtenido a partir de la pirólisis rápida de aserrín de algarrobo con el objetivo de recuperar productos químicos valiosos. En los extractos los productos mayoritarios fueron cetonas, fenoles y ácidos. Los extractos podrían ser usados, por ejemplo, en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído después de una etapa de purificación/separación. En las fracciones remanentes se encontró elevada concentración de ácido acético y agua (más de 62%p), haciéndolas apropiadas para su uso directo en la producción de un agente anticongelante o para reacciones de esterificación que permitan la mejora de esta fracción haciéndola menos corrosiva para su uso directo.

Palabras claves: Pirólisis, bio-oils, extracción líquido-líquido.

1. INTRODUCCIÓN

La biomasa es una fuente potencial y renovable de energía que puede llegar a utilizarse para la producción de una gran variedad de materiales y productos químicos [1], siendo su procesamiento una alternativa atractiva para dar soluciones a problemáticas ambientales como la acumulación de residuos agrícolas, industriales y domésticos. En este sentido, la pirólisis de biomasa se ha convertido en una importante alternativa para la obtención de productos de interés [2] siendo el bio-oil (fase acuosa + fase oleosa) el de mayor interés. La fase acuosa rica en ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas, aldehídos y fenoles, contiene entre un 20-50%p de agua, mientras que la fase oleosa posee un alto contenido de aromáticos, en su mayoría fenoles, y un contenido de agua inferior a 2%p [3].

Dependiendo de la composición obtenida en el bio-oil, se ha intentado encontrar posibles usos para sus fracciones. Las fases acuosas podrían ser utilizadas, por ejemplo, en la producción de fertilizantes orgánicos nitrogenados de liberación lenta aprovechando el alto contenido de grupos carbonilos que estas presentan [4]. Otros autores reportaron distintos métodos de separación (destilación simple y al vacío, extracciones líquido-líquido [5], entre otras) que podrían ser útiles para recuperar compuestos químicos de alto valor agregado tanto de las fracciones acuosas como oleosas [6]. Sin embargo, muchos de estos trabajos se limitan a usar bio-oils simulados, generados a partir de la mezcla de compuestos modelos representativos de las mezclas reales, reportando rendimientos y posibles aplicaciones para las fracciones recuperadas. Esta metodología resulta poco conveniente ya que los resultados en la mayoría de los casos difieren sustancialmente del comportamiento real.

El objetivo de este trabajo es la implementación de un método que permita recuperar productos químicos valiosos a

partir de bio-oil obtenido por pirólisis de biomasa lignocelulósica residual.

2. METODOLOGÍA

2.1 Obtención del bio-oil

El bio-oil fue obtenido por pirólisis rápida de aserrín de algarrobo en un reactor de lecho fijo. El diseño del reactorpermite una caga de 150-180 g de biomasa, que se introduce a través de una canasta móvil, una vez alcanzada la temperatura de pirolisis. A la salida del reactor se ensambla un sistema de condensación para la recolección de los productos líquidos. Este proceso fue llevado a cabo con flujo de nitrógeno de 80 mL/min a una temperatura de 600°C. El bio-oil fue colectado por condensación en un serpentín de acero inoxidable de 6m de longitud inmerso en una disolución de propilenglicol al 30%p, a -12°C, y separados luego por centrifugación a 6000 rpm durante 3 minutos en fases acuosa y oleosa.

2.2 Caracterización de la biomasa y productos de pirólisis

La composición elemental de la biomasa (análisis CHON), se determinó en un equipo CHN628 Series Elemental Determinators (LECO®). El contenido de humedad, materia volátil y ceniza dela biomasa fueron determinados de acuerdo a las normas ASTM D3173, ASTM D3175 y ASTM D 3174, respectivamente. Los productos líquidos fueron analizados por cromatografía gaseosa en un cromatógrafoAgilent 6890N, con columna HP-5 y detector FID. Para el análisis cromatográfico se consideraron factores de respuesta específicos para cada familia de compuestos presentes en el bio-oil, debido a la compleja composición de las muestras. Los factores se determinaron a través de estándares y un compuesto de referencia (tetralina). El contenido de agua del bio-oil y de las fracciones remanentes de las extracciones se realizó por titulación con equipo de Karl-Fischer (IRAM 21320).

2.3 Extracciones líquido-líquido

Se llevaron a cabo ensayos de recuperación de productos químicos utilizando extracción líquido-líquido con diferentes solventes: éter etílico, diclorometano y cloroformo, con solubilidades en agua de (%p) 6.89, 1.60 y 0.81respectivamente.Las extracciones fueron realizadas sobre cada fase acuosa; con una relación másica 1:1 a temperatura ambiente (20°C). Se centrifugó a 2000 rpm para separar las fases. Al agregar el solvente cloroformo a la fase acuosa se formó una emulsión (Figura 1-a), la cual se rompe luego de la etapa de centrifugación (Figura 1-b). Este comportamiento también se observó cuando se utilizó diclorometano.

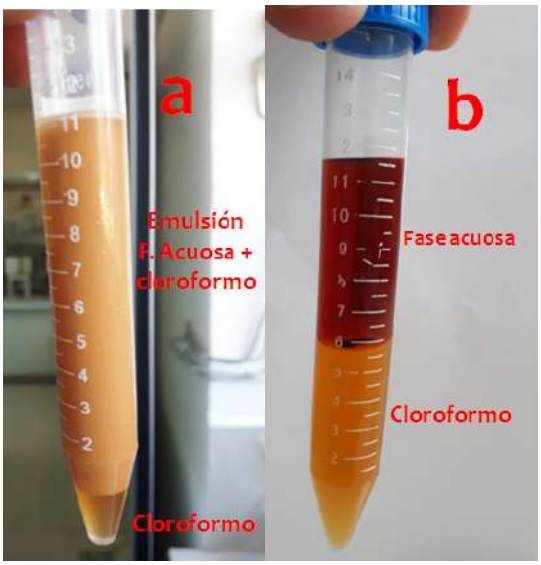


Figura 1.a: Extracción de la fase acuosa con cloroformo. **b**: Separación de fases después de centrifugar.

Una cuarta extracción se realizó al acidificar (pH=1) la fase acuosa con H_2SO_4 (50% p); luego se procede a la extracción con cloroformo. Cabe mencionar que bajo estas

condiciones no se observó la formación de una emulsión.

Al solvente enriquecido con los componentes de la fase acuosa se denominó "extracto", y "remanente" a la fase acuosa modificada. Ambos fueron analizados por cromatografía gaseosa según metodología descripta en el ítem 2.2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Obtención del bio-oil

Las propiedades de la biomasa se presentan en la Tabla 1; la composición elemental del aserrín de algarrobo fue típica de los aserrines de madera, y presentó elevado carbón fijo y bajo contenido de cenizas. En la pirólisis se obtuvieron principalmente productos líquidos, denominados bio-oil. El bio-oil estuvo compuesto por una fase acuosa (rendimiento 48.5 %p) y una fase oleosa (11.1 %p). También se obtuvieron productos gaseosos (16.7 %p) y sólidos (denominado char, 23.7 %p). El reactor utilizado, cuyo diseño es innovador, permitió obtener un incremento en el rendimiento hacia productos líquidos de 54% en comparación con el método tradicional de lecho fijo (estudios previos, resultados no mostrados). Esto se debe a que con el nuevo diseño es posible realizar pirólisis con elevadas rampas de calentamiento y bajos tiempo de residencia de los vapores pirólíticos, evitando así reacciones de polimerización.

Tabla 1. Composición del aserrín de algarrobo(%p)

Humedad	18.33
Material Volátil	80.23
Carbón fijo	18.87
Cenizas	0.9
Composición Elemental	
C	52.4
H	4.8
O	41.3
N	0.6

2. Composición de la fracción acuosa del bio-oil

La fracción acuosa presentó un mayor contenido de agua que las mismas fracciones obtenidas de aserrines provenientes de otras maderas, lo que podría atribuirse al mayor contenido de humedad del aserrín utilizado.

La Tabla 2 muestra la composición de la fase acuosa del bio-oil, que presenta principalmente ácidos, siendo el acético el mayoritario (34.04 %p). Otros compuestos fueron alcoholes (representado casi exclusivamente por metanol), cetonas (principalmente pentanonas cíclicas), fenoles y furanos (siendo los mayoritarios el 2-furanmetanol y el 3,4-dihidro-2H-pirano). La mayoría de los fenoles fueron éteres fenólicos (7.37 %p); en este grupo se resalta la presencia de guaiacol, 4-Hidroxi-3-metoxibenzaldehido (vanillina), eugenol, siringol (usados como saborizantes, perfumería y para síntesis de fármacos), entre otros.

Tabla 2. Composición de la fase acuosa del bio-oil de aserrín de algarrobo (%p, base seca)

Agua	61.22
Compuestos Orgánicos	
dos	37.98
oholes	17.98
:onas	14.86
ıoles	9.69
·anos	5.04
lehídos	3.58
eres	2.79
:res	1.12
identificados	6.95

3. Recuperación de productos químicos

En la Figura 2 se presentan los rendimientos de las extracciones.

Los rendimientos se calcularon como la relación entre la masa de cada compuesto en el extracto y la masa inicial del mismo en la fase acuosa.

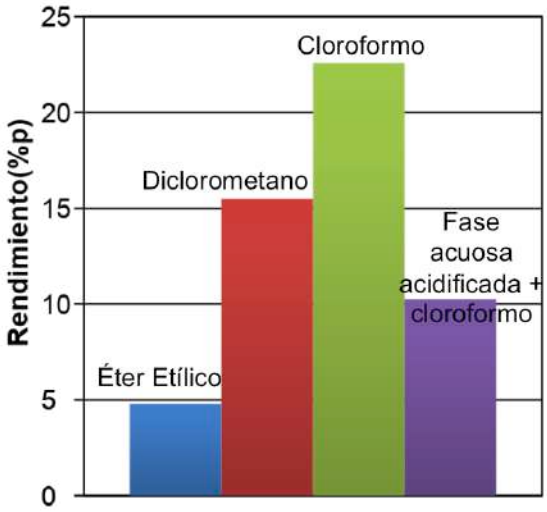


Figura 2. Rendimiento de las extracciones.

De los tres solventes utilizados, el cloroformo presentó el mejor rendimiento (22.59 %p). Las Figuras 3 y 4 presentan la composición química de los "extractos" y "fracciones remanentes", respectivamente.
El extracto obtenido con cloroformo presentó elevado contenido de cetonas, fenoles y furanos, y muy bajo contenido de ácidos. Cuando se realizó la extracción a pH ácido con este solvente, se apreciaron mejoras en la composición del extracto (el contenido de ácidos disminuyó 50 % respecto a la extracción sin modificar el pH), pero hubo una disminución notable en el rendimiento de extracción (más de la mitad). Los casos donde se observaron mejores rendimientos de extracción fueron cuando ocurrió emulsificación de la muestra (Figura 1, Sección 2.3) con el solvente (caso diclorometano y cloroformo), favoreciendo así el contacto entre las fases. Esto podría explicar los bajos rendimientos obtenidos cuando se usó éter etílico y cloroformo en medio ácido, ya que en estos casos no ocurrió emulsificación.

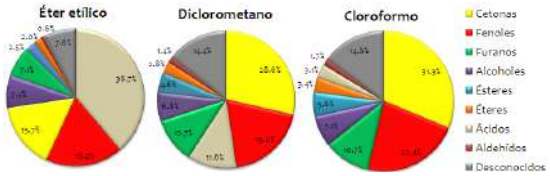


Figura 3. Composición de los extractos (%p).

En el caso del cloroformo, los rendimientos de extracción para los grupos cetonas, fenoles y furanos, fueron 46.2 %p, 50.3 %p y 46.4 %p, respectivamente; esto es, el porcentaje másico de cada familia de compuestos de la fracción acuosa del bio-oil que fue retenida en el extracto. Asimismo, este solvente permitió recuperar selectivamente algunos compuestos químicos de interés. Por ejemplo, dentro del grupo de fenoles, la recuperación fue 98.8 %p para 3-metoxifenol, 82.7 %p para guaiacol, 74.6 %p para vainillina, 68.6 %p para siringol, y 61.7 %p para eugenol. Del mismo modo, dentro de los grupos cetonas y furanos, 3-metil-2-ciclopenten-1-ona y 2-acetilfurano fueron recuperados en 93.4 %p y 78.3 %p, respectivamente.

Los otros dos solventes utilizados presentaron menores porcentajes de recuperación, siendo más notorio el caso del éter etílico. Con diclorometano el compuesto que mostró mayor recuperación fue acetosiringona (66.14 %p), mientras que, con éter etílico, el 3-butenoato de propilo presentó el mayor rendimiento (14.90 %p).

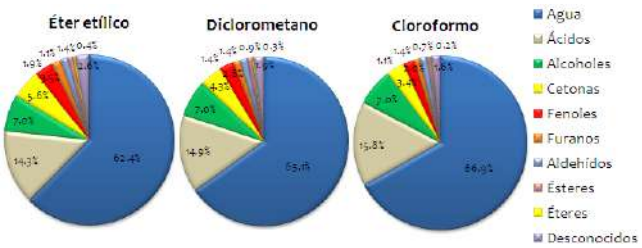


Figura 4. Composición de las fracciones remanentes (%p).

Las fracciones remanentes obtenidas estuvieron compuestas principalmente por agua, debido a que los solventes utilizados presentanbaja solubilidad. El principal compuesto químico en todas las fracciones remanentes fue el ácido acético, por lo que las mismas podrían ser usadas, por ejemplo, en la producción de un agente anticongelante de acetato de magnesio y calcio, como propuso Seung-Jin et al. [4]. Estas muestras también presentaron un porcentaje importante de metanol, por lo que también podrían valorizarse mediante reacciones de esterificación in-situ catalizadas en medio acuoso para obtener acetato de metilo, compuesto que es utilizado en la fabricación de plásticos (celofán), en apicultura para el control de larvas, como disolvente de resinas, barnices y pinturas industriales, entre otros.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró la recuperación de compuestos químicos mediante extracción líquido-líquido, siendo la recuperación de compuestos fenólicos la más eficiente.

Las fracciones recuperadas en las extracciones podrían ser utilizadas en procesos sucesivos de recuperación y purificación con el fin de hacerlas apropiadas para diversos tipos de preparaciones, entre los cuales podría resaltarse (para el caso de los fenoles) su uso parcial o total en la síntesis de resinas fenol-formaldehido.

5. REFERENCIAS

[1] Chum H.L., Overend R.P., 2001. Bioamss and renewable fuels. Fuel Process. Technol. 71, p. 187–195.

[2] Amen-chen C., Pakdel H., Roy C., 1997. Separation of phenols from Eucalyptus wood tar. Biomass and Bioenergy. Vol. 13, p. 25-37.

[3] Bertero, M.; de la Puente, G.; Sedran, U., 2012. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. Fuel, vol. 95, p. 263-271.

[4] Radlein St., D. A. G. P., Jan K; Majerski, Piotr A. Method of producing slow-release nitrogenous organic fertilizer from biomass. 5676727, 10/14/1997, 1997.

[5] Del Pozo, C., Bartrolí, J., Puy, N., Fàbregas, E., 2018. Separation of value-added chemical groups from bio-oil of olive mill waste. Industrial Crops and Products, Vol. 125, p. 160-167.

[6] Joo-Sik K., 2015. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil – A review. Bioresource Technology, vol. 178, p. 90–98.

SÍNTESIS DE 2,4-DIFENILQUINOLINAS SUSTITUIDAS VÍA REACCIÓN ASISTIDA POR RADIACIÓN DE MICROONDAS ENTRE ANILINAS, BENZALDEHÍDOS Y FENILACETILENO

Orozco, Dayana [1]; Puerto, Carlos [2,3]; Arango, Gabriela[1]; Kouznetsov, Vladimir [2] Meléndez, Carlos[1]

[1]Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica, Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia. carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co

[2]Programa de Química, Escuela de Facultad de Química, Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomolecular, Universidad Industrial de Santander, Parque tecnológico Guatiguará, Km 2 Vía Refugio Piedecuesta, Colombia. kouznet@uis.edu.co

[3]Laboratorio de Química Orgánica Aplicada, Universidad Manuela Beltrán, Cl. 33 # 26-34, Bucaramanga, Colombia, PBox, 680002. Fax/Tel: +57 7 6525202.

Resumen

Se realizó un estudio para la búsqueda de condiciones óptimas de reacción de tres componentes entre arilaminas, aldehídos sustituidos y fenilacetileno que permitieran la síntesis de una serie de 2,4-difenilquinolinas sustituidas a través de la metodología imino Diels-Alder one-pot asistida por radiación de microondas. Evaluando diferentes catalizadores ácidos, disolventes, tiempo y temperatura de esta reacción, se encontró que el yodo molecular como catalizador y el ácido acético glacial como disolvente promuevan mejor el proceso de cicloadición-aromatización obteniendo así una serie de derivados de la 2,4-difenilquinolina con rendimientos que oscilaron entre 33-65%.

Palabras claves: *2,4-difenilquinolinas, síntesis, imino-Diels- Alder, microondas, ácidos de Lewis.*

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos *N*-heterocíclicos son un tema de amplio interés en el área de la Química Orgánica, [1] en lo concerniente a sus diversas aplicaciones sintéticas, además de sus amplias propiedades biológicas. [2] Sin embargo, las rutas sintéticas usadas para la obtención de estas moléculas en la mayoría de los casos generan productos secundarios, tóxicos, con alto costo económico y tiempos de reacción largos; razón por la cual se busca la síntesis de estos compuestos de forma rápida y económica. [3]

El anillo quinolínico está presente en una gran variedad de compuestos sintéticos y de origen natural, los cuales, han mostrado diversas propiedades farmacológicas [4] y fotofísicas; [5] pero debido a su limitada disponibilidad en la naturaleza, se hace necesario diseñar rutas sintéticas más eficientes, que permitan acceder a estos sistemas. [6]

La reacción multicomponente imino Diels-Alder (i-DA) [7] asistida por microondas, es una herramienta poderosa que ofrece alta versatilidad estructural en la construcción de sistemas quinolínicos, además, de las numerosas ventajas del calentamiento vía microondas que permite la disminución de los tiempos de reacción, mayor eficiencia energética, además de reacciones libres de solventes (free-solvent reactions) entre otros.[8]

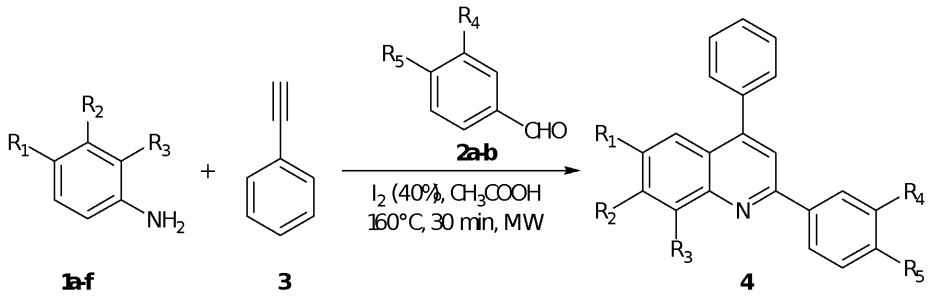
Debido a la importancia biomédica y tecnológica de los compuestos quinolínicos se requiere la búsqueda de métodos más eficientes y menos tóxicos de oxidación, por lo cual, se desarrolló un protocolo sintético implementando la reacción tipo i-DA multicomponente asistida por microondas para la síntesis de 2,4-difenilquinolinas sustituidas en una sola etapa (one-pot) usando materiales de partida comerciales y económicos.

2. METODOLOGÍA

Para el acceso a los derivados de la 2,4-difenilquinolina (**4a-h**), se usó la metodología i-DA one-pot asistida por microondas, utilizando anilinas aromáticas *o, m, p* sustituidas (**1a-f**); aldehídos aromáticos *p, m* sustituidos (**2a-b**), fenilacetileno (**3**) como dienófilo activado y catalizadores tipo ácidos de Lewis. (Esquema 1)

Las reacciones se realizaron empleando un microondas **Biotage iniator** plus de 400 W, y una vez finalizadas, se comprobó la formación del producto por cromatografía de capa fina (CCF). El aislamiento de los productos obtenidos se hizo por extracción con diclorometano y la purificación, se realizó por cromatografía en columna sobre gel de sílice y usando como eluyentes mezclas de éter de petróleo y acetato de etilo, con aumento gradual de la polaridad.

La caracterización de las moléculas obtenidas se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear, en un equipo de marca Bruker 400 MHz y espectroscopia de IR, en un espectrofotómetro Bruker, tensor 27 sobre pastillas de KBr. Los puntos de fusión de los compuestos obtenidos se tomaron en un fusiómetro FISHER- JOHNSON.



Esquema 1. Síntesis de los derivados de 2,4-difenilquinolinas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la búsqueda de condiciones de reacción óptimas y ecoamigables, se hizo un estudio detallado evaluando diferentes catalizadores tipo ácidos de Lewis ($FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$, $Pd(OAc)_2$, $BF_3{\cdot}MeOH$, $BF_3{\cdot}OEt_2$, I_2), solventes, tiempo (10-30 min) y temperatura de reacción (120-220° C); que permitiera proceder a la construcción de la serie molecular. A través de este estudio, las condiciones de reacción óptimas se registran en la figura 1.

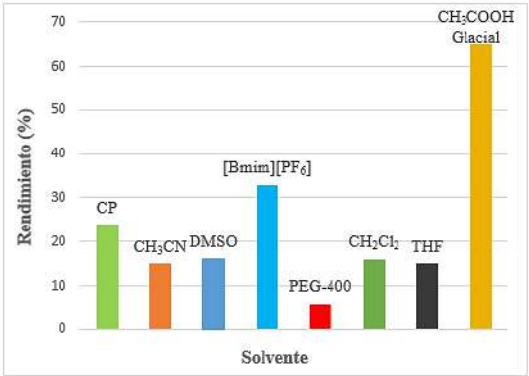


Figura 1. Estudio de disolventes para la optimización de las condiciones de reacción.

En la figura 1, se muestra el estudio inicial realizado con diferentes disolventes, siendo el CH_3COOH glacial el más adecuado para llevar a cabo la reacción por sus propiedades dieléctricas en el rango de frecuencias de microondas. Los catalizadores metálicos usados no arrojaron buenos resultados, por lo cual se evaluó yodo molecular como promotor de la síntesis de la serie de 2,4-difenilquinolinas, arrojando rendimientos buenos a moderados; generando un medio de reacción libre de metales, además de ser un reactivo económico, estable y con capacidad catalítica. Así mismo, la energía microondas usada como fuente de calentamiento proporciono resultados óptimos, disminuyendo el tiempo de reacción, menor formación de subproductos y capacidad para controlar las variables involucradas como (tiempo, temperatura y presión), presentando ventajas sobre el calentamiento convencional.

En la tabla 1 se muestra los derivados (**4a-h**) de 2,4-difenilquinolina, con sus propiedades físicas y sus rendimientos.

Tabla 1. Propiedades físicas de la serie molecular de 2.4-difenilquinolina

COMP	R1	R2	R3	R4	R5	PF (°C)	FM	%
4a	CH_3	H	H	H	OCH_3	140- 142	$C_{23}H_{19}NO$	65
4b	CH_3	H	H	F	H	148- 150	$C_{22}H_{16}FN$	54
4c	OCH_3	H	H	H	OCH_3	145- 146	$C_{23}H_{19}NO_2$	40
4d	F	H	H	H	OCH_3	126- 128	$C_{22}H_{16}FNO$	45
4e	Cl	H	H	H	OCH_3	126- 128	$C_{22}H_{16}ClNO$	47
4f	Et	H	H	H	OCH_3	90- 92	$C_{24}H_{21}NO$	30
4g	H	H	Cl	H	OCH_3	152- 154	$C_{22}H_{16}ClNO$	35
4h	H	CH_3	CH_3	H	OCH_3	158- 160	$C_{24}H_{21}NO$	40

Las moléculas sintetizadas se caracterizaron por diferentes técnicas espectroscópicas: IR, RMN de ^{1}H, ^{13}C, DEPT y experimentos bidimensionales como COSY y HMBC, confirmando exitosamente la estructura de dichas moléculas.

El espectro ^{1}H RMN para la molécula modelo 2-(4-metoxifenil)-6-metil-4-fenilquinolina (**4a**) ampliado en la zona aromática, se muestra en la figura 2. En la región a campo alto se encuentran las señales características de los grupos metilo (CH_3) y metoxilo (OCH_3) a 2.47 y 3.89 ppm, respectivamente. Por otra parte, en la región a campo bajo se ubican las señales características de la región aromática con sus respectivos desdoblamientos, comprendida entre 7- 7.82 ppm.

El grupo fenilo en la posición C-2 del anillo quinolínico, presenta en 7.04 ppm, un doblete (d) con una constante de acoplamiento (*J*) de 8.8 Hz, característica de interacciones *orto-para* en el anillo aromático, que corresponde a los protones H-3' y H-5', dada su equivalencia química. De igual forma, se observa otro doblete en 8.25 ppm con *J* = 8.8 Hz, correspondiente a los protones equivalentes H-3' y H-6'.

Siguiendo con los desplazamientos en el núcleo quinolínico, se observa un singlete (s) en 7.73 ppm, el cual corresponde al protón en la posición C-5. A 7.63 ppm, se aprecia un singlete ancho (sa), señal del protón en la posición C-3, el protón de la posición C-8 desdobla como un doblete con una *J* = 8.8 Hz, a 8.11 ppm, desplazamiento influenciado por la cercanía de dicho protón con el sistema piridinico, desplazándolo hacia campo bajo.

Al estudiar los desplazamientos que abarcan desde 7.58- 7.52 ppm del anillo fenilico en la posición C-4, se puede apreciar que los protones H-2" y H-6", H-3" y H-5" equivalentes químicamente, aparecen como multipletes en un rango de 7.58- 7.55 ppm, solapándose con la señal del protón H-4" que aparece como un multiplete comprendido entre 7.54- 7.52 ppm. Este solapamiento de señales, es debido a los estados rotacionales restringidos, y los grados de libertad que presenta el sustituyente fenilico sobre el enlace al núcleo quinolínico. Por último, el protón H-7 se encuentra en un multiplete ente 7.53- 7.49 ppm, el cual aparece hacía campo alto, debido al efecto protector del grupo metilo por la donación de densidad de densidad electrónica.

Estas asignaciones permitieron corroborar la estructura de la molécula, complementando la información suministrada de los diferentes espectros.

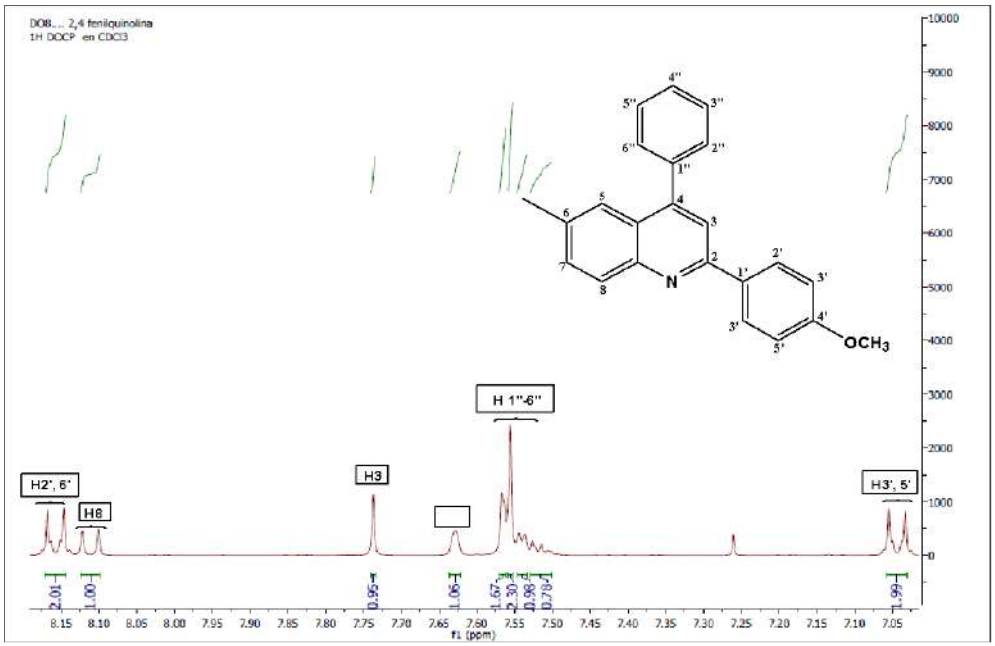


Figura 2. Ampliación de la zona aromática del espectro RMN ^{1}H de la molécula 2-(4-metoxifenil)-6-metil-4-fenilquinolina (**4a**)

Los desplazamientos y las constantes de acoplamiento para la molécula 2-(4-metoxifenil)-6-metil-4-fenilquinolina, se registran en la figura 3.

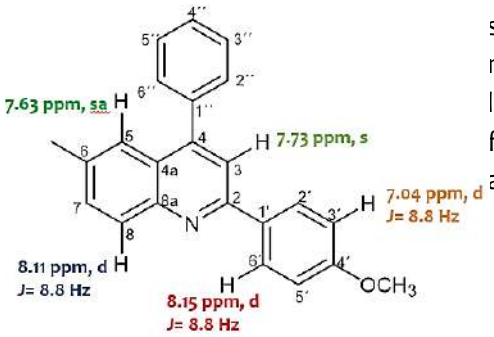


Figura 3. Desplazamientos químicos de protones de la molécula 2-(4-metoxifenil)-6-metil-4-fenilquinolina.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El acoplamiento A^{3} entre anilinas, aldehídos aromáticos y alquinos a través de la reacción i-DA multicomponente one-pot asistida por microondas, permitió obtener de manera directa las 2,4-difenilquinolinas deseadas con posible actividad biológica, optimizando procesos sintéticos, en cuanto al tiempo de reacción y manejo de variables como la presión y la temperatura del sistema.

5. REFERENCIAS

[1]. Venepally, V.; Chandra, R.; Jala, R.; Eur. J. Med. Chem. **2017**, 141, 113–137.

[2]. Tejería, A.; Yolanda, P.; Bala, R.; Rubiales, G..; Palacios, F. Eur. J. Med. Chem. **2019**, 162, 18–31.

[3]. Turhan, K.; Turhan, K. J. Mol. Struct. **2018**, 1174, 90-95.

[4]. Hochegger, P.; Faist, J.; Seebacher, W.; Saf, R.; Kaiser, M.; Weis, R. Bioorg. Med. Chem. **2017**, 25, 2251-2259.

[5]. Youn, G..; Sik, Y. Colloids Surf. A. **2008**, 314, 435–438.

[6]. Batista, V.; Diana C.G. Sustainable Chemistry and Engineering. **2016**, 4, 4064-4078

[7]. Ming, X.; Wei, H.; Yin, L.; Shu, X. Chinese Chem. Lett. **2010**, 21, 782–786.

[8]. Carvalho-jr, W.; Souza, F.; Santos, S.F.; Bobet, J. Mater. Chem. Phys. **2018**, 211, 249-257.

ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LA INTERACCIÓN DE NUEVOS POSIBLES INHIBIDORES DE LAS DEMETILASAS SELECTIVAS DE LISINA DE DOMINIO JUMONJI-C

Sampayo, Fernel[1]; Rozo, Ciro[2]; Curtidor, Hernando[3]; Meléndez Gómez, Carlos Mario. *[1]

[1] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico. Colombia.

carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Programa de Química Ambiental. Facultad de Química Ambiental. Grupo de Investigaciones Ambientales para el Desarrollo Sostenible. Universidad Santo Tomas, Floridablanca, Colombia.

[3] Escuela de Medicina y Ciencias de la Salud. Universidad del Rosario. Carrera 24 # 63C-69,

Bogotá, Colombia.

hernando.curtidor@urosario.edu.co

Resumen

El desarrollo de inhibidores selectivos de las proteínas demetilasas de lisina en histonas (histone N-methyl-lysine Demethylases, KDM4) es considerado como una nueva estrategia terapéutica para el tratamiento de diversos tipos de cáncer, el compuesto quinolínico IOX1 ha mostrado capacidad de regulación de proteínas KDM4. El estudio de la capacidad citotóxica sobre células HeLa de los derivados N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1-5**) y N-(2-butil-6-fluoro-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) acetamida (**6**) fue realizado tomando como fármaco de referencia NCDM-32B, además del análisis de los modos de interacción vía docking molecular sobre la proteína KDM4A. Los ensayos MTT sobre células cancerígenas muestran a los derivados (**1-3**) con promisorias actividades citotóxicas e importantes valores de afinidad comparables a la del fármaco de referencia, resaltando los resultados obtenidos para el (6-fluoro-2-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**3**) como promisorio agente citotóxico, con afinidades de unión con la proteína KDM4A de -7,6 Kcal/mol cercanas a los fármacos de referencia (NCDM-32B, -6,8 kcal/mol, IOX1 -8,1 Kcal/mol). Estos resultados corresponden a un punto de partida hacia el desarrollo de nuevos inhibidores (tipo tetrahidroquinolinas) sobre las demetilasas de lisina que contienen el dominio Jumonji-C.

Palabras claves: *cáncer, demetilasas de histonas, epigenética, inhibidores, tetrahidroquinolinas, Docking.*

1. INTRODUCCIÓN

El cáncer ha sido identificado como la causa de 14 millones de casos de morbilidad y mortalidad en el año 2012 en todo el

mundo.[1] Uno de los mecanismos, que han sido descritos como causante de la proliferación de células cancerígenas corresponde a la demetilación de residuos de lisina en las histonas, las cuales son un importante marcador epigenético, actuando ya sea como activador o represor de la transcripción del ADN .[2]

Las proteínas demetilasas de lisina en histonas (histone N-methyl-lysine Demethylases, KDM4), que contienen el dominio Jumonji-C (JmjC), corresponden a la familia de oxigenasas dependientes de 2-oxoglutarato (2-OG) y Fe(II), [3] siendo identificadas como blancos terapéuticos u oncógenos putativos .[4,5]

Por lo tanto, el desarrollo de moléculas pequeñas que actúen como inhibidores de las proteínas KDM4 se ha convertido en tema central de investigación, identificando inhibidores selectivos como 5-Carboxi-8-hidroxiquinolina (IOX1), ácido 2,4-piridin-dicarboxilico (2,4-PDCA) y N-Oxalilglicina (NOG), cada uno identificados con orden nanomolar de (IC_{50} 0,2 µM), (IC_{50} 0,6 µM), (IC_{50} 14 µM) respectivamente, al igual que el derivado de hidroxamatos NCDM-32B con valores de IC_{50} de 3,0 y 1,0 µM para KDM4A and KDM4C, respectivamente (figura 1). [6–9]

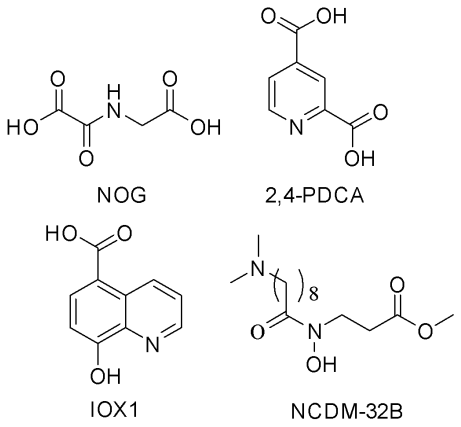


Figura 1. Inhibidores selectivos de KDM4C.

En este trabajo de investigación se realizó un análisis de las interacciones de sistemas tipo N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1-5**) en el sitio activo de las proteínas KDM4 por medio de acoplamiento molecular, comparado con los datos arrojados por el estudio de citotoxicidad *in vitro* de los diversos derivados tetrahidroquinolínicos (**1-5**) sobre líneas celular HeLa, tomando como compuesto de referencia el inhibidor selectivo de KDM4 NCDM-32B.

2. METODOLOGÍA

2.1. Optimización de moléculas de referencia y derivados de la tetrahidroquinolina. Las optimizaciones de las moléculas de referencia, se hicieron en el programa Gaussian09 con método de Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT) y base de cálculo B3LYP/6-31g(d).

2.2. Acoplamiento molecular. Para los acoplamientos moleculares entre los derivados IOX1 y la proteína KDM4 (PDB: 3NJY) se siguieron los siguientes pasos. 1) se preparó la proteína, 2) preparación de los derivados IOX1 previamente optimizados y 3) selección de los parámetros de acoplamiento molecular. El acoplamiento molecular se realizó en el programa AutoDockTool-1.5.6 y Autodock vina.

2.3. Ensayo de proliferación celular. 8000 células HeLa/pozo fueron sembradas en placa de 96 pocillos. Luego de formada la monocapa, se retiró el sobrenadante y se sirvieron los tratamientos a 50 y 200uM. En cada tiempo evaluado se agregó Bromuro de (3- (4, 5-dimetiltiazolil-2) -2,5-difeniltetrazolio)

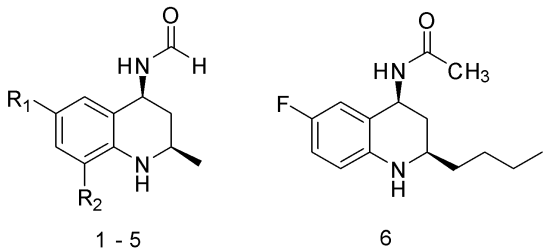
(MTT, protocolo ATCC), se incubó por 4 horas y luego se agregó DMSO para disolver los cristales de formazán. La lectura se hizo a 540nm. Las Células muertas y células sin MTT se usaron como control de viabilidad, Y NCDM-32B como control positivo de inhibición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los derivados de N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1-5**) y el compuesto N-(2-butil-6-fluoro-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) acetamida (**6**) (tabla 1) fueron sintetizados vía reacciones tipo imino Diels-Alder entre anilinas, N-vinilformamida, N-vinilacetamida o pentanal, estos les fue analizada sus posibles actividades citotóxicas en la línea celular HeLa.

Los ensayos de proliferación celular evidencian el poder inhibitorio de los compuestos establecidos anteriormente, los cuales inhibieron el crecimiento celular de células cancerígenas HeLa en rango micromolar (Figura 2).

Tabla 1. Derivados de tetrahidroquinolinas.



Compuesto	R_1	R_2	P.M.*	Afinidad Kcal/mol
1	H	H	190,25	-7,1
2	Cl	H	224,69	-7,4
3	F	H	208,24	-7,4
4	H	$C(O)NH_2$	233,27	-7,6
5	H	F	208,24	-7,3
6	-	-	264,34	-8,2

*Peso molecular

El compuesto de referencia NCDM-32B (330 µM) presentó efecto inhibitorio al obtener una viabilidad celular del 66% y 71% a 24 y 48 horas, lo cual se estableció como criterio de referencia para analizar las capacidades inhibitorias de los derivados de N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1-5**) y el compuesto N-(2-butil-6-fluoro-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) acetamida (**6**).

El compuesto (**3**) presentó mayores niveles de inhibición al establecer, valores de viabilidad celular de 69% a 48 horas a concentraciones de 200 µM, el cual sobrepasa el valor establecido por el compuesto de referencia NCDM-32B. Se observa que a una concentración menor (50 µM) este mostró un valor de viabilidad celular de 92%.

De igual manera, los derivados de N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1**), (**2**), (**4**), a concentraciones de 200 µM inhibieron el crecimiento de las células HeLa, alcanzando valores de viabilidad celular de 77%, 85% y 75% a 48 horas respectivamente, los cuales se acercaron a los obtenidos con el compuesto de referencia NCDM-32B a concentraciones de 50 µM (figura 2).

Por otra parte, los derivados tetrahidroquinolínicos (**5**) y (**6**) presentaron un efecto de estimulación hacia la proliferación celular a 50 y 200 µM, al obtener valores de viabilidad mayores que los conseguidos por las células no tratadas.

Los estudios muestran a los compuestos derivado de la quinolina **IOX1** con una alta capacidad de regulación de la función de proteínas tipo KDM4, el análisis de Docking molecular presentó una energía de unión correspondiente a **-8,1 Kcal/mol**. El acoplamiento molecular entre el ligando IOX1 y KDM4 (PDB: 3NJY) presentó puentes de hidrógeno entre el grupo carboxilato en la posición C-5 y Lisina 206 y Tirosina 132, además de una interacción en forma bidentada con el Ni^{II} por medio del nitrógeno del anillo quinolínico y el grupo 8-hidroxi (figura 3a). [8]

El compuesto de referencia NCDM-32B, presentó valores de afinidad de **-6,8 Kcal/mol**, con interacciones tipo puente de hidrógeno entre el grupo N-hidroxilo y la Serina 196 (figura 3b). El análisis de los modos de interacción usando la técnica de docking molecular de la serie de derivados N-(1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) formamida (**1-5**) y N-(2-butil-6-fluoro-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) acetamida (**6**), permitieron encontrar valores de afinidad entre **-7,1** y **-7,6 Kcal/mol** (tabla 1).

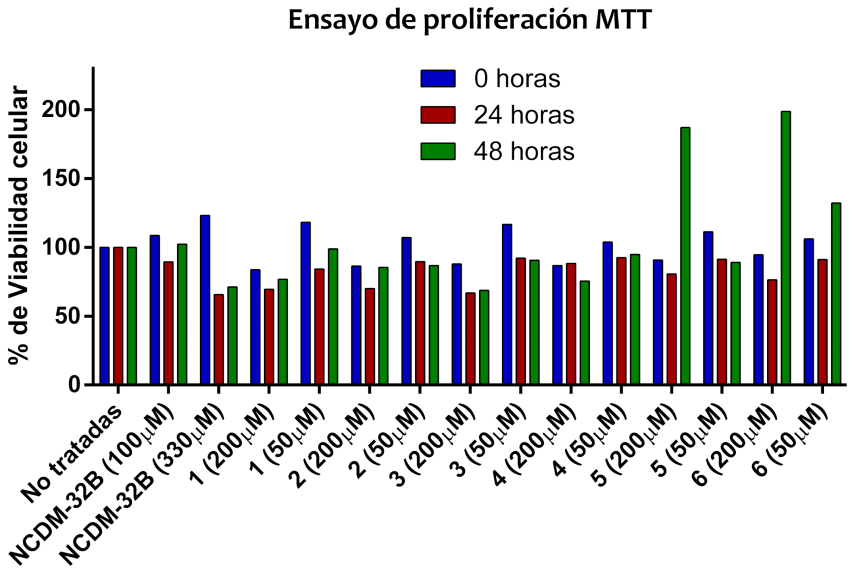


Figura 2. Ensayos de proliferación MTT sobre la línea celular HeLa.

El derivado N-(2-butil-6-fluoro-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-4-il) acetamida (**6**) presentó un valor de afinidad de **-8,2** Kcal/mol, identificado como el ligando con menor valor energético, mejorando los valores encontrados para el derivado quinolínico IOX1 y por encima del compuesto de referencia NCDM-32B (**-6,8 Kcal/mol**).

Los derivados tetrahidroquinolínicos (**1-3**) muestran una interacción tipo puente de hidrógeno entre el grupo formamida de la

posición C-4 y la Tirosina 177. Sus disposiciones espaciales en el sitio activo son presentadas en la figura 3c.

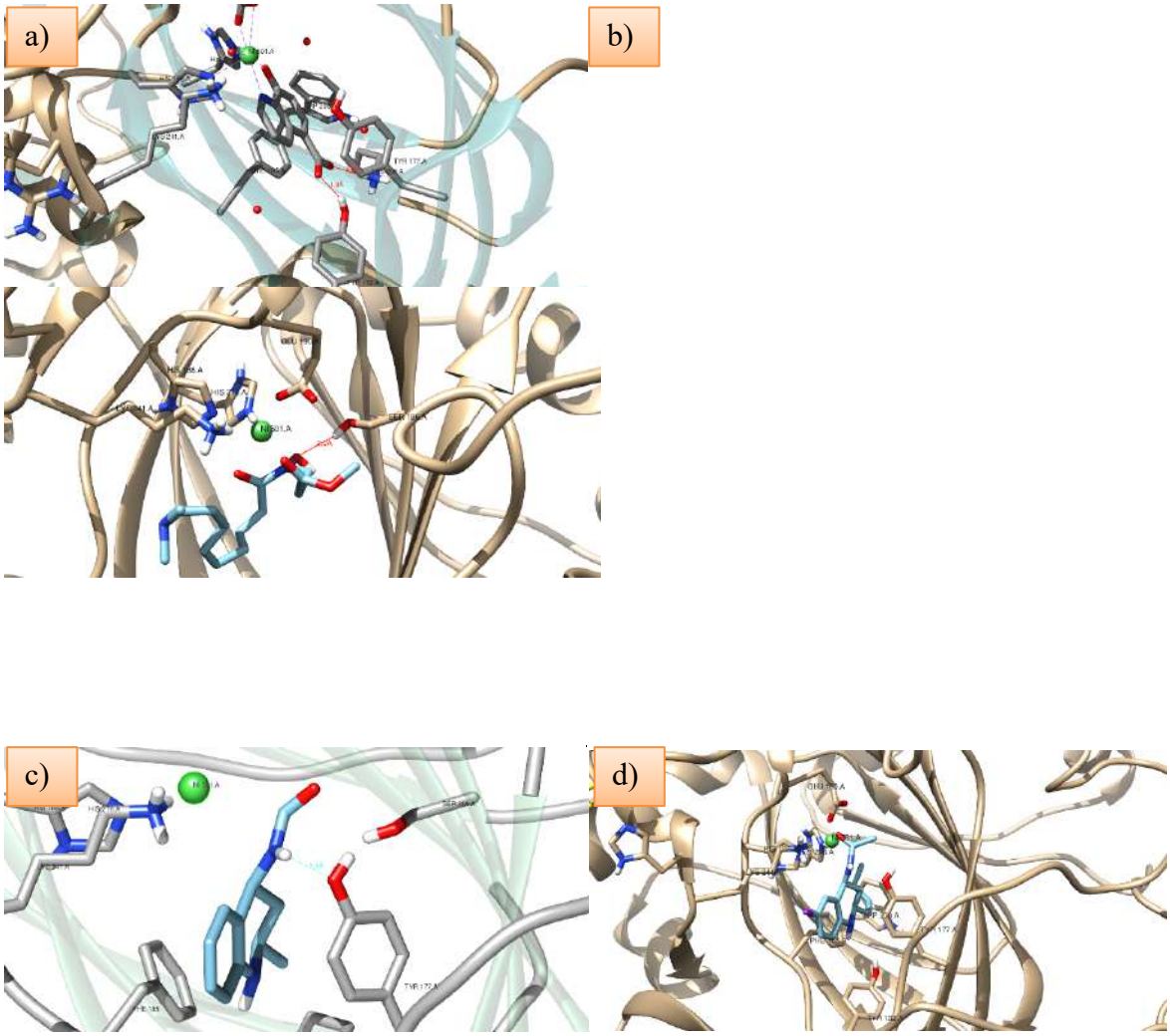


Figura 3. Posiciones de unión con proteína KDM4A. a) IOX1. b) NCDM-32B. c) Derivado 1. d) Compuesto 6.

También, en el sitio activo fueron identificadas interacciones tipo hidrofóbicas entre el anillo tetrahidroquinolínico y los aminoácidos Fenilalanina 185, tirosina 177 y 132, además de posible interacción π-π con los residuos anteriormente mencionados.

Los datos de proliferación celular y las afinidades de unión entre los sistemas estudiados con las proteínas, están ampliamente relacionados debido a las energías establecidas en los complejos (ligando-proteína), los cuales mostraron un gran rango de acercamiento a datos experimentales establecidos en la literatura (IOX1). Los derivados (**1-4**) presentaron afinidades de unión por encima del compuesto de referencia NCDM-32B, por lo cual son identificados como entidades

promisorias que requieren de una optimización para hallar moléculas cabezas de serie. Sin embargo, a pesar de que el compuesto (**6**) mostró valores de afinidad de **-8,2 Kcal/mol**, en los datos de viabilidad celular este mostró estimulación del crecimiento de las células cancerígenas. Las interacciones que ejerció el compuesto (**6**) difieren en su forma de introducción en el sitio activo por medio de la cadena alquílica en la posición C-2.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El análisis establecido de las interacciones de los derivados tetrahidroquinolínicos (**1-6**) estudiados presentó valores de afinidad cercanos a los fármacos de referencia (IOX1, NCDM-32B), además de mostrar actividad citotóxica sobre células tumorales HeLa, resaltando el aumento en la proporción alquílica del sistema tetrahidroquinolínico como posible punto de análisis en procesos de regulación de las proteínas KDM4.

5. REFERENCIAS

[1]. Torre, L.A.; Bray, F.; Siegel, R.L.; Ferlay, J.; Lortet-tieulent, J..; Jemal, A., *CA a cancer J. Clin.*, **2015**, 65, 87–108.

[2]. Mosammaparast, N.; Shi, Y., *Annu. Rev. Biochem.*, **2010**, 79, 155–179.

[3]. Whetstine, J.R.; Nottke, A.; Lan, F.; Huarte, M.; Smolikov, S.; Chen, Z.; Spooner, E.; Li, E.; Zhang, G.; Colaiacovo, M..; Shi, Y., *Cell*, **2006**, 125, 467–481.

[4]. Cloos, P.A.C.; Christensen, J.; Agger, K.; Maiolica, A.; Rappsilber, J.; Antal, T.; Hansen, K.H..; Helin, K., *Nature*, **2006**, 442, 307–311.

[5]. Sun, L.; Holowatyj, A.; Xu, X.; Wu, J.; Wu, Z.; Shen, J..; Wang, S., **2013**, 3, 509–517.

[6]. Rose, N.R.; Ng, S.S.; Mecinović, J.; Liénard, B.M.R.; Bello, S.H.; Sun, Z.; McDonough, M.A.; Oppermann, U..; Schofield, C.J., *J. Med. Chem.*, **2008**, 51, 7053–7056.

[7]. Hamada, S.; Suzuki, T.; Mino, K.; Koseki, K.; Oehme, F.; Flamme, I.; Ozasa, H.; Itoh, Y.; Ogasawara, D.; Komaarashi, H.; Kato, A.; Tsumoto, H.; Nakagawa, H.; Hasegawa, M.; Sasaki, R.; Mizukami, T..; Miyata, N., *J. Med. Chem.*, **2010**, 53, 5629–5638.

[8]. King, O.N.F.; Li, X.S.; Sakurai, M.; Kawamura, A.; Rose, N.R.; Ng, S.S.; Quinn, A.M.; Rai, G.; Mott, B.T.; Beswick, P.; Klose, R.J.; Oppermann, U.; Jadhav, A.; Heightman, T.D.; Maloney, D.J.; Schofield, C.J..; Simeonov, A., *PLoS One*, **2010** , 5, 11.

[9]. Ye, Q.; Holowatyj, A.; Wu, J.; Liu, H.; Zhang, L.; Suzuki, T.; Yang, Z.Q., *Am. J. Cancer Res.*, **2015**, 5, 1519–1530.

GLICOLISIS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET) CATALIZADA POR HIDROTALCITAS A BASE DE Zn-Mg-Al

Torres, Karina[1]; Meza, Edgardo[2]; Rodríguez, Johana[3]; Pájaro, Adolfo[4].

[1] Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Estudios en Materiales y Combustibles. Universidad de Cartagena. Colombia. ktorrest2@unicartagena.edu.co.

[2] Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Estudios en Materiales y Combustibles. Universidad de Cartagena. Colombia. emezaf@unicartagena.edu.co.

[3] Química. Grupo de Investigación Procesos para la Industria Petroquímica. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Colombia. jrodriguezr@misena.edu.co.

[4] Química. Grupo de Investigación Procesos para la Industria Petroquímica. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Colombia. adopa.22@hotmail.com.

Resumen

En este trabajo se sintetizaron tres hidrotalcitas a base de Zn, Mg y Al a través del método de coprecipitacion a pH constante. Los compuestos fueron calcinados y utilizados en la degradación de PET vía glicolisis. Los catalizadores fueron caracterizados por difracción de rayos-X (DRX), Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), análisis gravimétrico (TGA), área superficial y porosimetría. La degradación del PET se realizó manteniendo constante el volumen de solvente (etilenglicol) en 250 mL, variando la cantidad de PET en 30, 40 y 50 g, y la temperatura de reacción en 160, 180 y 200 °C. La degradación aumento con la temperatura de la reacción, alcanzándose valores próximos a 100 % para las reacciones conducidas a 200 °C. Los mayores porcentajes de degradación en relación al peso inicial de PET ocurren al usar 30 g, sin embargo, en términos de la cantidad degradada (gramos) las condiciones más favorables para ser usadas a escala piloto o industrial se dan al usar mayor cantidad de PET (50 g), en donde se evidencia mayor degradación del PET en todas las temperaturas usadas.

Palabras claves: *Degradación, PET, Hidrotalcitas, Superficie de Respuesta.*

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se ha presentado un creciente interés en el reciclaje de desechos de polímeros debido a que, en primer lugar, este permite reducir los volúmenes cada vez mayores de desechos de polímeros provenientes de muchas fuentes: desde

materiales de empaque de uso cotidiano y desechables y, en segundo lugar, para generar materiales de valor agregado a partir de fuentes de bajo costo. El tereftalato de polietileno es uno de los principales polímeros para el reciclaje debido a la diversidad de las técnicas de reciclaje y a la obtención de productos de partida para la síntesis del mismo u otros polímeros [1].

Existen diferentes procesos de degradación química, entre los que encontramos seis grupos: metanolisis, glicolisis, hidrolisis, amonolisis, aminolisis, y otros métodos, los cuales brindan una gran versatilidad y variabilidad en los productos obtenidos, causa del auge del reciclaje químico, además de la posibilidad de cerrar el ciclo de la producción y uso del PET. Se han realizado numerosos estudios con catalizadores con el fin de disminuir el gasto energético y por ende económico en la degradación [2]. En este contexto la hidrotalcitas se pueden usar como precursores de óxidos mixtos que pueden usarse como catalizadores y que presentan alta actividad catalítica en la depolimerizacion glicolitica de PET con porcentajes de conversión superiores al 90%, además de presentar selectividad al monómero bis (2-hidroxietiltereftalato) el cual es un reactivo de partida en la elaboración de materiales de alto valor agregado [3].

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis y caracterización de los catalizadores

El proceso de síntesis de los compuestos del tipo hidrotalcita inició con la preparación de dos disoluciones. La primera disolución aporta a la hidrotalcita los cationes metálicos Al^{3+}, Mg^{2+} y Zn^{2+}, los cuales se obtienen en forma catiónica a partir de los reactivos Al(NO3)3.9H2O, Mg(NO3)2.6H2O y Zn(NO3)2.4H2O. La segunda disolución contiene NaOH y Na_2CO_3, los cuales proporcionan un pH básico (pH entre 8 y 10) el cual permite la precipitación de los hidróxidos mixtos laminares de los cationes usados, usando el método de coprecipitacion a pH constante.

El precipitado obtenido se dejó en reposo por 24 h. Las muestras obtenidas fueron filtradas y lavadas con agua destilada para eliminar el exceso de iones NO_3^- presentes, posteriormente se secaron a 70 °C en un horno marca THERMO SCIENTIFIC, modelo HERATHERM OMS60 durante 12 h.

Los óxidos mixtos se obtuvieron a partir de la calcinación de los compuestos tipo hidrotalcitas en una mufla marca Abarephor, el tratamiento térmico se llevó a cabo por 4 horas a 500°C para cada uno de los materiales.

Los sólidos sintetizados fueron caracterizados usando espectroscopía en la región del Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR, Shimadzu, modelo IRAffinity), difractometro de rayos X (DRX, Xpert PAanalytical Empyrean Serie II, Modelo 2012), medida del área superficial específica y porosimetría por adsorción de nitrógeno a 77 K (Micromeritics, ASAP 2020).

2.2 Degradación de PET vía glicolisis y caracterización de los productos de reacción

La degradación del PET se realizó en un reactor de agitación magnética con termocupla, manteniendo constante el

volumen de solvente (etilenglicol) en 250 mL y la velocidad en 400 rpm, variando la cantidad de PET inicial en 30, 40 y 50 g, y la temperatura de reacción en 160, 180 y 200 °C. El rendimiento de la reacción de glicolisis se realizó en función de los pesos iniciales y finales del polímero empleado para cada experimento como se muestra en la ecuación 1.

$$\%Degradacion = \frac{masa\ inicial\ PET - masa\ final\ PET}{masa\ inicial\ PET} \quad \text{Eq. (1)}$$

Los productos resultantes de la reacción de degradación vía glicolisis se analizaron utilizando las técnicas de espectroscopia en la región del infrarrojo medio con transformada de Fourier (FTIR), y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los precursores

Los precursores tipo hidrotalcita antes del proceso de calcinación originaron espectros en la región del infrarrojo (Figura 1) en los que se evidencio entre 3800 y 3400 cm^{-1} una banda ancha originada por la vibración de estiramiento de grupos hidroxilo presentes en las láminas positivas y en las moléculas de agua que se localizan en la región interlaminar.

En 2900 cm^{-1} se observó un hombro correspondiente al modo de estiramiento atribuido a la interacción entre las moléculas de agua interlaminares y los aniones.

Todos los sólidos presentaron una banda ocasionada por la deformación del ángulo H-O-H de las moléculas de agua presentes, la cual aparece a aproximadamente 1600 cm^{-1}.

La banda de absorción principal del anión carbonato se observa a 1350 cm^{-1}. El anión carbonato también presento una banda relacionada al modo de deformación fuera del plano, la cual se observó a 770 cm^{-1}. Todos los espectros presentaron bandas en las regiones de menor frecuencia correspondiente a la interacción entre el metal y los grupos hidroxilos.

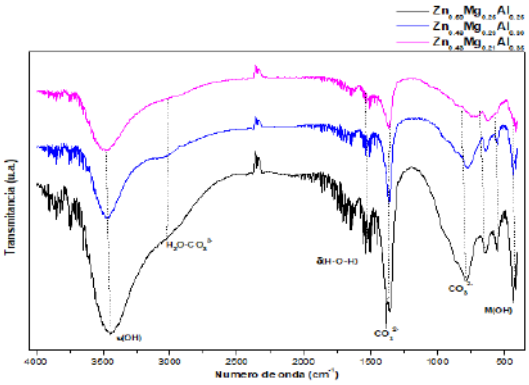


Figura 1. Espectros de Infrarrojo de los precursores.

Los difractogramas mostraron la formación de la fase hidrotalcita con picos correspondientes a la estructura de estos materiales (Figura 2).

Todos los materiales presentaron la estructura del tipo hidrotalcita, siendo observados principalmente en los picos de los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 0 9) el corrimiento a valores mas altos de 2θ, producto del aumento del contenido del catión Al^{3+}, el cual posee un radio ionico menor a los cationes divalentes presentes, hecho que conduce a la disminución del parámetro de red *c* de la estructura ortorrombica de las hidrotalcitas.

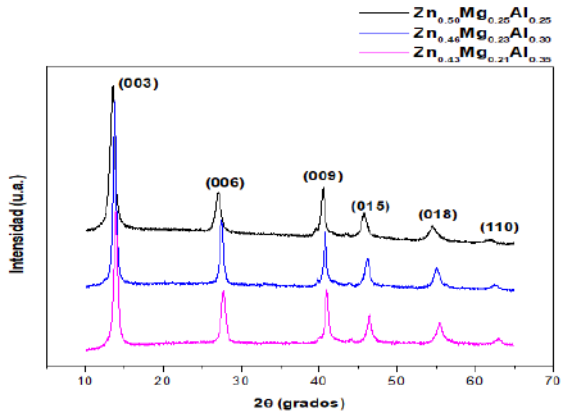


Figura 2. Difractogramas de los precursores.

Las isotermas de adsorción-desorción de los materiales calcinados indicaron que los sólidos son de carácter mesoporoso, con áreas de 21 ($Zn_{0.50}Mg_{0.25}Al_{0.25}$), 43 ($Zn_{0.46}Mg_{0.23}Al_{0.30}$) y 36 m^2/g ($Zn_{0.43}Mg_{0.21}Al_{0.35}$).

3.2 Degradación de PET vía glicolisis

En las Figuras 3-5, se muestran los porcentajes de degradación de cada uno de los catalizadores, a través de la metodología de superficie de respuesta, la cual permite observar claramente las condiciones más favorables para la glicolisis del PET. Se observó que la degradación depende en gran medida de la temperatura de la reacción, siendo notado una degradación cercana a 100 % a 200 °C. En relación a la cantidad de PET usado no se observó mucha diferencia al aumentar la cantidad del polímero.

La condición en la cual ocurrió la mayor degradación del polímero al usar diferentes catalizadores fue a 200 °C y 30 gramos del mismo. Sin embargo la mayor cantidad en masa degradada se obtuvo al usar 50 g, alcanzándose valores cercanos o superiores al 90 %. El catalizador más activo fue $[Zn_{0,50}Mg_{0,25}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3^{2-})_{0,125}.yH_2O$, el cual mostro una degradación superior al 95% al usar 30 g y cercana a este valor al emplearse 50 g de PET.

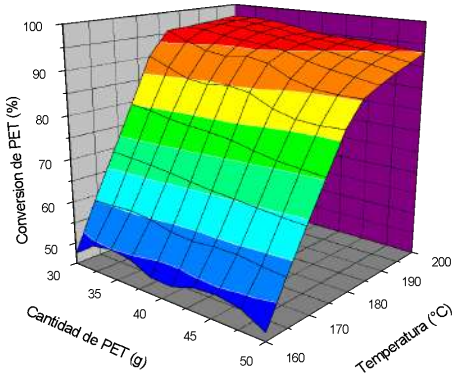


Figura 3. Porcentaje de degradación de PET a diferentes masas iniciales y temperaturas de reacción en presencia del catalizador $[Zn_{0,50}Mg_{0,25}Al_{0,25}(OH)_2](CO_3^{2-})_{0,125}.yH_2O$.

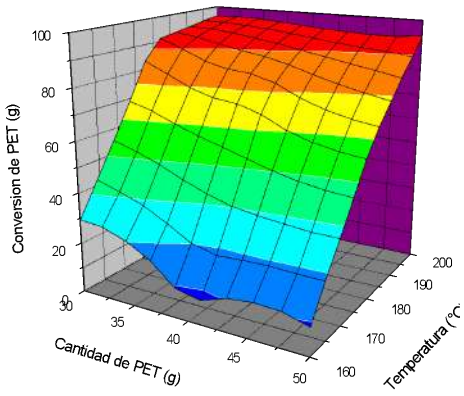


Figura 4. Porcentaje de degradación de PET a diferentes masas iniciales y temperaturas de reacción en presencia del catalizador $[Zn_{0,46}Mg_{0,23}Al_{0,30}(OH)_2](CO_3^{2-})_{0,150}.yH_2O$.

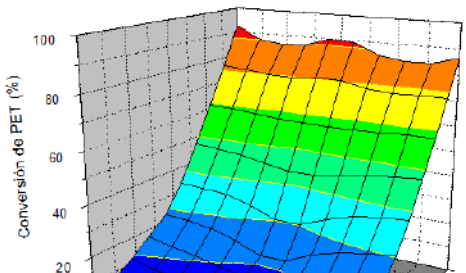


Figura 5. Porcentaje de degradación de PET

a diferentes masas iniciales y temperaturas de reacción en presencia del catalizador $[Zn_{0,43}Mg_{0,21}Al_{0,35}(OH)_2](CO_3^{2-})_{0,175}.yH_2O$.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El estudio realizado mediante la metodología de superficie de respuesta permitió demostrar que la variable más influyente en la depolimerizacion de PET es la temperatura, siendo las condiciones más favorables para la degradación de PET la mayor temperatura de reacción (200 °C) y con la menor relación Solvente/PET.

Los catalizadores mostraron alta actividad catalítica con porcentajes de conversión superiores al 90%.

Los mayores porcentajes de degradación en relación al peso inicial de PET ocurren al usar 30 g, sin embargo, en términos de la cantidad degradada (masa) las condiciones más favorables para ser usadas a escala piloto o industrial se dan al usar mayor cantidad de PET (50 g).

5. REFERENCIAS

[1] NIKLES, D. E., Farahat, M. S. New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review. Macromolecular Materials and Engineering, 290(1), January 2005, p. 13–30.

[2] SINHA, V., Patel, M. R., Patel, V. J. Pet Waste Management by Chemical Recycling: A Review. Journal of Polymers and the Environment, vol. 18, No. 1, March 2010, p. 8–25.

[3] CHEN, F., Yang, F., Wang, G., Li, W. Calcined Zn/Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, vol. 131, No. 22, May 2014, p. 1-10.

ESTRATEGIAS SINTÉTICAS PARA DIVERSIFICAR EL NÚCLEO HETEROCÍCLICO DE CRIPTOLEPINA, UN AGENTE ANTICANCERÍGENO DE ORIGEN NATURAL

Simanca, Diana[1]; Pacheco, Dency José[2]; Salazar, Jairo[3]

[1]Maestría en Ciencias Químicas. Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos. Universidad del Atlántico. Colombia. dianasimanca2009@hotmail.com,

[2]Programa de Química. Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos. Universidad del Atlántico. Colombia. dencypacheco@mail.unitiatlantico.edu.co

Resumen

Criptolepina **1** es un heterociclo nitrogenado de origen natural que posee un amplio espectro de actividades biológicas, principalmente antitumoral, por lo que se han desarrollado estrategias sintéticas para sintetizarlo y diversificar el núcleo indolo[3,2-*b*]quinolínico. En este trabajo presentamos esquemáticamente algunas reacciones que hacen parte de estas estrategias, las cuales agrupamos según el material de partida: núcleo indólico preformado, núcleo quinolínico preformado, derivatización del sistema indolo[3,2-*b*]quinolina y síntesis total de este núcleo. La mayoría de las reacciones estudiadas se llevan a cabo en condiciones convencionales (calentamiento a reflujo, disolventes, etc), siendo la primera estrategia la más frecuentemente empleada. Los sustituyentes que mas se incoporan al núcleo de criptolepina son: halógenos, cadenas alquílicas, alquilaminas, alquilamidas, grupo nitro. Las posiciones que ocupan estos sustituyentes son diversas, pero la más explorada es la C-11.

Palabras claves: Criptolepina, indolo[3,2-*b*]quinolinas, anticáncer

1. INTRODUCCIÓN

Según la Organización Mundial de la Salud el cáncer es la segunda causa de muerte a nivel mundial y se estima que en el 2018 fue responsable de 9,6 millones de muertes [1]. Existen varias estrategias para tratar el cáncer, siendo la quimioterapia una de las más tradicionales. En ella se emplean agentes citotóxicos cuya misión es interrumpir la división celular y/o promover la apoptosis en las células cancerígenas [2]. Un ejemplo notable de agente citotóxico es el alcaloide de origen natural criptolepina **1** (Figura 1), compuesto que se aísla de la especie vegetal *Cryptolepis sanguinolenta*. A esta sustancia se le ha hallado un buen número de actividades biológicas, sin embargo la más importante es la acción anticancerígena sobre diversas líneas celulares tumorales [3], por lo que ha atraído el interés de los químicos sintéticos y se ha constituido en un compuesto guía para la síntesis de bibliotecas moleculares, las cuales al ser evaluadas en ensayos biológicos, han permitido ampliar el conocimiento subyacente a las bases moleculares del cáncer

y aumentar las opciones de más y mejores agentes quimioterapéuticos para combatirlo. Sintetizar esta estructura tetracíclica y diversificarla es un gran reto y cómo se ha abordado y resuelto esto es la pregunta que pretendemos responder en este trabajo, analizando artículos de la literatura especializada. No se pretende que la cobertura sea exhaustiva, más bien la discusión se enfocará en derivados representativos, enfatizando en los métodos sintéticos más recientes

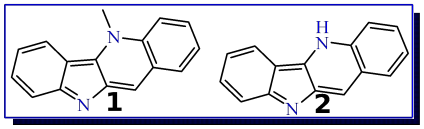


Figura 1. Estructura de criptolepina **1** y quindolina **2**

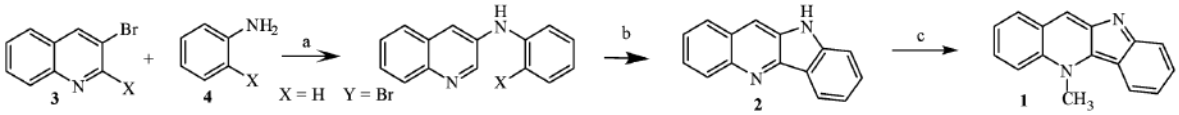
2. METODOLOGÍA

Se realizó una revisión del estado de arte de las estrategias sintéticas conducentes al núcleo 5-metil-5*H*-indolo[3,2-*b*]quinolínico en el período de tiempo comprendido entre 2000 y 2018. Se seleccionaron aquellas que fuesen las de más recientes por cada categoría, las que se organizaron de acuerdo con el material de partida, de la siguiente forma: núcleo quinolínico preformado, núcleo indólico preformado, derivatización del sistema 5-metilindolo[3,2*b*]quinolina y síntesis total del núcleo 5-metilindolo[3,2-*b*]quinolínico. Cada reacción se presenta a manera de esquema.

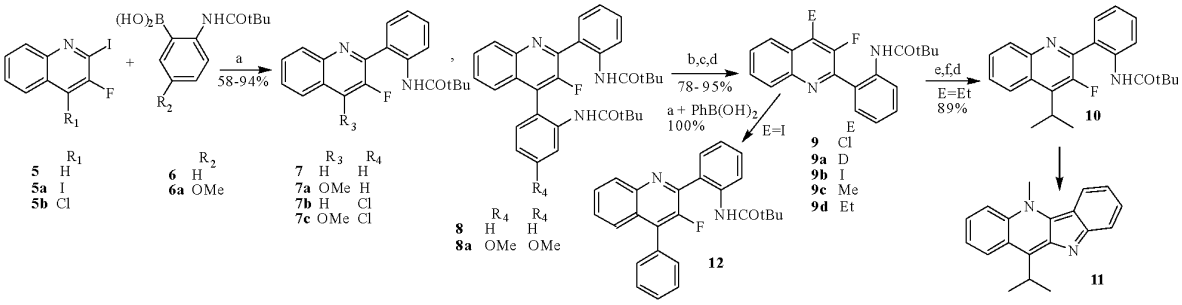
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sobre el nucleo base indolo[3,2-*b*]quinolínico de criptolepina **1** se ha hecho amplia diversificación estructural; sin embargo, la evidencia experimental indica que La presencia de la carga positiva sobre el N-5 por metilación parece ser un prerrequisito en la capacidad de criptolepina y derivados para interactuar con el ADN[4]. Esta conclusión parte del hecho que el análogo estructural quindolina **2** (Figura 1), es 30 veces menos citotóxico que criptolepina sobre líneas celulares de cáncer KB. Por lo anterior, el interés de los químicos sintéticos es mantener la agrupación N-CH_3 intacta, haciendo variaciones en otros puntos de la estructura a través de varias estrategias, las cuales se pueden agrupar en cuatro categorías de acuerdo con el material de partida. Cada categoría es ilustrada con algunos ejemplos.

3.1 Sistema quinolínico preformado

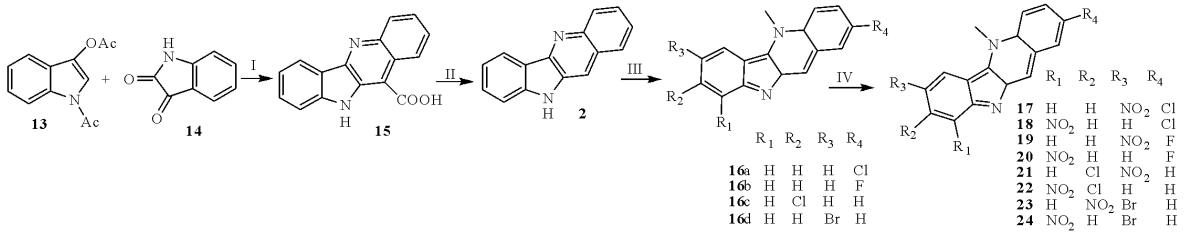


Esquema 1. Síntesis de Mohan. Reacciones y condiciones: a) 200°C, 5 horas; b) hv, C_6H_6: CH_3OH: H_2SO_4 (60:30:1 v/v/v), I_2, temperatura ambiente; c) Me_2SO_4, CH_3CN, reflujo por 6 horas, K_2CO_3. Rendimiento del 82 al 85%[5].

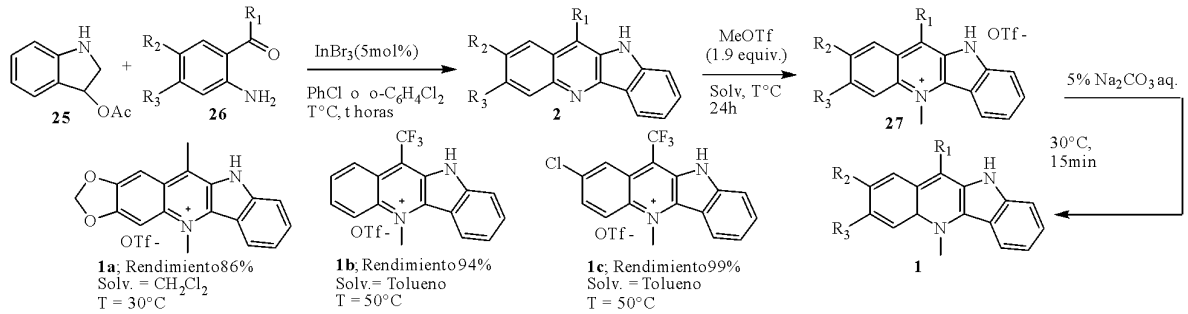


Esquema 2. Ruta sintética de Roca. Materiales y reactivos a) Cat. $Pd(PPh_3)_4$, 2M K_2CO_3, EtOH, tolueno, reflujo bajo argón , 48 horas; b) 2,8 equiv. n-BuLi, THF, -78°C, 3 horas; c) electrófilo, THF, -78°C, 2 horas; d) H_2O; e) 3,5 equiv. KDA, THF, -50°C, 45 min; f) CH_3I, THF, -78°C, 1 hora[4].

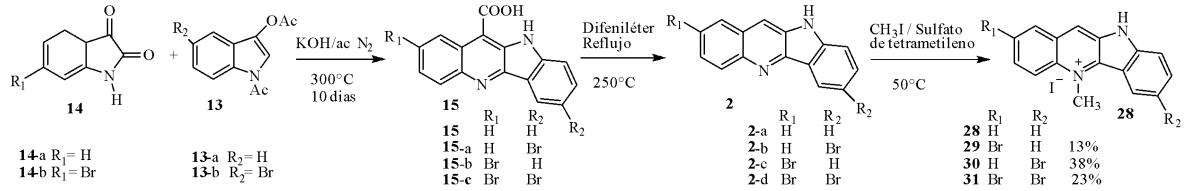
3.2 Sistema indólico preformado



Esquema 3. Síntesis de Seville. Criptolepina y derivados. Reactivos y condiciones: I: KOH, N2, 4 horas; II: Ph2O, reflujo, 4 horas; III: CH_3I, sulfona de tetrametilo, 50°C; IV: HNO3/HOAc (1:1), temperatura ambiente toda la noche [6].

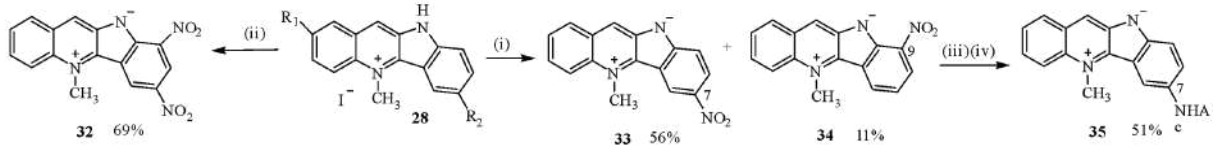


Esquema 4. Síntesis de Yonekura. Reactivos y condiciones: Reactivos y condiciones (a menos que se especifique lo contrario): **25** (0,250 mmol), **25** (0,625 mmol), $InBr_3$ (12,5 µmol, 5% en moles), PhCl o o-$C_6H_4Cl_2$ como disolvente, y se realizan bajo argón (1 atm). Los rendimientos de **2** aislados basados en **26**. [b] Realizado en la siguiente escala mayor en presencia de H_2O: **26** (2.20 mmol), **25** (5.50 mmol), H_2O (11.0 mmol), $InBr_3$ (110umol, 5% en moles), PhCl (1.7 ml). [c] Preformado en PhCl (0.30 ml). [d] Preformado en o-$C_6H_4Cl_2$ (0,20 ml). [e] Realizado con 2g – HCl – H_2O como fuente comercial en lugar de 2g**.** Metilación con MeOTf y su neutralización. 4 (0.100 mmol), MeOTf (0.190 mmol), solvente [CH_2Cl_2 (1.2 ml) o tolueno (0.60 ml)] [7].

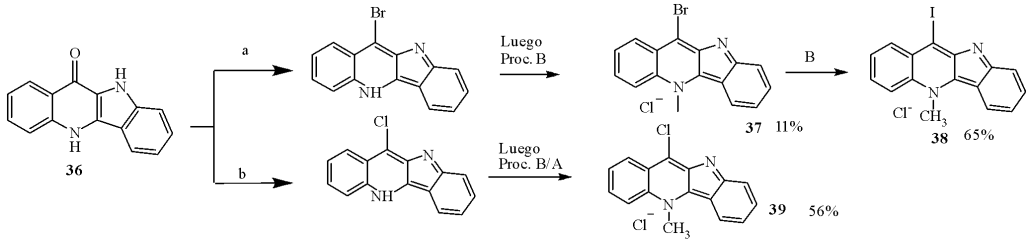


Esquema 5. Wright Derivados halogenados y dihalogenados de criptolepina. Reactivos y condiciones: I: KOH, N2, 10 dias; II: $Ph_{2O,}$ 250°C; III: CH_3I, tetrametilo de sulfona, 50°C [8].

3.3 Derivatización del sistema 5-metilindolo[3,2-*b*]quinolina



Esquema 6**.** Síntesis de Wright. Reactivos y condiciones: i) HNO3: HOAc (1:1), temperatura ambiente, durante la noche; ii) HNO3: AcOH (1:1), reflujo; iii) Sn/HCl; iv) Ac_2O, reflujo [8]



Esquema 7. Síntesis de Le Gresley para derivados de criptolepina. (a) $POBr_3$ PBr_3, 16 horas, reflujo (b) $POCl_3$, PCl_5, 4 horas de reflujo. (A) triflato de metilo / etilo, 34 horas, temperatura ambiente (B) MeI, Sulfolano 16 horas, temperatura ambiente [9].

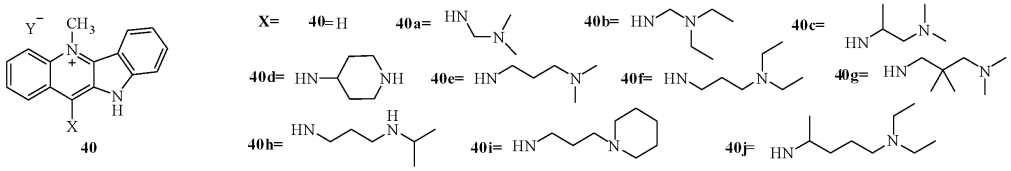
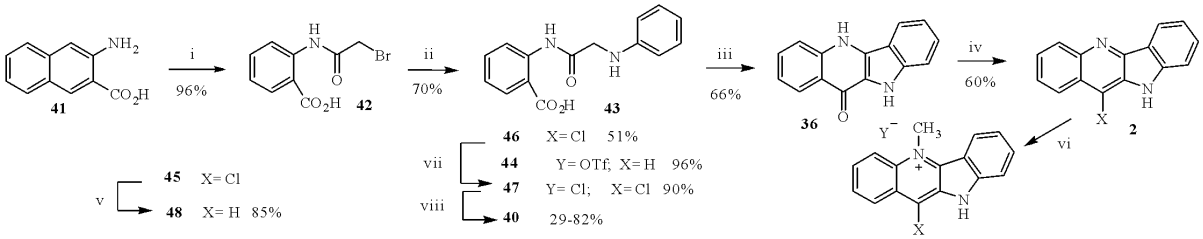
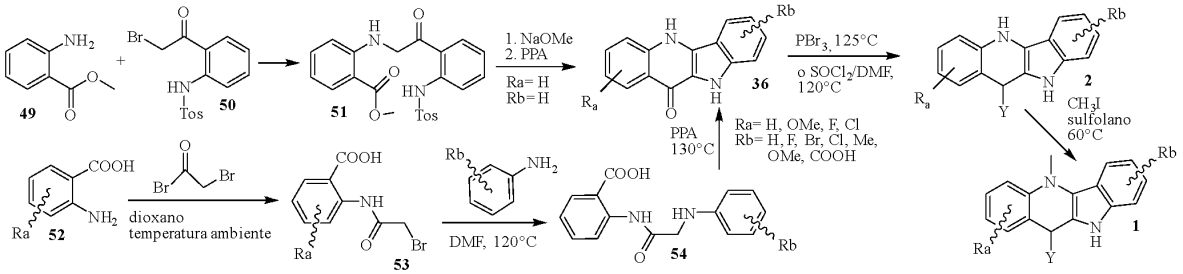


Figura 8. Derivatización de Criptolepina en C-11 con cadenas básicas de alquildiaminas [10].

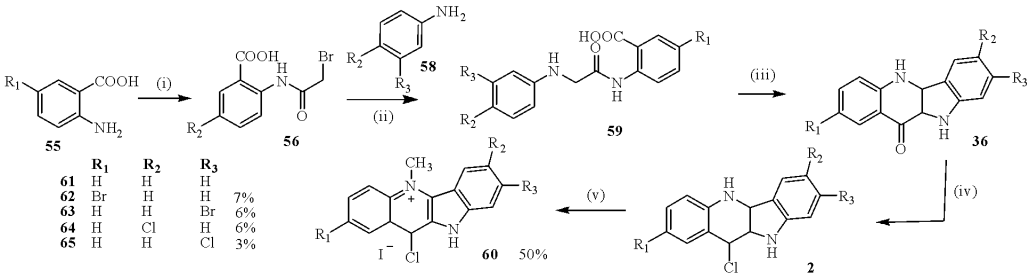
3.4 Síntesis total del núcleo indolo[3,2-*b*]quinolina



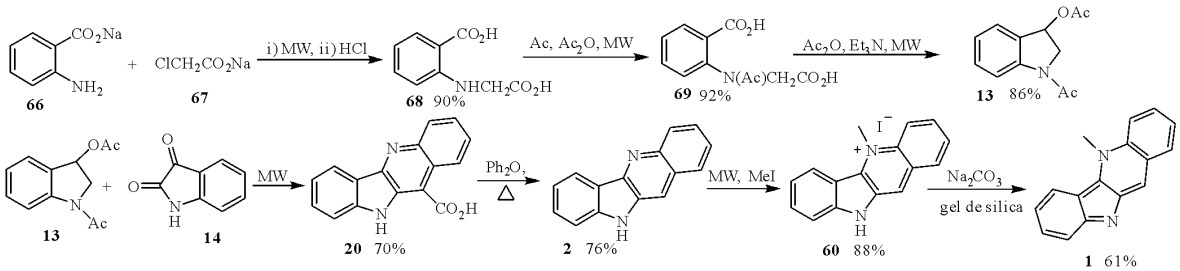
Esquema 9. Ruta sintética de Moreira. Reactivos y condiciones: (i) Bromuro de bromoacetilo, DMF/Dioxano, temperatura ambiente; (ii) anilina, 120°C; (iii) PPA, 130°C; (iv) $POCl_3$, 120°C; (v) H_2 Pd-C 10%, NaOAc, AcOH, 60 psi; (vi) 9 o 10 triflato de metilo, tolueno anhidro, temperatura ambiente; (vii) (a) 5% $NaCO_3$; (b) HCl-Et_2O; (viii) RNH_2, AOcEt, reflujo [10].



Esquema 10. Síntesis de Görlitzer y Weber [11][12].



Esquema 11. Metología sintética de Wright. Reactivos y condiciones: I: bromuro de broacetilo, temperatura ambiente; II: reflujo, 30 horas; III: ácido polifosfórico, 130°C, 2 horas; IV: $POCl_3$, 120°C, 2 horas; V: CH_3I, sulfona de tetrametilo, 50°C, durante la noche [8].



Esquema 12. Sintesis de Banerji inducida por microondas [13].

4 CONCLUSIONES

Entre las síntesis mostradas es frecuente que en una o varias etapas de la misma se empleen tiempos prologados de reacción (inclusive varios días), condiciones drásticas de temperaturas y fuertemente ácidas o básicas. En general, los precursores empleados son de fácil consecución, encontrándose que son poco las estrategias sintéticas que promuevan las reacciones por metodologías no convencionales, como, por ejemplo, irradiación con microondas. Dentro de las reacciones analizadas, las metodologías que parten del anillo quinolínico como sustancia inicial, emplean paladio como catalizador, lo que implica un costo relativamente alto. Sin embargo Mohan introduce la fotocatálisis, lo cual reduce los tiempos de reacción y el costo global. De los métodos que parten del anillo indólico, la primera fue propuesta por Holt y Petrow, todavía se aplican en la actualidad, y se destaca como la más utilizada. Esta metodología supone reacciones que requieren catalizadores de paladio e indio, siendo el primer paso determinante en la obtención del tetrarciclo indoloquinolínico y del tiempo que consume la síntesis, porque puede durar hasta 10 días. Para la sintesis total de criptolepina la estrategia que mas se empla es la propuesta por Bierer, la cual implica sies pasos y paladio como catalizador. Clave para esta metodología es la presencia de sustituyentes electrón-atractores que disminuyen los rendimientos. En este sentido, el protocolo alternativo propuesto por Banerji emplea energia de microondas para promover las reacciones lo que disminuye los tiempos y mejora ostensiblemente los rendimientos. Los sustituyentes que mas se incoporan al núcleo de criptolepina son: halógenos, cadenas alquílicas, alquilaminas, alquilamidas, grupo nitro. Las posiciones que ocupan estos sustituyentes son diversas, pero la más explorada es la C-11. Teniendo en cuenta las implicaciones medioambientales de la síntesis orgánica, es necesario que para la obteción de criptolepinas y derivados se exploren estrategias sintéticas que impliquen el uso de ultrasonidos, líquidos iónicos, condiciones libres de disolvente, entre otras técnicas no convencionales.

5 REFERENCIAS

[1] WHO, "Available from: http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/cancer. [Último acceso 2018 octubre 13]," 2018. .

[2] P. Freres, G. Jerusalem, and M. Moonen, "Categories of Anticancer Treatments," in *Anticancer Treatments and Cardiotoxicity*, 1st Ed., P. Lancellotti, J. L. Zamorano, and M. Galderisi, Eds. San Diego: Academic Press, 2017, pp. 7–11.

[3] D. Laryea, A. Isaksson, C. W. Wright, R.

Larsson, and P. Nygren, "Characterization of the cytotoxic activity of the indoloquinoline alkaloid cryptolepine in human tumour cell lines and primary cultures of tumour cells from patients," *Pubmed*, pp. 402–411, 2009.

[4] E. Arzel *et al.*, "New synthesis of benzo-δ-carbolines, cryptolepines, and their salts: In vitro cytotoxic, antiplasmodial, and antitrypanosomal activities of δ-carbolines, benzo-δ-carbolines, and cryptolepines," *J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 6, pp. 949–960, 2001.

[5] T. Dhanabal, R. Sangeetha, and P. S. Mohan, "Heteroatom directed photoannulation: synthesis of indoloquinoline alkaloids: cryptolepine, cryptotackieine, cryptosanguinolentine, and their methyl derivatives," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 26, pp. 6258–6263, 2006.

[6] S. Seville, R. M. Phillips, S. D. Shnyder, and C. W. Wright, "Synthesis of cryptolepine analogues as potential bioreducible anticancer agents," *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 15, no. 19, pp. 6353–6360, 2007.

[7] K. Yonekura, M. Shinoda, Y. Yonekura, and T. Tsuchimoto, "Indium-Catalyzed Annulation of o-Acylanilines with Alkoxyheteroarenes: Synthesis of Heteroaryl[b]quinolines and Subsequent Transformation to Cryptolepine Derivatives," *Molecules*, vol. 23, no. 4, 2018.

[8] C. W. Wright *et al.*, "Synthesis and evaluation of cryptolepine analogues for their potential as new antimalarial agents," *J. Med. Chem.*, vol. 44, no. 19, pp. 3187–3194, 2001.

[9] A. Le Gresley, V. Gudivaka, S. Carrington, A. Sinclair, and J. E. Brown, "Synthesis, analysis and biological evaluation of novel indolquinonecryptolepine analogues as potential anti-tumour agents," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, no. 11, pp. 3069–3079, 2016.

[10] J. Lavrado, A. Paulo, J. Gut, P. J. Rosenthal, and R. Moreira, "Cryptolepine analogues containing basic aminoalkyl side-chains at C-11: Synthesis, antiplasmodial activity, and cytotoxicity," *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 4, pp. 1378–1381, 2008.

[11] O. Onyeibor *et al.*, "Synthesis of some cryptolepine analogues, assessment of their antimalarial and cytotoxic activities, and consideration of their antimalarial mode of action," *J. Med. Chem.*, vol. 48, no. 7, pp. 2701–2709, 2005.

[12] S. R. Gouni, S. Carrington, and C. W. Wright, "Synthesis of Novel Halogenated Cryptolepine Analogues," *Heterociclic Chem.*, vol. 43, no. 1, pp. 7–11, 2009.

[13] T. K. Lai, A. Chatterjee, J. Banerji, D. Sarkar, and N. Chattopadhyay, "A Concise Synthesis of the DNA-Intercalating and Antimalarial Alkaloid Cryptolepine and Its Fluorescence Behaviour in Solvents of Different Polarities," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 91, no. 10, pp. 1975–1983, 2008.

EVALUACIÓN DE CATALIZADORES TIPO HIDROTALCITAS A BASE DE Ni/Zn/Mg/CeO2 EN LA DEGRADACIÓN DE PET VÍA GLICOLISIS

Gómez, Luis[1]; Meza, Edgardo[2]; Rodríguez, Johana[3]; Pájaro, Adolfo[4]

[1] Química. Ciencias exactas y naturales. Grupo de estudio de materiales y combustible. Universidad de Cartagena. Colombia. lgomezv1@unicartagena.edu.co

[2] Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Estudios en Materiales y Combustibles. Universidad de Cartagena. Colombia. emezaf@unicartagena.edu.co.

[3] Química. Grupo de Investigación Procesos para la Industria Petroquímica. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Colombia. jrodriguezr@misena.edu.co.

[4] Química. Grupo de Investigación Procesos para la Industria Petroquímica. Servicio Nacional de Aprendizaje SENA. Colombia. adopa.22@hotmail.com.

Resumen

El poli (tereftalato de etileno) (PET) es un polímero termoplástico de la familia de los poliésteres, siendo usado principalmente en la industria del envasado de bebidas carbonatadas y agua. El uso extendido de este material hace necesario su reciclaje y en este contexto el método de glicolisis se torna atractivo para realizar su degradación debido a que se pueden obtener monómeros de alta pureza. En este trabajo se evaluó la actividad catalítica en la reacción de depolimerizacion de PET usando catalizadores a base de $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$ y $Ni_{0.33}Mg_{0.3}3Al_{0.33}$, conteniendo CeO2 (5 % p/p). Sintetizado a partir de la calcinación de una hidrotalcita a base de Ni-Zn-Mg y posterior impregnación con una sal de cerio $Ce(NO_3)2$ y calcinación a 500 °C. Las reacciones de glicolisis de PET/ Etilenglicol (PET/EG) se llevaron a cabo en un reactor a 160, 180 °C y 200 °C, usando las relaciones en peso PET/EG= 30/250 y 40/250. La caracterización por difracción de rayos X confirmo la presencia de la fase hidrotalcitas en el precursor del catalizador, así como la presencia de los óxidos NiO, ZnO y CeO2 en el material calcinado.

Palabras claves: *degradación, catalizador, síntesis, caracterización*

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas a nivel mundial debido al uso excesivo del plástico, se ven reflejados en las toneladas de plástico presentes en los mares, ríos, lagos etc. De igual manera los seres humanos se ven afectados por la contaminación que presentan este tipo de materiales. El poli (tereftalato de etileno) (PET) es un polímero termoplástico de la familia de los poliésteres ampliamente usados en la producción de películas, fibras empaques, grabadores de cinta y de videos,

pero principalmente utilizados en la industria del envasado para las bebidas carbonatadas y agua. Se han propuesto tres métodos principales para el reciclaje del PET, los cuales son reciclaje primario o químico, reciclaje secundario o mecánico y reciclaje terciario o de recuperación de energía. Entre las técnicas de reciclaje, la más aceptable teniendo en cuenta los principios del desarrollo sostenible es el primario o químico. Existen varios procesos de reciclaje químico del PET, entre ellos se encuentran glicólisis, metanólisis, la hidrólisis y otros procesos como la aminólisis [1]. En este estudio se usaron catalizadores para reacciones de glicolisis, a base de Ni-Zn y Ni-Mg conteniendo CeO2, obtenidos a partir de hidrotalcitas.

2. METODOLOGÍA

Se sintetizaron los catalizadores a partir de precursores del tipo hidrotalcitas preparadas por el método de co-precipitación a pH constante, en las relaciones $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$ y $Ni_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.33}$. Las hidrotalcitas fueron posteriormente calcinadas a 500°C por 4 horas e impregnadas con una solución de nitrato de cerio de forma a obtener en los sólidos finales el 5% de la masa en la forma de CeO_2 después de un segundo proceso de calcinación a 500°C. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de DRX, TGA, FTIR.

Las reacciones de glicolisis (PET pos-consumo + Etilenglicol) se llevaron a cabo en un reactor de 600ml a temperaturas controladas de 160°C, 180°C y 200°C y a 400 rpm, para la producción de bis (2-hidroxietilentereftalato) (BHET), estas reacciones de glicolisis se realizaron en presencia de los catalizadores ya mencionados anteriormente. El número de reacciones de glicolisis se realizó teniendo como variables la relación (PET/EG; 30-40-50 g de PET/250 mL de Etilenglicol) y 0,05 g de catalizador. El rendimiento de la reacción de glicolisis se realizó en función de los pesos iniciales y finales del polímero empleado para cada experimento. Los productos de la reacción de glicolisis fueron caracterizados por FTIR, TGA y DRX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los precursores del tipo hidrotalcitas presentaron espectros FTIR con bandas a 3344 cm^{-1} originarias del modo de estiramiento O-H de los grupos hidroxilo presentes en la estructura. También se observó una banda aguda a 1383 cm^{-1} atribuida a el estiramiento de enlace C-O y otras por debajo de 1000 cm^{-1}, los cuales se deben a enlaces M-O.

La estructura del tipo hidrotalcita fue observada a través de los difractogramas de los sólidos sintetizados (Figuras 1 y 2), en los cuales se evidencian los picos característicos de esta fase.

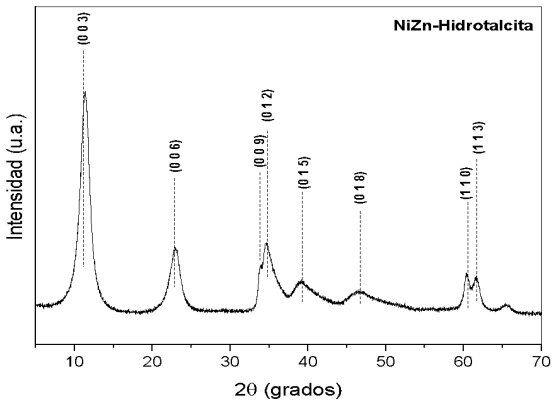


Figura 1. DRX del solido $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$

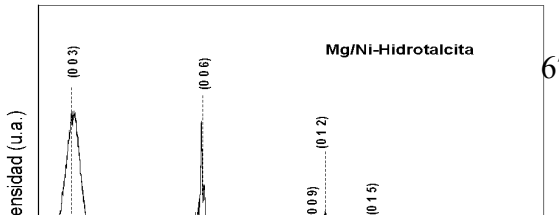


Figura 2. DRX del solido $Ni_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.33}$

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales calcinados conteniendo cerio.

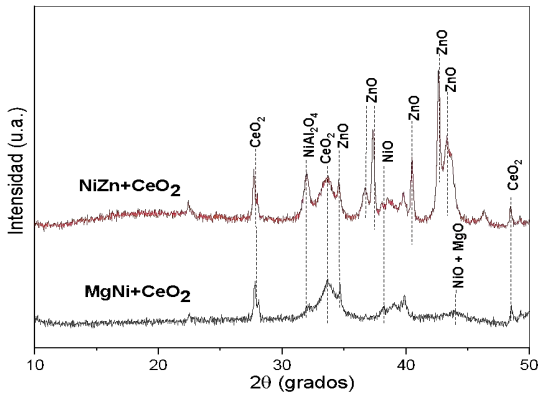


Figura 3 . DRX de los sólidos $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$ y $Ni_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.33}$ conteniendo cerio después del proceso de calcinación.

Notase que los materiales originaron perfiles de difracción con picos agudos y simétricos lo cual indica que las fases formadas poseen alta cristalinidad, siendo identificadas las especies ZnO, NiO, MgO y CeO_2.

Las Figuras 4-5, muestran los porcentajes de degradación de PET.

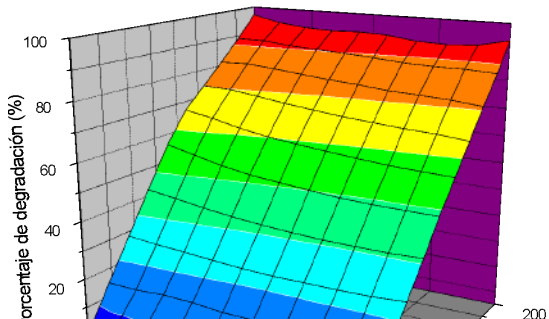


Figura 4. Porcentajes de degradación de PET obtenidos al usar el solido $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.}$

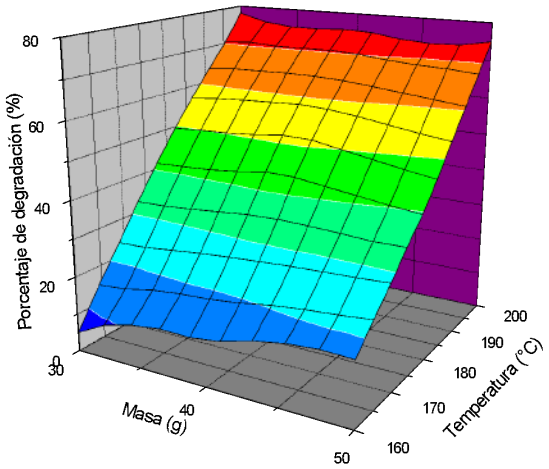


Figura 5. Porcentajes de degradación de PET obtenidos al usar el sólido $Ni_{0.33}Mg_{0.33}Al_{0.}$

Los catalizadores fueron activos para la degradación de PET, siendo notado que el sólido $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33.}$ fue más activo que el material conteniendo magnesio y que la mayor degradación se obtiene al conducir la reacción a 200 °C.

En la Figura 6 se muestran los espectros FTIR de los monómeros obtenidos a 200 °C, usando el catalizador $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$.

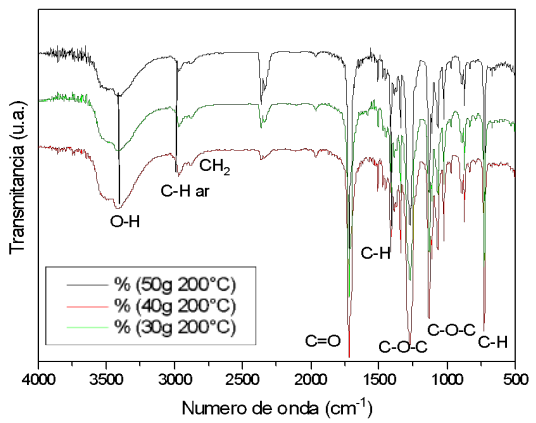


Figura 6. Espectros FTIR de monómeros obtenidos a 200 °C, usando el sólido $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$

Los espectros presentaron bandas a 3428 cm^{-1} por estiramientos asignado al grupo (OH). También aparecen bandas a 1718 cm^{-1} correspondientes al del grupo carbonilo del ácido carboxílico, y bandas a 1274 cm^{-1} especificas del grupo tereptalato. En los espectros también aparecen bandas asignadas a estiramientos C-H alifáticos y aromáticos y estiramientos O-C-O de la estructura del BHTE (monómero originario de la degradación del PET). En la Figura 7 se ilustran los grupos y enlaces observadas por FTIR.

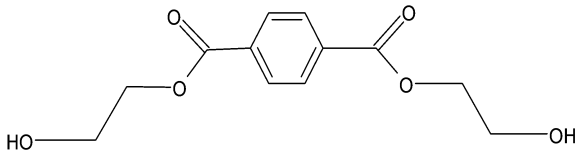


Figura 7. Estructura del monómero Bis-(2-Hidroxietil) Tereftalato (BHET).

En la Figura 8 se ilustra la curva de calorimetría diferencial de barrido del monómero obtenido al usar el solido $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$, 50 g de PET y 200 °C de temperatura de reacción. Todos los monómeros presentaron perfiles similares, en los cuales se observó un solo pico endotérmico a temperaturas de ~110°C, hecho que indica la formación de un único producto de la reacción, el cual corresponde al monómero BHTE, indicativo de la selectividad de este catalizador para la reacción en estudio.

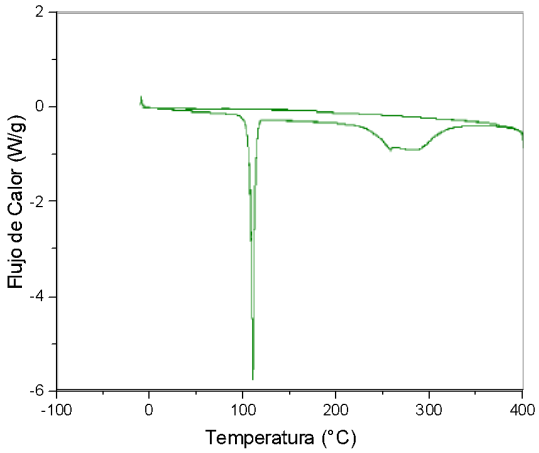


Figura 8. Curva de DSC del monómero obtenido a 200 °C, usando 50 g de PET y el catalizador $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La estructura del tipo hidrotalcita se observó en los dos precursores sintetizados, las cuales por efecto de la calcinación originaron materiales constituidos por óxidos de los metales presentes. Se observó que las mejores condiciones de degradación ocurren a

temperaturas más altas y que se obtienen productos constituidos por el monómero bis (2-hidroxietiltereftalato), el cual es el más óptimo para la re-obtención del PET.

El material $Ni_{0.33}Zn_{0.33}Al_{0.33}$ es el más adecuado para ser usado en la degradación de PET, debido a su mayor actividad catalítica.

Se determinó que el contenido de zinc en el catalizador influye en la actividad catalítica y facilita la degradación en la reacción de glicolisis. Este tipo de catalizadores también presentan una alta selectividad al monómero bis(2-hidroxietil) tereftalato.

5. REFERENCIAS

[1] OCAÑA, M. Síntesis De Hidrotalcita Materiales Y Derivados. Primera Edición. Universidad Complutense De Madrid, 2005.

[2] SHARAF, T. A. M. And Berg, G. J: Influencia De La Composición De Catalizadores Tipo Hidrotalcitas En La Selectividad Del Monómero Bis (2 Hidroxietil)Terftalato En La Reacción De Glicolisis De Pet Pos-Consumo. Universidad De Cartagena. 2016.

EVALUACIÓN PRELIMINAR DE LA CALIDAD DE MANJAR BLANCO DEL CAUCA

Ortiz Muñoz, Lina Gabriela[1]; Chito Trujillo, Diana María[2]; Ortega Bonilla, Rubén Andrés[1]; Rada Mendoza, Maite del Pilar[2]; Sánchez Chala, Carlos Felipe[3]

[1] Semillero Indicadores de Calidad. Grupo de Investigación Biotecnología, Calidad Medioambiental y Seguridad Agroalimentaria. Universidad del Cauca. Colombia. E-mail: ligaortiz@unicauca.edu.co, raortega@unicauca.edu.co.

[2] Grupo de Investigación Biotecnología, Calidad Medioambiental y Seguridad Agroalimentaria. Universidad del Cauca. Colombia. E-mail: dchito@unicauca.edu.co, mrada@unicauca.edu.co.

[3] Planta de Producción. Empresa Productos Alimenticios Rinconcito. Colombia. E-mail: dulcesrinconcito1@hotmail.edu.co.

Resumen

El manjar blanco es un producto lácteo producido y consumido por tradición con una alta aceptabilidad en diversas regiones de Colombia. Su calidad fisicoquímica y microbiológica se ve afectada por contaminantes ajenos al alimento (bacterias, hongos, adulterantes entre otros) que se pueden incorporar en diferentes etapas de su producción limitando su comercialización y el crecimiento de las empresas que lideran su producción. El objetivo de esta investigación fue realizar una evaluación preliminar de la calidad fisicoquímica de manjar blanco de origen caucano. Se realizaron, además, análisis fisicoquímicos para leche, dado que su recepción fue previamente identificada como un punto crítico en su proceso de fabricación. Se realizó un muestreo aleatorio por conveniencia siguiendo la metodología del INVIMA para derivados lácteos y leche con algunas modificaciones y la Norma NTC-3757. Se analizaron 10 lotes de manjar blanco y 2 lotes de leche procedentes de la producción en planta de los meses de noviembre y diciembre de 2018, enero y febrero de 2019. Los métodos utilizados fueron los descritos en las normas NTC-399 y NTC-3757; la determinación de los parámetros del color (L^*, a^*,b^*) en el manjar blanco se realizó empleando un espectrocolorímetro HunterLab. Las muestras de manjar blanco y de leche no cumplen con todos los criterios de calidad establecidas por las normas NTC 3757 y 399; sin embargo, se deben ampliar los análisis a un mayor número de muestras e incluir los análisis microbiológicos para determinar su calidad con reproducibilidad y confiabilidad. Existe una alta variabilidad en el color entre lotes que sugiere la necesidad de monitorear la implementación de los procedimientos estandarizados en la producción por parte de los operarios, de tal forma que le permitan a la empresa lograr un producto similar desde la percepción visual del consumidor.

Palabras claves: Calidad. Color. Leche. Manjar blanco.

1. INTRODUCCIÓN

El Manjar blanco, es un dulce de leche típico en Colombia obtenido después de la concentración de una mezcla de azúcar

blanca de caña y leche, con adición de fécula de maíz y agentes antimicóticos en el contenido y/o superficie del producto (Norma ICONTEC-NTC 3757 [1]). Es un producto reconocido como insignia gastronómica de la región del Cauca y del Valle del Cauca, y su producción, mayoritariamente artesanal, ocupa un renglón importante en la economía de los habitantes de estas regiones. En términos generales, el manjar blanco tiene alrededor de 65 °Brix de concentración, una actividad acuosa (aw) inferior a 0.85, un pH alrededor de 6.00 y un color pardo opaco o brillante como resultado de las reacciones de Maillard originadas en su calentamiento [2]. Además de ser un producto de agradable sabor y palatabilidad, el manjar blanco puede considerarse como otra forma de conservación de la leche. De acuerdo a la normatividad vigente, el período de vida útil de este producto presentado en envase no hermético es de 60 días y de 90 días en envase hermético [3].

En su mayor parte, la producción de manjar blanco se realiza de manera artesanal y la producción industrial está a cargo de empresas familiares o tradicionales que han crecido gracias a la comercialización y a la diversificación de este tipo de productos autóctonos, así como de grandes compañías nacionales pasteurizadoras de leche que lo han incluido dentro de su portafolio de productos.

Pese a que el dulce manjar blanco es un alimento tradicional [4] son pocos los reportes en la literatura que dan cuenta de su conocimiento desde el punto de vista nutricional, sensorial, organoléptico y microbiológico. Estos vacíos, en parte, han contribuido a que el crecimiento de las empresas familiares o pequeñas empresas sea más lento, ya que muchas veces no se produce bajo el precepto de la implementación de un sistema de análisis de peligros y puntos críticos de control (APPCC), de buenas prácticas de manufactura y del monitoreo de los criterios de calidad durante la manufactura del producto que faciliten tomar medidas correctivas. Esto a su vez, ralentiza muchas veces aplicar estrategias de diferenciación del producto en microempresas, ya que no se tiene definida una variable particular en el producto debido a la falta de conocimiento técnico o reducida posibilidad de una inversión económica.

Como consecuencia de estos vacíos, el dulce manjar blanco producido en el Cauca y en Colombia no es consumido masivamente en el exterior e incluso en muchas regiones del Norte de nuestro país donde las condiciones climáticas son muy diferentes a las del Suroccidente y provocan reducción en la vida útil del producto.

Este trabajo se enmarca en el convenio No. 6-81.2/013 de 2018 entre la Empresa Productos Alimenticios Rinconcito y la Universidad del Cauca orientado al mejoramiento de la productividad y calidad de su producto insignia (manjar blanco) en la región suroccidente de Colombia por más de 15 años. El objetivo fue evaluar los criterios de calidad fisicoquímica (establecidos por el ICONTEC) del manjar blanco y de la leche empleada en su producción procedente de diferentes lotes, además evaluar instrumentalmente el color (escala CIE-$L^*a^*b^*$) del producto.

2. METODOLOGÍA

2.1 Muestreo

Se realizó un muestreo aleatorio por conveniencia de manjar blanco y de leche en la planta de producción de la Empresa Productos Alimenticios Rinconcito (Autopista Panamericana Km 14, Vía Popayán- Cali). La fecha de elaboración reportada en los envases de las muestras, al momento de los análisis, fue menor a 30 días. En total se analizaron 10 lotes de manjar blanco producidos en los meses de Noviembre, Diciembre de 2018, Enero y/o Febrero de 2019.

2.1.1 Leche. Se tomaron 7 muestras de 200 mL de leche de un mismo lote: 3 para análisis microbiológico (no mostrados aquí), 3 para

análisis fisicoquímico y 1 de contra muestra siguiendo lo sugerido por el INVIMA [5].

2.1.2 Manjar blanco. Se seleccionaron 5 muestras diferentes de 250 g de un mismo lote según lo indicado en la NTC-3757.

2.2 Análisis fisicoquímicos

A las muestras de los diferentes lotes se les determinó los parámetros fisicoquímicos por triplicado. A 2 lotes de leche (3 muestras por c/u) se determinó: el pH, la materia grasa, sólidos totales, extracto seco desengrasado, acidez, ensayo de la reductasa, peróxido de hidrogeno, formaldehído, adulterantes (harinas, almidones y sacarosa [6]), neutralizantes y densidad según la norma NTC-399 [7] a menos que se especifique lo contrario. Para 5 muestras de manjar de 1 lote se evaluó: el contenido de materia grasa, sólidos totales, extracto seco desengrasado, cenizas, almidón, pH por potenciometría, grados Brix (°Brix) con refractómetro, actividad acuosa usando un medidor AquaLab según la norma NTC-3735 [1].

Para 9 lotes (de 3 muestras c/u), la determinación de los parámetros de color se realizó empleando un espectrocolorímetro HunterLab, modelo LabScan XE. Se eligió como iluminante CIE D65/10° (luz del medio día), empleado frecuentemente y el apropiado para ensayos sin referencia previa. El parámetro de observador estándar CIE fue 10 grados y la escala de color CIE *L*, a*, b**, ambos parámetros son recomendados por Hunter Associates Laboratory Inc., para muestras sin referencia previa. El equipo se estandarizó según el procedimiento indicado por el fabricante. El procedimiento de ensayo se inició llenando con suficiente muestra una caja de Petri de manera homogénea y cuidando de no dejar espacios de aire en el fondo. La caja de Petri con manjar blanco se ubicó sobre el puerto de lectura del colorímetro, y se tomó la lectura, se rotó la muestra 45° y se tomó nuevamente la lectura, de este modo se repitió dos veces y se promediaron estas lecturas obteniendo un solo valor, procedimiento que se repitió para tres muestras de nueve lotes diferentes. Para el registro y tratamiento de los datos de color se utilizó el software EasyMatch QC®.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Tablas 1 y 2 se reportan los valores promedio y desviaciones estándar de los análisis fisicoquímicos de las muestras de leche y manjar blanco.

Tabla 1. Análisis fisicoquímicos de las muestras de leche de 2 lotes analizados (n=6).

Parámetro	Valor promedio
pH	6.20 ± 0.52
Materia grasa (%)	3.25±0.07
Sólidos totales (%)	10.79±0.24
Extracto seco Desengrasado (%)	9.06±0.25
Acidez (%)	0.18±0.03
Reductasa	Negativa
Peróxido de hidrógeno	Negativa
Formaldehído	Negativa
Neutralizantes	Negativa
Densidad (g/mL) a 20°C	1.03 g/mL
Adulterante- Harina	Negativa
Adulterante-Almidones	Negativa
Adulterante-Sacarosa	Negativa

Tabla 2. Análisis fisicoquímicos de muestras de manjar blanco de 1 lote (n=5).

Parámetro	Valor promedio
Materia grasa (%)	2.77 ±0.44
Sólidos totales (%)	24.83 ±0.50
Cenizas	0.63 ±0.02
Actividad acuosa (aw)	0.74±0.01
°Brix	72.00±0.00
pH	5.92±0.02

Los valores de pH y °Brix de las muestras evaluadas se enmarcan en los valores reportados para productos similares de otras marcas obtenidos bajo condiciones de

elaboración artesanales e industriales (pH: 5.7-6.0; °Brix: 65-71). La cantidad de sólidos totales para la leche está por debajo del mínimo establecido por la norma, mientras que la acidez está por encima. El contenido de materia grasa y de sólidos totales del manjar son bajos comparados con el valor mínimo esperado según la norma (6.5% y 65%). Lo anterior sugiere ampliar el análisis a un mayor número de lotes tanto de leche como de manjar blanco.

Los valores promedio y las desviaciones estándar de los parámetros de color L*, a*, y b*, de la escala CIE-L*a*b*, determinados instrumentalmente para tres lotes de tres muestras de manjar blanco se describen en la Tabla 3.

Las desviaciones estándar de la luminosidad (*L**) y de *a**, con tendencia al rojo, entre muestras de un mismo lote demuestran una mínima variación, mientras que los porcentajes de coeficientes de variación para *b**, con tendencia a amarillo aumentan ligeramente (máx. 2.97%).

Tabla 3. Parámetros de color CIE *L*a*b** (±DE) de muestras de manjar blanco[1]

L	χ*L**	χ*a**	χ*b**
1	39.17±0.80	13.74±0.39	27.08±1.81
2	38.94± 1.96	13.61±0.97	25.24±3.05
3	41.17±0.98	13.55±0.53	26.63±1.25
4	49.19±0.52	12.36±0.11	30.97±0.49
5	46.61±0.67	13.67±0.32	31.76±1.20
6	41.90±2.58	14.20±0.42	28.08±2.17
7	37.42±0.87	13.61±0.58	24.47±1.82
8	41.34±0.73	15.18±0.44	31.95±1.46
9	44.18±1.41	3.82±0.78	26.89±2.30

[1]Valores promedio obtenidos de la determinación de color para muestras de manjar blanco Rinconcito (4 lecturas, 3 muestras por lote). L: lote.

La Figura 1 muestra las diferencias de color entre lotes calculadas con los valores promedio de los parámetros *L*a*b** de cada lote. Aquellas ΔE>2.70 indican la variabilidad en el color del producto que podrá ser percibido por el consumidor [2].

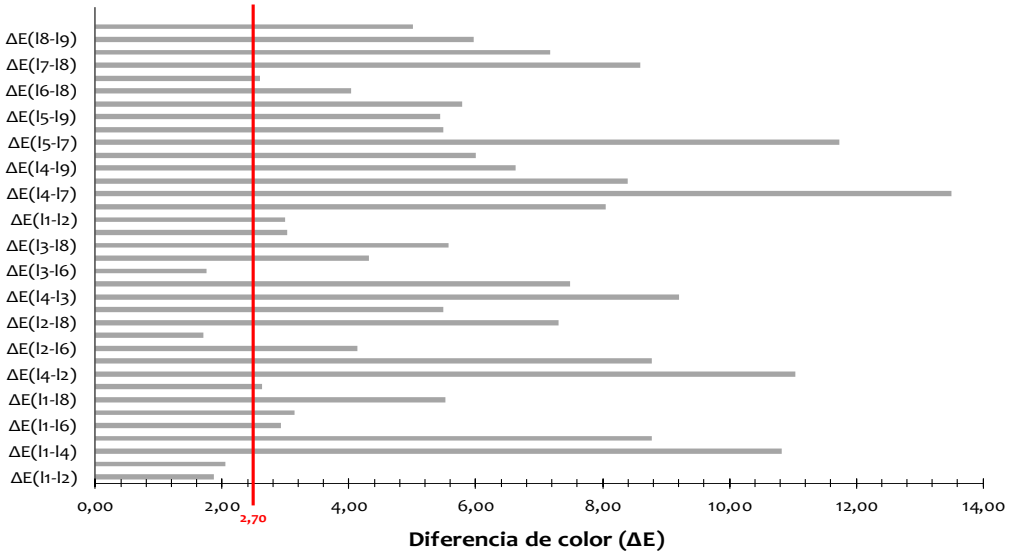


Figura 1. Diferencias de color entre lotes de manjar blanco analizados. La línea roja representa el valor de ΔE=2.70 a partir del cual los cambios de color son perceptibles al ojo humano.

Los niveles de los parámetros *L*a*b** son similares a los reportados para manjar blanco producido en el Valle del Cauca (*L** de 42.40 a 45.31, *a** de 13.78 a 15.09, y *b** de 31.31 a 37.06 [2]), sin embargo, en las muestras analizadas aquí se resaltan los valores de luminosidad, con mayor tendencia a cero que los del Valle del Cauca, explicando su característico color oscuro que ha favorecido la preferencia del consumidor a lo largo de su producción.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El manjar blanco analizado no cumple con todos los criterios de calidad fisicoquímicos establecidos por la Norma NTC-3757, al igual que la leche empleada para su producción según la Norma NTC-399. Se deben ampliar los análisis a un mayor número de lotes para establecer las acciones a tomar enfocadas a favorecer la calidad del producto. La escala CIE-*L*a*b** mostró una alta variabilidad el color del majar blanco Rinconcito evidenciando la necesidad de implementar procesos estandarizados en su producción.

5. REFERENCIAS

[1] NTC-3757. Arequipe o dulce de leche y manjar blanco, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. ICONTEC, 2008.

[2] NOVOA D.F. y Ramírez-Navas J.S. Caracterización colorimétrica del manjar blanco del valle. Rev.Bio.Agro. Vol 10, No. 2, Julio 2012, p. 54-60.

[3] BERMÚDEZ, N.E. y López Torres, J. Guía técnica para la elaboración de productos lácteos. 5 ed. Bogotá: de la Mancha Impresores, 2010, p. 247.

[4] NOVOA D.F. y Ramírez-Navas J.S. Manjar Blanco del Valle: Un dulce de leche típico colombiano. Tecnología Láctea Latinoamericana, Vol 69, 2011, p. 48-52.

[5] INVIMA. Manual de toma de muestras de alimentos y bebidas para entidades territoriales de salud, Versión 1.0, Bogotá, Colombia, 2015.

[6] TONNY G. Manuel de laboratorio. Análisis de productos agroindustriales. Venezuela, 2018.

[7] NTC-399. Productos lácteos. Leche cruda. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. ICONTEC, 2002.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto ID-3848 del sistema general de regalías y a la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto 04A-2018-44 en el que se enmarca este estudio.

ESTUDIO DE MICROORGANISMOS MARINOS TOLERANTES A CROMO HEXAVALENTE PARA SU POTENCIAL USO EN BIOREDUCCIÓN DE AGUAS RESIDUALES

Sáez Petro, Yordan Andres[1]; Escorcia Herrera, Andres Camilo[2]; Echeverri Jaramillo, Gustavo Eugenio[3]; Ramírez Wilches, Laura Sofia[4]

[1] Programa de Ingeniería Química. Semillero SIBIAM. Universidad de San Buenaventura. Cartagena. yoandres18@gmail.com.
[2] Programa de Ingeniería Química. Semillero SIBIAM. Universidad de San Buenaventura. Cartagena. andrescor199@gmail.com.
[3] Programa de Bacteriología. Grupo Microbiología y Ambiente, GIMA. Universidad de San Buenaventura. Cartagena. gustavo.echeverri@gmail.com.
[4] Programa de Ingeniería Química. Semillero SIBIAM. Universidad de San Buenaventura. Cartagena. laurasofia111@gmail.com.

Resumen

Introducción: Los problemas de contaminación de acuíferos a nivel mundial son motivo de preocupación y requieren métodos eficaces de remediación que permitan minimizar el impacto ambiental generado por vertimientos industriales y domésticos. **Objetivo:** En el presente estudio se aislaron microorganismos de agua y sedimentos marinos adaptados a concentraciones altas de cromo hexavalente hasta 1000ppm. **Métodos:** Los ensayos se llevaron a cabo en medios líquidos (Nutritivo, Lee, King y EG) y solidos de cultivo (Nutritivo y King) respectivamente, al cual se les adiciono dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y cromato de potasio (K_2CO_4) aislados de agua y sedimento. **Resultados:** Se evaluaron los diferentes caldos para el enriquecimiento, siendo el caldo nutritivo y King los mejores, manifestando alta turbidez y crecimiento en corto tiempo; entre los aislados de agua y sedimentos, estos últimos mostraron un crecimiento rápido de 18-24 h; por último se encontraron bacilos Gram positivos y negativos, como cocos Gram positivos, con sales de dicromato en agar King, predominando este último en altas concentraciones., donde arrojo aislamiento de microorganismos marinos promisorios para la bioremediacion de sitios contaminados con Cr^{6+} a escala real.

Palabras claves: *Bioreducción, Biotecnología Ambiental, Cromo Hexavalente, Microorganismos Marinos.*

1. INTRODUCCIÓN

El cromo es uno de los metales más tóxicos abundantes que en su forma hexavalente causa la contaminación de aguas superficiales y subterráneas debido a su habitual aplicación industrial, como la producción de acero, la galvanoplastia, el curtido de pieles, el procesamiento de metales como el cromado, fabricación de pigmentos para pinturas y los tintes.

De tal manera, "El cromo existe en una amplia gama de estados de oxidación

desde -2 a +6, siendo las especies dominantes en la naturaleza el hexavalente (Cr^{6+}) y trivalente (Cr^{3+})" [1]. Así mismo, [2] afirman que: "El cromo hexavalente, por lo general presente como cromato (CrO_4^{2-}) y dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), posee niveles de toxicidad más elevados comparado con otros estados de valencia". Además de ser altamente perjudicial, es móvil y tiene un elevado período de residencia en las aguas superficiales y subterráneas, lo que supone un riesgo para la salud de los seres humanos y animales, afectando además el desarrollo y crecimiento de las plantas. [3,4,5].

Por lo anterior, la búsqueda y la obtención de microrganismos con elevado potencial de remoción de metales pesados son esenciales para el desarrollo de métodos biológicos eficientes para el tratamiento de aguas residuales. Esta aplicación permite considerar a los microorganismos como una herramienta biotecnológica para el tratamiento de las aguas contaminadas con cromo, por lo que el grupo de investigación, plantea el estudio para la obtención de microorganismos con tolerancia o resistencia al cromo hexavalente, aislados de aguas y sedimentos marinos en un área aledaña a zona industrial de Bahía de Cartagena, para su posterior uso en el tratamiento de aguas residuales.

2. METODOLOGÍA

2.1 Muestreo

Se tomaron muestras de agua residual de un punto situado en la Bahía de Cartagena, Bolívar, Colombia, ubicado a 10°23'02.0" latitud N y 75°30'55.3" longitud W. Las muestras para el aislamiento de los microorganismos se recogieron en frascos de plástico previamente esterilizados y se mantuvieron refrigeradas a temperatura ambiente (25°C) hasta el procesamiento y siembra en el laboratorio de Instituto de Investigaciones Biomédicas Alberto Montealegre (IDIBAM) del Programa de Bacteriología de la Universidad de San Buenaventura - Cartagena.

2.2 Preparación de Caldos de cultivos

Para la obtención de microorganismos se trabajó con los siguientes medios en 1000 ml.

- Caldo Nutritivo: Extracto de levadura – 0.3g; Peptona – 0.5g; Cloruro de sodio (NaCl) – 2g
- Caldo King: Peptona – 2g; Fosfato dipotásico e hidrogeno (K2HPO4) – 0. 15g; Sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO4 - 7H2O) – 2g
- Caldo Lee: Glucosa – 2.5g; Fosfato dipotásico e hidrogeno (K2HPO4) – 2.5g; Sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO4 - 7H2O) – 2g; Sulfato de amonio (NH4)2SO4 – 5g; Cloruro de sodio (NaCl) – 5g
- Caldo EG: Cloruro de amonio (NH4Cl) – 5mg; Fosfato dipotásico e hidrogeno (K2HPO4) – 5mg; Fosfato de potasio dihidrogeno (KH2PO4) – 5mg; Cloruro de sodio (NaCl) – 1mg; Sulfato de magnesio heptahidratado (MgSO4 - 7H2O) – 1mg; Acetato de amonio

(NH_4COOCH_3) – 200mg; Extracto de levadura – 15mg; Peptona – 50mg

2.3 Recuperación de microorganismos

Para la recuperación de microorganismos en muestras de agua y sedimento de la bahía de Cartagena se prepararon muestras compuestas o compositas, donde se utilizó caldo nutritivo. Se tomó una muestra de agua de 1 ml y se adiciono en 9 ml de caldo, y se llevó a cabo agitación para homogenizar. La muestra de sedimento se preparó tomando 2 mg de este en 8 ml de agua, se agito para normalizar, luego se extrajo 1 ml, agregándose a 9 ml de caldo; las muestras fueron incubadas a temperatura ambiente.

2.4 enriquecimiento en medios selectivos.

Después de 24h, para los ensayos se utilizó caldo nutritivo con suspensión bacteriana en muestras de agua y sedimentos. Los medios líquidos específicos para el enriquecimiento fueron: King, Lee y EG; por cada medio se tomaron 9 ml, se les adiciono 1 ml de caldo nutritivo, se llevó a cabo agitación para homogeneizar y se llevaron a incubación a temperatura ambiente.

2.5 elección primaria

Teniendo en cuenta el proceso anterior, se escogieron los medios de cultivos que presentaron mayor turbidez. Para esta primera fase de selección se trabajó con caldo nutritivo y caldo king. En los ensayos de laboratorio se tomó 1 ml de caldo nutritivo con suspensión bacteriana en muestras de sedimento y agua, las cuales fueron adicionadas en tubos de ensayo con 9 ml de caldo nutritivo y caldo king. A partir de una solución madre con 2000 ppm de cromato y dicromato, donde se extrajeron 250 micro litros equivalentes a 50 ppm, también se tomaron 750 micro litros equivalentes a 150 ppm, estos fueron agregados a los caldos King y nutritivo preparados previamente. Luego se llevó a incubación a temperatura ambiente.

2.6 preparación de medios sólidos y aislamiento.

Se prepararon medios solidos de Agar Nutritivo y King con las siguientes especificaciones para 800ml:

- Agar Nutritivo: Extracto de levadura – 2.4g; Peptona – 4g; Cloruro de sodio ($NaCl$) – 2g; Agar – 9.6g
- Agar King: Peptona – 16g; Fosfato dipotásico e hidrogeno (K_2HPO_4) – 1.2g; Sulfato de magnesio heptahidratado ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) – 1.2g; Agar – 16g

Para completar la preparación de medios solidos se extrajeron 3,75 y 11,3 mililitros similares a 50 y 150 ppm respectivamente. Luego se almacenan en cajas de Petri y llevadas a refrigeración.

Siguiendo con la experiencia, a cada caja de Petri se le agrego 100µL de los medios ya seleccionados con muestras de agua y sedimento; el método empleado para el cultivo fue el de barrido.

2.7 Crecimiento en medio king con 300, 500, 1000 ppm de concentración

En esta fase se tomó el medio king para seguir con los ensayos, se sembraron en medios líquidos y se verifico crecimiento a 18, 24, 48 y 72 h, el aislamiento en placa se llevó a cabo por el método de estrías.

2.8 Caracterización fenotípica y conservación de morfotipos puros.

Por último se hizo una tinción de GRAM para la caracterización morfológica y fenotípica de los microorganismos obtenidos a diferentes concentraciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la recuperación de microorganismos Al comparar la diversidad del agua y sedimentos de la bahía, se generó un excelente fortalecimiento, mostrando un crecimiento por turbidez en 24 horas en Caldo Nutritivo.

Para el enriquecimiento, usando diferentes medios encontrados en la bibliografía, se presentaron mejores resultados en los Caldos Nutritivos y King, usando sales de cromato y dicromato a 50 ppm.

De lo anterior al trasladar a medio agar nutritivo y King con 50 y 150 ppm de estas sales se obtuvo resultados de crecimiento a las 18 h con sedimentos en el caldo King, pero a las 24 horas tanto en agua como en sedimentos.

Para los microorganismos con mayor tolerancia al cromo, se preparó el medio agar King con concentraciones de cromo de 300, 500 y 1000 ppm, de la cual para la primera concentración se consiguió crecimiento de colonias a las 18 h con sedimentos y sal de dicromato, a las 24 horas para ambos tipos de muestras; para la segunda concentración se obtuvo crecimiento a 24 horas en muestra de sedimento con sales de cromato y dicromato, y a las 48 horas en ambas muestras, por ultimo para 1000 ppm se notó crecimiento después de 72 horas con ambas muestras y sales.

La caracterización morfológica, se observó que para 50 y 150 ppm cocos positivos, bacilos positivos y negativos para ambas muestras, es decir tanto para agua como en sedimento y para cromato y dicromato; así mismo, los morfotipos de cocos Gram positivos de sedimentos mostraron crecimientos en las concentraciones de 300, 500 y 1000 ppm de cromato (Cr) y dicromato (Cr2), respectivamente [Figura 1]. Al comparar la diversidad de microorganismos que crecieron en caldo nutritivo y King, se aprecia crecimiento de bacilos negativos en todos, con excepción del caldo King con muestra de agua, pudiendo determinar mayor carga de microorganismos en sedimentos.

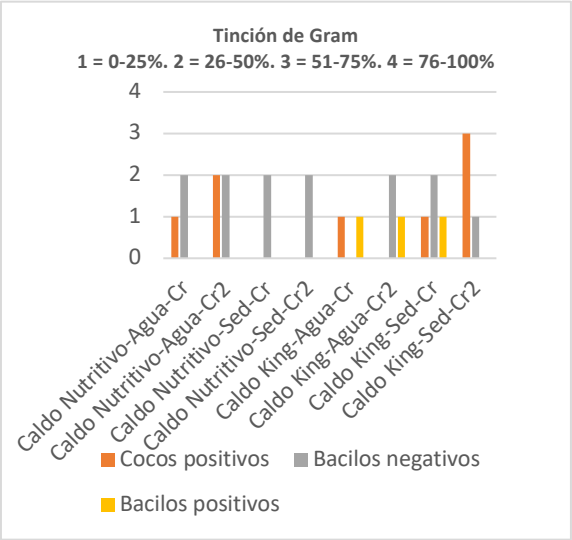


Figura 1. Diversidad de microorganismos por coloración de Gram en diferentes caldos para muestras de agua y sedimentos.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se obtuvo una metodología para la recuperación y el aislamiento selectivo de microorganismos de agua y sedimentos marinos con potencial biorreductor de cromo hexavalente, encontrados en la Bahía de Cartagena. A partir del estudio realizado para los microorganismos marinos se puede concluir que el aislamiento selectivo de microorganismos del agua y sedimentos encontrados en la Bahía de Cartagena, probando diferentes caldos para enriquecimiento con mejores resultados en caldo Nutritivo y King, utilizando como fuentes el cromato y dicromato en concentraciones de 50, 150, 300, 500 y 1000 ppm, en donde hubo mayor biomasa y diversidad, como bacilos Gram positivos y negativos, cocos Gram positivos en los sedimentos del caldo King con dicromato, así como un crecimiento más rápido entre 18 a 24h [Tabla 1]; por lo tanto lo anterior permitirá caracterizar bioquímica y/o molecularmente estos morfotipos, así como la estandarización de la técnica espectrofotométrica para ver su potencial de biorreducción y probar a futuro su potencial a nivel de microcosmos.

Tabla 1. Morfotipos potenciales para procesos de biorreducción de cromo con características macro y microscópicas.

# MORFOTIPO	AGAR	CALDO ORIGEN [Cr / Cr2 / Agua / Sedimento]	CARACTERÍSTICA MACROSCÓPICA COLONIA	CARACTERÍSTICA MICROSCÓPICA GRAM
1	Agar nutritivo	Caldo King / Cr2 / 300 pm /Sed	Blanca/Mucosa/Grande	Bacilo negativo
2	Agar nutritivo	Caldo King / Cr / 300 ppm /Sed	Amarillo/Lisa/Grande	Bacilo negativo
3	Agar nutritivo	Caldo King / Cr / 300 ppm /Sed	Amarillo/Mediana/Lisa	Coco positivo
4	Agar Nutritivo	Caldo King / Cr/500 ppm /H2O	Amarillo/Mediana/Lisa	Coco positivo
5	Agar Nutritivo	Caldo King / Cr/500 ppm /H2O	Blanca/Pequeña/Lisa	Bacilo positivo
6	Agar King	Caldo King / Cr/300 ppm /Sed	Amarillo/Pequeña/Lisa	Coco positivo
7	Agar Nutritivo	Caldo King / Cr/300 ppm /Sed	Amarillo/Pequeña/Lisa	Coco positivo
8	Agar Nutritivo	Caldo King/Cr2/1000 ppm/Sed	Amarillo/Mediana/Lisa	Coco positivo

5. REFERENCIAS

[1] Fukai, R. (1967). Valency state of chromium in seawater. Nature, 213(5079), 901

[2] Horsfall Jr, M., Ogban, F., & Akporhonor, E. E. (2006). Sorption of chromium (VI) from aqueous solution by cassava (Manihot sculenta Cranz.) waste biomass. Chemistry & biodiversity, 3(2), 161-174.

[3] Kleiman, I. D., & Cogliatti, D. H. (1998). Chromium removal from aqueous solutions by different plant species. Environmental technology, 19(11), 1127-1132.

[4] Chandra, P., & Kulshreshtha, K. (2004). Chromium accumulation and toxicity in aquatic vascular plants. The Botanical Review, 70(3), 313-327.

[5] Shanker, A. K., Cervantes, C., Loza-Tavera, H., & Avudainayagam, S. (2005). Chromium toxicity in plants. Environment international, 31(5), 739-7.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ANTIBACTERIANAS DE NUEVAS ((FORMAMIDO-1,2,3,4-TETRAHIDROQUINOLIN-2-IL)FURAN-2-IL)METIL ACETATO EN CULTIVO DE *Pseudomona aeruginosa*

González, Alex[1]; Suarez, Roxana[3]; Rosales, Wendy[2]; Mendoza-Torres, Evelyn[3], Meléndez, Carlos[1]

[1] Química. Facultad de ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Universidad del Atlántico, Km 7 antigua vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia. carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co.

[2] Programa de Microbiología. Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Grupo de Investigación Avanzada en Biomedicina. Universidad Libre Seccional Barranquilla

[3]Facultad de Ciencias de la Salud. Grupo de Investigación Avanzada en Biomedicina. Km 7 antigua vía Puerto Colombia, Barranquilla, Colombia. evelyn.mendozat@unilibre.edu.co

Resumen

Se realizó un estudio que incluyó el uso de 5 derivados de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato **(1, 2, 3, 4** y **5)** con el objetivo de evaluar su actividad inhibitoria sobre el crecimiento de *Pseudomona aerueginosa*, bacteria involucrada en infecciones intrahospitalarias. Se evaluó la actividad antibacteriana de diferentes concentraciones de los 5 compuestos en cultivo de *Pseudomona aeruginosa en* caldo nutritivo mediante determinación de la absorbancia durante 6 horas de incubación a 37°C. Los cinco compuestos inhibieron el crecimiento de *Pseudomona aeruginosa* ($p<0.05$) con una Concentración Mínima Inhibitoria (CMI) de 20 µg/mL para el compuesto **(1),** 10 µg/mL para el compuesto **(2), (3)** y **(5)** y 50 µg/mL para el compuesto **(4).** Los compuestos ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato se proyectan como una buena alternativa para inhibir el crecimiento bacteriano de *Pseudomona aeruginosa.*

Palabras claves: antibacteriano, crecimiento, inhibición *Pseudomona aeruginosa*, tetrahidroquinolinas.

1. INTRODUCCIÓN

Las quinolonas ejercen su acción antibacteriana mediante la degradación de la proteína topoisomerasa IV, conduciendo a la fragmentación del ADN cromosómico e interfiriendo en la división celular y la expresión génica. [1] Sin embargo, recientemente se ha observado un aumento en la resistencia bacteriana a este tipo de antibióticos. [2] Los fenómenos de resistencia

se han venido presentando desde la aparición de los antibióticos en la década de 1940. [3] El uso prolongado e indiscriminado de los antibióticos ha llevado a la aparición de cepas patógenas resistentes, generando un problema de salud pública mundial. [4]

Razón por la cual se ha desarrollado una amplia biblioteca molecular de sistemas heterocíclicos con actividad biológica, las cuales abarcan un 60% de los fármacos utilizados contra infecciones bacterianas, en especial los derivados de las quinolinas y tetrahidroquinolinas. [5] El núcleo de la tetrahidroquinolina (THQ) se ha convertido en una base importante para la construcción de nuevos posibles agentes anti-infecciosos, [6] debido a que ofrecen un alto grado de diversidad estructural, además de sus importantes actividades como agentes terapéuticos, [7] y su alta funcionalidad. [8]

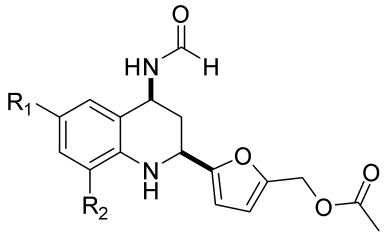
Los derivados de furanoquinolinas presentan una amplia gama de actividades biológicas con posible aplicación farmacéutica como agentes antiVIH, [9] antimicrobianos, [10] antifúngico, [8] entre otras.

Teniendo en cuenta la importancia biomédica de las moléculas con núcleo tetrahidroquinolínico se realizó un estudio que incluyó el uso de una nueva serie de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato **(1), (2), (3), (4) y (5)** con el objetivo de evaluar su actividad inhibitoria sobre el crecimiento bacteriano en una cepa de importancia clínica como *Pseudomona aeruginosa,* involucrada en infecciones intrahospitalarias.

2. METODOLOGÍA

Se evaluó la actividad antibacteriana de los compuestos relacionados en la tabla 1 a concentraciones de 10, 20, 35, 50 y 75 µg/mL en cultivos de *P. aeruginosa* mediante dilución en caldo nutritivo.

Tabla 1. Nuevos derivados ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato



THQ	R_1	R_2	F. M	P.M
1	$-C_2H_5$	H	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	190,25
2	F	H	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	224,69
3	$-OCH_3$	H	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	208,24
4	$-OCH_3$	$-OCH_3$	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	233,27
5	$-NO_2$	H	$C_{19}H_{22}N_2O_4$	208,24

La metodología propuesta para determinar la actividad antibacteriana constó de tres etapas:

2.1. Preparación del medio de cultivo y crecimiento de las cepas bacterianas. Se pesó 0,013 gramos de caldo nutritivo (Lennox L broth- LB-Sigma) y se disolvió en 100 mL de agua ultra pura, para luego esterilizarlo en autoclave a una temperatura de 120 °C y una presión de 15 libras fuerza por pulgada cuadrada (psi), por un tiempo de 45 minutos aproximadamente.

En tubos de ensayos estériles, se sembró un inóculo de la bacteria (McFarland 0.5) en 2 mL de caldo nutritivo estéril y se incubó a 37 °C durante 12 horas. [11]

2.2. Preparación de las moléculas y del control de referencia. Se prepararon soluciones stock para cada compuesto,

disolviendo 1000 µg de cada uno en 1 mL de dimetilsulfoxido (DMSO) al 1%. Se utilizó la formula (C1V1=C2V2) para calcular la cantidad de compuesto a utilizar en cada una de las concentraciones a evaluar en el cultivo bacteriano (10, 20, 35, 50 y 75 µg/mL µg/mL).

2.3. Bioensayos: Determinación de la actividad antibacteriana de las serie de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato. En tubos de ensayos estériles, se sembró un inóculo de la bacteria (McFarland 0.5) en 2 mL de caldo nutritivo estéril. Luego se expuso a las diferentes concentraciones de cada compuesto y se incubó a 37 °C por 6 horas. Se tomó una muestra del cultivo cada 2 horas durante el tiempo de incubación para determinar la absorbancia a 635 nm en un espectrofotómetro Biosystems BTS 350 para evaluar el crecimiento bacteriano. [11] Cada concentración de los compuestos se hizo por duplicado, en conjunto con el control positivo de inhibición que consistió en Gentamicina 1000 µg/µL (C+) y control de crecimiento (CC) que consistió en el cultivo bacteriano sin compuesto.

Después de medir los valores de absorbancia tomando como blanco el medio de cultivo para calibrar, se calcularon los porcentajes de inhibición en cada medida haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$\%inhibición = \frac{Abs.\ control\ negativo - Abs.compuesto}{Abs.control\ negativo}\ x\ 100$$

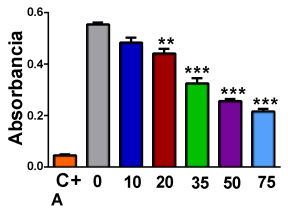
2.4. Análisis Estadístico. El porcentaje de inhibición se calculó con el programa Excel 2013. Se aplicó el Análisis de Varianza (ANOVA) con el post-test Tukey para comparar los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones y determinar la CMI. Se consideró estadísticamente significativo un p-*value*<0.05. Las figuras se realizaron con los programas graphpad prism versión 5.0 y Excel 2013.

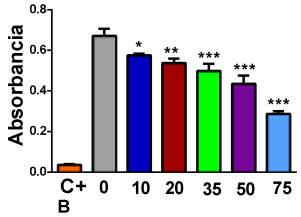
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los 5 compuestos disminuyeron el crecimiento de *P. aeruginosa* (p<0.05). En la figura 1 se muestran los promedios de las absorbancias tomadas del cultivo a las 6 horas de incubación. Se compararon las medias entre diferentes condiciones, seguido por el post-test de Tukey y se encontraron diferencias estadísticas significativas entre las diferentes concentraciones vs el CC (Figura 1).

La disminución del crecimiento bacteriano se observó a partir de las 2 horas de incubación.

Se obtuvo la mayor actividad en la concentración de 75 µg/mL.





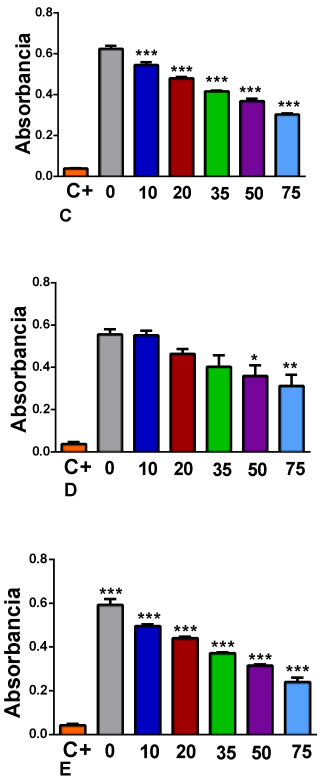


Figura 1. Efecto de los 5 derivados de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato sobre el crecimiento de *P. aeruginosa.* Se muestran las medias ± error estándar (EE) de las absorbancias obtenidas a las 6 horas de incubación en ausencia o presencia diferentes concentraciones de los compuestos. (A) compuesto (1), (B) compuesto (2), (C) compuesto (3), (D) compuesto (4) y (E) compuesto (5). *p<0,05 vs CC, **p<0,01 vs CC. ***p<0,001 vs CC.

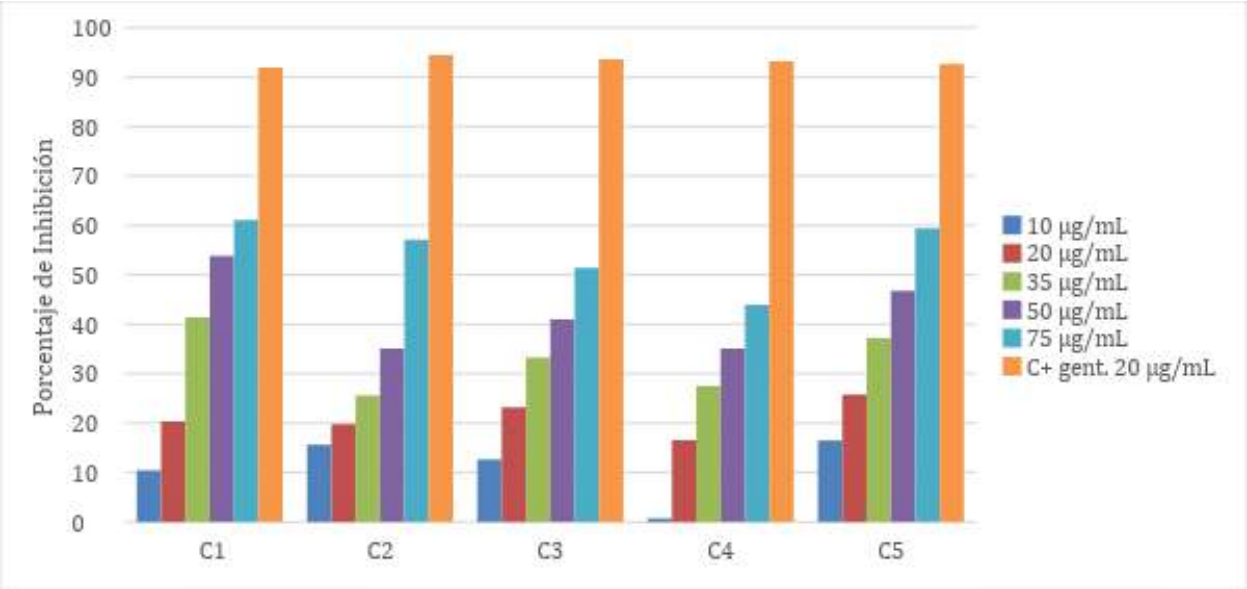


Figura 2. Inhibición del crecimiento de *P. aeruginosa* luego de exposición a diferentes concentraciones de los derivados de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato. Se presenta el porcentaje de inhibición del crecimiento bacteriano frente a diferentes concentraciones de los 5 compuestos de prueba.

En la figura 2 se muestran los porcentajes de inhibición para todos los compuestos en comparación con el CC, se observa que la acción inhibitoria aumenta con el incremento de la concentración de los compuestos. Además, se determinaron los valores de CMI de los 5 compuestos (**figura 3**). Los compuestos **(2), (3)** y **(5)** presentaron una CMI

menor en comparación con los compuestos **(1)** y **(4)**, este último presentó la CMI más alta. Esto indica que son más efectivos.

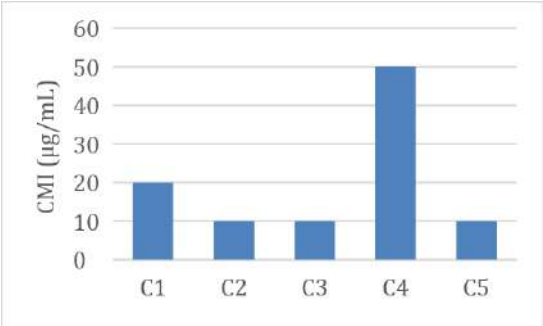


Figura 3. CMI para los 5 derivados de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato en cultivo de *P. aeruginosa*. Se presenta la mínima concentración en la que se observó una diferencia significativa ($p<0.05$) vs CC.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los 5 derivados de ((formamido-1,2,3,4-tetrahidroquinolin-2-il)furan-2-il)metil acetato inhibieron de manera similar el crecimiento de *P. aeruginosa* durante 6 horas de incubación ($p<0.05$ vs CC). Los compuestos **(2), (3)** y **(5)** resultaron ser más efectivos por presentar una baja CMI. La biblioteca de compuestos furanotetrahidroquinolinicos se posesiona como compuestos prometedores para inhibir el crecimiento bacteriano de *Pseudomona aeruginosa*. Sin embargo, se requieren más estudios para una mayor caracterización del efecto de estos compuestos sobre el crecimiento de la bacteria en estudio y otros géneros de importancia clínica.

5. REFERENCIAS

[1] Cheng, G., Hao, H., Dai, M., Liu, Z., &Yuan, Z. (**2013**). Antibacterial action of quinolones: From target to network. *Eur. J. Med. Chem,* 66, 1- 8.

[2] Rossolini, G., Arena, F., Pecile, P., & Pollini, S. (**2014**). Update on the antibiotic resistance crisis. *Curr Opin Pharmacol,* 18, 56–60.

[3] Flemming A. The discovery of penicillin. Br Med Bull. 1944;2(1):4-5.

[4] Szekeres, E., Baricz, A., Chiriac, C., Farkas, A., Opris, O., Loredana, M., Andrei, A., Rudi, K., Balcazar, J., Dragos, N., & Coman, C. (**2017**). Abundance of antibiotics, antibiotic resistance genes and bacterial community composition in wastewater effluents from different Romanian hospitals. *Environ. Pollut,* 225,304-315.

[5] Kouznetsov, V., & Meléndez, C. (**2005**). Alcaloides quinolinicos: importancia biológica y esfuerzos sintéticos. *Univ. Sci*, 10,5-18.

[6] Jain, S., Chandra, V., Jain, P., Pathak, K., Pathak, D., & Vaidya, A. (**2016**). Comprehensive review on current developments of quinoline-based anticancer agents. Recuperado de:https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535216301897.

[7] Katritzky, A., Rachwal, S., & Rachwal, B., (**1996**) Recent Progress in the Synthesis of 1,2,3,4-Tetrahydroquinolines. *Terrahedron Lett,* 52, 15031-15070.

[8] Kouznetsov, V., Meléndez, C., Rojas, F., & del Olmo, E. (**2012**). Simple entry to new 2-alkyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline and 2,3-dialkylquinoline derivatives using BiCl3-catalyzed three component reactions of anilines and aliphatic aldehydes in the presence (or lack) of N-vinyl amides. *Tetrahedron Lett*, 53, 3115–3118.

[9] McCormick, J. L.; McKee, T. C.; Cardellina, J. H.; Boyd, M. R. **(1996).** HIV Inhibitory Natural Products. 26.1 Quinoline Alkaloids from *Euodia roxburghiana*. *J. Nat. Prod*. 59, 469-471

[10] Sayed, K.; Al-Said, M.S.; El-Feraly, F.S.; Ross, S.A**. (2000).** New Quinoline Alkaloids from Ruta chalepensis. *J. Nat. Prod*, 63, 995-997

[11] CLSI. **(2012).** Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests f or Bacteria That Grow Aerobically; Approved St andard. Ninth Edition. CLSI document M07-A9. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute. Recuperado de: file:///C:/Users/User/Downloads/03-CLSI-M07-A9-2012.pdf

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE IMIDACLOPRID MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON UN DIÓXIDO DE TITÁNIO FUNCIONALIZADO CON Pt Y Ag

Guerra Goez, Fernanda Victoria[1]; Suarez Escobar, Andrés Felipe[2], Antolínez Pérez, Mónica Fernanda[3]

[1] Ingenieria Química. Facultad de Ingenieria. Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. fernandav.guerrag@utadeo.edu.co

[2] Ingenieria Química. Facultad de Ingenieria. Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. andresf.suareze@utadeo.edu.co

[3]Ingenieria Química. Facultad de Ingenieria. Universidad Jorge Tadeo Lozano. Colombia. monicaf.antolinezp@utadeo.edu.co

Resumen

El presente trabajo enfocó sus objetivos en el estudio de la degradación del Imidacloprid, un insecticida de la familia de los neonicotinoides cuyo uso se ve reflejado en altos niveles presentes en los vertimientos de la agroindustria. La importancia de insecticidas como estos se nota en la alta efectividad pero también en los procesos de destrucción de ecosistemas o de especies como las abejas (afectación ya demostrada) o en las mariposas (aún en investigación). Se encontró un comportamiento diferente al establecido con anterioridad.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los conflictos sociales y económicos más apremiantes para el ser humano es el llegar a un equilibrio ambiental, que permita evitar el avance a casos drásticos de calentamiento global; manteniendo el nivel de producción y calidad de los recursos que se necesitan día a día para el desarrollo de las comunidades. Según la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) los contaminantes más importantes son creados por actividades antropogénicas, algunos de ellos son de carácter patógeno, metales pesado y materia orgánica persistente como también se ajustan a la clasificación sedimentos en suspensión y pesticidas **Fuente especificada no válida.**

El 40% del consumo total de agua está destinado a la industria, la cadena de valor de la industria de agrícola consume cerca del 80% de estos flujos de agua con volúmenes cercanos a 1.625 billones de metros cúbicos anuales **Fuente especificada no válida.**.

Para satisfacer la demanda creciente de alimentos, el sector agroindustrial se apoya en productos químicos, como pesticidas, insecticidas o nutrientes sintéticos. En Colombia, donde el consumo promedio anual de agua por esta industria es de cerca del 54% de la extracción total nacional anual (en 2008 se consumieron 6.391 km^3 de los 11.676 km^3 extraídos) **Fuente especificada no válida.** se consumen millones de metros cúbicos que terminan en el suelo y/o afluentes de agua, muchos de los cuales producen reacciones adversas en la salud humana y cambios en las condiciones de los diferentes ecosistemas.

En nuestro país, se utilizan productos químicos de familias como los Carbamatos y los Neonicotinodes, en zonas como los Santanderes, Meta, Cundinamarca y Boyacá, donde se utilizan productos como

Avecmectina, Carbofuran e Imidacloprid. Este último, es el responsable de la muerte masiva de colonias de abejas, y por ende la posible extinción de algunas de las familias de este antófilo. Además, por ser de la familia de los neonicotinoides puede acumularse en el suelo y dada su persistencia podría producir fenómenos de lixiviación, producir contaminación en aguas y afectaciones en otras especies como mariposas y aves insectívoras.

La fotocatálisis heterogénea ha sido planteada para la degración y tratamiento de los neonicotinoides basados en catalizadores de Tungsteno, en especial del Imidacloprid, con tiempos de exposición de 60 minutos se obtuvieron remociones del 98% **Fuente especificada no válida.** con lámparas de radiación superior a los 365 nm.

Los catalizadores más atractivos y usados están compuestos en su gran mayoría de TiO_2 dada su alta eficiencia en remoción. Investigaciones realizadas con este catalizador en un reactor Batch con capacidad de 250 mL y un tiempo de reacción120 min a longitudes de ondas de 273 nm han logrado obtuvieren una remoción de Imidacloprid del 98.8% con un porcentaje de mineralización cercano al 20%, todo esto en un pH acido regulado entre 2-3 para concentraciones iniciales de 100 ppm del insecticida**Fuente especificada no válida.**

2. METODOLOGÍA

Tabla 1. Reactivos Utilizados

Nombre/ Formula	Pureza	Marca comercial
Dióxido de titanio / TiO2	99,6 %	Degussa P25
Imidacloprid	99%	Imidacloprid
Hexacloroplatinato de potasio	99,5%	Merck
Nitrato de Plata	99%	Fixanal

Síntesis del catalizador

El catalizador a base de TiO_2, Ag y Pt se obtuvo por el método de impregnación por inmersión.

Impregnación por Inmersión: para síntesis del catalizador por este medio se tomaron diferentes masas de TiO_2 que luego fueron sumergidas en una solución de agua ultra pura y el nitrato de plata ($AgNO_3$); el material obtenido es luego colocado en contacto con la sal de platino. Para terminar el proceso se realiza una reducción con Boro hidruro de Sodio ($NaBH_4$) adicionando cuidadosamente durante 30 minutos mientras la solución se encontraba a más o menos 60 °C con agitación constante.

Es necesario retirar el exceso de agua del catalizador por lo que se debió centrifugar y luego llevar a un proceso de secado que en el Horno Memmert INB 500 a 110 °C por aproximadamente 12 horas, trascurrido este tiempo se procedió a molienda del catalizador para luego calcinar a 400 °C durante 4 horas en una mufla marca Terrígeno modelo D8.

Degradación Fotocatalítica

Las pruebas se realizan en un reactor tipo Batch de cuarzo (figura 1), con un sistema de lámparas UV, enfriamiento por convección con sistemas de ventilación. El catalizador se deposita en el interior del reactor y la solución de Imidacloprid se prepara a una concentración de 500 partes por millón (ppm) utilizando como catalizador dióxido de titanio comercial y tres catalizadores sintetizados.

Figura 1. Reactor Batch

Con ensayos preliminares se determina que el tiempo de reacción y estabilización que se concertó en 180 minutos, con toma de muestra periódica cada 20 minutos.

Para conocer la concentración de las muestras durante el ensayo, se retiraban del reactor de 330 mL un volumen igual a 3 mL que luego debía ser centrifugado a 3700 rpm durante 15 minutos, procediendo a diluir luego la muestra a 50 ppm, dado que tal como se muestra en la figura 2 la curva de calibración de las concentraciones que se estableció como guía y se estandarizo en las instalaciones del laboratorio de investigación cuenta con rango de 0 ppm a 50 ppm y cuyos valores finales fueron obtenidos utilizando un Espectrofotómetro EV-300 con método de barrido entre 190 nm y 560 nm.

Para la curva de calibración se realizaron 11 soluciones de Imidacloprid desde una muestra madre de 500 ppm que luego fue reducida hasta una muestra de 100 ppm de donde se realizaron las soluciones.

La curva de calibración obtenida para la cuantificación del imidacloprid se muestra en la figura 2.

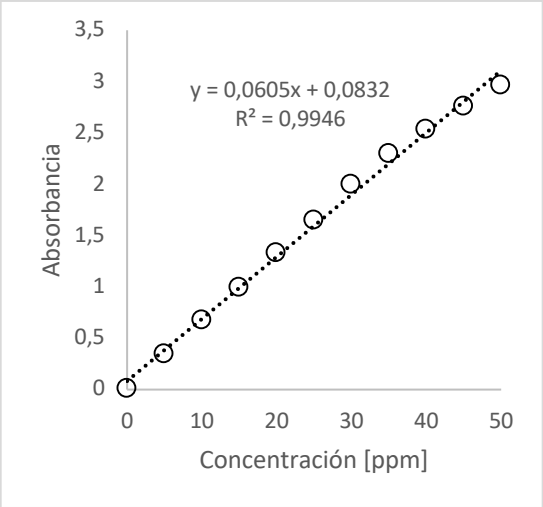


Figura 2. Curva de Calibración para 270 nm del Imidacloprid

Se observa una correlación alta entre la absorbancia la concentración de las soluciones en un rango entre 0 y 50 ppm. Para más de 50 ppm se pierde la linealidad de la absorbancia con concentración.

Posteriormente a esto se obtuvieron cinéticas de degradación fotocatalítica a 180 min como la mostrada en la figura 2, en donde se puede apreciar que para una solución de 500 ppm se obtuvo una concentración de 106 ppm.

Los resultados para los ensayos de fotocatálisis, adsorción y fotolisis empleando Degussa p25 como catalizador se muestran en la figura 3. A pesar que se ha reportado previamente que la sustancia es susceptible a la descomposición fotolítica**Fuente especificada no válida.**, para el caso particular del presente estudio, no se aprecia una degradación en ausencia de catalizador y en presencia de radiación UV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

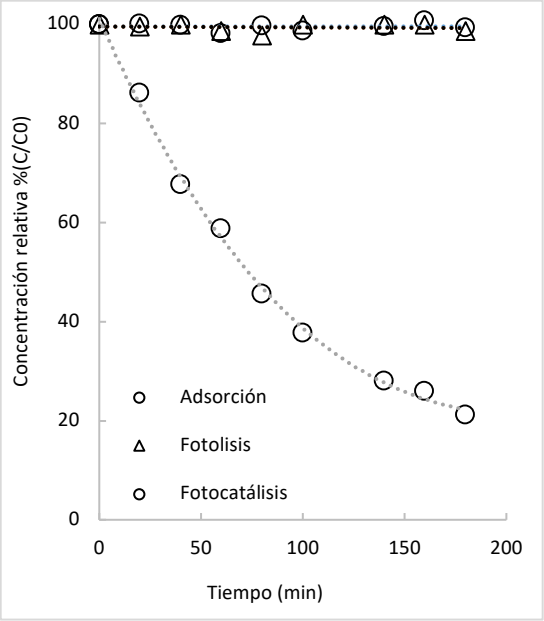


Figura 3. Comportamiento del Imidacloprid en Fotolisis, Fotocatálisis y Adsorción.

Los resultados para la fotocatálisis con el catalizador sintetizado se muestran en la figura 4.

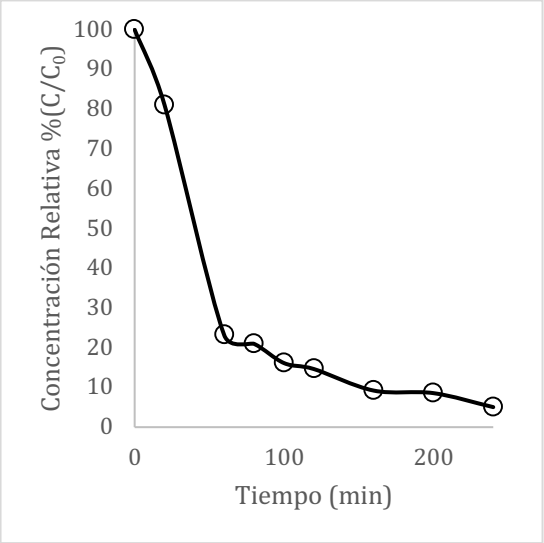


Figura 4. Descomposición del imidacloprid en presencia del catalizador Ag-TiO_2-Pt

La concentración relativa de Imidacloprid en función del tiempo es menor para el catalizador sintetizado que para el P25. Esto representa que la inclusión de plata y platino dentro de la estructura del P25 por medio de la funcionalización del mismo mejora la degradación fotocatalítica del insecticida analizado. Este efecto se puede dar porque los metales incluidos en el catalizador evitan la recombinación del par electrón-hueco, formándose así una mayor cantidad de radicales oxidantes que oxidan la molécula orgánica. Se obtuvieron valores de remoción del 95% de imidacloprid para 240 minutos de reacción.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los pesticidas e insecticidas son contaminantes progresivos en suelos y aguas se debe tener más cuidado con las cantidades utilizadas, teniendo en cuenta que los procesos de descontaminación son costosos para cantidades del líquido considerables además de que las normatividades vigentes en países como Colombia son flexibles con los vertimientos de los pequeños agricultores.

Los procesos fotolíticos y fotocatalíticos se pueden pensar a concentraciones bajas, pero las indicaciones de los productos como Confidor SC 350 de Bayer para cultivos como algodón y flores recomiendan entre 0.2 y 0.3 L del insecticida por hectárea de cultivo; lo mejor que el estado y los entes gubernamentales puede hacer es revisar los usos e impactos en zonas altamente agrícolas.

5. REFERENCIAS

[1] I. C. y. I. C. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, «Hechos y Cifras,» 2017. [En línea]. Available: http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-15-water-pollution/. [Último acceso: 02 Febrero 2018].

[2] Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultrua, «Hechos y

Cifras: Flujos de Agua,» 2017. [En línea]. Available: http://www.unesco.org/new/es/natural-sciences/environment/water/wwap/facts-and-figures/all-facts-wwdr3/fact-25-virtual-water-flows/. [Último acceso: 02 Febrero 2018].

[3] Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Industria, «AQUASTAT : Colombia,» 2015. [En línea]. [Último acceso: Febrero02 2018].

[4] C. Feng, G. Xu y X. Liu, «Photocatalytic degradation of Imidacloprid by composite catalysts H3PW12O40/La-TiO2,» *Journal of Rare Earths,* pp. 44-48, No reporta.

[5] R. K. T. F. J. K. M. B. &. T. P. Žabar, «Photocatalytic degradation with immobilised TiO2 of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin.,» *Chemosphere,* pp. 293-301, 2012.

[6] P. N. H. K. F. E. &. K. A. Moza, «Photolysis of imidacloprid in aqueous solution.,» . *Chemosphere, 36(3), 497–502.,* pp. 497-502, 1998.

EVALUACION DEL COAGULANTE NATURAL OBTENIDO DE LA PLANTA *Tropaelum Tuberosum* PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS NATURALES DE BAJA TURBIEDAD. COMPARACIÓN ENTRE EL COAGULANTE NATURAL Y POLICLORURO DE ALUMINIO EMPLEANDO SUPERFICIES DE RESPUESTA

Peña Alfonso, Ana Milena[1]; Suarez Escobar, Andres Felipe[1]

[1]Ingenieria Química. Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia.
anam.penaa@utadeo.edu.co, andresf.suareze@utadeo.edu.co.

Resumen

Los coagulantes químicos, son ampliamente utilizados en el tratamiento de agua. Sin embargo, estos pueden llegar a ser muy costosos, además que su uso podría ser causante de enfermedades incapacitantes y degenerativas. Como una alternativa viable, se busca desarrollar e implementar coagulantes de origen natural, rentables en términos de implementación y seguros para la salud humana. Se evaluaron tres escenarios. En el primero de ellos se utilizó como coagulante natural el almidón en polvo proveniente del tubérculo de la planta *Tropaelum tuberosum* diluido en solución salina de NaCl, con un rango de estudio de 0,5 a 1,5 (g/mL) y dosis de 1,50 a 5,50 (mL). En el segundo se utilizó el coagulante químico policloruro de aluminio –PAC al 1%, el rango de estudio para el pH, fue de 6,50 a 8,50 y dosis de 0,4 a 0,8 (mL). Por último, se utilizó una mezcla de coagulante químico (PAC) y coagulante natural. Se realizaron pruebas de jarras para determinar el porcentaje de remoción de turbidez, con muestras de agua sintética contaminada con caolín, las cuales presentaban una turbidez inicial cerca de 25 NTU. El número de ensayos experimentales se determinó mediante superficies de respuesta, con la ayuda del software estadístico *Design Expert versión 11*. El mejor porcentaje de remoción de turbiedad se obtiene para la opción de mezcla de coagulantes con un 90,07%. En segundo lugar, el coagulante químico, con un 77,57 %. Por último, el coagulante natural con resultados pobres, con un 38,3 %.

Palabras claves: coagulante; remoción; tubérculo; turbiedad.

1. INTRODUCCIÓN

Colombia debe garantizar a sus habitantes el acceso de agua potable y a condiciones adecuadas de saneamiento básico. Las zonas más pobres y sectores rurales se caracterizan por bajos niveles de cobertura de los servicios de acueducto y alcantarillado, agua de baja calidad y/o ausencia del servicio de aseo, resultando no ser sostenible económicamente, ambiental o socialmente [1].

La suma de todas estas carencias lleva a las personas, a consumir agua de mala calidad sin haberles hecho antes un tratamiento de remoción de agentes contaminantes, aumentando el riesgo de sufrir serias enfermedades gastrointestinales, que pueden llegar a ser mortales. El problema resulta más grave cuando hay vertimientos de aguas residuales por el sector agrícola, sector industrial, entre las que se destacan los productores de alimentos y licores [1].

Bajo este escenario, una de las alternativas para la solución de este problema, se encuentra en el tratamiento de aguas residuales mediante procesos de coagulación por agentes naturales o químicos, la coagulación es un proceso que busca eliminar partículas orgánicas disueltas y la reducción de la turbidez [2]. Este proceso fisicoquímico

reduce el potencial repulsivo de la doble capa eléctrica del coloide, de tal manera que se aglomeran en partículas grandes o flóculos [2].

Los coagulantes químicos comúnmente usados son las sales inorgánicas de aluminio, hierro, y polímeros sintéticos; pero son de alto costo de adquisición, y problemas ambientales y efectos dañinos para la salud humana – tales como la enfermedad de Alzheimer [3]. La preocupación anterior ha generado que la investigación mundial se centre en el desarrollo de coagulantes orgánicos de origen natural, que sean seguros para la salud humada y que sean de fácil acceso para la comunidad.

Para el caso específico de Colombia se reportan, experiencias por: Cabrera, G., con el almidón extraído de la yuca [4]; Rodríguez, M., con el almidón de maíz [5]; Herrera, M., con el almidón de papa [6], en el tratamiento de aguas residuales, disminuyendo respectivamente los niveles de turbidez inicial de 9,175 y 4355 NTU a niveles de 20 NTU de turbidez final.

Con el ánimo de avanzar en el campo, se propuso desarrollar un nuevo trabajo de investigación, para evaluar la eficiencia en el porcentaje de remoción de turbiedad, del coagulante natural extraído del tubérculo proveniente de la plata Tropaelum tuberosum (conocida como Cubio o Mashua), con un porcentaje de almidón entre el 20,1 y 79,46%. El almidón, es un polielectrolito natural conocidos por su efectividad para remover turbidez, en un proceso de coagulación [4]. Este fue usado en el tratamiento de aguas sintéticas contaminadas con caolín.

2. METODOLOGÍA

2.1 Etapa de preparación de muestras

2.1.1 Preparación del agua sintética

La preparación del agua sintética utilizada en todos los casos de estudio, se realizó siguiendo el enfoque propuesto por Miller [7]. Se formuló agregando 0.2 g de caolín como modelo de partícula coloidal; 0,0328 g de KCl; 0,125 g de $NaHCO_3$; 0,04 g de $MgCl_2$ y 0,0758 g de $CaCO_3$ a 2L de agua destilada. Se dejó reposar durante 2 horas para garantizar la hidratación del caolín; se realizó una dilución 1 a 1, donde los vasos se llenaron a volumen de 800 mL, distribuidos en 400 mL de agua destilada y 400 mL de agua sintética, para llegar a niveles de turbiedad entre 27,43 – 28,93 NTU.

2.1.2 Preparación del coagulante natural (almidón del tubérculo de la planta *Tropaelum tuberosum*)

La extracción del almidón se realizó mediante un método seco de siete (7) etapas: primera, selección de los tubérculos de la planta *Tropaelum tuberosum*; segunda, lavado con agua potable; tercera, pelado manual; cuarta, rebanado uniforme en rodajas; quinta, secado de trozos a 45°C durante 3 días; sexta, molienda con tamaño de partícula fino de 0,075 mm; séptima, almacenamiento de almidón en un tiempo no mayor a 3 días. Una vez superado este proceso, el polvo de almidón fue diluido en diferentes proporciones de solución salina de Cloruro de Sodio (NaCl). Esta solución se pasó a un equipo de ultrasonido por 15 minutos, se filtró con papel de celulosa y se utilizó como coagulante natural.

2.1.3 Coagulante químico

Se utilizó el Policloruro de Aluminio (PAC) al 1%.

2.2 Etapa de ensayos experimentales

2.2.1 Prueba de jarras

Se realizaron pruebas de jarras, en un Floculador E&Q, con seis (6) puestos, para los ensayos de coagulación y floculación.

Para la coagulación, las muestras fueron agitadas a 300 rpm, durante 2 minutos. Antes de este proceso de cambio el pH en los ensayos de coagulante químico (PAC), con NaOH al 1% y HCl al 1% para llegar al requerido del agua a tratar, así mismo se adiciono las dosis adecuadas de coagulante natural o químico. Posteriormente, para la etapa de floculación, la velocidad de agitación fue disminuida a 35 rpm, durante 30 minutos. Se deja reposar entre 30 o 40 minutos, con el fin de facilitar la sedimentación.

2.2.2 Diseño de experimentos

En los primeros dos escenarios se aplicó un diseño de composición central (DDC). Para el coagulante natural los factores a tratar son dosis (DCN) de 1,50 a 5,50 (mL) y concentración (CCN) de 0,50 y 1,50 (g/mL), para el coagulante químico los factores son pH 6,50 a 8,50 y dosis de PAC de 0,40 a 0,80 (mL); ambos toman como variable de respuesta, el porcentaje de remoción de turbiedad. Esto fue desarrollado con la ayuda del software estadístico *Design Expert versión 11*, obteniendo un total de 13 tratamientos: 4 vértices (Parte factorial), 4 puntos axiales y 5 repeticiones al centro de diseño; fijando un alfa (α) que es la distancia de los puntos axiales – de 1,41421, para darle propiedades de rotabilidad y precisión uniforme, que tiene que ver con la calidad de estimación del modelo.

Las proporciones para la mezcla, se definieron a partir de los datos reportados por los mejores tratamientos, proveniente de la prueba de jarras realizada para coagulante natural y coagulante químico. Teniendo en cuenta los mismos factores y variables de respuesta que los diseños de experimentos posteriores.

2.2.3 Medición de parámetros fisicoquímicos

Luego de la sedimentación, se tomaron muestras de la parte superior de los vasos de precipitado, para realizar la prueba de turbidez final, mediante un turbidímetro digital (Turbidity Meter 93703 HANNA), de igual manera se tomó la turbidez inicial.

Para la medición de pH se utilizó un potenciómetro digital Mettel Toledo S220.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados experimentales obtenidos utilizando como coagulante natural el almidón extraído del tubérculo de la planta *Tropaelum tuberosum*

La turbiedad inicial, evaluada una vez se preparó el agua sintética fue de 21,44NTU. Se realizaron los experimentos de acuerdo al plan de muestreo. Teniendo en cuenta los modelos polinomiales dados por el software estadístico *Design Expert* versión 11, se elige un modelo polinomial de orden cubico para construir la superficie de respuesta, presentando un valor de R^2 de 0,9248 y un valor de R^2ajustado de 0,8195, indicando que el modelo explica el 81,95% de la variabilidad de la remoción de turbiedad. Una vez realizada la superficie de respuesta en función de factores (variables independientes), se obtiene el siguiente modelo de regresión:

Remoción de Turbiedad (%)= - 228,986 + 384,632 * Concentración Coagulante Natural + 114,934 * Dosis Coagulante Natural - 126,288 * Concentración Coagulante Natural * Dosis Coagulante Natural - 151,934 * Concentración Coagulante Natural^2 - 11,5982 * Dosis Coagulante Natural^2 + 38,3955 * Concentración Coagulante Natural^2 * Dosis Coagulante Natural + 6,61378 * Concentración Coagulante Natural * Dosis Coagulante Natural^2 Eq. (1)

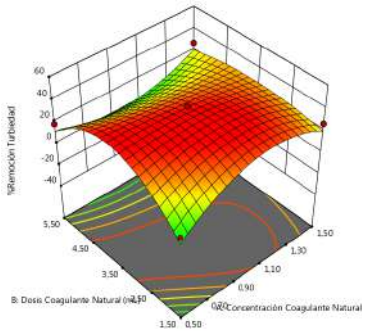


Figura 1. Gráfico de superficie de respuesta 3D

Analizando la Figura 1. Se puede concluir que la dosis de coagulante natural como la concentración del mismo tienen un impacto representativo sobre el porcentaje de remoción, además se observa que los porcentajes más altos de remoción se obtienen en los valores centrales de las variables independientes.

3.2 Resultados experimentales obtenidos utilizando como coagulante químico Policloruro de aluminio (PAC)

La turbiedad inicial, evaluada una vez se preparó el agua sintética fue de 27,43NTU y una concentración 1 (g/mL). Se realizaron los experimentos de acuerdo al plan de muestreo. Teniendo en cuenta los modelos polinomiales dados por el software estadístico *Design Expert* versión 11, se elige un modelo polinomial de orden cuadrático para construir la superficie de respuesta, presentando un valor de R^2 de 0,8469 y un valor de R^2ajustado de 0,7375, indicando que el modelo explica el 73,75% de la variabilidad de la remoción de turbiedad.
Una vez realizada la superficie de respuesta en función de factores (variables independientes), se obtiene el siguiente modelo de regresión:

Remoción de Turbiedad (%)= -562,671 + 139,777 * pH + 382,335 * Dosis Policloruro de aluminio -33,4 * pH * Dosis Policloruro de aluminio - 7,75225 * pH ^{2} + -158,806 * Dosis Policloruro de aluminio ^{2} Eq. (2)

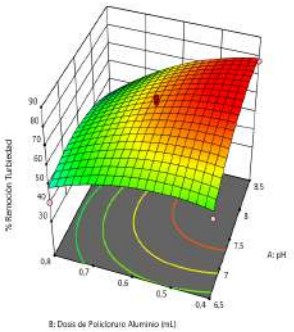


Figura 2. Gráfico de superficie de respuesta 3D

Analizando la Figura 2. Se puede concluir que la remoción de turbiedad aumenta, de manera significativa, cuando la dosis de PAC disminuye y, el pH aumenta concordando con el software.

3.3 Resultados experimentales obtenidos utilizando como coagulante una mezcla

Los mejores tratamientos en términos de remoción de turbiedad, fueron de 38,3% para el coagulante natural y 77,57% para el coagulante químico. Se realizaron tres replicas para confiabilidad de datos, con pH de 7,7 y 26,74 de turbiedad inicial. Se realizaron 11 experimentos por cada replica y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1, siendo A (Dosis coagulante químico), B (Concentración coagulante natural) y R (Remoción turbiedad).

Tabla 1. Resultados experimentales de la mezcla

Ensayo	A (g/mL)	B	R (%)
1	0,000	2,80	43,45
2	0,043	2,52	38,95
3	0,086	2,24	38,98
4	0,129	1,96	45,83
5	0,172	1,68	48,26
6	0,215	1,40	46,14
7	0,258	1,12	57,29
8	0,301	0,84	71,25

9	0,344	0,56	83,61
10	0,387	0,28	87,15
11	0,430	0,00	64,66

Teniendo en cuenta esta tabla, se revela que, para aumentar el porcentaje de remoción de turbiedad, la dosis de coagulante químico debe aumentar y la concentración de coagulante natural debe disminuir. Por lo tanto, el mejor porcentaje de remoción de turbiedad fue observado en el ensayo numero 10 (dosis de coagulante químico de 0,387 mL y concentración del coagulante natural de 0,28 g/mL).

4. CONCLUSIONES

En todos los escenarios, el coagulante químico PAC, resulto ser la mejor sustancia que posee mayor influencia al momento de obtener porcentajes de remoción de turbidez altos, caso contrario con el coagulante natural proveniente del tubérculo de la planta *Tropaelum Tuberosum*, ya que este no mostro un buen desempeño. Por otra parte, la mezcla demostró ser la mejor opción en la suma global del presente estudio. Sin embargo, en dicha mezcla la concentración de coagulante natural fue la mínima estudiada, lo que indica que aún hay gran dependencia del coagulante inorgánico.

Es importante continuar explorando coagulantes de origen vegetal que contribuyan a disminuir los efectos residuales del aluminio, ya que la ingesta continua de metal es altamente perjudicial para la salud.

5. Referencias

[1] UNICEF. (2006). La infancia, el agua y el saneamiento básico en los planes de desarrollo departamentales y municipales. (pp. 1–16). Retrieved fromhttps://www.unicef.org/colombia/pdf/Agua1.pdf

[2] Sillanpää, M., Ncibi, M. C., Matilainen, A., & Vepsäläinen, M. (2018). Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, *190*, 54–71. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.113

[3] Divakaran, R., & Sivasankara Pillai, V. N. (2001). Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Research*, *35*(16), 3904–3908. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00131-2

[4] Cabrera, G., & Ramirez, J. (2014). *Almidón extraído de la yuca (Manihot Esculenta Cratz) como coagulante alternativo para tratamiento del agua de la quebrada y amuesquer municipio de Potosí*. UNIVERSIDAD DE NARIÑO. Retrieved from http://biblioteca.udenar.edu.co:8085/atenea/biblioteca/90482.pdf

[5] Rodriguez, M., Lugo, U., Rojas, A., & Malaver, C. (2008). Evaluación del Proceso de la Coagulación para el Diseño de una Planta Potabilizadora. *Umbral Científico*, *11*, 8–16. Retrieved from http://www.redalyc.org/pdf/304/30401102.pdf

[6] Herrera, M. E. T. (2015). evaluación del almidón de papa como floculante para el tratamiento de aguas residuales domesticas. *@limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria*, *13*(2), 123–135. Retrieved from http://revistas.unipamplona.edu.co/ojs_viceinves/index.php/ALIMEN/article/view/1877/1027

[7] Miller, S. M., Fugate, E. J., Craver, V. O., Smith, J. A., & Zimmerman, J. B. (2008). Toward understanding the efficacy and mechanism of Opuntia spp. as a natural coagulant for potential application in water treatment. *Environmental Science and Technology*. https://doi.org/10.1021/es7025054

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, ESTUDIOS TEÓRICOS Y CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE COMPLEJOS DERIVADOS DE LA CURCUMINA DEL TIPO: $[ML_m]^n$, CON M= Cu, Fe; L=CURCUMINA

González, Cristian[1]; Castañeda, Diana[2]

[1] Química. Ciencias básicas y tecnologías. GIFAC. Universidad del Quindío. Colombia. Cagonzalezt_2@uqvirtual.edu.co

[2] Ciencias básicas. Escuela de ciencias básicas, tecnología e ingeniería. GIEPRONAL. Universidad nacional abierta y a distancia. Colombia. ladycastaneda@unad.edu.co

Resumen

El trabajo presentado aquí es un estudio de química básica y aplicada, que involucra las áreas de química inorgánica y computacional en la síntesis y estudio de complejos organometálicos del tipo $[ML_m]^n$, Con M= Cu, Fe; L=Curcumina; teniendo como interés el comportamiento de conductividad eléctrica de los complejos sintetizados, a fin de ampliar el espectro de aplicaciones de la curcumina como ligando de origen natural, en el área de la microelectrónica.

Uno de los propósitos planteados y logrados en el presente trabajo fue coordinar la curcumina a los diferentes metales de transición propuestos, obteniendo complejos homolépticos de geometría cuadrado planar y octaédrica para los cationes Cu^{2+} y Fe^{3+}, respectivamente. El estudio de las propiedades tanto estructurales como electrónicas de los complejos se efectuó mediante espectroscopias de infrarrojo y UV-Visible, realizando comparativos basados en las caracterizaciones reportadas en la literatura. Para el desarrollo del trabajo se considera un punto crucial la curcumina, ya que sus características estructurales confieren a los complejos propiedades directamente relacionadas con la conductividad eléctrica.

El estudio de los complejos fue respaldado por cálculos de química computacional mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), proporcionando un conocimiento aproximado del comportamiento electrónico dado en las moléculas de estudio. Por último, se realizaron pruebas de conductividad eléctrica que permitieron comprobar la influencia positiva de la curcumina en el proceso de trasferencia de carga de los complejos, los cuales mostraron naturaleza semejante a compuestos semiconductores.

Palabras claves: *curcumina, complejos organometálicos, teoría funcional de la densidad, conductividad eléctrica.*

1. INTRODUCCIÓN

La química básica constantemente esta en busca de nuevo conocimiento que contribuya al desarrollo de materiales con aplicación en un área determinada.

Mediante la química de coordinación se han sintetizado complejos orientados hacia aplicaciones electrónicas, donde los metales de transición más estudiados han sido: Ru, Fe, Cu, Al, Co, Ni, Pt; coordinados a ligandos nitrogenados como fenantrolina, porfirinas [1] u otros de más reciente importancia como lo es la curcumina, un ligando bidentado β-dicetona de origen natural [2], el cual ya en publicaciones previas se ha reportado su eficacia en procesos de transferencia de carga en electrocatálisis, al estar coordinado con cobre, según Dinesh, B, et al[1]; otros investigadores como T. ganesh [3] y s. Suresh [4] reconocen la importancia de la curcumina en el rendimiento fotovoltaico de celdas solares.

En el presente trabajo se busca realizar un aporte al área de microelectrónica mediante los conocimientos aportados por la química de coordinación y computacional en el desarrollo de compuestos con actividad de conducción de electricidad, utilizando como molécula principal la curcumina debido a los antecedentes que esta molécula contiene en cuanto a la importancia de su riqueza de densidad electrónica.

La investigación se desarrolla de manera conjunta con la PhD Lady Castañeda, en las instalaciones de la universidad del Quindío como un proyecto desarrollado en aras de promover la utilización de los la curcumina como un producto agro de la región que podría redireccionar su aprovechamiento hacia aplicaciones electrónicas.

2. METODOLOGÍA

La síntesis de los complejos $[Fe(Cur)_3]$ y $[Cu(Cur)_2]$, se llevó a cabo siguiendo las técnicas reportadas en la literatura [5] [6] [7]; acompañada de algunas modificaciones, reflujo (3 h, 85°C, 80 rpm). La curcumina fue preacondicionada, pH próximo a 7,0.

Para la síntesis del complejo $[Cu(Cur)_2]$, se usó $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$; estequiometria M-L 1:2. Para la síntesis del complejo $[Fe(Cur)_3]$ se usó FeCl3; estequiometria M-L 1:3. Ambos precursores metálicos fueron solubilizados en el mismo medio que el ligando, metanol (98%). Los complejos fueron caracterizados por un espectrofotómetro Thermo Nicolet 390, detector DTGS, en el intervalo de 4000-400 cm^{-1}; los espectros electrónicos se midieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 8453 con 2,0 nm de ancho de banda espectral, en el intervalo de 190 – 900 nm. Los espectros teóricos se calcularon mediante la teoría funcional de la densidad (DFT), específicamente B3LYP, con el set de bases gaussianas 6-311++G(d,p) La caracterización eléctrica de los complejos se realizó mediante el montaje de una celda electrolítica donde se

registró la resistencia en función del aumento de temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS [Cu(Cur)$_2$] Y [Fe(Cur)$_3$]

Se sintetizó el complejo [Cu(Cur)$_2$], de coloración marrón, rendimiento del 89,97%. La formación de las partículas se observa de manera inmediata al momento de mezclar las soluciones de ligando y precursor metálico.

Durante la síntesis del complejo [Fe(Cur)$_3$] hubo un cambio de coloración hacia el vino tinto, característica de las interacciones enlzantes Fe-O. La mínima cohesión existente entre partículas exige adicionar agua a la mezcla de reacción para generar un proceso de floculación que permitió recuperar el complejo; rendimiento del 94,95 %.

Los elevados porcentajes de rendimiento obtenidos tras la síntesis de cada complejo indican que el preacondicionamiento del ligando es un factor que realmente asegura condiciones óptimas de coordinación al involucrar la mayor cantidad de moléculas de curcumina en el proceso, lo cual se logró ajustando el pH a 7, asistido con agitación constante para garantizar la homogeneidad del sistema y con ello poder llevar la totalidad de moléculas de curcumina a su tautómero enólico y así lograr la mayor coordinación posible mediante el reflujo.

Pruebas de solubilidad realizadas en solventes orgánicos como acetonitrilo, acetato de etilo, DMSO, xileno y metanol indicaron que ambos complejos son parcialmente solubles; presentando menor solubilidad que la curcumina en los mismos solventes.

CARACTERIZACIÓN

Caracterización del complejo [Cu(Cur)$_2$]

Espectroscopia IR

La Figura 1 muestra los espectros infrarrojos teóricos y experimentales del complejo [Cu(Cur)$_3$], el espectro infrarrojo calculado tiene un gran acuerdo y permite comprobar la coordinación ligando por el grupo enólico de la curcumina al metal cobre.

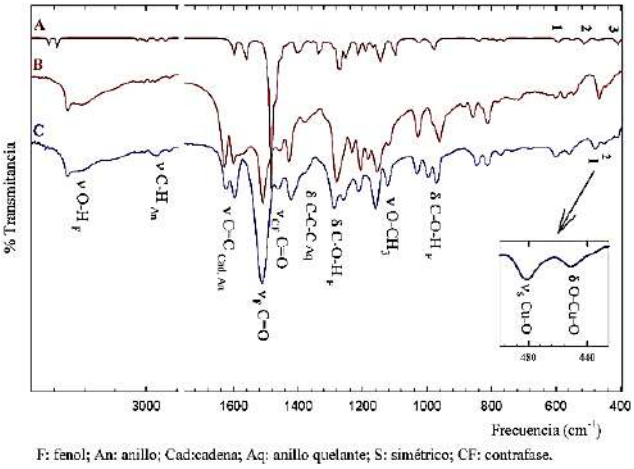


Figura 1. Espectros infrarrojos teórico y experimental del complejo [Cu(Cur)$_2$]

Espectroscopia UV-Vis

La tabla 1 muestra las asignaciones de las diferentes transiciones electrónicas del complejo estudiado

Tabla 1. **Asignación de transiciones electrónicas de [Cu(Cur)$_2$]. Espectro experimental y teórico**

Experimental		Teórico		Asignación	
λ (nm)	ε (cm^{-1} mol^{-1})	λ (nm)	*f*		
417	104848,807	425	0,7106	H-1 ---> L HOMO ---> L+1 H-1 ---> L+1	(21%) (23%) (8%)
399 (h)	83638,325	398	0,0436	H-2 ---> L+1 H-1 ---> L+1	(45%) (39%)
303 (h)	25361,694	311	0,0992	H-7 ---> L+1 H-7 ---> LUMO	(10%) (10%)
292 (h)	26491,610	281	0,1183	H-2 ---> L+2 H-10 ---> L+1 H-9 ---> L+1 H-3 ---> L+2	(19%) (16%) (13%) (24%)
260 (h)	55808,009	262	0,1041	H-5 ---> L+3	(25%)

H=HOMO; L=LUMO; h= hombro.

Espectroscopia IR. El análisis estructural mediante espectroscopia IR confirmó la coordinación de la curcuminaal catión Fe^{3+}, observándose bandas ubicadas a 607, 550 y 459 cm^{-1} en el espectro experimental; los espectros calculados respaldaron esta información con las correspondientes bandas teóricas observadas a 573, 491 y 464 cm^{-1}, asociadas a los modo vibracionales de ν_S Fe-O, ν_S Fe-O y ν_S O-Fe-O respectivamente. Esta última vibración siendo más evidente este último en forma de una banda aguda debido a que es las vibraciones son más intensas.

Mapas de electropotencial

La Figura 2 muestra los mapas de superficies de potencial electrostático del complejo [Cu(Cur)2]. Se puede observar que las coloraciones definen las zonas que pueden interactuar con un nucleófilo o electrófilo dependiendo donde se encuentre la mayor densidad electrónica. La zona roja es rica en densidad electrónica mientras que la azul tiene carencia de esta.

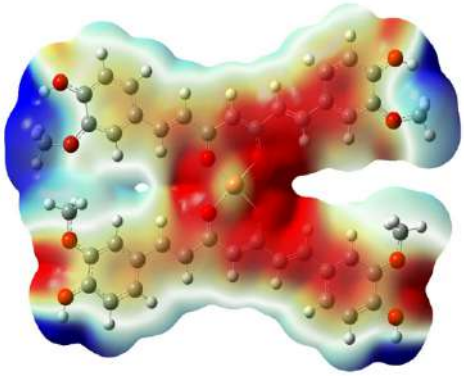


Figura 2. Mapa de potencial electrostático del complejo [Cu(Cur)2]

Caracterización del complejo [Fe(Cur)$_3$]

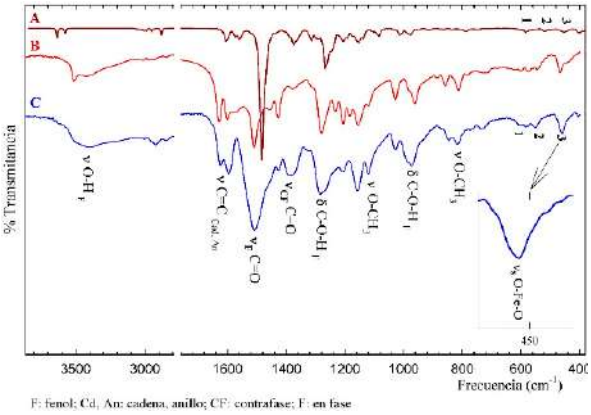


Figura 3. Espectros infrarrojos teórico y experimental del complejo [Fe(Cur)3]

Caracterización UV-Vis

Tabla 2. Asignación de transiciones electrónicas de [Fe(Cur)$_3$]. Espectro experimental y teórico

Experimental		Teórico		Asignación
λ (nm)	ε ($cm^{-1} mol^{-1}$)	λ (nm)	*f*	
477 (h)	37482,308	479	0,0194	HOMO ---> L+1 (13%) H-3 ---> LUMO (9%)
422	82379,815	386	0,0249	H-6 ---> LUMO (30%) H-5 ---> LUMO (20%)
397	75635,031	360	0,1385	H-3 ---> L+1 (13%) H-4 ---> L+1 (8%) H-2 ---> L+2 (9%)
375 (h)	61149,998	320	0,0119	H-7 ---> L+2 (21%) HOMO ---> L+5 (13%) H-8 ---> L+1 (9%)

H=HOMO, L=LUMO, h= hombro.

Mapas de electropotencial

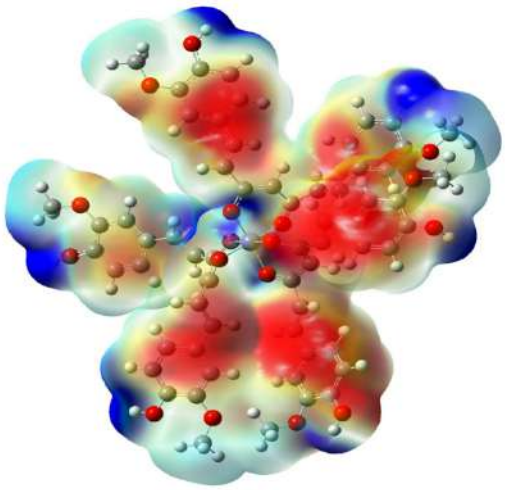


Figura 4. Mapa de superficies de potencial electrostático de [Fe(Cur)3]

La Figura 4 muestra gran densidad electrónica que se encuentra conducida hacia el metal, dando un riqueza electrónica tal que permite que este complejo conduzca electricidad.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los espectros infrarrojos tomados de los complejos evidencian que la coordinación del metal con los ligandos curcumina efectivamente ocurre en las diferentes condiciones de temperatura y relaciones estequiométricas establecidas.

Los complejos mediante medidas de resistencia muestra que conduce electricidad, siendo un aporte positivo para la finalidad del trabajo, ya que se quiere obtener una tinta conductiva.

5. REFERENCIAS

(1) Dinesh, B.; Saraswathi, R. Electrochemical Synthesis of Nanostructured Copper-Curcumin Complex and Its Electrocatalytic Application towards Reduction of 4-Nitrophenol. *Sensors Actuators B Chem.* **2017**, *253*, 502–512. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.149.

(2) Ragu, S.; Chen, S. M.; Ranganathan, P.; Rwei, S. P. Fabrication of a Novel Nickel-Curcumin/Graphene Oxide Nanocomposites for Superior Electrocatalytic Activity toward the Detection of Toxic p-Nitrophenol. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11* (11), 9133–9144. https://doi.org/10.20964/2016.11.09.

(3) Ganesh, T.; Kim, J. H.; Yoon, S. J.; Kil, B. H.; Maldar, N. N.; Han, J. W.; Han, S. H. Photoactive Curcumin-Derived Dyes with Surface Anchoring Moieties Used in ZnO Nanoparticle-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *123*, 62–66. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.03.062.

(4) Suresh, S.; Kandasamy, M.; Kumar, S. K.; Murugesan, S. Photovoltaic Performance of Curcumin as Sensitizer in Asolid-State Solar Cell. *Optik (Stuttg).* **2015**, *126* (22), 3366–3370. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.07.11

9.

(5) Wanninger, S.; Lorenz, V.; Subhan, A.; Edelmann, F. T. Metal Complexes of Curcumin – Synthetic Strategies, Structures and Medicinal Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (15), 4986–5002. https://doi.org/10.1039/C5CS00088B.

(6) FABRES, D. J. Síntesis y Caracterización de Complejos Metálicos Con Ligandos Ramificados o Dendríticos Derivados de La Cúrcuma, Universidad De Chile, 2012.

(7) Amutha, A. G. M.; Dhanasekaran, P.; Imayatharasi, A.; Vijayalakshmi, M. Synthesis , Characterization and Pharmaceutical Applications of Curcumin Metal Complex. **2016**, *11* (6), 80–84. https://doi.org/10.9790/3008-1106038084.

EFECTO DE LA INTERMITENCIA DE LA LUZ LED SOBRE EL CRECIMIENTO Y PRODUCCIÓN DE METABOLITOS DE *Scenedesmus obliquus*

Garzón Fandiño, Angelica[1]; Gonzalez Cardozo, Jeimy Daniela; [1] Piñeros Castro, Nuvia Yineth[2]

[1] Programa Ingeniería Química. Facultad Ciencias Naturales e Ingeniería. Semillero de Investigación en Ingeniería de Bioprocesos y Biorrefinerías. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. angelica.garzonf@utadeo.edu.co, jeimyd.gonzalezc@utadeo.edu.co.

[2] Programas Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental. Ciencias naturales e ingeniería. Grupo de Investigación en Ingeniería de Procesos y Sistemas Industriales. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Colombia. yineth.pineros@utadeo.edu.co

Resumen

La microalga *Scenedesmus Obliquus* resulta ser atractiva por la composición de su biomasa ya que tiene aproximadamente entre 25-65 % de proteína, entre el 10 al 17 % de carbohidratos, altos niveles de aminoácidos esenciales y al rededor del 7 al 53% de lípidos en peso seco, además de que contiene pigmentos fotosintéticos tales como la clorofila *a*, clorofila *b* y pigmentos ficobilínicos (ficocianina, ficoeritrina y aloficocianina) muy usados e importantes a nivel industrial debido a sus beneficios. En este trabajo, se evaluó el crecimiento de la biomasa y la producción de sus pigmentos realizando cultivos en dos fotobiorreactores de placa plana uno con luz led intermitente y el otro con luz led fija en medio de cultivo Bold Basal, aireación constante y fotoperiodo de 12h luz y 12h oscuridad. Se determinó la concentración de clorofilas a y b y de compuestos ficobilínicos, , se obtuvo una concentración de 0,044g biomasa/día y 1.89 µgclorofila/ml en condiciones de luz fija y de 0.028g biomasa/día y 1.70 µgclorofila/ml con luz intermitente.

Palabras claves: *Scenedesmus,* pigmentos, intensidad lumínica, intermitencia y placa plana.

7. INTRODUCCIÓN

Las microalgas son organismos unicelulares capaces de convertir la energía solar en energía química a través de la fotosíntesis [1]. Estas células producen una gran cantidad de metabolitos tales como proteínas, lípidos, carbohidratos, carotenoides y/o vitaminas que son usados en las diferentes industrias dentro de las cuales se encuentran la de alimentos y cosmética. Además las microalgas tienen un papel muy importante como indicador en la contaminación de diferentes cuerpos de agua ya que evalúan y determinan la toxicidad que provocan las sustancias químicas en los ecosistemas acuáticos [2]. Particularmente *Scenedesmus* sp., perteneciente a la familia de algas verdes que constituyen aproximadamente más de 10.000 especies diferentes, se caracterizan por adaptarse a diferentes condiciones ambientales ya que alrededor del 80% son de agua dulce y el 20% son marinas, pueden habitar en suelos húmedos, en superficies expuestas como cortezas, piedras y muros [3].

Scenedesmus obliquus corresponde a la división *Chlorophyta*, clase *Chlorophyceae*, orden *Chloroccales* y familia *Scenedesmaceae*

[4], la particularidad de este género es la formación de cenobios de 4 a 8 células ordenadas linealmente o ligeramente desplazadas. Uno de los atractivos del alga es la composición de su biomasa microalgal ya que tiene un rango aproximado del 25 al 65 % de proteína, además cuenta con niveles de aminoácidos esenciales superiores al patrón de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), posee del 7 al 53% de lípidos en peso seco, además del 10 al 17 % de carbohidratos [5].

El color verde que caracteriza el alga corresponde a la presencia de los pigmentos fotosintéticos como la clorofila a y b sirven como indicadores del grado de contaminación y advierten el estado fisiológico de la *Scenedesmus*; además desarrollan una función de fotoprotección evitando la fotooxidación ya que son pigmentos antioxidantes [6].

La clorofila es uno de los colorantes más abundantes e importantes, pues este corresponde alrededor del 75% de los pigmentos verdes encontrados en la naturaleza, su mayor uso es como colorante natural en industrias farmacéuticas y de alimentos, esta molécula cuenta con una estructura similar a la hemoglobina humana por lo que la hace sumamente atractiva estudiarla ya que mantiene los glóbulos rojos en óptimas condiciones, oxigenándolos y ayuda en la producción de los mismo [7]. En la actualidad es aplicada a la promoción de la salud como antiinflamatorio, integridad de tejidos, retraso de envejecimiento además hay estudios que indican la reducción del cáncer y de enfermedades cardiovasculares al implementar en la dieta clorofila, por lo que hace de esta molécula un aditivo importante en las formulaciones comerciales en las industrias anteriormente nombradas [1].

La producción de biomasa de microalgas se deben tener en cuenta distintos factores limitantes como el fotoperiodo, la temperatura, el medio de cultivo, el tipo de agitación y la intensidad de la luz, este último juega un papel importante en cuanto a la productividad de biomasa microalgal, ya que proporciona energía necesaria para las reacciones fotosintéticas realizando la conversión de nutrientes inorgánicos a biomasa orgánica [1].

Para obtener un rendimiento óptimo en el desarrollo de la *Scenedesmus obliquus* es necesario contar con fotobiorreactores que transmitan la mayor cantidad de luz en relación al volumen del reactor (S/V). Este debe cumplir diferentes parámetros como, por ejemplo, una buena captación, transporte y distribución de luz [8]. El biorreactor de placa plana es el más utilizado para el cultivo de la microalga ya que cumple con los requisitos anteriores, este permite conseguir alta eficiencia de agitación, eficiencia lumínica además cuenta con baja acumulación de oxígeno. La microalga crece bajo condiciones de temperatura ambiente alrededor de los 25°C, pH 7, particularmente *Scenedesmus obliquus* responde positivamente a luz blanca con una intensidad lumínica de 50- 200 µmol $m^{-2}s^{-2}$, generalmente en medio basal Bold [9].

Otro de los factores importantes para llevar a cabo el cultivo de microalgas es el fotoperiodo ya que afecta positiva o negativamente el proceso; los cambios de iluminación que reciben las algas, la duración y periocidad tiene gran influencia sobre la producción de biomasa y el tiempo de crecimiento ya que si hay excesiva intensidad lumínica podría producir fotoxidación, pero si es al contrario los niveles de producción de biomasa son bajos o nulos [8].

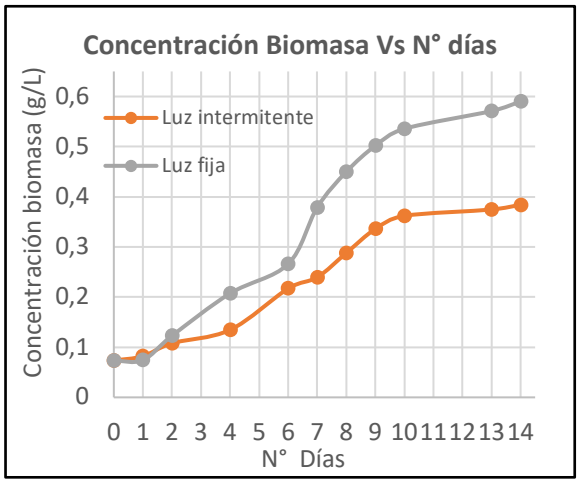
En este trabajo se estudió el efecto de la intermitencia en el fotoperiodo sobre el crecimiento y producción de pigmentos fotosintéticos y biomasa por *Scenedesmus obliquus*.

8. METODOLOGÍA

El cultivo de la microalga se realizó en fotobiorreactores de placa plana (17x29x3 cm) de polimetilmetacrilato, dotados de sistemas de iluminación LED (3 optic 1PRO de 0,6 wt) en la parte inferior intensidad lumínica 689 µmol/m^2s tomada con un sensor PAR (Photosynthetically Active Radiation). Se programó el fotoperiodo utilizando sistemas arduino 1, cada uno con 12h de luz y 12h de oscuridad. Adicionalmente, se modificó la intermitencia de la luz en uno de ellos a una frecuencia de 0,5 Hz; en cada fotobiorreactor se adicionaron 800 mL de medio de cultivo Bold y 60 mL de inóculo (0.734 g/L). El cultivo se realizó durante 14 días, a temperatura ambiente (promedio 18°C), con un flujo de aire de $4.55x10^{-3}$ m^2/s se tomaron muestras todos los días para la determinación de la concentración de biomasa por espectrofotometría, al finalizar el cultivo esta se caracterizó, se centrifugó el medio de cultivo y así se recuperar la biomasa, se realizaron lavados y se secó a 60°c durante 48 horas tiempo en el cual se logró peso constante. Posteriormente se realizó la extracción y cuantificación de clorofilas y carotenoides mediante el método descrito por Strickland y Parsons en 1972 y las expresiones de Wegmann y Metzner en 1971, asimismo se usó el método descrito por Bennett y Bogoard en 1973 para cuantificar pigmentos ficobilínicos. Se realizó la caracterización por triplicado y se realizó una prueba de comparación de medias.

9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la gráfica 1 se observan los valores de concentración celular respecto al tiempo del cultivo, la cual fue determinada con la curva de calibración (Concentración en g/L = 3.2032* Absorbancia). La concentración de biomasa en ambos biorreactores aumento de forma exponencial hasta el día 10, tiempo en el cual se inicia la fase de desaceleración, por efecto de una menor disponibilidad de alguno de los factores que regula el crecimiento. En consecuencia, la tasa de división celular disminuye, aunque la concentración celular alcanza su máximo valor [10].



Gráfica 1. Concentración de biomasa diaria con luz fija y luz intermitente.

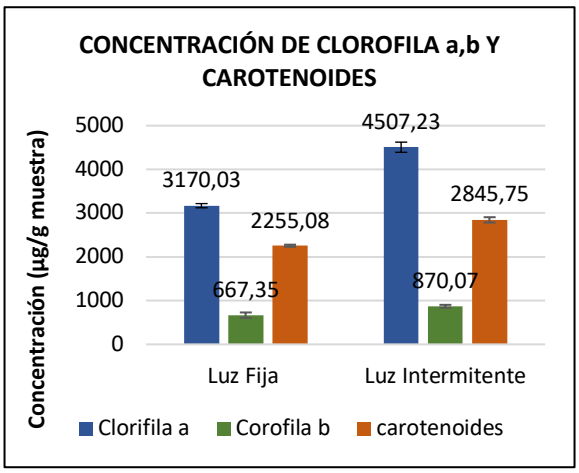
Aunque en los primeros dos días (fase de adaptación) el comportamiento en los dos fotobiorreactores es similar a partir del día tres el crecimiento celular en el fotobiorreactor con luz sin intermitencia es más rápido, alcanzando una mayor concentración de biomasa final, con un promedio de aumento en la concentración de 0.044 g por día mientras que el fotobiorreactor con luz intermitente el crecimiento celular es de 0.028 g diarios. El crecimiento en el fotobiorreactor con luz intermitente es menor en un 38% pero con un requerimiento energético menor ya que durante las 12 h y gracias a la frecuencia de la luz solo obtuvo luz durante seis horas, en el estudio realizado por Difusa et al en 2015 obtuvieron un crecimiento diario de 0.334 g con una intensidad lumínica de 81 µmol/m^{2}s, ocho veces menor a la usada en esta investigación.

Los valores de biomasa recuperados en los fotobiorreactores mediante peso seco son de 0.602g con luz fija y de 0.371g con luz intermitente. Se observa un mayor cantidad con la luz fija.

Análisis bioquímicos

Para la cuantificación de clorofila a, clorofila b y carotenoides se tomó una muestra de biomasa y se realizó la extracción de los pigmentos con acetona al 90%, posteriormente se realizaron lecturas espectrofotométricas y se calculó la concentración de pigmentos en µg por g de biomasa.

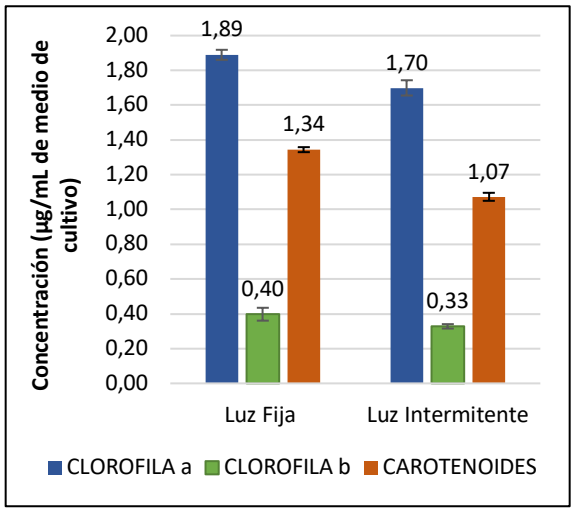
En la Gráfica 2 se muestra los resultados obtenidos de cada uno de los pigmentos para los dos fotobiorreactores, se observa que, en el fotobiorreactor con luz intermitente, aunque se produjo menor cantidad de biomasa esta cuenta con mayor concentración de clorofila a, clorofila b y carotenoides, siendo la clorofila a, el de mayor relevancia. Esta diferencia de concentraciones de los pigmentos se puede atribuir al proceso fotosintético que realiza la microalga y al exceso de luz que se suministró a los fotobiorreactores. Cuando la intensidad de luz es muy alta (punto de saturación) los pigmentos fotosintéticos se pueden saturar o degradar en algunos casos causando daño al tejido celular [6]; por otro lado, como lo demostraron Difusa et al. [11], el aumento en la luz es directamente proporcional a el crecimiento celular.



Gráfica 2. Concentración de clorofilas y carotenoides por g de muestra.

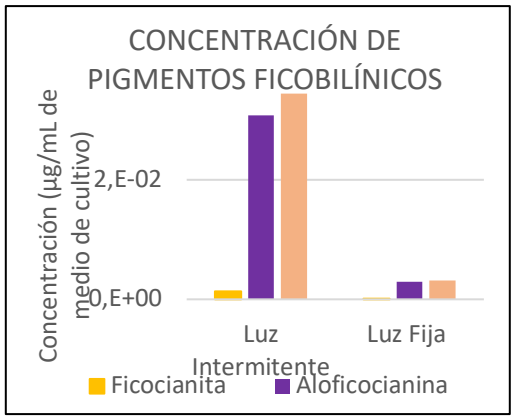
Se realizó el cálculo de la producción total de la clorofila a, clorofila b y carotenoides en los dos fotobiorreactores, para determinar cuáles son las condiciones que permiten generar una mayor producción de estos pigmentos una de las razones más importantes para la producción de *Scenedesmus*.

En la investigación realizada por Andrade et al. [4] en donde se estudiaron cultivos en tanque a cielo abierto sin ningún control se obtuvieron concentraciones entre 2.23 y 2.94 µg/ml, en promedio un 30% más que los rendimientos obtenidos en este estudio ver Gráfica 3.



Gráfica 3. Concentración de Clorofilas y carotenoides.

Se observa que, con el fotobiorreactor de luz fija, aunque se produce biomasa con menor concentración de pigmentos la producción de los mismos es mayor lo que hace a este sistema el más adecuado para el proceso de obtención de pigmentos. Para finalizar se realizó el proceso de extracción de pigmentos ficobilínicos con buffer fosfatos pH neutro y su posterior estudio para determinar cuál de los métodos usados permite una mayor concentración (Gráfica 4.)



Gráfica 4. Producción de pigmentos ficobilínicos.

Se observa que en el fotobiorreactor con luz intermitente se produce mayor cantidad de estos pigmentos primando la ficoeritrina de coloración roja y la aloficocianina de color verde-azul, además se evidencia que la producción de compuestos ficobilínicos en *Scenedesmus* es muy baja es por esto que a nivel industrial se usan otro tipo de microalgas como la *Spirulina* y la Synechococcus [1].

10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Terminada la investigación se concluye que aunque la concentración de pigmentos fotosintéticos es mayor en la biomasa del fotobiorreactor con luz intermitente es mas productivo trabajar con un fotobiorreactor de luz fija. La producción de biomasa en el fotobiorreactor con luz intermitente es menor en un 38% que en uno con luz fija. La concentración de pigmentos ficobilínicos es un 90% mayor en el fotobiorreactor de luz intermitente que en el de luz fija. Se recomienda disminuir la intensidad lumínica de las fotobiorreactores o programar una frecuencia mayor en los fotoperiodos de luz intermitente.

11. REFERENCIAS

[1] Priyadarshani, I. y Rath, B. *Aplicaciones comerciales e industriales de micro algas – Una revisión.* JABU. 2012, 3(4),p. 89-100

[2] Medina, A. Piña. Nieves, M. Arzola, J. y Guerrero, M. La *importancia de las microalgas.* CONABIO. Biodiversitas. 2012. 103:1-5

[3] Fanés, I. *Estudios taxonómicos en algas verdes cocales del sur de España*. Doctoral dissertation, Universidad de Granada. España. 2008.

[4] Andrade, C. Vera, A. Cárdenas, C. & Morales, E. Biomass production of microalga Scenedesmus sp. with wastewater from fishery. Maracaibo. 2019. Vol. 32, No. 2, p. 126-134

[5] QUEVEDO, C., Morales, S. P., & ACOSTA, A. *Scenedesmus sp growth in different culture mediums for microalgal protein production*. Medellin. 2008 *Vitae*, 15(1), p.25-31.

[6] Gliessman. S. *Agroecología: procesos ecológicos en agricultura sostenible*. Turrialba, Costa rica. LITOCAT. 2002.

[7] Streit, N. Ramírez, L. Queiroz, L. Lopes, E. *Producing natural pigments (chlorophyll-a) in agroindustrial bio-refineries*. Valencia. 2002. Recuperado de https://bit.ly/2tauZ1t.

[8] Vásquez, V. Vergaray, D. Méndez, J. Barrios, I, Baquedano, R. Caldas, C. *Effect of the light emitting diodes intensity and photoperiod in the optimization of the Spirulina (Arthrospira) biomass production.* Scientia Agropecuaria. 2017. 8(1), 43–55.

[9] Delgadillo, I. *Respuestas biológicas de Scenedesmus ovalternus y Chlorella vulgaris inmovilizadas en alginato de calcio, ante diferentes concentraciones de nutrientes en condiciones de laboratorio.* Colombia. 2014. Recuperado de https://bit.ly/2RLddM4.

[10] ***No hay ninguna fuente en el documento actual.***

FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE OXIDO DE ZINC DOPADAS CON COBALTO PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

Cantillo, Alvaro[1]; Vallejo, William [2]; Díaz, Carlos[3]; Salazar, Briyitte[4]

[1234] Química. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Barranquilla. Colombia.

Email: [1]acantillog@mail.uniatlantico.edu.co, [2]williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co, [3]carlosdíaz@mail.uniatlantico.edu.co, [4]bssalazar@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En este proyecto de investigación se fabricaron películas delgadas de ZnO dopadas con Cobalto para su aplicación en procesos fotocatalíticos. Las películas fueron sintetizadas utilizando el método sol-gel y soportadas sobre sustrato de vidrio por la técnica Doctor Blade. Las películas de ZnO dopadas y sin dopar, fueron caracterizadas óptica y estructuralmente a través de medidas de reflectancia difusa, espectroscopia Raman y análisis de difracción de rayos X. Los resultados de la reflectancia difusa mostraron que se mejoró significativamente la fotorespuesta de las películas de ZnO, bajando su band gap a 2,49ev con Co a una concentración del 5%. Finalmente, se evaluó el efecto del dopado sobre las películas del óxido de zinc mediante el seguimiento de la fotodegradación de azul de metileno en presencia de luz visible; Los resultados indicaron que las películas de ZnO dopadas tuvieron mejor desempeño fotocatalítico que las películas sin dopar.

Palabras claves: *Fotocatálisis, ZnO, dopaje, Azul de metileno.*

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso renovable de vital importancia cuando se controla su uso, sin embargo, día a día se observa como éste debido al alto grado de contaminación, se va volviendo un recurso no renovable en nuestro planeta. En la actualidad, la búsqueda de una mayor eficiencia y productividad en los procesos de tratamiento de aguas contaminadas se convierte en uno de los temas de mayor investigación. En este contexto, el área de la fotocatálisis heterogénea como proceso de oxidación Avanzada (PAO), está direccionada al desarrollo de materiales que utilicen la energía solar (recurso abundante y gratuito)

como fuente primaria de energía, para así llevar a cabo procesos de fotodegradación[1-2].

Los materiales de uso más frecuente en fotocatálisis heterogénea, son semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO). Ambos tienen propiedades similares, tales como: resistencia a la fotocorrosión, baja toxicidad, estabilidad física y química, alta movilidad de electrones, y altos valores de energía de brecha prohibida. El ZnO posee un mejor rendimiento cuántico que el TiO_2, esto le permite tener cierta ventaja para su implementación en fotocatálisis [3], sin embargo, al igual que el TiO2 posee un valor de band gap elevado (~3,3 eV), esto le permite aprovechar solo un 4% del espectro de luz solar, por lo que, mejorar la foto-respuesta del ZnO hacia regiones de mayor longitud de onda del espectro electromagnético es de interés para éste estudio. Dentro de los métodos desarrollados para mejorar la fotorespuesta de semiconductores, el dopaje resulta una técnica con grandes posibilidades, ya que, con el empleo de esta técnica es posible modificar el valor del band gap del semiconductor, permitiendo de esta manera utilizar mayor rango del espectro electromagnético, lo cual, resulta muy útil para los procesos de fotodegradación. Los reportes indican que se logra cambiar la fotorespuesta del ZnO después del proceso de dopado con diferentes metales como Ag, Mn, Ni, Fe, Cu, Co, etc. En este trabajo se fabricaron películas de ZnO dopadas con Co a diferentes concentraciones de metal, para evaluar su efecto en la degradación de Azul de metileno [4 – 6].

2. METODOLOGÍA

2.2 Síntesis de óxido de Zinc

La síntesis del semiconductor de óxido de zinc (ZnO), se llevó a cabo mediante la técnica sol-gel: se partió de una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) (25-35% p/p) grado reactivo (Merck) y una solución de 0,5M de acetato de zinc [$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$] preparada a partir del reactivo sólido (Merck), los cuales sirvieron como sustancias precursoras de la reacción.

En la etapa inicial se adicionó 25 mL de solución de NH_4OH a un beaker de vidrio de 250 mL y se mantuvo en calentamiento a una temperatura de 85°C ±5°C bajo agitación constante a 300 rpm. Luego se adicionó por goteo solución de [$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$] 0,5M a razón de 1,7mL/min. Luego, se dejó madurar por tres días para lograr una estabilidad adecuada de la sustancia. Una vez transcurrió la etapa de estabilización, el precipitado obtenido se filtró y se secó en horno por cinco horas a temperatura de 100°C ±2°C[7 - 9].

2.3 Síntesis de óxido de Zinc dopado con Co.

El proceso es similar al descrito en la sección anterior, con la variante que se preparó para las películas de ZnO dopadas con cobalto de acuerdo a las proporciones listadas en la tabla 1 [10-11].

Tabla 1. Cantidades usadas de Metal para el dopaje indicado

% Metal dopado	ZnO [M]	[M] metal
1%	0,495	0,005
3%	0,485	0,015
5%	0,475	0,025

Como precursor para las películas de cobalto se usó [$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$] 0,5 M (Merck) y [$Co(CH_3COO)_2.4H_2O$] (Jt Baker) grado reactivo.

2.4 Preparación de las películas delgadas de ZnO dopadas y sin dopar

Se preparó una suspensión de ZnO dopado y sin dopar, utilizando la técnica de Doctor Blade utilizando polietilenglicol (PEG) como estabilizante (Panreac), Ácido Acético glacial (Merck) e isopropanol (Merck), manteniéndose en agitación constante durante 1 h. La suspensión se depositó sobre un substrato de vidrio previamente limpio de 2cm x 2cm [12-13]. La película así preparada, se calentó durante 30 minutos a 90 °C ± 1°C, con el fin de evaporar el disolvente y finalmente se sometió a un proceso de calcinación en mufla a 500 °C ± 5 °C durante 2h [12].

2.5 Caracterización de las películas de ZnO dopadas y sin dopar.

Con fines de estudiar la estructura, y las propiedades ópticas de las películas de óxido de zinc modificadas y sin modificar, se le hicieron pruebas de Difracción de rayos X, y Espectrofotometría de Reflectancia Difusa, las cuales servirán para evaluar los cambios en la estructura y el cambio en la fotorespuesta del ZnO después del proceso de dopado[2-5]. Los equipos utilizados fueron: Difracción de rayos x (DRX): difractómetro Shimadzu 6000 utilizando la radiación Cu K_α (λ = 0.15406 nm) como fuente de rayos X con un ángulo de difracción en el rango 2θ (20 – 80). Reflectancia difusa: espectrofotómetro Lambda 4 Perkin-Elmer equipado con esfera de integración.

2.6. Fotodegradación de Azul de metileno

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tipo batch, utilizando una fuente de radiación visible. Antes de la irradiación la solución de azul de metileno se colocó en agitación durante 1 hora y media en la oscuridad, para asegurar el equilibrio adsorción/desorción del contaminante sobre la superficie de las películas de ZnO dopadas y sin dopar[14]. La fotodegradación se llevó a cabo usando una solución de azul de metileno de 10 ppm; se hizo seguimiento por 140 min al cambio de concentración por espectofotometria uv-vis, a una longitud de onda de 664 nm, utilizando un equipo thermoscientific evolution 220.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural (DRX).

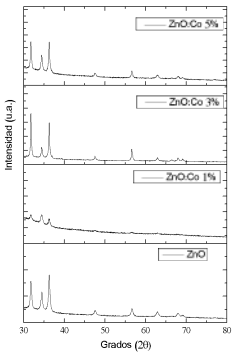


Figura 1. Patrón de DRX de películas de ZnO y ZnO dopado con cobalto.

El patrón de difracción de rayos X de las películas de ZnO dopadas con cobalto se

muestran en la figura 1. Todos los difractogramas de rayos X mostraron varias señales indicando que las muestras sintetizadas fueron policristalinas, además, para el caso de las películas del ZnO se observan las señales características de la fase hexagonal tipo Wurtzita (JCPDS No. 361451), se observan 7 señales correspondientes a 7 planos de crecimiento preferencial como se especifica a continuación en la tabla 2:

Tabla 2. Señales obtenidas de la difracción de rayos X del ZnO

2θ	Plano	2θ	Plano
31,80	(100)	56,63	(110)
34,47	(002)	62,87	(103)
36,27	(101)	68,09	(102)
47,58	(102)	-	-

Los resultados presentados en la tabla 2 han sido reportados por otros autores [24]. Para las películas delgadas dopadas con cobalto se observan las mismas señales obtenidas que para el ZnO puro, indicando que la estructura tipo Wurtzita no sufrió modificaciones significativas. Es importante resaltar que se presenta mayor intensidad en los picos (100) y (101) indicando que los cristales del compuesto crecieron orientados a lo largo del eje c perpendicular a la superficie del sustrato [15-17].

3.2 Caracterización óptica (Reflectancia difusa).

Para verificar el efecto que tiene el cobalto sobre las propiedades semiconductoras del ZnO, se utilizó la espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa, con ella se pudo determinar el valor del band gap extrapolando una línea recta a la abscisa del eje X en términos de energía (eV) después de

convertir los valores obtenidos del espectro de reflectancia difusa (% de Reflectancia) utilizando la ecuación de Kubelka Munk[18-20] (Ecuación 1) y graficando la función modificada (Ecuación 2) contra la energía en eV (Figura 2).

$$F(R_\alpha) = \frac{(1 - R_\alpha)^2}{2R_\alpha} \qquad Eq.(1)$$

$$(F(R\alpha\,)hv)^2 = A\big(hv - E_g\big) \qquad Eq.(2)$$

Donde Rα es la reflectancia, Eg es la energía de banda prohibida y A es una constante que depende de la probabilidad de transición. En la figura 2 se pueden observar los resultados de la aplicación del modelo de Kubelka Munk a los resultados de reflectancia difusa.

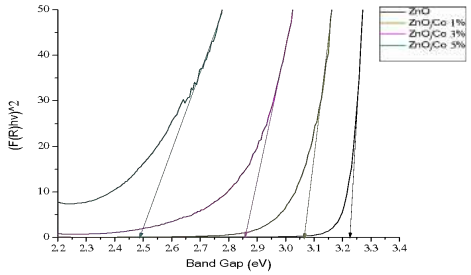


Figura 2. Representación gráfica de la función $(F(R\alpha\,)hv)^2$ contra energía en los diferentes materiales.

De la figura 2, se puede obtener un valor de band gap para el ZnO de 3.25 eV, este valor corresponde con lo reportado en la literatura para este semiconductor [19-21]. Para el caso de las películas dopadas con Cobalto, el valor que se obtuvo de su band gap se muestra en la tabla 2:

Tabla 3. Band Gap de ZnO y ZnO/Co

ZnO / Co	eV
1%	3,05
3%	2,85
5%	2,49

Los valores obtenidos en la tabla 3, son consecuentes con la incorporación de Co en la matriz del ZnO, el cual disminuye el valor de band gap con respecto al ZnO sin modificar, ya que, los metales de transición incorporados, en este caso Co^{2+}, sustituyen a átomos de Zn^{2+} debido a interacciones entre los orbitales *sp-d* de los electrones de banda y los electrones "d" localizados del ion Co^{2+} en la estructura, de esta manera se altera la coordinación del semiconductor haciendo que se disminuya la distancia de los bordes de banda, permitiendo así un mayor aprovechamiento de radiación electromagnética, el cual tiene correlación para este caso con la cantidad de impurezas incorporadas [22,23].

3.3 Fotodegradación de Azul de Metileno

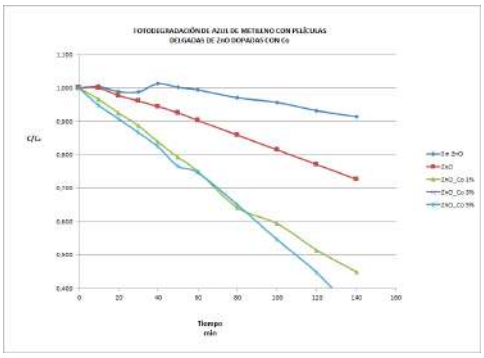


Figura 3. Curvas de fotodegradación de Azul de metileno.

En la figura 3 se muestra el efecto del cobalto sobre las películas de ZnO en la degradación de Azul de metileno. Los resultados indicaron que el dopaje con cobalto tuvo un efecto positivo en la actividad catalítica. La película de ZnO_Co 5% fue la de mayor rendimiento con un porcentaje de degradación de 67,6% , seguida de ZnO_Co 3% con 58,0 % y finalmente ZnO_Co 1% con 55,1%. Las diferencias en los porcentajes de degradación se atribuyen a la disminución del bang gap, según el contenido del metal dopante, el cual tiene una la relación inversamente proporcional [19-23].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se dopó ZnO con cobalto a concentraciones de 1%, 3% y 5%, para ser utilizados en la fotodegradación de azul de metileno. Los resultados de DRX mostraron que no hubo cambio de fase en la estructura del ZnO por efecto del dopante, y que el band gap disminuyó a medida que aumentó la concentración de cobalto. El rendimiento de la actividad catalítica presentó relación proporcional inversa respecto al Band gap siendo la película de ZnO_Co 5% la que tuvo mayor rendimiento. Estos resultados corroboran que el cobalto puede ser utilizado

como dopante de películas delgadas de ZnO para aprovechar mayor región del espectro electromagnetico y ser usadas en procesos de oxidación avanzada. Finalmente, se recomienda realizar un estudio cinético donde se evalué el efecto del pH y Temperatura, para obtener las condiciones óptimas de degradación.

5. REFERENCIAS

[1] Pelaez, M.e.a. Applied Catalysis B:Environmental, 2012. **125**: p. 331-349.

[2] Aaron, M.A.O.J.-J., *A Review.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014. **44**(23).

[3] M. Acosta, I.R., A. Borges, F. Keb, H. Guillermo, N. R. Hau., Revista Colombiana de Física, 2013. **45**(3): p. 210.

[4] C. M. Malengraux, S.L.P.e.-a., Journal of Alloys and Compounds, 2017. **691**: p. 726-738.

[5] G. Poongodi , P.A., R. Mohan Kumar, R. Jayavel. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **148**: p. 237-243.

[6] J. Yu, D.S., T. Wang*, F. Li,. Chemical Engineering Journal, 2017. Available online 1 October 2017.

[7] Tirado, S., Avances en Ciencias e Ingeniería, 2012. **3 (2)**: p. 87-96.

[8] GuruSampath Kumar A., S.S.T., Obulapathi L., Jhansi Rani D., Subba Rao T., AsokanK., Thin Solid Films, 2016. **605**: p. 102-107.

[9] H. Bouzid, et al., Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity, Catal. Today (2014), http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.011

[10] O. A. Yildirim, H.A., S. Sönmezoğlu, Applied Surface Science, 2016. **390**: p. 111-121.

[11] M. Özacar, Ş.Ş.T., N. Güy, J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2017. **341**: p. 39-50.

[12] S. Sahrul , R., Prasetyowati, M. I. Hidayat, P. Arifin, Khairurrijal, and M. Abdullah, International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS Vol: 11 No: 06 2011.

[13] A. I. Kontos, A.G., Kontosa, D. S. Tsouklerisa, M.-C. Bernard, N. Spyrellis, P. Falaras, Journal of materials processing technology 196, 243–248, 2008.

[14] W. Vallejo, C. Diaz., A. Cantillo. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2015. **299**: p. 80-86.

[15] E. Muchuweni , TS Sathiaraj y H. Nyakotyo. Heliyon 3 (2017) 00285

[16] L. Moreno-Montoya, P.J. Arango, Dyna 151 (2007) 37.

[17] M. D. McCluskey, S. J. Jokela, J. Appl. Phys., 106 (2009) 71101.

[18] M. Burgos, M. Langlet (1999). Thin Solid Films, 349: 19-23

[19] P. Roy, J. R. Ota, S. K. Srivastava. (2006). Thin Solid Films, 515: 1912– 1917.

[20] N. Naghavi, R. Henriquez, V. Laptev, D. Lincot. (2004). Applied Surface Science, 222: 65–73.

[21] J. E. House. (2007). Elsevier press,138-148.

[22] López R, Gómez R. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012;61: 1-7.

[23] Kian Mun Lee, C.W.L., Koh Sing Ngai, Joon Ching Juan. Thin Solid Films, 2016. 88: p. 428 - 448.

[24] E. Muchuweni, TS Sathiaraj y H. Nyakotyo. Heliyon 3 (2017) 00285.

ACTIVIDAD ANTIFÚNGICA Y ANTIBACTERIANA DEL ACEITE ESENCIAL DE *Thymus capitatus*

Rada-Mendoza, Oriana[1]; Chaves-López, Clemencia[2]; Peralta-Ruiz, Yeimmy [3]; Grande-Tovar, Carlos-David [4]

[1] Programa de Biología. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. omrada@mail.uniatlantico.edu.co.

[2]Faculty of Bioscience and Technology for Food, Agriculture and Environment, University of Teramo, Via R. Balzarini 1, 64100 Teramo, Italy; cchaveslopez@unite.it

[3]Programa de Ingeniería Agroindustrial. Ingeniería. Grupo de Investigación Agroindustrial. Universidad del Atlántico. Colombia. yeimmyperalta@mail.uniatlantico.edu.co[4] Programa de Química. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosgrande@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

La contaminación directa e indirecta por plaguicidas y el desarrollo de resistencia por parte de los organismos patógenos, son dos de los problemas que generan más preocupación en la comunidad actual. En este trabajo se evaluaron los efectos del aceite esencial de *Thymus capitatus* frente al crecimiento de tres cepas de hongos fitopatógenos de importancia agrícola dos cepas pertenecientes a *Colletotrichum* spp. y una de *Fusarium oxysporum*; y sobre bacterias de interés clínico como *Staphylococcus aureus, Pseudomona aeruginosa* y *Klebsiella pneumoniae* "*in vitro*". El aceite esencial mostró gran potencial en ambos tipos de microorganismos, encontrándose porcentajes de inhibición superiores al 75% en el caso de los hongos y 80-100% en el caso de las bacterias. Este trabajo busca implementar otro tipo de estrategias menos agresivas con el medio ambiente a través de la utilización de los aceites esenciales para el control de plagas y enfermedades, que sean de bajo costo y no tóxicos para el consumo animal y humano.

Palabras claves: Aceite esencial, Bioactividad, Hongos fitopatógenos.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación directa e indirecta por plaguicidas y el desarrollo de resistencia por parte de los organismos patógenos, son dos de los problemas que generan más preocupación en la comunidad actual, sumados al incremento de la demanda alimenticia, generada por el crecimiento de la población mundial. La mayor parte de los problemas fitosanitarios, son causados por microorganismos e insectos, quienes

colonizan diversas partes de la planta, provocando desde la disminución total del producto hasta la perdida de la planta [1]. Las pérdidas tanto en cosechas como poscosecha de frutas y hortalizas causadas por estos microorganismos se encuentran entre un 5-25% de la producción total de las mismas en países desarrollados y hasta en un 40% para países en desarrollo [2].

Por otro lado, la producción de nuevos antibióticos en los últimos años no ha sido suficientemente eficiente, causando el aumento en la resistencia de los microorganismos a uno o varios antibióticos convencionales [3,4]. Además, las enfermedades adquiridas en hospitales ocupan los primeros lugares como causa de morbilidad y mortalidad debido al uso inadecuado de fármacos [5,6]. En los países desarrollados, entre un 3.5% y un 12% de enfermos hospitalizados adquieren una infección asociada a la atención en salud, mientras que los países en vía de desarrollo varían entre 5.7 y 25% de pacientes afectados [6].

Una alternativa que ha tomado impulso en los últimos años, es la implementación de aceites esenciales, los cuáles son compuestos volátiles de origen vegetal, extraídos de hojas, tallos, flores, obtenidos por diferentes técnicas como destilación, hidrodestilación, entre otras [7]. Estos han mostrado un amplio espectro de interacciones que no solo favorecen a las plantas, sino que pueden desarrollarse con otras aplicabilidades como antigerminación, fungicida, antimicrobiano, antiviral, antimutagénico, anticancerígeno, citotóxicas, y muchas más [8,9,10].

Muchos aceites esenciales de diferentes plantas han sido evaluados como soluciones para el control de varios microorganismos, entre ellos, el tomillo (Thymus spp.) ha mostrado inhibición del crecimiento de bacterias de interés clínico como *Staphylococcus aureus* [11] y en bacterias de interés agrícola como *Ralstonia solanacearum* [12].

Por lo anterior, con este trabajo se busca ampliar las opciones para futuros principios activos de fármacos y posibles biofungicidas, aprovechando la biodiversidad e implementando nuevas estrategias para el control de plagas y enfermedades amigables con el medio ambiente.

2. METODOLOGÍA

Se evaluó el aceite esencial comercial de *Thymus capitatus* y diferentes concentraciones del mismo.

2.1 Actividad antifúngica.

Se utilizaron tres cepas de hongos fitopatógenos *Fusarium oxysporum* y dos cepas de *Colletotrichum gloesporioides*. Para la prueba, se realizaron diluciones del aceite esencial con agua estéril y Tween 20 en proporción v/v, obteniendo cuatro concentraciones a probar (70%, 50%, 20% y el aceite puro, 100%), siguiendo el protocolo propuesto por Viuda-Martos *et al.* [13].

El crecimiento micelial fue medido diariamente a través de fotografías y utilizando el programa ImageJ 1.52ª. Las cajas de control contenían solo medio de cultivo Papa Dextrosa Agar (PDA). El experimento se llevó a cabo por triplicado y hasta que el control colonizara todas las paredes de la placa.

2.2 Actividad antimicrobiana

Se utilizaron tres cepas de bacterias de importancia clínica *P. aeruginosa*, *K.*

pneumoniae y *S. aureus*, pertenecientes al cepario del Laboratorio de Biotecnología Microbiana y Bioprospección de la Universidad del Atlántico. Se probaron diez concentraciones diferentes del aceite esencial de *T. capitatus* (100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10%). La actividad antimicrobiana se determinó por el método de microdilución en placas de 96 pozos con caldo nutritivo [14]. Se ejecutó una dilución de los pre-inóculos aislados con el caldo fresco, teniendo como referencia la densidad óptica equivalente a 0.5 en la escala McFarland (106-8 UFC/mL). Se utilizaron 20µL de la suspensión del microorganismo inoculado en cada pozo +20µL de la muestra +160µL del medio, mantenidos los tratamientos en la incubadora a 37°C y cada hora de tratamiento fue medido en un lector de microplacas (ELISA) modelo SPR-960, hasta completar un total de siete horas de ensayo. Se utilizó como blanco caldo nutritivo y para los controles Gentamicina (80 µg /mL).

2.3 Análisis estadístico

Se realizó estadística descriptiva para observar el comportamiento de los datos como promedio y deviación estándar. Los resultados de crecimiento micelial se sometieron a análisis de varianza (ANOVA) y comparación de medias de Tukey con el programa estadístico PAST 2.17c. Además, se calcularon los porcentajes de inhibición en cada uno de los experimentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Actividad antifúngica

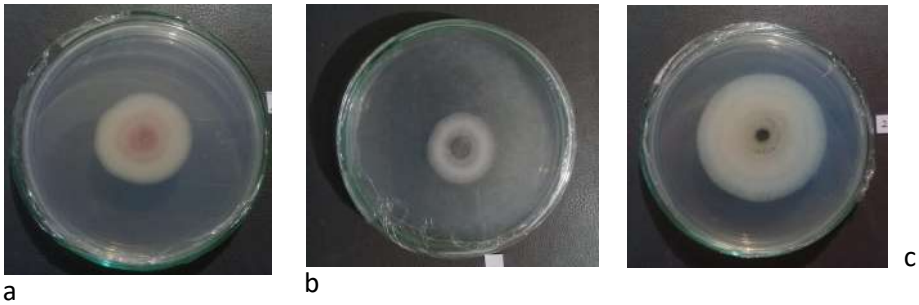


Figura 1. Inhibición del crecimiento micelial del aceite esencial de *T. capitatus* al 20% (a: *F. oxysporum* %inhibición 17.83%, b: *C. gloesporioides* BA3 %inhibición 87.48%, c: *C. gloesporioides* BA2 %inhibición 32.01%

A los siete días de incubación, las concentraciones del aceite esencial de *T. capitatus* a 100%, 70% y 50% inhibieron significativamente el crecimiento micelial de las tres cepas de hongos ($p \leq 0.001$), sin embargo, la menor concentración (20%) tuvo menor influencia en el crecimiento de dos cepas de hongos *C. gloesporioides* BA2 y *F. oxysporum* con porcentajes de inhibición de 32.01 y 17.84% respectivamente (Tabla 1.)

Tabla 1. Efecto del aceite esencial de *T. capitatus* en porcentajes de inhibición del crecimiento de los hongos.

Hongos	100%	70%	50%	20%
C.gloesporioides *BA2*	93.28 a	93.08 a	93.10 a	32.01 a
C.gloesporioides *BA3*	93.59 a	93.50 a	93.46 a	87.48 a
F.oxysporum	88.73 a	88.58 a	75.41 a	17.83 a

Valores con la misma letra en las filas no son estadísticamente diferentes ($p \leq 0.001$)

Estos resultados pueden ser comparados con los encontrados por Barrera-Necha & García Barrera [15] quienes reportaron la actividad del aceite esencial de *T. vulgaris*, el cual de completa inhibición en el crecimiento *de F. oxysporum* a 200, 250 y 300 µg/mL. Pérez-Sánchez et al. [16] reportaron la actividad fungitóxica del aceite de *T. zygis*, frente a *Colletotrichum acutatum* y *F. oxysporum.* En la literatura se atribuye la actividad del aceite a la presencia de compuestos como el timol, el carvacrol y el aldehído cinámico, los cuales interactúan con la membrana plasmática; en este caso, el aceite esencial de *Thymus* spp. inhibe la síntesis de ergosterol, desencadenando alteraciones en la membrana, pérdida de iones, desacoplamiento de proteínas plasmáticas, alteraciones en las bombas de flujo hasta causar la muerte celular [17, 10].

3.2 Actividad antimicrobiana

Pasadas las horas de evaluación del aceite, se estimaron los porcentajes de inhibición bacteriana (Figura 2) de las cepas seleccionadas, encontrando inhibiciones del 100% en todas las concentraciones del aceite para *S. aureus*, lo cual ya ha sido reportado en la literatura [11], para las otras dos cepas de bacterias los patrones de inhibición fueron similares; sin embargo *P. aeruginosa* presentó variaciones durante el experimento lo que puede atribuirse a la viscosidad del aceite en el lector; cabe resaltar que las diferencias no son significativas debido a que los porcentajes oscilaron entre el 85 y 100% de inhibición, considerándose este valor como relevante y según lo reportado por Coy & Acosta [11]. La actividad del aceite en este tipo de bacterias se encuentra ligada a la abundancia de los compuestos mayoritarios en este caso timol y carvacrol [10], los cuales interactúan principalmente con algunas proteínas de membrana.

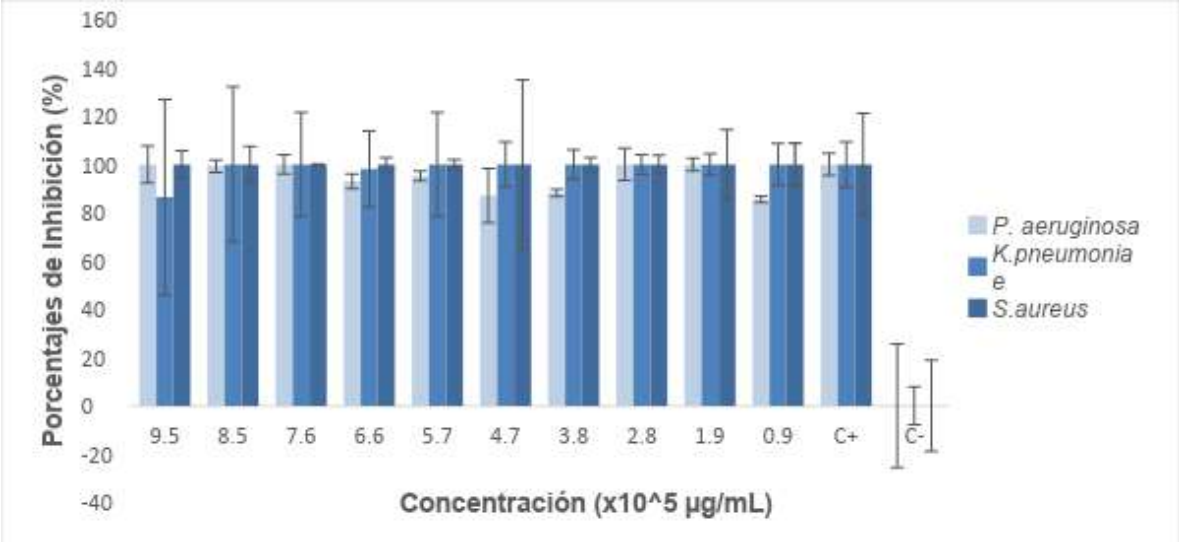


Figura 2. Porcentajes de inhibición del aceite esencial de *T. capitatus* sobre tres cepas bacterianas de importancia clínica.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El aceite esencial de *T. capitatus* presentó un gran potencial de inhibición tanto en hongos como en bacterias, lo que se atribuye a sus componentes el timol y el carvacrol. Este aceite resultaría una propuesta atractiva para el control de fitopatógenos, así como también para el control de enfermedades causadas por bacterias. Es necesario evaluar la toxicidad del aceite y las moléculas de interés, pues por la efectividad que presenta podría resultar nocivo para algunos organismos.

5. REFERENCIAS

[1] Ibarra, J. E., Del Rincón, M. C., Galindo, E., Patiño, M., Serrano, L., García, R. & A. Bravo. (2006). Los microorganismos en el control biológico de insectos y fitopatógenos. Revista Latinoamericana de Microbiología. 48(2), 113-120.

[2] Guédez, C., Cañizaleza, L., Avendaño, L., Scorza, J., Castillo, C., Olivar, R., Méndez, Y. & L. Sánchez. (2014). Actividad antifúngica del aceite esencial de naranja (*Citrus sinensis* L.) sobre hongos postcosecha en frutos de lechosa (*Carica papaya L.*). Revista de la Sociedad Venezolana de Microbiología. 34, 81-85.

[3] Li, C., T. Haug, O. Styrvold, T. Jørgensen & K. Stensvag. (2008). Strongylocins, novel antimicrobial peptides from the green sea urchin *Strongylocentrotus droebachiensis*. Developmental and comparative immunology, 32(12), 1430-1440.

[4] Sugumaran, M. & W. Robinson. (2010). Bioactive dehydrotyrosyl and dehydrodopyl compounds of marine origin. Marine drugs, 8(12), 2906-2935.

[5] Peñaloza, E. (2004). Aislamiento y caracterización química de compuestos bioactivos del coral *Muricea appressa*. Tesis Magister en ciencias. La Paz, Baja California Sur, México. Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas. 22p.

[6] Peña, A., L. Aurenty, A. Troncone & J. Franco. (2010). Tratamiento antimicrobiano. Archivos venezolanos de puericultura y pediatría, 73(4), 45-51

[7] Scalvenzi, L., Yaguche-Camacho, B., Cabrera-Martínez, P. & A. Guerrini. (2016). Actividad antifúngica in vitro de aceites esenciales de *Ocotea quixos* (Lam.) Kosterm. y *Piper aduncum* L. Bioagro. 28(1), 39-46.

[8] Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D. & M. Idaomar. (2008). Biological effects of essential oils- a review. Food and Chemical Toxicology. 46, 446-475.

[9] Grande-Tovar, C., Chaves-Lopez, C., Viuda-Martos, M., Serio, A., Delgado-Ospina, J., Pérez-Alvarez. J., Ospina, N., La Tora, S., Palmieri, S. & A. Paparella. (2016). Sub-lethal concentrations of Colombian *Austroeupatorium inulifolium* (H.B.K.) essential oil and effect on fungal growth and the production of enzymes. Industrial Crops and Products. 87, 315-323.

[10] Grande-Tovar, C., Chaves-Lopez, C., Serio, A., Rossi, A. & A. Paparella. (2018) Chitosan coatings enriched with essential oils: Efects on fungi involve in fruit decay and mechanisms of action. Trends in Food Science & Technology. 78, 61-71.

[11] Coy, C. & G. Acosta. (2013). Actividad antibacteriana y determinación de la composición química de los aceites esenciales de romero (*Rosmarinus officinalis),* tomillo (*Thymus vulgaris*) y cúrcuma (*Curcuma longa*) de Colombia. Revista Cubana de Plantas Medicinales. 18(2), 237-246.

[12] Rueda-Puente, E., Juvera, J., Romo, I. & R. Holguín. (2018). Evaluación de la actividad antibacteriana in vitro de aceites esenciales de orégano y tomillo contra Ralstonia solanacearum. Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas. 20, 4251-4261.

[13] Viuda-Martos, M., Ruiz, Y., Fernández, J. & J. Pérez. (2008). Antifungal activity of lemon (*Citrus lemon* L.), mandarin (*Citrus reticulata* L.), grapefruit (*Citrus paradisi* L.) and orange (*Citrus sinensis* L.) essential oils. Food Control 19 (12), 1130–1138.

[14] National Committee for Clinical Laboratory Standards. (1997). "Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically. 4th ed. Approved standard.

[15] Barrera-Necha, L. & L. García-Barrera. (2008). Actividad antifúngica de aceites esenciales y sus compuestos sobre el crecimiento de *Fusarium sp*. aislado de papaya (*carica papaya*). Revista UDO Agrícola. 8 (1), 33-41.

[16] Pérez-Sánchez, R., Infante, F., Gálvez, C. & J.L. Ubera. (2007). Fungitoxic activity against phytopathogenic fungi and the chemical composition of *Thymus zygis* essential oil. Food Sci. Tech. Int. 13 (5), 341-347.

[17] Tian, J., Ban, X., Zeng, H., He, J., Chen, Y. & Y. Wang. (2012). The mechanism of antifungal action of essential oil from dill (Anethum graveolens L.) on Aspergillus flavus. PloS One. 7(1), 30147.

ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE LA CIÉNAGA DE MALAMBO-ATLÁNTICO, USANDO LA MEZCLA SULFATO DE ALUMINIO-ALMIDÓN DE YUCA (*Manihot esculenta*) COMO COAGULANTE

Padilla, Kevin[1]; Pimienta, Gisela[2]; Mercado, Iván[3]

[1] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. keliaspadilla@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. gpimienta@mail.uniatlantico.edu.co

[3] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. GIA (Grupo de Investigación Agroindustrial). Universidad del Atlántico. Colombia. ivanmercado@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En el siguiente estudio preliminar se comparó el porcentaje de remoción de turbidez del agua de la Ciénaga de Malambo-Atlántico, que se obtuvo al adicionar el sulfato de aluminio comercial tipo A y la mezcla sulfato de aluminio-almidón de yuca (*Manihot esculenta*) en una proporción de 9:1, como coagulantes. Se realizó la prueba de jarras con la metodología descrita en la Norma Técnica Colombiana 3903 de 1996, donde el porcentaje de remoción de turbidez empleando sulfato de aluminio fue 70%, mientras que usando la mezcla de sulfato de aluminio-almidón de yuca fue de 68%, para una turbidez inicial del agua de 69 UNT.

Palabras claves: *Prueba de jarras, Remoción, Turbidez.*

1. INTRODUCCIÓN

El sulfato de aluminio-$Al_2(SO_4)_3$, es una sustancia química que se encuentra en forma de cristales, gránulos o polvo de color blanco. También se conoce como alumbre o sal de aluminio [1].

Diferentes estudios la relacionan el estreñimiento crónico y con enfermedades como el Alzheimer, pérdida de la concentración y memoria a corto plazo. Sin embargo, en muchas partes del mundo esta sustancia química es utilizada en el proceso de potabilización del agua y en el tratamiento de aguas residuales [2]. Por tal motivo, una alternativa de sustitución para su uso como coagulante químico son los de tipo natural, como el *Cactus lefaria,* pencas de *Opuntia cochinellifera*, almidón de la yuca (*Manihot esculenta* [3].

Los almidones están conformados por una cadena estructural lineal de amilosa y una estructura ramificada de amilopectina [4]. El almidón de yuca tiene un gran potencial para diferentes actividades, debido a todas las características que tiene, tales como: inodoro, insípido, incoloro, no toxico y biodegradable [5]. Además estos pueden representar una eficiencia representativa, convirtiéndolos en una opción para disminuir los efectos secundarios mencionados en la salud.

Lo anterior motiva a analizar mediante esta investigación, el porcentaje de remoción de turbidez la mezcla sulfato de aluminio-almidón de yuca (*Manihot esculenta*), como coagulante sustituto del sulfato de aluminio.

2. METODOLOGÍA

Inicialmente se realizó un muestreo simple del agua de la Ciénaga de Malambo (Atlántico), se recolectaron 40 L de este líquido, que fueron llevados al laboratorio de Biotecnología de microalgas de la Universidad del Atlántico, donde se determinó la turbidez inicial del agua utilizando un turbidímetro (TB 300 IR, Lovibond).

Se utilizó la metodología estipulada en la NTC 3903 de 1996, que reglamenta la prueba de Jarras en Colombia [6]. Se realizaron las respectivas preparaciones de los coagulantes. Para la primera solución se adicionaron 100 mL de agua destilada en un beaker de 250 mL y se agregó 1 g de sulfato de aluminio comercial tipo A. Este proceso se repitió para la mezcla coagulante químico-natural, utilizaron 0,9 g de sulfato de aluminio y 0,1 g de almidón de yuca.

Se empleó un equipo de jarras (FC6S, VELP) con 6 beackers que se llenaron con 1 L de agua de la ciénaga, luego se les suministraron las distintas dosis de coagulantes previamente preparadas, cuyas concentraciones fueron 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L.

Luego los beackers se llevaron a proceso de agitación rápida a 120 rpm durante un tiempo de 1 minutos. Posteriormente se llevaron a agitación lenta por un tiempo de 20 minutos a 30 rpm. Transcurrido este tiempo se dejó en reposo durante 15 minutos para dar paso a la etapa de sedimentación. Finalmente se extrajo un volumen de muestra y usando un turbidímetro se analizó la turbidez del agua. Los resultados fueron tabulados en el programa Excel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta el agua de la ciénaga de Malambo-Atlántico antes de la prueba de jarras, cuya turbidez inicial fue 69 UNT.

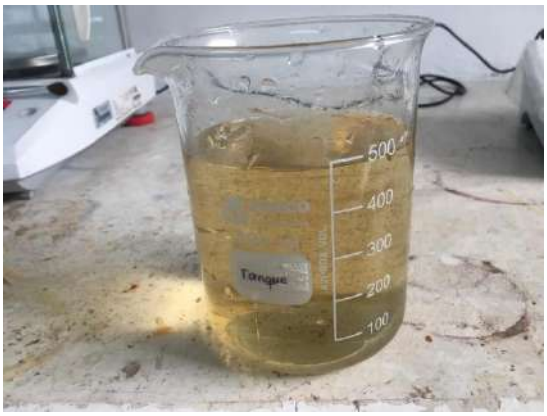


Figura 1. Fotografía que presenta el agua de la ciénaga antes del tratamiento.

La Figura 2 muestra la prueba de jarras usando la mezcla coagulante sulfato de aluminio-almidón de yuca.

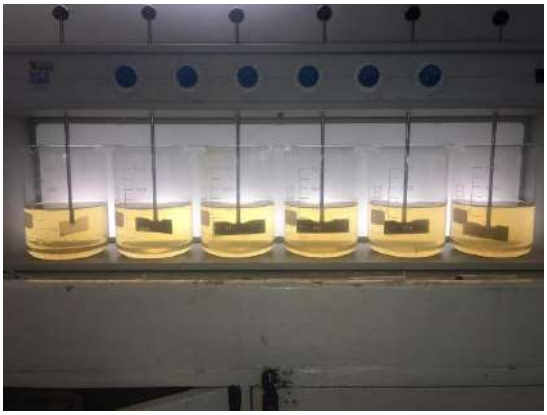


Figura 2. Fotografía que presenta la prueba de jarras para la mezcla coagulante químico-natural.

La Figura 3 representa la turbidez del agua de la ciénaga después de la prueba de jarras, utilizando el sulfato de aluminio como coagulante. En esta se observa que la dosis que obtuvo un mejor comportamiento fue 20 mg/L, con un 70% de remoción de turbidez. Sin embargo, los resultados de otras investigaciones dan a conocer porcentajes de remoción hasta un 99% utilizando sulfato de aluminio como coagulante químico en aguas naturales [7]. Lo anterior se debe a las diferencias de las características fisicoquímicas de las aguas objeto de estudio.

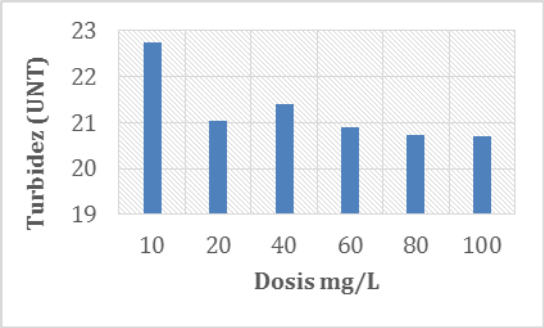


Figura 3. Turbidez del agua después de la prueba de jarras vs Dosis de sulfato de aluminio.

La Figura 4 representa la turbidez del agua de la ciénaga después de la prueba de jarras, utilizando la mezcla del sulfato de aluminio-almidón de yuca en una proporción 9:1, como coagulante. En esta se observa que la dosis que obtuvo un mejor comportamiento fue 80 mg/L con una remoción de turbidez de 68%.

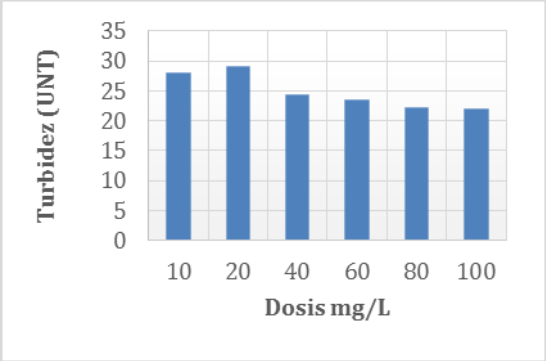


Figura 4. Turbidez del agua después de la prueba de jarras vs Dosis de la mezcla sulfato de aluminio-almidón de yuca.

Al comparar las Figuras 3 y 4, se observa que las dosis de 20 y 80 mg/L, para el sulfato de aluminio y la mezcla sulfato de aluminio-almidón de yuca, respectivamente, mostraron un comportamiento similar.

En otra investigación, se utilizó como coagulante la mezcla sulfato de aluminio-almidón de plátano, logrando reducir hasta 5 UNT la turbidez del agua de un rio [8].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El almidón de yuca puede ser útil para disminuir la cantidad de sulfato de aluminio utilizado para reducir la turbidez de un agua en el proceso de clarificación, con resultados similares a los obtenidos cuando se emplea únicamente el coagulante químico.

5. REFERENCIAS

[1] W. E. Luttrell, "Aluminum sulfate", J. Chem. Heal. Saf., vol. 22, núm. 6, pp. 33–35, 2015.

[2] M. Kawahara y M. Kato-negishi, "LinK Between Aluminum and the Pathogenesis of Alzheimer's Disease: The Integration of the Aluminum and Amyloid Cascade Hypotheses", Int J Alzheimers Dis., vol. 2011, 2011.

[3] R. S. Silvan, J. Ramón, L. Canepa, y R. Hernández, "Mezcla con potencial coagulante para clarificar aguas superficiales", Rev. Int. Contam. Ambie., vol. 28, núm. 3, pp. 229–236, 2012.

[4] Y. Zhao y M. D. A. Saldaña, "Hydrolysis of Cassava Starch / Chitosan and Their Mixtures in Subcritical Water Media", J. Supercrit. Fluids, pp. 1–8, 2018.

[5] C. L. Luchese, T. Garrido, J. C. Spada, I. C. Tessaro, y K. de la Caba, "Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace", Int. J. Biol. Macromol., vol. 106, pp. 834–839, 2018.

[6] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Norma Técnica Colombiana NTC 3903: Gestión Ambiental. Agua. Procedimiento para el método de jarras en la coagulación-floculación del agua. 1998.

[7] R. Enrique, O. Verbel, R. Aguas, I. Darío, y M. Martínez, "Utilización de Tuna (Opuntia ficus indica) como coagulante natural en la clarificación de aguas crudas", Avaces: Investigación en Ingeniería, vol. 11, núm. 1, pp. 70–75, 2014.

[8] J. Laines, j. Goni, R. Adams, y W. Camacho. "Mezclas con potencial coagulante para tratamiento de lixiviados de un relleno sanitario". Interciencia, vol.33, pp. 22-28, 2008.

EVALUACIÓN DE LA PRESENCIA DE METALES PESADOS EN EL CONTINENTE ANTÁRTICO USANDO COMO BIOINDICADOR LA COMUNIDAD DE COPÉPODOS CALANOIDEOS PELÁGICOS

Obando, Yessica [1]; Rincón, Alejandro [1]; Quintero, Andrés[2]; Campos, Néstor[3]; Ibarra, Humberto[4]; Franco, Andrés[5]; Pataquiva-Mateus, Alis[1]

[1]Departamento de Ingeniería. Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano - Colombia

[2]Departamento de Geografía. Facultad de Ciencias Humanas. Universidad Nacional de Colombia - Colombia.

[3]Instituto de Ciencias Naturales. Universidad Nacional de Colombia - Colombia

[4]Centro de Microscopia. Universidad de los Andes - Colombia

[5]Departamento de Ciencias Biológicas. Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano - Colombia

yessicam.obandom@utadeo.edu.co; bernardoa.rinconc@utadeo.edu.co;

afquinteroe@unal.edu.co; nhcamposc@unal.edu.co; hibarraavila@uniandes.edu.co, andres.franco@utadeo.edu.co;

alisy.pataquivam@utadeo.edu.co.

Resumen

En este estudio, se llevó a cabo la determinación, empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), de presencia de metales pesados en muestras de zooplancton, específicamente copépodos calanoideos pelágicos, muestreados de 0-200 m en la Antártica. Los resultados mostraron presencia de aglomerados de metales pesados, especialmente oro, tanto en el exoesqueleto como en los órganos internos del organismo. Aun, cuando los resultados demuestran presencia de metales pesados, es desconocida su fuente.

Palabras claves: Polución, metales pesados, biomonitores, microscopía electrónica de barrido.

1. INTRODUCCIÓN

La Antártica es un territorio continental cubierto por grandes masas de hielo, reclamada por siete Estados (Argentina, Australia, Chile, Francia, Nueva Zelandia, Noruega y Reino Unido) con territorios que lo circundan, y últimamente regulado por diferentes acuerdos internacionales conocidos como el Sistema del Tratado Antártico (ATS, de sus siglas en inglés) (Nyman, 2017).

Hasta la fecha, no se han reportado estudios de países latinoamericanos pertenecientes al Tratado Antártico, como es el caso de Colombia, que permitan evidenciar cómo son las bioacumulaciones de metales pesados en la parte baja de la red trófica marina y menos aun teniendo en consideración tres áreas biogeográficas, con diferentes sistemas de corrientes y dinámica marino-costera, como son: Mar Caribe, Océano Pacífico y Antártica. Hay que destacar que las masas de agua que rodean la Antártida presentan un especial interés científico por sus características particulares, ya que posee altas concentraciones de nutrientes inorgánicos que son consumidos por el fitoplancton permitiendo sostener la red alimentaria del continente blanco y posiblemente la de otros ecosistemas aparte del Antártico (Torres *et al*., 2006). De igual forma el zooplancton encuentra su fuente nutricional en el fitoplancton, como en la materia orgánica suspendida en la columna de agua. Entender la interacción dinámica entre el plancton y los componentes abióticos del ambiente marino es de extrema importancia para comprender la calidad ambiental marina y el estado de salud de los ecosistemas en los que habitan (Rebotim *et al*., 2010). Así pues, la importancia del presente estudio radica en que permitirá observar mediante muestras de una comunidad tipo del plancton (i.e. zooplancton-copépodos), las variaciones en la bioacumulación de metales pesados, producto de la dinámica socio-económica global que libera este tipo de compuesto al medio marino en diferentes partes del mundo, con un especial énfasis en el continente Antártico, el cual se considera un territorio de paz, reserva natural para toda la humanidad y que posiblemente las actividades antropogénicas en diferentes latitudes del mundo, vienen generando un efecto en sus aguas, tal como sucede en los campos de hielo por acción del cambio climático.

2. METODOLOGÍA

Muestreo en campo

La colecta de muestra se realizó en la OPV ARC 20 de Julio de la Armada Nacional de Colombia. Esta investigación se enmarcó dentro de la Expedición Científica Almirante Padilla - Verano Austral 2016-2017 del Programa Antártico Colombiano, programa liderado por la Comisión Colombiana del Océano y cuyo objetivo particular para efectos de las comunidades planctónicas fue determinar los cambios en la composición estructural de la comunidad planctónica asociada a las masas de agua presentes a lo largo del gradiente latitudinal desde Colombia hasta la Península Antártica, como indicadores de conexión biogeográfica entre el trópico y aguas polares. Para efectos de la presente investigación, se harán uso solamente de las muestras de zooplancton encontrados en la Antártida.

Obtención y análisis de muestras de zooplancton e ictioplancton

Los muestreos cualitativos y cuantitativos de zooplancton, que incluyó también colecta de ictioplancton, se llevaron a cabo mediante arrastres verticales utilizando una red bongo con malla de 250 μm y 500 μm de diámetro (Figura 1) respectivamente, y con un sistema de apertura/cierre. Se adelantaron arrastres desde 0 a 200 m de profundidad, con lectura de flujómetro inicial y final, para determinar la distancia recorrida. Posteriormente, se realizó el lavado de la malla con agua de mar filtrada y se almacenaron las muestras en frascos de 125 mL con adición de formol al 8 %, en base de agua de mar y neutralizado con tetraborato de sodio.

Figura 1. Red Bongo con Malla 250 µm y 500 µm de diámetro.

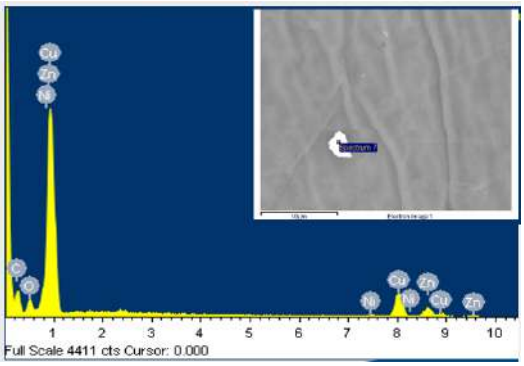
Determinación de metales pesados en copépodos

Las muestras fueron preservadas en cavas de poliestireno expandido de 100 L y una vez en tierra, fueron llevadas a los laboratorios de la Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, donde se realizó la selección de copépodos del grupo *Eucalanidae* a partir del fraccionamiento de la muestra en un separador Folsom y el montaje en cajas de Petri, Placas Bogorov y/o en placas cubre-portaobjetos.

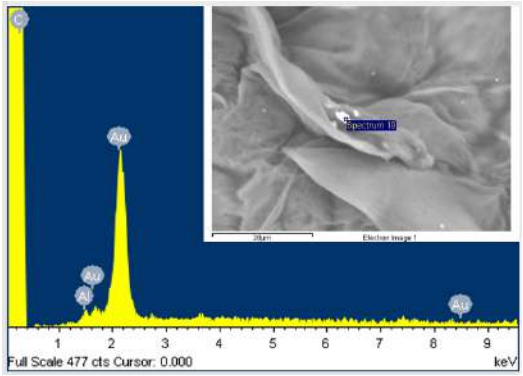
Se realizó la deshidratación de tejidos de los copépodos mediante soluciones sucesivas de etanol, gluteraldehído y finalmente, nitrógeno líquido. Posteriormente, se realizó la metalización de las muestras por *sputtering* con grafito y se analizó su morfología con un microscopio electrónico de barrido (SEM, de sus siglas en inglés JEOL) y su composición semicuantitativa con espectroscopia de energía dispersa (EDS, de sus siglas en inglés).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

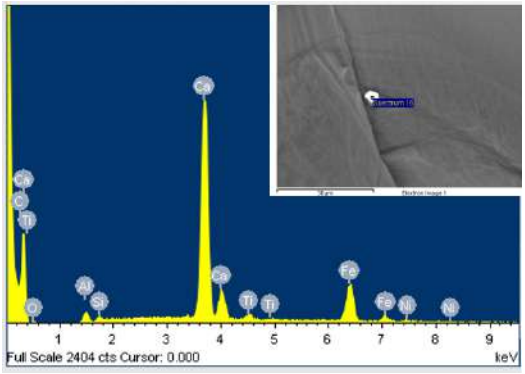
Dentro de los resultados más relevantes, se encontraron aglomerados de tamaño micrométrico (Figura 2), metales tales como calcio y silicio que hace parte de la composición del exoesqueleto de los copépodos; sin embargo, metales tales como oro, bario o titanio que se encuentran en menor concentración en el mar.



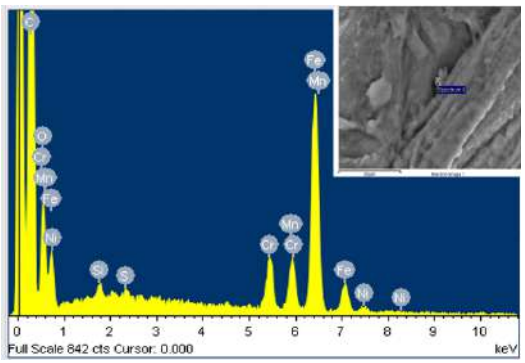
(a)



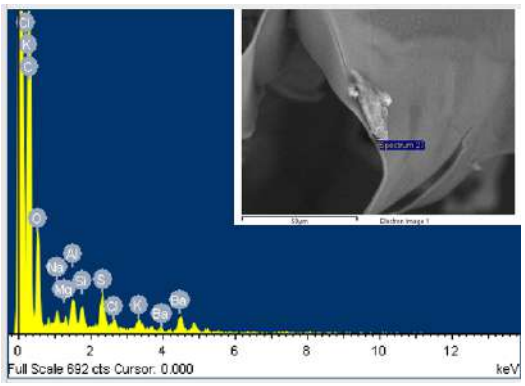
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2. Composición química de los aglomerados de metales pesados encontrados en cinco muestras de copépodos de la Antártida. Los insertos son imágenes de SEM encontrados en tejidos internos. Los metales pesados son (a) Cu, Zn; (b) Au; (c) Ti, Fe; (d) Cr; (e) Ba.

4. CONCLUSIONES

Los resultados preliminares muestran presencia de materiales en tejidos blandos de tamaño considerable, así como presencia de metales pesados en copépodos pelágicos muestreados en la Antártida en el verano Austral 201-2017.

Dentro de los retos que presenta esta investigación se encuentra conocer las posibles fuentes de origen de los metales, los lugares de mayor afectación (otros sitios de muestreo a lo largo del Océano Pacífico), además de la concentración cuantitativa de los metales pesados encontrados.

5. REFERENCIAS

Nyman, E. (2017). Protecting the poles: Marine living resource conservation approaches in the Arctic and Antarctic. *Ocean & Coastal Management*.

Rebotim, A., Voelker, A. y Waniek, J. 2010. Planktonic foraminifera as indicators of water masses north and south of the Azores front/Current: evidence from abundance and stable isotopes data. II Seminario Ibérico IGBP. 6p.

Torres, G., Palacios, C., Calderón, T. y Recalde, S. 2006. Interacción del fitoplancton y zooplancton y sus condiciones oceanográficas durante el verano Austral 2004 (Isla Greenwich-Antártica). Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 19 (1): 153-160.

NON-ADIABATIC DYNAMIC ON THE SINGLET STATES OF 4,4-DIFLUOROBUT-2-ENAL USING TD-DFT AND TSH APPROACHES

Castro, Pedro J.[1,2*]; Castro, Fernando.[1]; Morokuma, Keiji [2]

[1] Programa de Farmacia, Facultad de Química y Farmacia, Grupo de Investigación Max Planck, Universidad del Atlántico, Colombia.

[2] Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606-8103, Japan

* pedrocastro@mail.uniatlantico.edu.co

Abstract

Photochemical reactions of small molecules occur upon irradiation by ultraviolet or visible light, and they are a very important and controversial chemical process in the Earth's atmosphere because they impact our quality of life and health. The hydrofluorocarbons (HFCs) are being highly used in industry as an alternative to the chlorofluorocarbon (CFCs), which are harmful to the ozone layer because of the generation of Chlorine atoms that act as catalyzer to degrade the O_3. The HFCs compounds can lead to fluorinated aldehydes that are very reactive under the sunlight and subsequently generate species that trigger more atmospheric reactions. This work is focused on a theoretical study of the photochemistry of difluoro-crotonaldehyde using static and dynamic calculations by combination of Global Reaction Route mapping (GRRM) and Trajectory Surface Hopping (TSH) approach. The static analysis of the electronic and geometrical structures at the critical points allowed us to rationalize the possible pathways that interconnect the stationary and crossing points in order to get a map of the unimolecular photochemical reactions which take place. After the initial excitations to the $\pi\pi^*$ excited states, the main deactivation channels follow non-adiabatic pathways via S_1/S_0 conical intersections. Ultrafast processes that lead to the early activation of the S_1 govern the decay of the difluoro-crotonaldehyde. Depending on the nature of the S_1 state before the crossing with the S_0, the system can follow several reaction pathways. The main photochemical processes observed were the *cis-trans* isomerization, the Norrish type I reaction (α-cleavage), Norrish type II reaction (γ-hydrogen abstraction) and fluorine photodissociation. The time scale, the molecular deformations and the electronic states implied for the different photochemical processes, as well as how these compete with the photophysical deactivation were discussed.

Keywords: non-adiabatic dynamic, atmospheric reactions, fluorinated aldehydes, computational photochemistry.

1. INTRODUCTION

Photochemical reactions involve the evolution of a molecule along its ground and

excited-state potential energy surfaces (PESs). In the conventional chemistry the molecules evolve along a pathway on a single PES. In many situations, however, the molecules own enough energy (usually by electronic excitation) to reach some geometries where the energies of two electronic states with the same multiplicity are degenerated. Those geometries are known as Conical Intersections (CIs) and make possible that the adiabatic PES driving the time evolution of the system branches and the nuclear wavepacket is allowed to split among the manifold of states, leading to population transfer between different electronic states. This phenomenon is known as non-adiabatic process, and allows the radiationless decay of electronically excited molecular systems.

The most relevant unsaturated compounds of atmospheric interest are the αβ-unsaturated carbonyl species such as acrolein (prop-2-en-1-al) and crotonaldehyde (but-2-en-1-al). Both of these compounds are released into the atmosphere through different sources such as combustion processes and chemical industries.[1] The hydrofluorocarbons (HFCs) can lead to fluorinated aldehydes[2,3] that are very reactive under the sunlight. The photochemistry of simple aldehydes in the gas phase has been widely studied at different excitation energies.[4,5] Recently, photochemistry of fluorinated aldehydes has gained a lot of attention.[6-9] Despite the fact that the photochemistry of crotonaldehyde has been previously studied,[7,10] there are no reports about the unimolecular reactions of its fluorinated derivatives. Therefore, this work is focused on the theoretical understanding of the unimolecular elementary photochemical reactions of the 4,4-difluorobut-2-enal (difluoro-crotonaldehyde). In order to gain a complete theoretical understanding of the photochemical mechanisms it is necessary to determine all of the important non-adiabatic and adiabatic pathways available after the photo-excitation. Considering that this is not an easy task, we used the global reaction route mapping (GRRM) strategy, which is an efficient program that possesses a set of innovative computational methods that allow a theoretical exploration of ground and excited state PESs and their crossing seams in a systematic way. Taking into account that the quantum wavepacket propagation is very time consuming, we treated the non-adiabatic dynamics at the semiclassical level via the Trajectory Surface Hopping (TSH) approach.[11,12]

2. METHODOLOGY

All computational strategies used in this work are based on the Density Functional Theory energies using B3LYP and the d-polarized split-valence 6-31G(d) [13,14] basis set for optimizations and the dunning type aug-cc-pVDZ [15-18] basis set for the excitation energies. To explore the PES of the singlet ground state (S_0), we used a fully automated strategy in GRRM (coupled to Gaussian 09)[19] based on the Single Component (SC) version of the Artificial Force Induced Reaction (AFIR) approach[20,21] with γ=95.6 kcal·mol^{-1}. All minima on the excited states PESs were calculated using the Time-Dependent (TD)-DFT method in combination with the same functional used to explore S_0. All stationary points located on the excited states PESs were confirmed by frequency calculations. As a first approximation for the Minimum Energy Crossing Points (MECP) of the adiabatic target states, we combined the Seam Model Function (SMF) and SC-AFIR approaches to explore the S_3/S_2 and S_2/S_1 intersection spaces. The approximated MECP were re-optimized to Minimum Energy

Conical Intersections (MECI) by the Gradient Projection (GP) method combined with the Branching Plane Updating (BPU) approach.[22] The S_1/S_0-MECIs were also optimized via the BPU approach. In this case, however, the energies were calculated using the Spin-Flip (SF)-TDDFT method.[23-30] The nuclear ensemble approach[31] was used to simulate the absorption spectra of the *cis* and *trans* isomers. An ensemble of geometries around each Frank-Condon (FC) point was generated via a Wigner distribution[32] of non-coupled harmonic oscillators in Newton-X package.[33,34] The absorption spectra were simulated by calculating the cross-section $\sigma(E)$. Once all the critical points were located, non-adiabatic quantum dynamics based on the Trajectory Surface Hopping approach were performed. In this approximation, the wavepacket propagation along the time is approximated by a swarm of semiclassical trajectories evolving on the Born-Oppenheimer PESs of multiple electronic states. The statistical analysis over the ensemble of trajectories (in terms of fraction of trajectories in each electronic state in each time step) is expected to be an approximated representation of the wavepacket density distribution among the excited states as a function of time.[35]

The quantum non-adiabatic dynamics were simulated in Newton-X package, using the electronic energies obtained from Gaussian 09 at the TDDFT(B3LYP)/6-31G(d) level. We simulated 62 trajectories for each isomer (*trans* and *cis*). The maximum time (t_{max}) and the time steps (Δt) used were 300 and 0.5 *fs*, respectively. The trajectories where the $\Delta E(S_1\text{-}S_0)$ was less than 0.2 eV were considered as reaching the *seam*(S_1/S_0). The couplings terms related with the S_0 were not computed because they are not reliable near to the S_1/S_0 conical intersections at the TD-DFT level; a consequence of the multiconfigurational nature of the ground state near to the crossing *seam* and the inability to describe it at the TDDFT level.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Exploring the ground state PES and the relationships with the excited states

The lower ground state minima are schematized in Figure 1. The lower energy species on the ground states are the *keto* and *enol* forms, where each form has the *cis* and *trans* isomers with respect to the CC-CC dihedral angle. The reaction coordinate to transform one specie from **Zone 1** into **Zone 2** is the *cis-trans* isomerization, which entails twisting around the CC=CC double bond in the ground state. This pathway is unlikely to occurs on the S_0, thus, we only studied this reaction along the excited states where the weakening of this double bond takes place. Because of the intramolecular hydrogen bond in the **A** isomer, a *keto-enolization* reaction could take place. It conduces from **A** to **Zone 3**.

The **Zone 4** is expected to be populated only by photochemical reactions originated in **Zone 3**.

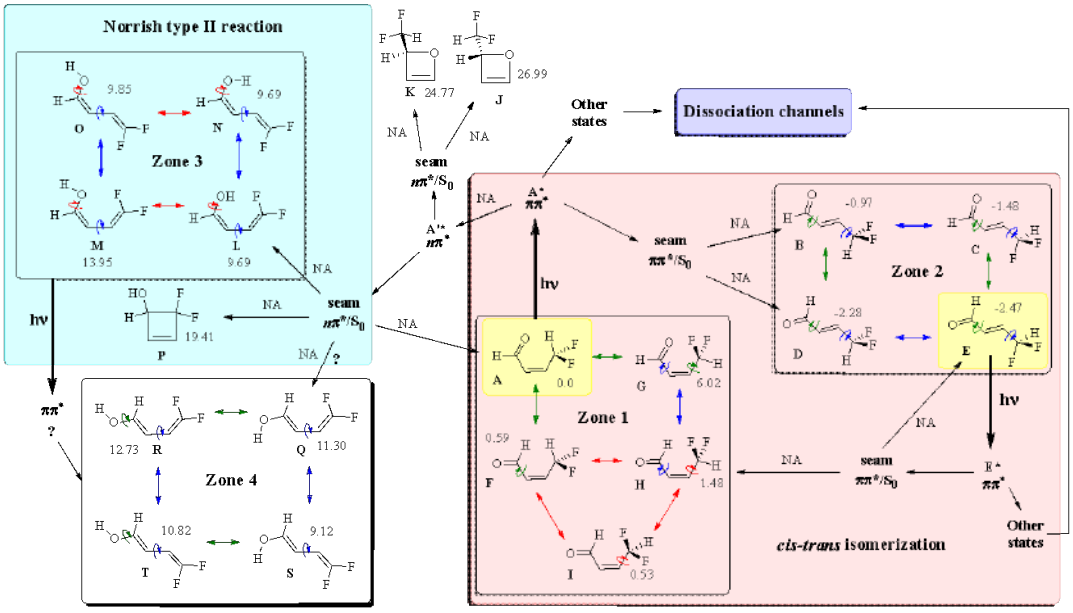


Figure 1. Representation of the lower ground state minima and their hypothetical relationship with respect to the excited states (NA=non-adiabatic process). Energies (in kcal·mol^{-1}) calculated at the B3LYP/6-31G(d) level.

This work was focused in the non-adiabatic connections between the different zones of the nuclear configuration space. As such, only the photochemical mechanisms from the *keto-cis* and *keto-trans* isomers were examined.

Photochemistry from the isomer A (cis-keto)

The initial relaxation direction (IRD), i.e., the direction of the force at the FC geometry, on the ππ* state is shown in the top of Figure 2. The in-plane component leads to a saddle point on the S_2, labeled as TS-S_2(ππ*), belonging to C_s symmetry point group, whose imaginary frequency leads to twisted species. On the other hand, at the FC geometry, the σπ* and *n*π* states have IRDs following only in-plane coordinates towards planar local minima (LM) on the S_1 and S_2, respectively (see the middle and bottom, respectively, of Figure 2).

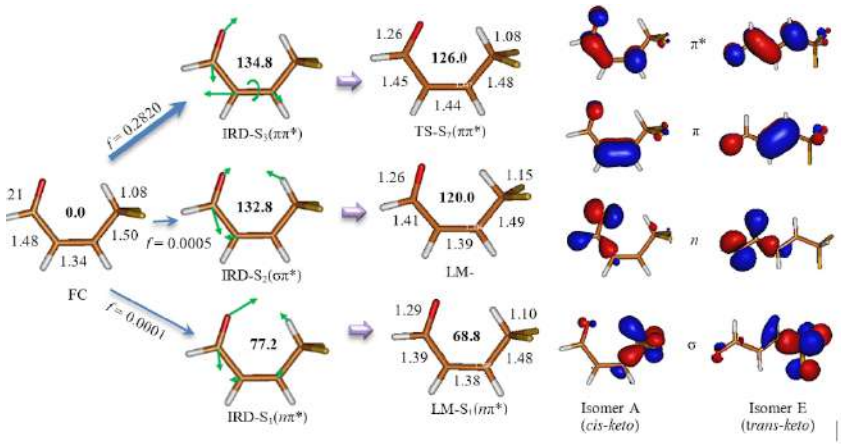


Figure 2. Left: Relative energies (kcal·mol^{-1}) and bond distances (Å) for FC, TS-S_2(ππ*), LM-S_2(σπ*) and LM-S_1(*n*π*) calculated at the TD-B3LYP/6-31G(d) level. The oscillator strengths and the representation of the initial relaxation directions (the direction of the force on the corresponding electronic state) are shown at the FC geometry. Right: Molecular orbitals implied in the single excitations to describe the lower excited states in the **A** and **E** isomers.

There are two equivalent MECI(S_3-ππ*/S_2-σπ*) separated by that may be one transition state conical intersection (TSCI) as shown in Figure 3. These three conical intersections are very similar in energy and geometry. They form a very flat *seam*(ππ*/σπ*) along the CC-CH dihedral angle which is the main component of the coordinate connecting these three conical intersections. In Figure 3, the energies and geometries for the stationary points located along the *seam*(ππ*/σπ*) and one representation of the relationship of this *seam* with respect to the TS-S_2(ππ*) and LM-S_2(σπ*) stationary points are shown. These findings propose that just after the population of the ππ* state, an ultrafast internal conversion to the σπ* state is possible via extended *seam*(ππ*/σπ*). Nevertheless, taking into consideration the inertia acquired by the nuclei during the relaxation on the PES of the ππ* state, the fraction of the population remaining on this state should be larger than the one transferred to the σπ* state. After reaching one S_3/S_2 crossing point in the *seam*(ππ*/σπ*), the fractional population remaining in the ππ* state follows a twisting coordinate until reaching one point of the *seam*(ππ*/*n*π*) whose MECI owns a CC-CC dihedral angle equal to 96° (Figure 4). The *seam*(ππ*/*n*π*) makes possible the population transfer to the S_1(*n*π*) since the ππ* state owns a negative curvature along the CC-CC coordinate with a minimum around 90° while the *n*π* state has a maximum along the same DOF. Depending primarily on the amplitude of the motions of the remaining DOF, the ππ* state could become the S_1 and reach a twisted MECI(S_1-ππ*/S_0). This crossing point was located at 81.0 kcal·mol^{-1} using the SF-TDDFT method, and its CC-CC dihedral angle is 92°.

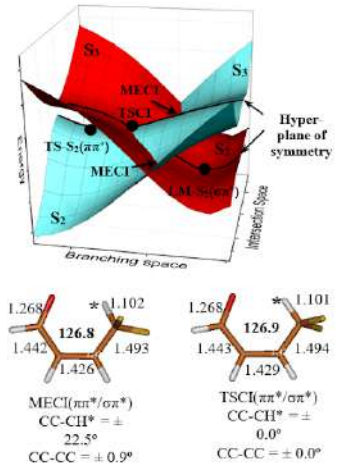


Figure 3. Representation of the *seam*(ππ*/σπ*) respect with the TS-S_2(ππ*) and the LM-S_2(σπ*); energies in kcal·mol^{-1} (bold) and geometries in angstroms and degrees of the MECI and TSCI calculated at the TD-B3LYP/6-31G(d) level.

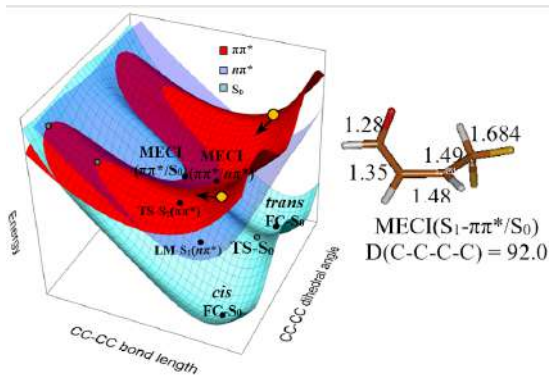


Figure 4. Representations of the PES for the S_0, ππ* and *n*π* states along the CC-CC bond distance and the CC-CC dihedral angle. The σπ* state is omitted for simplicity. The arrows show the main component of the gradient for ππ* states in the FC geometry.

Once the MECI(S_1-ππ*/S_0) is reached, the non-adiabatic decay can be towards the one of the *cis* (**Zone 1** in Fig.1) or the *trans-keto* isomers (**Zone 2** in Fig.1), but, due to the inertia of the nuclei along the twisting coordinate a larger quantum yield for the *trans* isomer is expected.

Trajectories from the A isomer (cis-keto)

Just after the initial excitation to the S_3(ππ*) state, the *seam*(S_3/S_2) is reached. Accordingly, the population of the S_3 drops to ~50% in just 7 *fs* at the same time that the population of the S_2 increases from 0 to ~50%. This ultrafast phenomenon takes place either by internal conversion from the S_3(ππ*) to the S_2(σπ*) state, or by relaxation of the ππ* state to the S_2 without population transfer to the σπ* state. The fraction of trajectories and the average adiabatic populations ( ) for the S_1, S_2 and S_3 are shown in Figure 5.

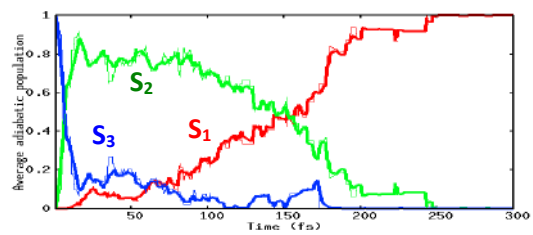


Figure 5. Average fraction of trajectories (thin lines) and average adiabatic population (thick lines) from the **A** isomer for S_1 (red), S_2 (green) and S_3 (blue) as a function of the time (*fs*).

4. CONCLUSIONS Y RECOMMENDATIONS

The ultrafast decay to the ground state is slower in the *cis* isomer given the possibility of a transient equilibration of the ππ*↔σπ* internal conversions that delay the molecule deformations necessary to reach the *seam*(S_1/S_0). The main deactivations pathways from the **A** isomer are the *cis-trans* isomerization (53.2%) and the fluorine dissociation (25.8%). On the other hand, the deactivation from the *trans* isomer mainly leads to *trans-cis* isomerization (36.5%) and photophysical decay to S_0 (31.7%).

5. REFERENCES

1. Grosjean, D. Air Waste Manage. Assoc. 1990, 40, 1664–1668.
2. Elliott S. and Rowland F. *J. Chem. Edu.* 1987, Vol. 64, 5, 387-391.

3. Hurley, M.D.; Misner J. A.; Ball J. C.; Wallington T. J.; Ellis D. A.; Martin J. W.; Mabury S. A.; Sulbaek Andersen M. P. *Phys. Chem. A* 2005, 109, 9816-9826.
4. Pitts, J. N.; Hammond, G. S.; Gollnick, K.; Grosjean, D. John Wiley & Sons: New York, 2007; Vol. 12.
5. Geßner O.; Chrysostom E. t.-H.; Lee A. M. D.; Wardlaw D. M.; Ho M. L.; Lee S. J.; Cheng B. M.; Zgierski M. Z.; Chen I. C.; Shaffer J. P.; Hayden C. C.; Stolow A. *Faraday Discuss*., 2004, 127, 193–212.
6. Kelly, T.; Bossoutrot, V.; Magneron, I.; Wirtz, K.; Treacy, J.; Mellouki, A.; Sidebottom, H.; Le Bras, G. *J. Phys. Chem. A* 2004, 109, 347−355.
7. Chiappero, M. S.; Malanca, F. E.; Argüello, G. A.; Wooldridge, S. T.; Hurley, M. D.; Ball, J. C.; Wallington, T. J.; Waterland, R. L.; Buck, R. C. *J. Phys. Chem. A* 2006, 110, 11944−11953.
8. Antiñolo, M.; Jiménez, E.; Albaladejo, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 15936−15946.
9. Antiñolo, M.; Jiménez, E.; Albaladejo, J. *J. Photochem. Photobiol., A* 2012, 231, 33−40.
10. M. S. Salgado, E. Monedero, F. Villanueva, P. Martín, A. Tapia and B. Cabañas. *Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 2394–2400.*
11. Tully JC.. Faraday Discuss 1998, 110, 407-419.
12. Barbatti, M. *WIREs: Comp. Mol. Sci.* 2011, 1, 620-633
13. W. J. Herhe, R.Ditchfield, J. A. Pople.*J. Chem. Phys.56*, 1972, pp. 2257-2261.
14. P. A.Harihan, J. A. Pople. *Theor. Chim. Acta* 28, 1973, pp. 213-222.
15. Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys*. 1989, 90, 1007–1023.
16. Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys*. 1992, 96, 6796–6806.
17. Woon, D. E.; Dunning, T. H., Jr. *J. Chem. Phys*. 1993, 98, 1358–1371.
18. Balabanov, N. B.; Peterson, K. A. J. *Chem. Phys*. 2005, 123, 64107.
19. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
20. Satoshi Maeda, Yu Harabuchi, Makito Takagi, Tetsuya Taketsugu, and Keiji Morokuma. *Chem. Rec.* 2016, 00, 00–00. DOI: 10.1002/tcr.201600043.
21. S. Maeda and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.* 132, 2010, 241102.
22. Maeda, S.; Ohno, K.; Morokuma, K. *J. Chem. Theory Comput*. 2010, 6, 1538−1545.
23. Shao, Y. H.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. *J. Chem. Phys*. 2003, 118, 4807−4818.
24. Wang, F.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 12191−12196.
25. Minezawa, N.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 12749−12753.
26. Huix-Rotllant, M.; Natarajan, B.; Ipatov, A.; Wawire, C. M.; Deutsch, T.; Casida, M. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 12811−12825.
27. Rinkevicius, Z.; Vahtras, O.; Agren, H. *J. Chem. Phys.* 2010, 133, 114104/1−114104/12.
28. Li, Z.; Liu, W. *J. Chem. Phys*. 2012, 136, 024107/1−024107/14.
29. Bernard, Y. A.; Shao, Y.; Krylov, A. I.. *J. Chem. Phys.* 2012, 136, 204103/1−204103/17.
30. Isegawa, M.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys*. 2013, 138, 134111/1− 134111/13.
31. Crespo-Otero, R.; Barbatti. M. Theor. Chem. Acc. 131, 2012, 1237.
32. Wigner. E. Phys. Rev. 40, 1932, 749-759.
33. Barbatti, M.; Granucci, G.; Persico, M.; Ruckenbauer, M.; Vazdar, M.; Eckert-Maksi´c, M.; Lischka, H. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* 190, 2007, 228–240.
34. Barbatti, M.; Granucci, G.; Ruckenbauer, M.; Passer F.; Pittner J.; Persico, M.; Lischka, H. *NEWTON-X: a package for Newtonian dynamics close to the crossing seam.* 2012. Available at: www.newtonx.org.
35. Barbatti. M.; Crespo-Otero, R. *Top Curr. Chem.* 2014.

REACCIONES CLÁSICAS EN LA SÍNTESIS Y DIVERSFICACIÓN MOLECULAR DEL NÚCLEO DE LA QUINOLINA

Mayra Hernández Trespalacios[1], Armando Bermúdez [1], Carlos Mario Meléndez Gómez[1*]

[1]Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Grupo de Investigación en Química Orgánica y Biomédica. Barranquilla, Colombia.
carlosmelendez@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Se plantea un análisis acerca de la evolución de las estrategias sintéticas clásicas en la diversificación estructural de sistemas quinolínicos, teniendo en cuenta el uso de anilinas mono sustituidas participando en procesos de anulación (Ruta A) y anilinas o-sustituidas usando compuestos α-metilen carbonílicos en procesos de ciclación (ruta B). La ruta A contempla el análisis de estrategias clásicas como la reacción de Skraup, el método de Doebner, la reacción de Doebner-Von Miller y la reacción de Conrad-Limpach. La ruta B consiste en el uso de anilinas *o*-sustituidas y sistemas de tipo carbonilo en procesos de ciclación intramolecular analizando las modificaciones realizadas sobre estrategias sintéticas clásicas como la reacción de Friedländer, y reacción de Pfitzinger, encontrando que los métodos de síntesis clásicos aun posen vigenci en el arsenal de estertagáis sintéticas modernas, generando mejoras en sus procesos y alcanzando altos grados de diversidad estructural.

Palabras clave: quinolinas, métodos de síntesis clásicas, diversificación estructural

1 INTRODUCCIÓN

El núcleo de la quinolina se ha sintetizado utilizando diversas reacciones convencionales o "clásicas" denominadas como Skraup, [1] Doebner-von Miller [2], Friedländer [3]. Pfitzinger [4], Conrad-Limpach, Combes [5]. Estos métodos clásicos de síntesis de compuestos quinolínicos han sido ampliamente estudiados y se han utilizado en la preparación y diversificación molecular del anillo de la quinolina. Los desarrollos en la química de la quinolina han demostrado que las ciclaciones catalizadas por metales o ácidos o las reacciones de cicloadición podrían complementar las síntesis clásicas, ofreciendo alta eficacia, rapidez y una mayor orientación a la diversificación molecular.

En el siguiente trabajo de revisión se han analizado las nuevas estrategias que contemplan el uso de reacciones clásicas en la síntesis y diversificación estructural de sistemas quinolínicos.

2 ESTRATEGIAS PARA LA CONSTRUCCIÓN Y DIVERSIFICACION DEL NUCLEO DE QUINOLINA.

Los enfoques clásicos y modernos para la síntesis de compuestos quinolinicos se basan en el uso de precursores de arilaminas, el análisis de las diversas estrategias utilizadas en la construcción del núcleo de la quinolina sugiere dos rutas sintéticas generales: a) la utilización de anilinas mono-sustituidas. b) el uso de anilinas *orto*-sustituidas ambas acopladas al uso de reacciones de (ciclo) condensación.

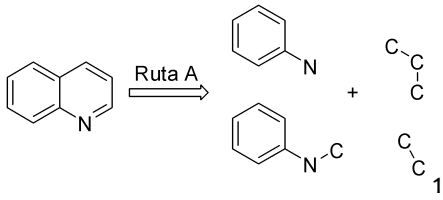


Figura 1.

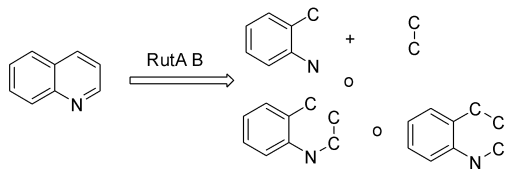


Figura 2.

Particularmente interesante parece el enfoque que emplea aminas primarias aromáticas como el componente donador de nitrógeno nucleofilo como unidad CCN y unidad electrofílica (generalmente compuestos de carbonilo), refiriéndose a las síntesis de Skraup, Doebner-von Miller, Combes y Conrad-Limpach (Ruta A, Figura 1) Otra forma de preparar derivados de quinolina es utilizar anilinas orto-sustituidas (unidad C-C-C-N) y una unidad de dos carbonos, usualmente compuestos carbonilicos que contienen un grupo α-metileno reactivo (Ruta B, Figura 2).

Ruta A. Aril aminas mono sustituidas en la síntesis de compuestos quinolinicos.

Las anilinas mono sustituidas que reaccionan mediante el proceso de anulación permiten la síntesis de compuestos de quinolina. El proceso clásico llamado reacción de Skraup consiste en anilina calentada con glicerol acompañada de un agente oxidante y ácido sulfúrico.

Síntesis de Skraup

La reacción de Skraup es un método clásico de síntesis de quinolina. Fue descrita por el químico checo Zdenko Hans Skraup (1850-1910) y corresponde a la deshidratación de glicerol para formar acroleína y la posterior reacción de condensación con anilina[6]. Diversos protocolos que modifican las condiciones en la reacción de Skraup permiten mitigar esos problemas, como el uso de fosfato de niobio (NbP) como catalizador de ácido heterogéneo [7] diversos medios de reacción verdes como el sulfonato de imidazolio (líquido iónico ácido) (1), en la reacción entre diversas anilinas (2) y glicerol (3) usando calentamiento por microondas, obteniendo diversas quinolinas (4) con buenos rendimientos (Figura 3). Esta metodología elimina el uso de un oxidante exógeno [8].

Figura 3.

Reacción de Doebner

La reacción de Doebner usa anilina, benzaldehído y ácido pirúvico para generar ácido 2-fenilquinolina-4-carboxílico, al igual que la metodología Skraup, esto requiere el uso de condiciones de reacción fuertes, además de largos tiempos de reacción, y los productos se forman con bajo rendimiento. Diversas modificaciones del procedimiento corresponden al uso de nuevos reactivos y condiciones. Los óxidos de metales de transición V2O5 dopados con Fe3O4 catalizan la reacción de Doebner entre el ácido pirúvico (5), diversas anilinas (2) y arilaldehídos (6) en agua como disolvente a reflujo para obtener la 2-aril-quinolin-4-ácido carboxilico (7) (figura 4) [9].

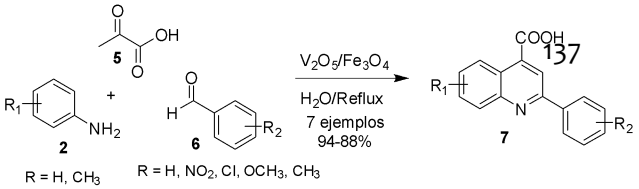


Figura 4.

Una aproximación a la reacción del tipo Doebner, consiste en el uso de aldehídos alifáticos (**8**) con el fin de obtener 2,3-dilaquil quinolina sustituidas (**9**), esta reacción está mediada por el ácido de Lewis $AlCl_3$ usando cantidades estequiométricas de H_2O_2 un oxidante amigable [10]. Una modificación de este método consiste en el uso de un líquido iónico [Bnim] BF_4 (**10**) en la síntesis de 2,3-dialquil y 3-alquilquinolina (**11**) sustituidas [11]. (Figura 5)

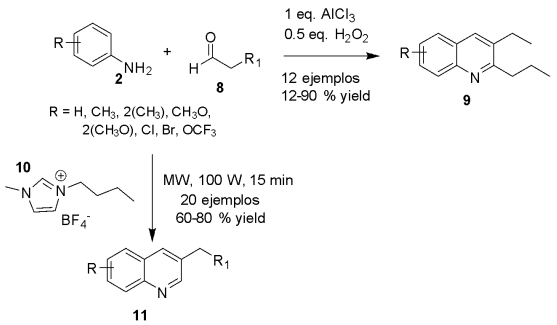


Figura 5.

Reacción de Doebner Von-Miller y Conrad-Limpach

La reacción de Doebner-Von Miller (DVM) es utilizada comúnmente para la obtención de quinolinas 2-sustituidas, utilizando anilinas y aldehídos α, β-insaturados como agente de anulación en un medio ácido, el bajo rendimiento de los productos debido a la polimerización catalizada por ácido del agente carbonílico es la principal limitación. Sin embargo, algunas modificaciones como el uso de ácido de Lewis como catalizador [12] y medios de reacción bifásicos reducen la polimerización aumentando el rendimiento [13].

El uso de dietil acetal (**12**) como agente de anulación de tres carbonos y diversas anilinas (**2**) en un medio de reacción monofásico exento de disolventes orgánicos, proporciona los derivados de quinolina (**13**) con rendimientos moderados a buenos [14]. (Figura 6).

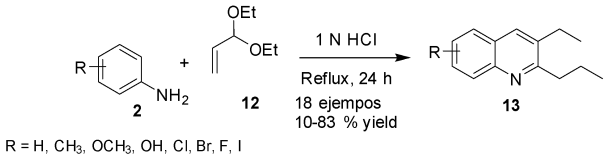


Figura 6.

La reacción de Conrad-Limpach utiliza arilaminas y β-cetoésteres en condiciones térmicas para formar quinolina-4-ols [15]. El uso del ácido canforsulfónico (**14**) (10% en moles) como catalizador de ácido Brönsted en la síntesis de reacción de tres componentes con 3-arilbenzo [f] quinolina (**15**) utilizando β-cetoéster (**16**), 2-naftilamina (**17**) y aldehído aromático (**18**) [16]. (Figura 7)

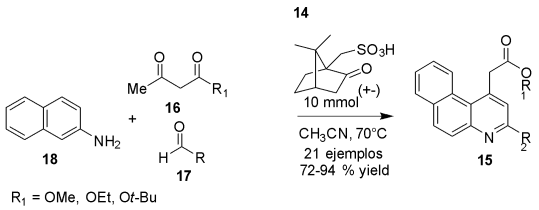


Figura 7.

RUTA B. anilinas orto-sustituidas en la síntesis de quinolinas.

Otra forma de preparar derivados de quinolina consiste en el uso de anilinas *o*-sustituidas y dos unidades de carbono, normalmente usando compuestos de carbonilo que contienen un grupo α-metileno reactivo para completar el proceso de ciclación.

Reacción de Pfitzinger

La reacción de Pfitzinger (también conocida como la reacción de Pfitzinger-Borsche) corresponde a una aproximación divergente a la síntesis de ácidos quinolin-4-carboxílicos sustituidos por la reacción de isatina con compuestos de carbonilo en presencia de una base fuerte (habitualmente hidróxido). A pesar de que los rendimientos son buenos (más del 80%), las condiciones difíciles y las dificultades en la purificación son los problemas más recurrentes en esta metodología [17]. Informes recientes muestran modificaciones en las condiciones de reacción y sustitución en el núcleo de quinolina [18]. La radiación de microondas (190-200 °C) se ha utilizado en un proceso Pfitzinger-decarbocilación para sintetizar quinolina ácidos-4-carboxílicos (**19**), haciendo reaccionar isatina (**20**) y piruvato de sodio (**21**) en medios básicos (NaOH aq) [19]. (Figura 8)

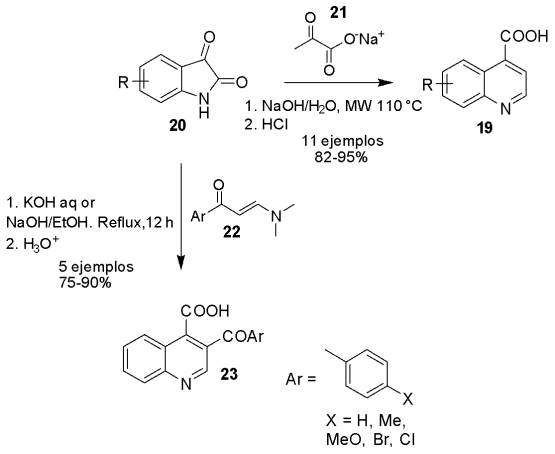


Figura 8.

Agentes de anulación como las enaminonas enantioméricas (**22**), han sido usados agentes 1,3-dicarbonilos en la reacción de Pfitzinger, la isatina (**23**) se calentó a reflujo con diversas enaminonas en presencia de una solución acuosa de KOH o NaOH, seguido de acidificación (HCl aq) para dar los ácidos quinolin-4-carboxílicos con rendimientos buenos a excelentes [20]. (Figura 8)

Reacción Friedländer

La síntesis de Friedländer corresponde a la reacción de 2-aminobenzaldehído y cetonas para formar derivados de quinolina, esta es una reacción muy versátil debido a que diversos grupos funcionales son bien tolerados tanto en los componentes de arilamina como de cetona. Varios ácidos de Brönsted tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido p-toluenosulfónico, ácido sulfónico soportado con PEG, líquidos iónicos funcionalizados con ácido sulfónico y o-bencenodisulfonimida, así como ácidos de Lewis, se han informado como catalizadores efectivos para esta transformación; sin embargo, muchos de estos procedimientos a menudo sufren de fuertes condiciones ácidas, rendimientos insatisfactorios y condiciones difíciles [21].

Los ácidos de Lewis han demostrado ser catalizadores efectivos en la reacción de Friedländer como la mezcla SiO2/ZnCl2 que ha mostrado ser eficientes en la síntesis de compuestos quinolínicos [22]. La síntesis de la quinolina (24) fusionada con benzazepina catalizada por BF3.OEt2 en acetonitrilo a partir del derivado 2-aminobenzaldehído (25), 2-metilindol (26) y diversos aldehídos aromáticos (27) obteniendo los compuestos de quinolina fusionados con un rendimiento bueno a excelente [23]. (Figura 6).

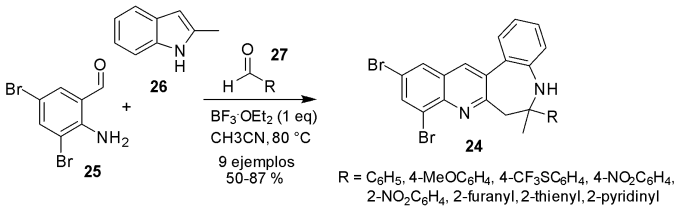


Figura 6.

3 CONCLUSIONES

Los desarrollos clásicos en torno a la síntesis de quinolinas muestran avances importantes en la diversificación de estos sistemas, presentando novedosas aplicaciones que hacen que este tipo de estrategias aún tengan vigencia en los estudios en síntesis orgánica.

4 REFERENCIAS

1. MANSKE, H., Richard, F. & Marshall, K., 1953. The Skraup synthesis of quinolones. Organic Reaction, 7, pp.59–93.
2. HERAVI, M.M., Asadi, S. & Azarakhshi, F., 2014. Recent applications of doebner, Doebner-von Miller and Knoevenagel-Doebner reactions in organic syntheses.
3. MARCO-CONTELLES, J. et al., 2009. Recent advances in the friedländer reaction. Chemical Reviews, 109(6), pp.2652–2671.
4. BUU-HOÏ, P. et al., 1953. The pfitzinger reaction in the synthesis of quinolone derivatives. Journal of Organic Chemistry, 18(9), pp.1209–1224.
5. CURRAN, T.T., 2005. Combes Quinoline Synthesis. In Name Reactions in Heterocyclic Chemistry. pp. 390–397.
6. MANSKE, H., Richard, F. & Marshall, K., 1953. The Skraup synthesis of quinolones. Organic Reaction, 7, pp.59–93.
7. JIN, J. ET AL., 2017. Continuous niobium phosphate catalysed Skraup reaction for quinoline synthesis from solketal. Green Chem., 19(10), pp.2439–2447.
8. AMARASEKARA, A.S. & HASAN, M.A., 2014. 1-(1-Alkylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride Bronsted acidic ionic liquid catalyzed Skraup synthesis of quinolones under microwave heating. Tetrahedron Letters, 55(22), pp.3319–3321.
9. Sl, K. et al., 2017. CODEN (USA): PCHHAX Synthesis, Characterization and Catalytic Application of V 2 O 5 / Fe 3 O 4 as Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Quinoline-4-carboxylic Acid Derivatives. , 9(6), pp.30–36.
10. GUO, Q. et al., 2012. Oxidant effect of H 2O 2 for the syntheses of quinoline derivatives via one-pot reaction of aniline and aldehyde. Synthetic Communications, 42(17), pp.2574–2584.
11. BHARATE, J.B., Bharate, S.B. & Vishwakarma, R.A., 2014. Metal-free, ionic liquid-mediated synthesis of functionalized quinolines. ACS Combinatorial Science, 16(11), pp.624–630.
12. FOTIE, J. ET AL., 2012. Unexpected 5,6,7,8,9,10-Hexahydro-6,6-pentamethylenephenanthridines and 2,3,4,5-Tetrahydro-4,4- tetramethylene-1H-cyclopenta[c]quinolines from Skraup–Doebner– Von Miller Quinoline Synthesis and Their Implications for the Mechanism of That Reaction. The Journal of organic chemistry, 77, pp.2784–2790.
13. Li, X.-G., Cheng, X. & Zhou, Q.-L., 2002. A Convenient Synthesis of 2-Alkyl-8-Quinoline Carboxylic Acids. Synthetic Communications, 32(16), pp.2477–2481.
14. RAMANN, G.A. & Cowen, B.J., 2015. Quinoline synthesis by improved Skraup-Doebner-Von Miller reactions utilizing acrolein diethyl acetal. Tetrahedron Letters, 56(46), pp.6436–6439.
15. REITSEMA, R.H., 1948. The Chemistry of 4-Hydroxyquinolines. Chemical Reviews, 43(1), pp.43–68.
16. GATTU, R. et al., 2016. One-pot three-component regioselective synthesis of C1-functionalised 3-arylbenzo[f]quinoline. RSC Advances, 6(14), pp.11675–11682.
17. SHVEKHGEIMER, M.G.A., 2004. The pfitzenger reaction. (Review). Chemistry of Heterocyclic Compounds, 40(3), pp.257–294.
18. EL-FEKY, S.A., Thabet, H.K. & Ubeid, M.T., 2014. Synthesis, molecular modeling and anti-inflammatory screening of novel fluorinated quinoline incorporated benzimidazole derivatives using the Pfitzinger reaction. Journal of Fluorine Chemistry, 161, pp.87–94.
19. ZHU, H. et al., 2010. Facile and efficient synthesis of quinoline-4-carboxylic acids under microwave irradiation. Chinese Chemical Letters, 21(1), pp.35–38.
20. ELGHAMRY, I. & Al-Faiyz, Y., 2016. A simple one-pot synthesis of quinoline-4-carboxylic acids by the Pfitzinger reaction of isatin with enaminones in water. Tetrahedron Letters, 57(1), pp.110–112.
21. MALEKI, B., Seresht, E.R. & Ebrahimi, Z., 2015. Friedlander Synthesis of Quinolines Promoted By Polymer-bound Sulfonic Acid. Organic Preparations and Procedures International, 47(2), pp.149–160.
22. SOLEIMANI, E., Naderi Namivandi, M. & Sepahvand, H., 2017. ZnCl 2 supported on Fe 3 O 4 @SiO 2 core-shell nanocatalyst for the synthesis of quinolines via Friedländer synthesis under solvent-free condition. Applied Organometallic Chemistry, 31(2), p.e3566.

23. MIN, L., Pan, B. & Gu, Y., 2016. Synthesis of quinoline-fused 1-benzazepines through a mannich-type reaction of a C,N-bisnucleophile generated from 2-aminobenzaldehyde and 2-methylindole. Organic Letters, 18(3), pp.364–367.

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REMOCIÓN DE LA TURBIDEZ DEL AGUA DE LA CIÉNAGA DE MALAMBO-ATLÁNTICO, USANDO LA MEZCLA SULFATO DE ALUMINIO-GELATINA COMO COAGULANTE

Moreno, Gabriel[1]; Ricardo, Iván [2]; Mercado, Ivan[3]

[1] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. gjmoreno@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. Grupo de investigación en biotecnología de microalgas, fisicoquímica aplicada y estudios ambientales. Universidad del Atlántico. Colombia. iricardo@mail.uniatlantico.edu.co

[3] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de ingeniería. GIA (Grupo de Investigación Agroindustrial). Universidad del Atlántico. Colombia. ivanmercado@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En esta investigación se llevó a cabo un estudio preliminar de gran parte del proceso de clarificación del agua recolectada de la ciénaga de Malambo (Atlántico), buscando disminuir la turbidez de las muestras de agua, siendo este parámetro inicialmente 50,3 UNT; posteriormente fue realizado el test de jarras, usando como coagulantes, sulfato de aluminio y gelatina, siendo esta última una alternativa para reducir el uso de coagulantes químicos; empleando dosis de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de sulfato de aluminio y una mezcla de sulfato de aluminio-gelatina (8:2). Se obtuvieron porcentajes de remoción de turbidez mayores al 80%, siendo la dosis de 60 mg/L en relación 8:2 sulfato de aluminio/gelatina la más eficiente.

Palabras claves: *Coagulantes, Remoción, Turbidez.*

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos se han llevado a cabo estudios para desarrollar y obtener coagulantes naturales para la obtención de agua potable, como alternativa a los coagulantes químicos como el sulfato de aluminio, ya que este genera residuos en el agua tratada que se relacionan con enfermedades como el Alzheimer [1]; la coagulación es considerada uno de los tratamientos más importantes en la clarificación del agua, siendo uno de sus objetivos disminuir los niveles de turbidez originados por la presencia de partículas suspendidas en el agua. El empleo de coagulantes naturales permite reducir el uso de coagulantes químicos, obteniendo los mismos resultados favorables en el proceso de clarificación en la potabilización del agua [2].

En la industria ganadera se dan una serie de residuos como huesos, pieles, tendones entre otros, los cuales son utilizados para la obtención de colágeno y posteriormente producir gelatina [3]; por lo tanto, la gelatina es una alternativa viable para ser usada como coagulante en el proceso de clarificación, debido a su capacidad de disminuir la turbidez del agua hasta en un 90%, cuando la turbidez inicial está comprendida en un rango de 50-90 UNT [4]. Por todo lo anterior, surgió la iniciativa de investigar la gelatina como coagulante natural.

2. METODOLOGÍA

Se llevó a cabo un método de muestreo, donde se realizó la recolección de 6 galones (aproximadamente 42 L) de agua de la ciénaga de Malambo, municipio perteneciente al departamento del Atlántico.

Posteriormente el agua recolectada fue trasladada a las instalaciones del laboratorio de Biotecnología de microalgas de la Universidad del Atlántico. Se realizó la medición de la turbidez del líquido con un turbidímetro (TB 300 IR, Lovibond).

Fue utilizado como coagulante químico, el sulfato de aluminio, obtenido en una tienda de compuestos agroquímicos ubicada en el centro de la ciudad de Barranquilla, la gelatina fue obtenida a partir de residuos (tendones, huesos, carnazas y pesuñas) del proceso de producción de plantas de sacrificio de ganado bovino en los municipios aledaños a la ciudad, sometiendo estos residuos a soluciones ácidas llevando a cabo un proceso de hidrolisis, lavados y reducción de tamaño. Luego de 6 semanas se obtuvo la gelatina la cual fue triturada para para facilitar su solubilidad al momento de elaborar la solución coagulante.

Inicialmente se pesó 1 g del coagulante químico, sulfato de aluminio tipo A y posteriormente se disolvió en 100 mL de agua desmineralizada en un vaso de precipitado, luego de obtener la solución homogénea, se seccionó el líquido en 6 dosis de concentraciones diferentes, siendo estas 10, 20, 40, 60, 80, y 100 mg/L.

Para la realización de la mezcla coagulante químico-natural, sulfato de aluminio-gelatina, se realizó una combinación a una escala de 8:2, lo que indica que por 0,8 g de sulfato de aluminio se adicionó 0,2 g de gelatina; después se adicionó la mezcla en 100 mL de agua desmineralizada y se mantuvieron las mismas 6 dosis empleadas en la utilización del sulfato de aluminio únicamente como coagulante.

Para llevar a cabo parte del proceso de clarificación del agua, fue empleado el equipo de jarras (FC6S, VELP) equipado con 6 vasos de precipitado de capacidad de 2 L, donde fueron vertidos 1 L del agua objeto de análisis, teniendo en cuenta los parámetros específicos de la Norma Técnica Colombiana 3903 de 1998, fueron determinados los tiempos y velocidades de agitación para la realización del proceso de coagulación, floculación y sedimentación [5].

Los resultados obtenidos de la prueba fueron registrados y ejecutados con ayuda de programas informáticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El líquido recolectado como muestra objeto de estudio, presentó un valor de turbidez inicial de 50,3 UNT. La Figura 1 muestra el ensayo de jarras antes de realizar la simulación de gran parte del proceso de clarificación, usando como coagulante la mezcla sulfato de aluminio-gelatina en una proporción 8:2, respectivamente.

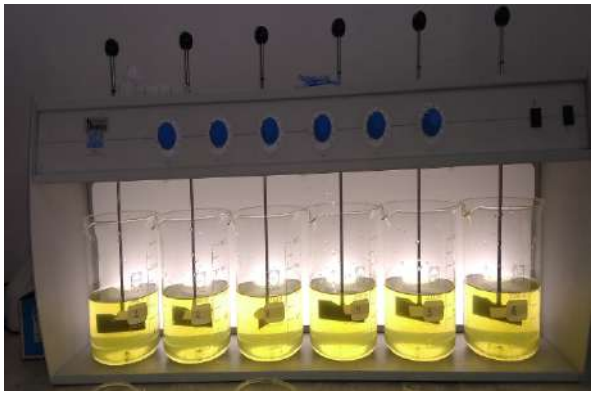


Figura 1. Fotografía que presenta el agua antes de la prueba de jarras, usando la mezcla de coagulantes.

Culminado el ensayo de jarras se tomaron muestras en cantidades significativas de cada beaker presente en el equipo, donde posteriormente se midieron los valores de turbidez.

En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos después de la prueba de jarras empleando el coagulante químico sulfato de aluminio que redujo la turbidez con la que contaba el agua inicialmente, en un porcentaje del 83,97% al utilizar una dosis de 80 mg/L.

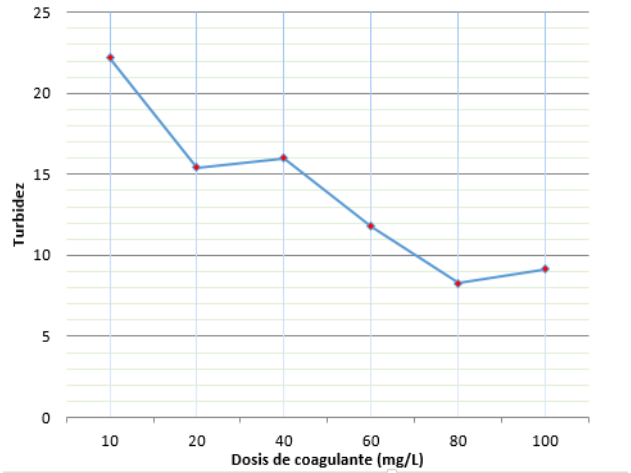


Figura 2. Turbidez final del agua después de la prueba de jarras vs Dosis del coagulante químico.

La Figura 3 presenta el agua después de la prueba de jarras, donde se usó la mezcla coagulante sulfato de aluminio-gelatina.

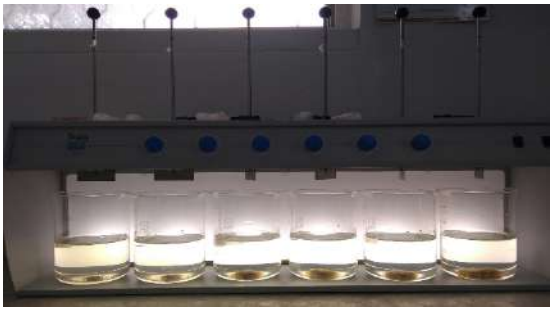


Figura 3. Fotografía que presenta el agua después de la prueba de jarras, usando la mezcla de coagulantes.

La Figura 4 da a conocer que la dosis de 60 mg/L de la mezcla 80% de sulfato de aluminio y 20% gelatina, reduce la turbidez de la muestra inicial a un valor de 9,93 UNT, obteniéndose un porcentaje de remoción del 80,7%. Los valores obtenidos anteriormente pueden ser relacionados con los estudios realizados por Fuentes y otros (2014), quienes disminuyeron la turbidez del agua en un 90%

al utilizar la gelatina como coagulante natural [3].

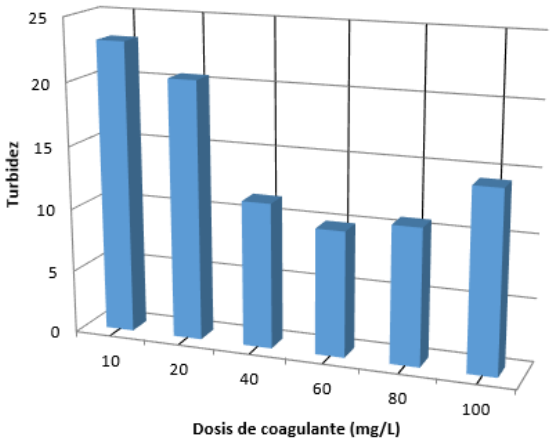


Figura 4. Turbidez final del agua después de la prueba de jarras vs Dosis de la mezcla de coagulantes.

Los resultados de la presente investigación, pueden compararse con los obtenidos por los estudios de Huijun y otros (2018), donde utilizaron una mezcla de gelatina y lignina como coagulante orgánico para la disminuir la turbidez del agua junto con su carga microbiana, obteniendo unos resultados de remoción mayor al 95% [4].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Utilizando la gelatina como coagulante natural mezclado con el sulfato de aluminio, actuando sinérgicamente como coagulante en el proceso de clarificación del agua, se garantiza la reducción de los valores de la turbidez de agua en más del 80%, siendo una alternativa para disminuir utilización de compuestos químicos como el sulfato de aluminio que puede acarrear efectos negativos en contra de la salud.

5. REFERENCIAS

[1] V. Rondeau, D. Commenges, H. Jacqmin-gadda, "Relation between Aluminum Concentrations in Drinking Water and Alzheimer's Disease: An 8-year Follow-up Study". *American Journal of Epidemiology, Vol. 152, num. 1, pp. 59–66, 2000.*

[2] S. Al-Asheh y A. Aidan, "Operating Conditions of Coagulation-Flocculation Process for High Turbidity Ceramic Wastewater", *J. Water Environ. Nanotechnol. J. Water Environ. Nanotechnol*, vol. 2, num. 22, pp. 80–87, 2017.

[3] L. Fuentes, Y. Aguilar, Y. Caldera, y I. Mendoza, "Dispersión gelatinosa de huesos bovinos para la clarificación de aguas con baja turbidez", *Revista Tecnocientifica Uru., num. 7, pp. 71–81, 2014.*

[4] H. Yin *et al.*, "A novel flocculant prepared by lignin nanoparticles-gelatin complex from switchgrass for the capture of Staphylococcus aureus and Escherichia coli," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 545, num. February, pp. 51–59, 2018.

[5] INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Norma Técnica Colombiana NTC 3903: Gestión Ambiental. Agua. Procedimiento para el método de jarras en la coagulación-floculación del agua. 1998.

COMPORTAMIENTO FISICOQUÍMICO Y MICROBIOLÓGICO DE UNA GALLETA A BASE DE HARINA DE QUINUA (*Chenopodium quinoa* Willd) DURANTE SU ALMACENAMIENTO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y TIPOS DE EMPAQUE

Púa Rosado, Amparo Luz[1]; Barreto Rodríguez, Genisberto Enrique[2]; Ospino Pérez, Cindy Lorena[3]; Varela Rivera, Yolima del Rosario[4].

[1] Programa de Nutrición y Dietética. Facultad de Nutrición y Dietética. Grupo de Investigación GRIINSAN. Universidad del Atlántico. Colombia. amparopua@mail.uniatlantico.edu.co.
[2] Programa de Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Grupo de investigación GRIINSAN, Universidad del Atlántico. Colombia. genisbertobarreto@mail.uniatlantico.edu.co.
[3] Programa de Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Grupo de investigación GRIINSAN, Universidad del Atlántico. Colombia. clospino@mail.uniatlantico.edu.co
[4] Programa de Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Grupo de investigación GRIINSAN, Universidad del Atlántico. Colombia. qfvarela.02@gmail.com.

Resumen

El objetivo del estudio fue determinar el comportamiento de una galleta de harina de quinua, durante el almacenamiento, con base en variables de tipo físico, químico y microbiológico. La elaboración del producto se realizó mediante una formulación preestablecida. Se realizaron pruebas físicas, químicas y microbiológicas a muestras almacenadas en empaques de papel kraft y bolsas tricapa metalizadas, a 4, 16 y 30°C durante un período de 90 días, se les aplicó un diseño multifactorial categórico con análisis de varianza multivariable (MANOVA) en bloque completamente aleatorizado con tres factores experimentales: Temperatura, tipo de empaque y tiempo de almacenamiento y cinco variables de respuesta (pH, humedad, cenizas, índice de acidez e Índice peróxidos), para un total de 18 tratamientos por triplicado. Se determinó que el pH promedio fue de 6,46, la humedad de 8,48% hasta los 60 días de almacenamiento en ambos empaques y hasta los 90 días en empaque de papel kraft, cenizas de 2,94% durante los 90 días, el índice de peróxidos presentó un incremento a valores mayores de 10 a partir de los 90 días de almacenamiento; el promedio del índice de acidez osciló entre de 0,22% y 0,19% para los dos tipos de empaque. Los resultados microbiológicos se encuentran dentro de la especificación lo cual hace aceptable y seguro el consumo de este producto.

Palabras clave: empaque, conservación, seguridad, temperatura, tiempo.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo del tiempo, el almacenamiento de los productos alimenticios ha sido uno de los factores de mayor impacto en su conservación debido a que este permite garantizar tanto la calidad del alimento como su presentación comercial. Si bien, para los productos de panadería, el horneado es una etapa en donde se eliminan tanto mohos como levaduras, una vez que el producto ha salido del horno, su manipulación debe ser bajo condiciones estériles, ya que la contaminación por mohos se produce a través del aire. Se conoce que los microorganismos que comúnmente causan el deterioro del pan son los géneros: *Penicillum spp*. y *Aspergillus spp*. Por otro lado, las bacterias tienen la capacidad de sobrevivir al horneado incrementando el riesgo de causar daños en la salud del consumidor [1]. La investigación acerca de la conservación de la harina de quinua obtiene su importancia al observar la necesidad actual de consumo, la

cual se ve aumentada debido a que este alimento, al no contener gluten, está totalmente indicado para las personas con enfermedad celiaca y al ser bajo en carbohidratos puede usarse ampliamente en la dieta de personas con diabetes tipo I o II [2]. Este estudio evaluó el comportamiento de una galleta de harina de quinua durante su almacenamiento, con el fin de encontrar los cambios a nivel fisicoquímico y microbiológico que en esta se producen bajo diferentes condiciones de empaque y temperatura.

2. METODOLOGÍA

Se empleó una formulación preestablecida para la elaboración convencional de la galleta, se acondicionó el producto empleando bolsas de papel kraft y bolsas tricapa metalizadas. El almacenamiento se realizó en el Laboratorio farmacéutico y de cosmética Pineda de Colombia S.A.S, se sometieron muestras de cada empaque a 3 temperaturas (4, 16 y 30°C) por 90 días. Se determinó el pH empleando el método potenciométrico / Official Methods of Analysis (AOAC) 981.12 con un pH-metro marca Boecop referencia PT380, humedad por el método gravimétrico [3] por medio de una termobalanza HB135 marca OHAUS referencia C6246-13, cenizas por método gravimétrico AOAC 923.03 de 2012 [4] empleando mufla marca Terrígeno, e índice de acidez y de peróxidos por métodos volumétricos / AOAC 965.33 [5]. Se analizó una muestra por triplicado en los parámetros fisicoquímicos, cada 30 días a muestras de ambos empaques. Las pruebas microbiológicas se realizaron en el tiempo inicial y el tiempo final del estudio, se analizó una muestra por duplicado en el Laboratorio Angel Bioindustrial de la ciudad de Cali; los métodos y referencias fueron: para la determinación de bacterias mesófilas, el Recuento en placa y la NTC 4519; para coliformes totales, número más probable y la NTC 4458; para *Staphylococcus aureus* coagulasa, Recuento en placa positiva y la NTC 4779 y para mohos y levaduras, Recuento en placa positiva y la NTC 4132.

A los datos de las pruebas fisicoquímicas se les aplicó un análisis de varianza multivariable (MANOVA). Para determinar las medias diferentes se realizó la prueba de comparación de rangos múltiples de Tukey; un valor $p<0,05$ fue considerado estadísticamente significativo. Todas las pruebas se realizaron con los paquetes estadísticos SPSS versión 21.0 para Windows (SPSS, Inc., Chicago), Statgraphics Centurion XVI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Elaboración de galletas a base de harina de quinua.

Se realizó un lote de 100 galletas de 50g cada una, horneándolas a 112°C por 11 minutos en un horno eléctrico con termostato, seguidamente se procedió a realizar el empacado descrito anteriormente.

3.2 Almacenamiento.

Se realizó manteniendo 16 galletas de cada empaque a 4°C en un enfriador vertical marca Inducol modelo VV-20BL1CDLP-INV, a 16°C en un cuarto de almacenamiento y a 30°C en un horno de estabilidad marca Memmert, verificando diariamente bajo un registro de control las variables de humedad y temperatura.

3.3 Pruebas fisicoquímicas.

pH. Presentó valores cercanos a la neutralidad (pH>6), sin embargo, el valor más bajo obtenido fue de 6.2 en el empaque metalizado a los 60 días a una temperatura de 30°C. Según la Norma Técnica Colombiana (NTC) 1241, el pH permitido de las galletas sin relleno es de mínimo de 5.6 y máximo 9.5, de acuerdo a lo reportado [6], la inclusión de otras harinas en productos elaborados con harina de trigo representa una disminución significativa del pH, sin embargo, se evidenció que en los productos elaborados a partir de harina de quinua no se ve afectado este parámetro como se muestra en la figura 1.

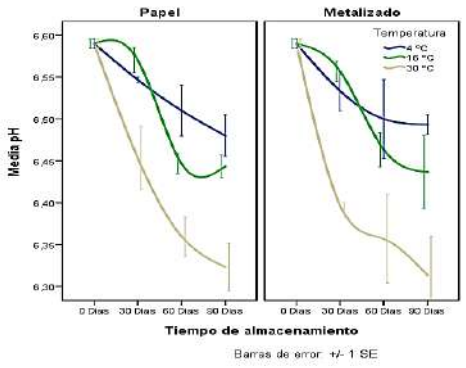


Figura 1. Efecto del tiempo de almacenamiento y temperatura sobre el pH de la galleta en dos tipos de empaques.

Humedad. Los resultados obtenidos se ajustan a lo establecido en la NTC 1241 [7] que establece un máximo de humedad de 10%, lo que se relaciona con lo establecido en el código Alimentario Argentino, art. 682 [8], en donde se establece un máximo de 13,5%. Se evidenció un aumento de la humedad en la temperatura de 30ºC en el empaque metalizado en el periodo de 60 a 90 días de almacenamiento de la galleta, en la figura 2 se observan las interacciones entre el tiempo de almacenamiento, la temperatura y los tipos de empaque utilizados, en donde se verifica que las muestras adsorbieron más agua a los 16° y 30° que a los 4°C, esto debido a que las moléculas de agua se enlazan con los componentes del producto, tales como carbohidratos, proteínas y celulosa, provocando una reacción exotérmica, que disminuye con el aumento de la temperatura [9].

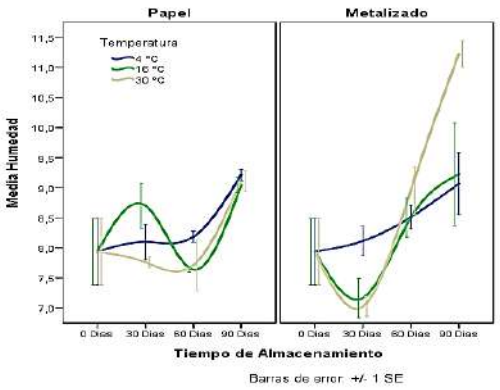


Figura 2. Efecto del tiempo de almacenamiento y temperatura sobre el porcentaje de humedad de la galleta en dos tipos de empaques.

Cenizas. Los valores obtenidos oscilan entre 2,53 y 4,11% para todos los tratamientos, valores congruentes con los obtenidos en un estudio realizado sobre la determinación de cenizas para la harina de quinua en el cual se obtuvo un valor de 3,27 para base húmeda y 3,71 para base seca [10]. En la figura 3 se observa que a partir del día 30 de estar almacenada la galleta se evidenció un aumento importante del porcentaje de ceniza en el empaque de papel a una temperatura de 30ºC y posteriormente disminuye por debajo de los valores de referencia al terminar los 90 días, posiblemente este fenómeno se debió al porcentaje de agua durante el almacenamiento o en la adsorción de agua en el transcurso del pesaje del crisol con residuo [11].

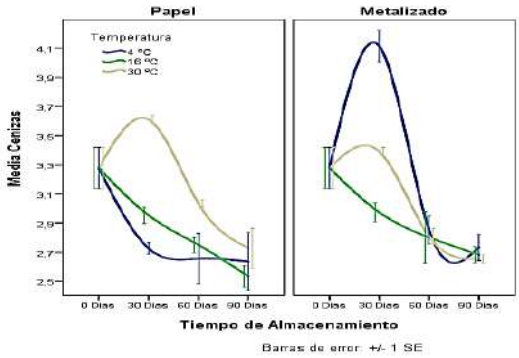


Figura 3. Efecto del tiempo de almacenamiento y temperatura sobre el porcentaje de Cenizas de la galleta en dos tipos de empaques.

Índice de peróxidos. Los valores promedios se encuentran entre 3,048 y 12,210 mEq/Kg, observándose que valores mayores a 10 se obtuvieron de muestras tomadas a los 90 días. La aplicación del test de Tukey, indicó que el índice de peróxidos durante los tres periodos de almacenamiento fue diferente, observándose un incremento a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento. En la figura 4 se observa la relación lineal que existe entre la temperatura y el índice de

peróxidos a través del tiempo; según lo reportado [12] el índice de peróxidos después de 90 días de almacenamiento fue de 15 mEq/Kg de materia grasa.

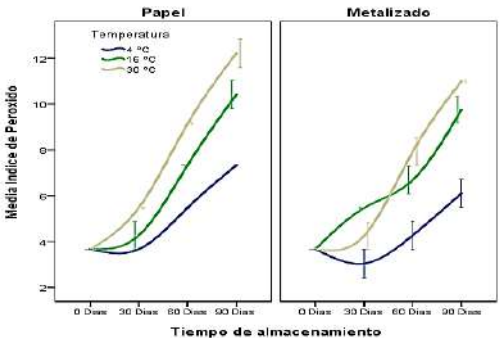


Figura 4. Efecto del tiempo de almacenamiento y temperatura sobre el porcentaje del índice de peróxido de la galleta en dos tipos de empaques.

Índice de acidez. El promedio obtenido para la acidez durante los 90 días de almacenamiento fue de 0,209%. Al comparar este resultado con los valores estimados por el Codex alimentario que indica un valor permitido de hasta 4% [13], se determina que se mantiene en el rango para ácidos grasos conformados por ácido docosahexaenoico (DHA) y ácido eicosapentaenoico (EPA). El estudio sobre elaboración y evaluación nutricional de galletas con quinua y guayaba deshidratada reportó un valor de acidez de 0,23% [14], similar al obtenido en esta investigación. En la figura 5 se observa que el índice de acidez presentó tendencia al aumento con el transcurso del tiempo.

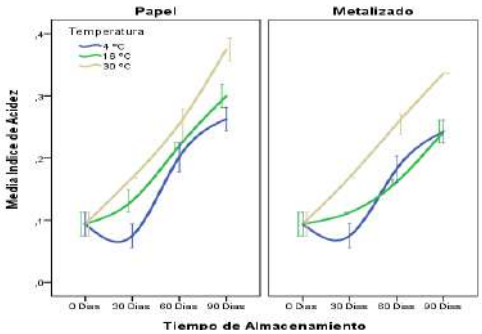


Figura 1. Efecto del tiempo de almacenamiento y temperatura sobre el porcentaje del índice de acidez de la galleta en dos tipos de empaques.

3.4 Pruebas microbiológicas.

A partir del análisis de **recuento de bacterias aerobias mesófilas** se evidenció crecimiento en muestras del empaque de papel kraft almacenadas a las 3 temperaturas de análisis observándose que a 4°C se obtuvo el mayor crecimiento (120 UFC/g), de esta forma, se determina que la velocidad de crecimiento empleando el empaque de papel para este tipo de productos es mayor a baja temperatura, así mismo se observó crecimiento en muestras empacadas en bolsas metalizadas y almacenadas a 16°C al obtener un conteo de 110 UFC/g, de lo que se infiere que la velocidad de crecimiento es más rápida a esta temperatura.

Con relación a los análisis de **recuento de coliformes totales, recuento de *Staphylococcus aureus* coagulasa positiva y recuento de mohos y levaduras** se obtuvieron valores debajo del límite establecido en la NTC 1241 (Tabla 1). El bajo crecimiento de microorganismos en el producto pudo deberse a la actividad antifúngica de las saponinas contenidas en la harina de quinua; se ha comprobado que las saponinas inhiben el crecimiento de la mayoría de hongos y bacterias [15].

Tabla 1. Resultados de las pruebas microbiológicas

PRUEBA	RESULTADO (UFC)	NTC 1241 (UFC)
Recuento de bacterias aerobias mesófilas	120	1000
Recuento de Coliformes totales	<10	<10
Recuento de *Staphylococcus aureus* coagulasa positiva	<100	<100
Recuento de mohos y levaduras	<10	Max 50

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El proceso de elaboración de galletas a base de harina de quinua presentó características favorables durante la elaboración, observándose la óptima homogenización de

las materias primas. El resultado de las pruebas fisicoquímicas permitió determinar las condiciones de almacenamiento más favorables para la galleta de harina de quinua, las cuales se dan a los 16°C, en bolsas de papel kraft. La implementación de técnicas seguras de higiene y materias primas de calidad contribuyeron a la obtención de un producto que cumple los estándares de calidad durante un máximo de 60 días. Se recomienda realizar un proceso de secado de la muestra antes de realizar el análisis de determinación de cenizas, así como evaluar el tiempo de vida útil con diferentes concentraciones de harina de quinua en combinación con cereales o frutos secos.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Salgado A, Jiménez M. Métodos de control de crecimiento microbiano en el pan. Udlap. 2012;6(2):160-172.

[2] Sánchez S. Un super alimento ideal para celiacos. La República [internet]. Costa Rica. 2017 [actualizado may 2017; citado 12 mar 2018]. Disponible en: https://www.larepublica.net/noticia/un-super-alimento-ideal-para-celiacos.

[3] Tirado D, Montero P, Acevedo D. Estudio Comparativo de Métodos Empleados para la Determinación de Humedad de Varias Matrices Alimentarias. Citrevistas [Internet]. 2015 [citado 13 may 2018]; 26(2):3-10. Disponible en: http://www.scielo.cl/pdf/infotec/v26n2/art02.pdf

[4] A.O.A.C. 923.03 19th Edition Official Method of analysis of ash determination in cereals and cereal products (Incineration at 900 ° C). 2012.

[5] A.O.A.C. 965.33 19th Edition Official Method of analysis Peroxide Value of Oils and Fats. 2012.

[6] Díaz, L; Acevedo, I; García, O. Evaluación fisicoquímica de galletas con inclusión de harina de bledo (*Amarantus dubius Mart*). [Internet]. Barquisimeto. Universidad centroccidental Lisandro Alvarado. [Citado 23 ago 2018]. Disponible en: http://revencyt.ula.ve/storage/repo/ArchivoDocumento/asa/n1/art02.pdf

[7] NTC 1241. Disponible en: https://www.icbf.gov.co/sites/default/files/ft-12_galleta_tipo_wafer_fortificada.pdf

[8] Fao.org [Internet]. Estados Unidos: Fao; 2011 [actualizado 2011; citado 16 mar 2018]. Disponible en: http://www.fao.org/docrep/017/aq287s/aq287s.pdf

[9] Vega, A; Lara, E. Isotermas de adsorción en harina de maíz (*Zea mays. L*). Cien. Tecnol. Aliment. 2006;26(4):821-827.

[10] Díaz, L; Acevedo, I; García, O. op. Cit., p. 829.

[11] Madeleyne Márquez betsy, refrigeración y congelación de alimentos: terminología, definiciones y explicación siguas. Disponible en: http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/4188/IAmasibm024.pdf?sequence=1&isAllowed=y

[12] Gutiérrez P. Elaboración de galletas con semilla de Chía (Salvia hispánica) como alimento funcional con aporte de ácidos grasos omega 3. Santiago de Chile: 2007.

[13] Codex STAN 19-1981. Norma para grasas y aceites comestibles no regulados por normas individuales. 2015.

[14] Cabezas A. Elaboración y evaluación nutricional de galletas con quinua y guayaba deshidratada. Escuela superior politécnica de Chimborazo. Ecuador; 2010.

[15] Woldemichael G, Wink M. Identification and Biological Activities of Triterpenoid Saponins from Chenopodium quinoa. J. Agric. Food Chem. 2001.

EVALUACION ANALITICA DE MERCURIO EN SEDIMENTOS DE CHONTILLOZA,SANTA ROSA (CAQUETA) Y LIMITES CON PUTUMAYO

Guzmán, Arbey[1]; Merlano -Suarez Armando[2] , Barbosa, Aida Liliana[1]

[1] Programa Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Investigación en Catálisis y Nuevos Materiales (LICATUC). Universidad de Cartagena. Colombia.

[2] Facultad Ciencias Agropecuarias-Universidad de la Amazonia Florencia -Caquetá – Colombia.
aguzmanb1@unicartgena.edu.co

Resumen

El contenido de mercurio en muestras de sedimentos obtenidas en puntos del rio Putumayo y Caquetá, Colombia, fue determinado por digestión en agua regia y cuantificación por el método del vapor frío-absorción atómica (CVAAS). Los niveles de Hg en las muestras analizadas estuvieron en los intervalos de 0,204 a 0,658 mg/kg para CVAAS. Encontrándose concentraciones significativas o la más alta en la zona de Santa rosa (aguas adentro). Estos resultados muestran migración del mercurio de tipo antropogenico, como agente contaminante en zonas apartadas del rio putumayo y Caquetá.

Palabras claves: sedimentos, absorción atómica de vapor frío, Mercurio.

1. INTRODUCCIÓN

Tanto el mercurio inorgánico Hg(II), como el metilmercurio, forman complejos estables con la materia orgánica del suelos (MOS) y de los sistemas acuáticos, el metilmercurio constituye solo una pequeña parte de mercurio total en suelo y agua; sin embargo, presenta una alta toxicidad y grado de bioacumulación, tanto así que se ha establecido por ejemplo que del 80 al 99% del mercurio total reportado en pescado es metilmercurio.[1].

Los ríos son los ecosistemas que más se afectan por la presencia del mercurio debido a la formación de rutas de transporte hacia las llanuras aluviales de la cuenca, produciendo un incremento de la concentración en las zonas bajas, además de potencializar los procesos de re-suspensión de los sedimentos en cada período de inundación, permitiendo su ingreso en la biota acuática, en especial en los peces [2].

En Colombia debido a la actividad minera (principalmente la aurífera) en los ríos amazónicos, está magnificando, la contaminación por mercurio, en aguas, sedimentos y peces del rio Amazonas [3]. Las metodologías de cuantificación de mercurio total principalmente por técnicas de Espectroscopia de Absorción Atómica con

Vapor Frio (CV-AAS) y por analizadores directos de mercurio.

Los metales pesados que son lixiviados por actividades industriales y mineras suelen acumularse tanto en los limos como en las arcillas (tamaño de grano < 63 µm), que se encuentran presentes en los sedimentos de los sistemas ribereños y marino-costeros, por lo cual es conveniente realizar un tamizado cuidadoso de la muestra para la posterior determinación de metales en esta fracción fina [4,5]. En este trabajo se analizaron sedimentos en tres puntos estratégicos del rio putumayo y Caquetá respectivamente. Muy lejanos de la zona de extracción minera y dragado industrial. Con el fin de mirar la migración del mercurio y su presencia en sedimentos alertando el daño ambiental actual de un ecosistema poco transitado por el hombre [6]. Un especial énfasis fue dado al protocolo de tamizado de la muestra de sedimentos.

2. METODOLOGÍA

Área de estudio: Los puntos de recolección de la muestra se establecieron en los ríos Caquetá en Chontilloza (00°49´55.1”N / 075°32´22.1”W; 00° 51' 71.1"N / 075° 34' 17.9"W), Santa Rosa (075° 28' 49.1" N / 00° 45' 20.7"W; 00° 46' 47.5" N / 075° 28' 42.4"W) y putumayo (00° 58' 52.04" N / 075°56' 16.5" W; 001° 00' 22.7" N / 075°56' 03.2" W;) (Figura1).

La recolección de la muestra se realizó con una draga para sedimentos superficiales. El funcionamiento de este sistema se basa en un mecanismo sencillo de cierre de la cuchara, lo que le confiere una alta eficacia en la toma de muestras.

Figura 1. Draga empleada para la toma de sedimento superficial. Marca ecodym

Construida en acero inoxidable 316. Capacidad de carga de 2 a 3 Kg de muestra.

Para el tratamiento a muestras: Se usó el método de medición 7473 de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos.

Limpieza del material analítico: Se utilizó detergente neutro y agua destilada como limpieza previa de las cubetas de cuarzo, sumergiéndolas luego durante 6 horas en una solución de HNO3 al 10 % (v/v) a temperatura ambiente. Las cubetas se enjuagaron tres veces con agua ultra pura desionizada.

Figura 2. Lugares de muestreo en afluentes del rio putumayo y Caquetá. Fuente: Google. Editado por los autores.

Para el almacenamiento se usaron recipientes plásticos. Las muestras recolectadas se almacenaron en bolsas plásticas con cierre hermético, se secaron a temperatura ambiente y se protegieron de la luz por una semana. Una vez secas se maceraron con un mortero de ágata y posteriormente fueron tamizadas. Se usaron tamices de malla 14, 40 y malla 100, el tiempo de tamizaje fue de 10 minutos. Ver figura 2.

Figura 3. Tamizaje de sedimentos Santa Rosa aguas adentro.

Para el análisis se usó la metodología de cuantificación de mercurio total principalmente por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica con Vapor Frio (CV-AAS) [4]

Muestras de sedimentos tamizadas con el protocolo desarrollado de 1,0g aproximadamente, fueron colocadas en tubos de digestión que contenían 15 ml de agua regia. Se realizó una pre digestión en frío por dos horas y luego los tubos fueron colocados en un bloque de digestión de aluminio previamente calentado a 150°C por una hora. Se agregaron 5ml de agua bidestilada y se dejó en reflujo por media hora. Una vez frío se filtró a través de papel Wathman 41 y el extracto de diluyó a 100ml en un balón aforado. [7]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En Colombia no existen normas que establezcan Límites Máximos Permisibles (LMP) para metales en sedimentos; por lo tanto, los resultados de este estudio se compararon con las guías canadienses CEQG que establecen valores de referencia de metales en sedimentos de cuerpos de agua continental [8]. El mercurio biodisponible en sedimentos supera el umbral de 0,17 mg/ Kg en todos los puntos analizados correspondientes a los ríos putumayo y Caquetá. Encontrándose niveles muy altos (0,658mg/Kg) en Santa Rosa (Aguas Adentro), sobrepasándose los limites en un 35,4% de Hg. Ver tabla 1-2.

Tabla 1. Concentración de Mercurio en sedimentos.

N°	MUESTRA	PESO (g)	Hg (µg/L)	Hg (mg/L)
1	SCAA	1,0735	3,805	0,354
2	SCB	1,0525	2,644	0,251
3	SCPRC	1,0954	2,240	0,204
4	SSRAA	1,0364	6,825	0,658
5	SMDRC	1,0081	3,250	0,322
6	SBSR	1,1178	3,030	0,271

SCAA: Sedimentos Chontilloza (Aguas Adentro)

SCB: Sedimentos Chontilloza Bocana

SCPRC: Sedimentos Cauce principal Rio Caquetá

SSRAA: Sedimentos Santa Rosa (Aguas Adentro)

SMDRC: Sedimentos Margen Derecho Rio Caquetá (Frente Balestrera)

SBSR: Sedimentos Bocana Santa Rosa

Los valores altos de Hg en los ecosistemas acuíferos se localizaron en la zona baja y centro de las cuencas. La movilidad del Hg en el suelo es baja, dependiendo de su estado químico, y aunque puede formar diferentes especies iónicas, no es muy móvil durante los procesos de meteorización y su esparcimiento es bastante limitado. Esto permite explicar la mayor concentración de Hg a mayor profundidad. En los valores más bajos podrían estar asociados a la escorrentía, donde el Hg se mueve a través de agua y sedimentos [9].

Tabla 2. Límites permisibles de Hg en sedimentos establecidos por la norma canadiense (CEQG)

NORMA		MERCURIO (mg/Kg)
CEQG	ISQG	0,170
	PEL	0,486

CEQG: Guías de Calidad Ambiental Canadiense (por sus siglas en inglés, Canadian Environmental Quality Guidelines) para sedimentos de cuerpos de agua continental.

ISQG: Guía Provisional de Calidad del Sedimento (por sus siglas en inglés, Interim Sediment Quality Guideline).

PEL: Nivel de Efecto Probable (por sus siglas en inglés, Probable Effect Level).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los niveles de mercurio presentes en sedimentos en los puntos estratégicos del rio Putumayo y Caquetá son relativamente altos. Las fuentes de contaminación son de origen antrópico, por lo que se hace necesario monitorear estos puntos e implementar planes de mitigación. Armando Merlano agradece a Corpoamazonia.

5. AGRADECIMIENTOS

A la vicerrectoría de investigación de la Universidad de Cartagena por el plan de sostenibilidad 2015-2018. Arbey Guzmán agradece a Unicartagena su beca matrícula para estudios de química 2017-2018.

6. REFERENCIAS

[1] T. Karlsson, Complexation of Cadmium , Copper and Methyl Mercury to Functional Groups in Natural Organic Matter. 2005

[2] M. Roulet et al., ―Spatio-temporal geochemistry of mercury in the waters of the Tapajós and Amazon rivers, Brazil,‖ Limnol. Oceanogr., vol. 46, no. 5, pp. 1141–1157, 2001

[3] G.-M. B. Nuñez-Avellaneda M, Agudelo Cordoba E., ―Un análisis descriptivo de la presencia de mercurio en agua, sedimento y peces de interés socio-económico en la amazonia colombiana,‖ 2015.

[4] Betancourt, O., Narváez, A., & Roulet, M. (2005). Small-scale Gold Mining in the Puyango River Basin,Southern Ecuador: A Study of Environmental Impacts andHuman Exposures. Ecohealth, 2(4), 323-332. doi: 10.1007/s10393-005-8462-4

[5] COGUA, Pilar; CAMPOS-CAMPOS, Néstor Hernando and DUQUE, Guillermo.CONCENTRACIÓN DE MERCURIO TOTAL Y METILMERCURIO EN SEDIMENTO Y SESTON DE LA BAHÍA DE CARTAGENA, CARIBE COLOMBIANO*. Bol. Invest. Mar. Cost. [online]. 2012, vol.41, n.2, pp.267-285. ISSN 0122-9761.

[6] USEPA. United States Enviromental Protection Agency. 2007. SW-846 Test Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Descomposition, Amalgation and Atomic Absortion Spectrophotometry. 17p.

[7] (PDF) Comparación de métodos para el análisis de mercurio en suelos procedentes de el Callao, Estado Bolívar, Venezuela. Available from: https://www.researchgate.net/publication/237033015_Comparacion_de_metodos_para_el_analisis_de_mercurio_en_suelos_procedentes_de_el_Callao_Estado_Bolivar_Venezuela [accessed Dec 21 2018].

[8] Laino-Guanes, Rafaela María, Bello-Mendoza, Ricardo, González-Espinosa, Mario, Ramírez-Marcial, Neptalí, Jiménez-Otárola, Francisco, & Musálem-Castillejos, Karim. (2015). Concentración de metales en agua y sedimentos de la cuenca alta del río Grijalva, frontera México-Guatemala. Tecnología y ciencias del agua, 6(4), 61-74. Recuperado en 03 de febrero de 2019, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2007242220150004 00004&lng=es&tlng=es.

[9] Camargo García, Juan Carlos, Arias Morales, Jennifer Paola, Muñoz Paredes Dein. (2015). Evaluación del contenido de mercurio en suelos y lechos de quebradas en la zona minera de Miraflores, Quinchía, Colombia. Acta Agronómica. 64 (2) 2015, p 165-177. doi: http://dx.doi.org/10.15446/acag.v64n2.40639

DFT STUDIES ON THE Al(III) CATALYZED FORMATION OF CYCLIC CARBONATES FROM CO_2 AND EPOXIDES: TOWARDS QUANTITATIVE EVALUATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY

Castro-Gómez, Fernando[1,3]; Castro, Pedro J.[1,2]; Bo, Carles[2,3]

[1] Programa de Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Grupo de Investigación Max Planck. Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia. fernandocastro@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Departament de Química Física i Inorgànica. Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, España.

[3] Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ). Tarragona, España.

Abstract

A detailed reaction mechanism for the catalytic formation of cyclic carbonates from CO_2 and 1,2-epoxyhexane, based on the [Al{amino-tris(phenolate)}]/NBu_4I binary system, has been investigated by using density functional theory (DFT) methods. A monometallic mechanism was proposed and the main steps of the reaction have been described in detail. The energetic span model (δE) was used to theoretically determine the turnover frequencies (TOFs) of the catalytic cycles and thus evaluating the efficiency of the aluminium complex for mediating the CO_2 addition reaction. In addition to evaluate solvent effects, we also investigated the influence of the entropy changes in solution and the effect of parameterized and empirical dispersion corrections on the thermodynamics of the reaction. Theoretical TOFs were found to be fully in line with the experimental results.

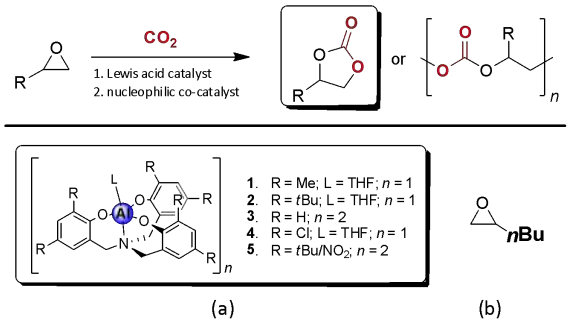
Keywords: homogeneous catalysis, carbon dioxide, aluminium, carbonates, energetic span model.

1. INTRODUCTION

The development of catalytic strategies enabling the use of carbon dioxide (CO_2) as renewable carbon feedstock and C1 building block has become of great interest within the scientific community, in an attempt towards a more sustainable society.[1] Nevertheless, it still remains as a challenging area because of the difficulty to overcome the high kinetic and high thermodynamic stability associated with the CO_2 molecule. Thus, there are only a limited number of efficient catalytic processes that can fulfill the above requisites and thus generating valuable chemical products.[2] As example of these latter transformations, the atom-efficient fixation of CO_2 into epoxides leads to the formation of useful cyclic carbonate and polycarbonate products (Scheme 1). This reaction has been widely investigated using binary/bifunctional catalyst systems composed of a Lewis acid, which has the role of activating the epoxide towards the

nucleophilic attack step, and a nucleophile that is essential to reduce the energetic requirement for the ring opening of the epoxide.[3] However, only in some cases these catalytic systems has yielded (very) high activities expressed in high turnover frequencies (TOFs) and high turnover numbers (TONs). Previous studies by Kleij et al. reported on the extraordinary activity displayed by Al(III) complexes containing amino-tris(phenolate) ligand scaffolds (Scheme 1) in combination with NBu_4I as powerful binary catalysts for the fixation of CO_2 to epoxides with unprecedented activity (with TOFs up to 36000 h^{-1}) and substrate scope.[4]

From those preliminary studies, combined kinetic and density functional theory (DFT) data provided qualitative insights into the relative high activity showed for these Al(III) complexes and revealed a rational monometallic mechanism operating for the formation of cyclic carbonates, in line with our previous findings using Zn(salphen) catalysts.[5]



Scheme 1. Top: chemical fixation of CO_2 into epoxides yielding cyclic- and polycarbonates. Below: schematic structures of the amino-trisphenolate metal complexes (a) used in the previous work, and 1,2-epoxyhexane (b).

Herein, we reported the results of a computational study investigating the mechanism for the formation of cyclic carbonates from CO_2 and 1,2-epoxyhexane (Scheme 1) mediated by the Al complex **4**/NBu_4I binary system. The catalytic reaction is examined with the energetic span model (δE) developed by Kozuch and Shaik.[6] Extensive literature on the application of this model to heterogeneous[7] and homogenous[8] catalysis has been reported at different level of depth. However, only few studies on the use of this approach for CO_2 fixation reactions are currently available. Leitner et al.[9] utilized the energetic span model to investigate the direct carboxylation of unactivated arene C–H bonds with CO_2 based on ruthenium(II) pincer complexes as catalysts of the reaction. Through catalyst screening and modification of some parameters, TOFs in the range of 105–107 h^{-1} were predicted for the best systems. On the other hand, Ajitha and Suresh[10] identified the smallest δE among six different pathways for the NHC-mediated CO_2 transformation reaction of epoxides affording cyclic carbonates.

In light of this, our study focuses on a more quantitative analysis on the activity of the Al{amino-tris(phenolate)} catalyst **4** as mediator of the formation of organic carbonates from CO_2 and epoxides. In order to reproduce experimental TOFs we take into account some critical factors like the solvation model employed for the calculations, changes of entropies in solution and the use of dispersion-included DFT methods to analyze in detail how the previous parameters could affect the Gibbs free energy barriers and their direct relationship with the TOFs derived from the energetic span model.

2. METHODOLOGY

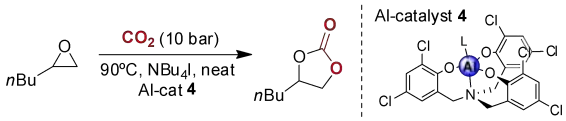
All calculations in this study were performed by using Gaussian 09.[11] The hybrid B3LYP functional[12], and also the M06-2X[13] and

ωB97XD[14] dispersion-included functionals were employed. The standard 6-311G(d,p) basis set was used to describe the H, C, N and O atoms. The relativistic effective core pseudopotential LANL2DZ[15] was used, together with its associated basis set, for Al, Cl and I atoms. Full geometry optimizations were performed without constrains. The nature of the stationary points encountered was characterized either as minima or transition states by means of harmonic vibrational frequencies analysis. Gibbs free energies were initially calculated at standard conditions (T=298.15 K, p=1 atm). In order to introduce solvent effects, single point calculations were performed on the gas-phase optimized structures by using the polarizable continuum model (PCM). Methyl ethyl ketone (MEK) was used as solvent model only for the first part of the results presented herein. Moreover, the dielectric constant (ε) of the polarizable medium was set to the value reported for the simplest epoxide, ethylene oxide (ε=12.42) [16], as the reaction takes place in epoxide rich phase. The 1-hexanol solvent was used for this purpose (ε=12.51). Since no standard approach at quantum mechanics level is available for accurate evaluation of entropy in solution, we adopted the following approaches: by neglecting the translational-entropy terms in the calculation of the entropy in solution[17], the approach proposed by Martin et al.[18], and the method described by Wertz[19] and Cooper and Ziegler.[20] The TOF values were calculated at 363.15 K (90°C) with the expressions of the energetic span model (δ*E*), as implemented in the user-friendly AUTOF program. [6,21]

3. RESULTS AND DISCUSSION

Proposed mechanism. In previous DFT studies[5], we described a type of monometallic mechanism operating for the catalyzed formation of cyclic carbonates from CO_2 and epoxides based on the Al{amino-tris(phenolate)} complex **4** as mediator of the reaction in combination with NBu_4I (i.e., a binary catalyst system) in MEK solution. The mechanistic steps involved in this process comprised the epoxide ring-opening, CO_2 insertion, and ring-closing reactions. Two different routes (path-a and path-b) were proposed to be followed by the reaction from the CO_2 insertion. Both mechanisms were examined by using the energetic span model (δ*E*) [6], resulting in high energetic span values of 34.2 and 39.3 kcal·mol^{-1} for path-a and path-b, respectively. On the other hand, a small span of 25.3 kcal·mol^{-1} was calculated for the lower energy pathway, demonstrating, in a qualitative manner, the high activity presented by the binary catalyst system in agreement with the experiments.

In the present study, we turn our attention towards quantitative evaluation of the activity of the catalytic process by calculating more accurate Gibbs free energy profiles. Experimentally, the reaction took place in epoxide rich phase, i.e., neat conditions, at 90°C and CO_2 pressure of 10 bar (Scheme 2).[5] In previous optimization studies, TOF in a range of 9.6 x 10^2–2.4 x 10^4 h^{-1} were obtained for the catalytic process using 1,2-epoxyhexane both as reactant and solvent, mediated by the Al-catalyst **4**/NBu_4I binary system as depicted in Scheme 2. Further calculations were performed in order to study the reaction mechanism by simulating the real conditions of the experiment.



Scheme 2. Synthesis of cyclic carbonates derived from 1,2-epoxyhexane at 90°C using the Al-catalyst 4/NBu_4I binary system.

A free-energy profile for the combined path-a and path-b was obtained for the aluminium catalyzed formation of cyclic carbonates from CO_2 and 1,2-epoxyhexane acting as substrate and solvent model (Figure 1). The reaction starts with exothermic coordination of the epoxide (by 8.9 kcal·mol^{-1}) forming the initial complex **IC**. Then the epoxide ring-opening is mediated by iodide attack on the less substituted carbon of the 1,2-epoxyhexane substrate, affording the metal-alkoxide intermediate **Int-1**, and comprising a total barrier of 10.6 kcal·mol^{-1}. This is the least energetically demanding step of the catalytic reaction.

Next, the incoming CO_2 is inserted into **Int1**, leading to formation of the hexacoordinated intermediate **Int2-b**. This process is achieved *via* **TS2-b** and requires a relative energy of 16.1 kcal·mol^{-1}; whereas the isomerization between **Int2-b** and **Int2-a** involves a similar barrier of 16.2 kcal·mol^{-1}. It is worth noting that the insertion of CO_2 and the isomerization reaction have closer activation energies (25.0 and 25.1 kcal·mol^{-1}, respectively), therefore, combination of both steps is considered rate-determining. The overall reaction is slightly exergonic, with a release of ΔG_r= −2.0 kcal·mol^{-1}.

The resulting catalytic profile was examined with the energetic span model (δE). The computed free-energy span was found to be 25.1 kcal·mol^{-1}, which is indeed the activation energy of the isomerization. The initial complex (**IC**) corresponds the TOF-determining intermediate (TDI) of the reaction. Nevertheless, the exact position of the TOF-determining TS (TDTS) is not easy to determine owing to the small energy difference existing between **TS2-b** (16.1 kcal·mol^{-1}) and **TS-isom** (16.2 kcal·mol^{-1}). Thus, similar degree of TOF control of 0.38 and 0.43 was observed for **TS2** and **TS-isom**, respectively. The calculation of TOF affords a value of 7.12 h^{-1}, which lies out of the experimental results (9.6 x 10^{2}–2.4 x 10^{4} h^{-1}).

Evaluation of dispersion. The use of state-of-art DFT methods including dispersion interactions is currently necessary in order to reach chemical accuracy.[22] In light of this, two different dispersion-included functionals, M06-2X and ωB97XD, were used to calculate free energy pathways for the Al-catalyzed reaction (Table 1). the use of dispersion significantly reduces the value of the relative free energies calculated with both dispersion-corrected DFT methods compared to those obtained at the B3LYP level. Unlike for the B3LYP pathway (Figure 1), employing dispersion-included functionals the initial complexes **IC** are more exothermic by almost 9.0 kcal·mol^{-1}.

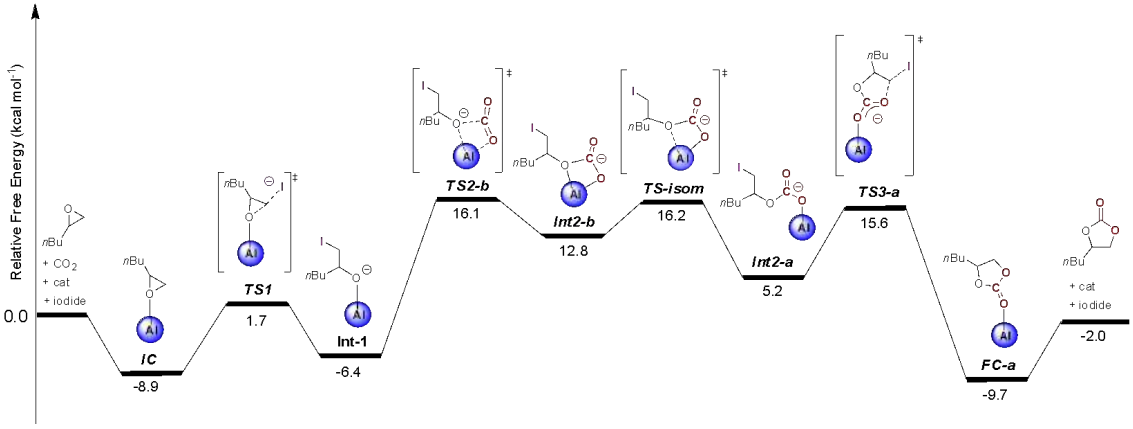


Figure 1. Free-energy profile for cyclic carbonate formation from CO_2 and 1,2-epoxyhexane catalyzed by the Al-catalyst 4/NBu_4I binary system, calculated at the B3LYP level. IC stands for initial complex formation; FC-a stands for the final complex having the carbonate product coordinated.

Afterward, the absolute barrier for the ring-opening step was found to be 21.3 kcal·mol^{-1} using ωB97XD, and 22.4 kcal·mol^{-1} with M06-2X. These values are slightly higher than the corresponding step for the B3LYP profile by 2.3 kcal·mol^{-1} and 3.8 kcal·mol^{-1}, respectively.

Table 1. Relative free energies for the Al(III) catalyzed reaction at ωB97XD and M06-2X level.

Species	DFT Method	
	ωB97XD	M06-2X
IC	-17.1	-18.4
TS1	-4.2	-4.0
Int-1	-15.8	-19.3
TS2-b	0.1	-7.1
Int2-b	-5.9	-13.6
TS-isom	4.8	-0.9
Int2-a	-7.7	-15.3
TS3-a	6.6	3.1
FC-a	-20.5	-22.2
ΔG_r	-6.6	-8.3

Insertion of CO_2 into the intermediate **Int-1** is favored by 10.3 kcal·mol^{-1} for the M06-2X pathway; whereas with the ωB97XD, this energy difference is of 6.6 kcal·mol^{-1}. Isomerization between **Int2-b** and **Int2-a** involves a total energy of 10.7 kcal·mol^{-1} at the ωB97XD level and 12.7 kcal·mol^{-1} with M06-2X, which in turn, are higher in energy than that obtained with B3LYP by 7.3 kcal·mol^{-1} and 9.3 kcal·mol^{-1}, respectively. The ring-closing reaction is rate-determining for both catalytic profiles. Thus, an activation barrier of 23.7 kcal·mol^{-1} was found using the ωB97XD functional, while for the M06-2X profile, this energy is of 22.4 kcal·mol^{-1}. The overall reaction for both profiles is more exergonic than the driving force obtained at the B3LYP level.

In regards to the application of the energetic span model, slightly smaller δE were achieved using both dispersion-included functionals by 23.7 kcal·mol^{-1} with ωB97XD and 22.4 kcal·mol^{-1} with M06-2X. These values also correspond to the activation barrier of each profile. Furthermore, **TS3** was identified as the TDTS in both cases, whereas **IC** corresponds to the TDI for the ωB97XD catalytic cycle and **Int-1** for the M06-2X one. TOF values of 1.17 x 10^2 and 6.95 x 10^2 h^{-1} were calculated for the ωB97XD and M06-2X profiles, respectively. Thus, a remarkable increment of two orders of magnitude is observed regarding the value calculated for the B3LYP pathway (TOF=7.12 h^{-1}), which is in the same order of magnitude to the lowest TOF value measured in the experiments (9.6 x 10^2 h^{-1}), especially with the M06-2X pathway.

Evaluation of entropy in solution. Solutions and solute-solvent interactions play an important role in homogeneous catalysis. [23] An issue that has received much attention is the loss of translational entropy associated with the formation of a supramolecular complex when two molecules in solution interact. Thus, an overestimation of the translational entropy contributions in solution can be presented. Some approaches for including entropy corrections have been proposed by several authors, as disclosed in methodology.[17-20] Those methods for correcting entropies in solution were considered in order to determine the reaction energy profiles for the B3LYP, ωB97XD and M06-2X functionals, showing dramatic effects on the free energy values (Table 2).

Table 2. Relative free energies for the main steps of the Al(III) catalyzed reaction at different DFT levels and including entropic corrections in solution.

Entropic corrections	TS1	TS2-b	TS3-a	ΔG_r
B3LYP-none	1.7	16.1	15.6	-2.0
B3LYP- S_v+S_r	-21.9	-18.5	-19.1	-12.8
B3LYP-M	-4.6	6.7	6.1	-5.2
B3LYP-W/Z	-4.8	6.2	5.7	-5.6
ωB97XD-none	-4.2	0.1	6.6	-6.6
ωB97XD-S_v+S_r	-27.8	-34.5	-28.0	-17.3
ωB97XD-M	-10.5	-9.3	-2.8	-9.7
ωB97XD-W/Z	-10.6	-10.0	-4.0	-10.1
M062X-none	-4.0	-7.1	3.1	-8.3
M062X-S_v+S_r	-27.6	-41.7	-31.6	-19.1
M062X-M	-10.3	-16.5	-6.4	-11.5
M062X-W/Z	-10.5	-17.1	-7.8	-11.8

Sv+Sr stands for the entropic corrections by neglecting the translational contributions[17]; M, for Martin corrections[18]; and W/Z, for Wertz and Ziegler corrections[19-20].

TOFs for the reaction were estimated using the energetic span model, as depicted in Table 3. Contrasting with the B3lyp results, a remarkable increment of two orders of magnitude in the TOF value was observed using the M06-2X and ωB97XD functionals, finding better agreement with the experiments. High span energies were found by neglecting the translational entropy terms from the calculation of the total gas-phase entropy. Consequently, lower TOF were calculated with this method. TOFs lying in the same order of magnitude as the optimal experiments were predicted for all the profiles obtained using the Martin approach at the different DFT levels. The use of entropic corrections by the Wertz and Ziegler methodology leads to TOFs exceeding the highest value obtained experimentally by one order of magnitude. However, exceptional matching was found for the B3LYP profile.

Table 3. Energetic span (δ*E*) and TOF values for the Al(III) catalyzed reaction at different DFT levels and including entropic corrections in solution.

Entropic corrections	δ*E* (kcal·mol^{-1})	TOF (h^{-1})
B3LYP-none	25.1	7.12
B3LYP- S_v+S_r	19.6	1.8 x 10^4
B3LYP-M	19.4	1.6 x 10^4
B3LYP-W/Z	19.0	2.2 x 10^4
ωB97XD-none	23.7	1.17 x 10^2
ωB97XD-S_v+S_r	26.0	2.33
ωB97XD-M	19.3	5.3 x 10^4
ωB97XD-W/Z	18.1	1.2 x 10^5
M062X-none	22.4	6.95 x 10^2
M062X-S_v+S_r	30.9	3.2 x 10^{-3}
M062X-M	19.2	5.3 x 10^4
M062X-W/Z	18.0	1.2 x 10^5
Experimental	**19.7**	**3.6 x 10^4**

4. CONCLUSIONS

The formation of cyclic carbonate from CO_2 and 1,2-epoxyhexane mediated by the Al-catalyst **4**/NBu_4I binary system was studied using several DFT functionals. The results from the current studies suggest that a proper combination of DFT and entropic corrections provide a method of great predictive use in catalyst selection and design,

thus for contributing to advance the field of CO_2 catalysis more rapidly.

5. REFERENCIAS

[1] (a) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (ed), Wiley-VCH, Weinheim **2010**. (b) Sheldon, R. A. *Green Chem*. **2014**, *16*, 950. (c) Poliakoff, M.; Anastas, P. *Nature* **2001**, *413*, 257. (d) Poliakoff, M.; Fitzpatrick, J. M.; Farren, T. R.; Anastas, P. T. *Science* **2002**, *297*, 807.

[2] For some recent reviews: (a) W. Guo, J. E. Gómez, À. Cristòfol, J. Xie, A. W. Kleij, Angew. Chem. **2018**, 130, 13928–13941; Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 13735; (b) Kielland, N.; Whiteoak, C. J.; Kleij, A. W. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2115; (c) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci*. **2010**, *3*, 43. (d) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. *Chem. Rev*. **2014**, *114*, 1709.

[3] Pescamora, P. P.; Taherimehr, *Catal. Sci. Technol*. **2012**, *2*, 2169.

[4] (a) Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Escudero-Adán, E. C.; Martin, E.; Kleij, A. W. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 1228. (b) Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Castro-Gómez, F.; Martin, E.; Escudero-Adán, Bo, C.; E. C.; Kleij, A. W. *Chem. Eur. J*. **2014**, *20*, 2264.

[5] Castro-Gómez, F.; Salassa, G.; Kleij, A. W.; Bo, C. *Chem. Eur. J*. **2013**, *19*, 6289.

[6] (a) Kozuch, S.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 101. (b) Kozuch, S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 795.

[7] (a) Kozuch, S.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128, 3355.* (b) Kozuch, S.; Shaik, S. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112, 6032.* (c) Yu, L.; Pan, X.; Cao, X.; Hu, P.; Bao, X. *J. Catal.* **2011**, *282, 183.*

[8] (a) Yang, Y; Liu, Y; Lv, P; Zhu, R; Liu, C; Zhang, D. *J. Org. Chem.,* **2018**, *83, 2763*. (b) Campbell, C. T. *ACS Catal*. **2017**, 7, 2770. (c) García-Melchor, M.; Pacheco, M. C.; Nájera, C.; Lledós, A.; Ujaque, G. *ACS Catal.* **2011**, 2, 135. (d) Nuñez-Zarur, F.; Solans-Monfort, X.; Rodríguez-Santiago, L.; Pleixats, R.; Sodupe, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7506.

[9] Uhe, A.; Hölscher, M.; Leitner, W. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 170.

[10] Ajitha, M. J.; Suresh, C. H. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5403.

[11] Gaussian 09, Revision **D.01**, Frisch, M. J. et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

[12] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.

[13] Zhao, Y.; Truhlar, D. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

[14] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.

[15] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

[16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics,* Lide, D.R. (ed), 84th Ed. CRC Press LLC, Florida **2003**.

[17] Tanaka, R.; Yamashita, M.; Chung, L. W.; Morokuma, K.; Nozaki, K. *Organometallics* **2011**, *30*, 6742.

[18] Martin, R. L.; Hay, P. J.; Pratt, L. R. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565.

[19] Wertz, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5316.

[20] (a) Cooper, J.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6614. (b) Morales, G.; Martínez, R.; Ziegler, T.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3192.

[21] Uhe, A.; Kozuch, S.; Shaik, S. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 978.

[22] Grimme, S. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211.

[23] (a) Hermans, J.; Wang, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2707. (b) Yu, Z.-X. K.; Houk, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13825. (c) Chen, Y.; Ye, S.; Jiao, L.; Liang, Y.; Sinha-Mahapatra, D. K.; Herndon, J. W.; Yu, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10773. (d) Liang, Y.; Liu, S.; Xia, Y.; Li, Y.; Yu, Z.-X. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4361. (e) Qu, S.; Dang, Y.; Song, C.; Wen, M.; Huang,

K.-W.; Wang, Z.-X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4974. (f) Courtemanche, M.-A.; Légaré, M.-A.; Maron, L.; Fontaine, F.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10708.

EVALUACIÓN DE UN ADSORBENTE NATURAL A PARTIR DE RESIDUOS DE CASCARA DE MANDARINA PARA LA ADSORCIÓN DE MERCURIO DE AGUAS RESIDUALES ARTIFICIALES

Vargas Bernal, Karen Marcela[1]; Suarez Escobar, Andrés Felipe[2]

[1]Ingeniería química. Facultad de ingeniería. Semillero para el tratamiento de aguas. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo lozano. Colombia. Karenm.vargasb@utadeo.edu.co

[2]Ingeniería química. Facultad de ingeniería. Semillero para el tratamiento de aguas. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo lozano. Colombia. andresf.suareze@utadeo.edu.co

RESUMEN

En este trabajo presenta un estudio de la capacidad de adsorción en cascaras de mandarina modificada con ácido cítrico al 0.6M y cascaras de mandarina sin modificar en un periodo de 250 minutos con un único tamaño de partícula (0.450mm). A partir de la formación del complejo $(Hg\ CNS)_4^{-2}$ se determinó la concentración del ion en una longitud de onda (281 nm), además, con el uso de la espectrometría infrarroja (FTIR) se establecieron los principales grupos funcionales constituyentes de la cascara de mandarina, como los grupos hidroxilos y carboxilos. El porcentaje de remoción del Hg^{+2} en las cascaras de mandarina modificada y sin modificar fueron del 71.92% y 69.58% respectivamente. Uno de los factores más importantes que afectó la adsorción es el pH. En este estudio se llegó a determinar que el pH adecuado para la adsorción de Hg^{+2} es de 4 a 5 unidades, empleando 0.5 g de adsorbente/L de la disolución de Hg^{+2}. Los mejores ajustes experimentales obtenidos fue el modelo cinético Pseudo-segundo orden, el cual predice la capacidad de adsorción del Hg^{+2} de 20,56 mg/g para las cascaras de mandarina modificada con ácido cítrico. El modelo isotérmico de mejor ajuste es Langmuir, obteniendo la máxima capacidad de adsorción de 22.718 mg/g para las cascara de mandarina y para las cascara de mandarina modificada con ácido cítrico de 19.826mg/g.

Palabras claves: Adsorción, Pseudo-segundo orden, Langmuir, FTIR y mandarina.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la contaminación en cuerpos naturales de agua por metales pesados se ha convertido en un problema a resolver y el uso de nuevos recursos renovables es una nueva alternativa para dar solución a este tipo de contaminación; tales como adsorbentes biológicos entre ellos residuos orgánicos, cascaras de frutas cítricas y algunos microrganismos vivos, se puede lograr una bioadsorción eficiente para la adherencia de iones metálicos, según investigaciones recientes frente al tema.

Estudios sobre la explotación de minería como principal actividad antrópica en nuestro país han demostrado el impacto negativo que tiene con respecto a la salud pública [1][2], los efectos nocivos que se presenta ante la exposición cotidiana de los metales pesados, y los residuos de industrias mineras son los daños en el sistema nervioso central, movimientos involuntarios de las extremidades y la pérdida de la memoria, entre otros.

Cabe decir que las investigaciones que actualmente se realizan por centros de investigación privados y el ministerio de ambiente no ofrecen una solución clara a la contaminación por metales pesados, en especial el mercurio. Por tal razón, esta investigación se encuentra dirigida al tratamiento de aguas artificiales que permita la obtención de materiales para la remediación de la problemática asociada al mercurio en el agua. Según investigaciones recientes, se encontraron vertederos de aguas residuales por metales en los cuerpos hídricos en Colombia desde el departamento de Córdoba hasta el rio Nechi en Antioquia, sumado el departamento de Boyacá y parte del departamento de putumayo, hasta la amazonia en Perú [3][4].

Los procesos de adsorción del Hg^{2+} y otros metales pesados como es el Pb^{2+} han sido estudiados y utilizados en diversos materiales residuales como cáscaras de frutas cítricas, micro algas, bagazo de palma, entre otras. Se ha evaluado también diferentes modificaciones superficiales con ácido cítrico para mejorar la capacidad de adherencia a los iones metálicos, presentes en aguas residuales. Y dentro de los resultados obtenidos se determinó la capacidad de remoción de mercurio para las cáscaras de cítricos provenientes de industrias y minería en Colombia dentro de un rango de 30% a 40% en iones Hg^{2+} y Pb^{2+} [5].

2. METODOLOGIA

De acuerdo a las necesidades de nuestro proyecto, se construyó un equipo tipo batch. Véase la figura 2.

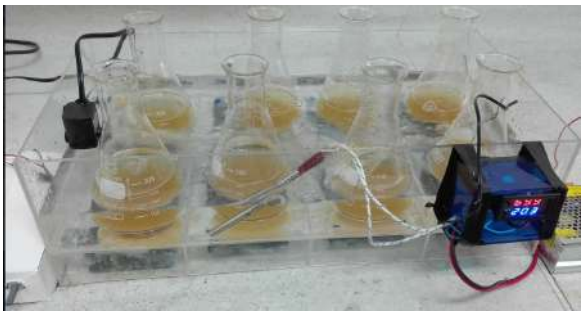


Figura.2. *Equipo en funcionamiento tipo Bach.*

Las mandarinas se recolectaron en la central en la cuidad de Bogotá D.C. Se utilizó un horno ESCO a una temperatura de 65°C hasta peso constante. Luego se procedió a reducir el tamaño a 0.450mm. Se realizó una modificación con ácido cítrico 0.6 M, con una relación de biomasa/ ácido de 40g/200ml, a una temperatura de 60°C, realizando lavados con agua des ionizada para eliminar el exceso de ácido. Posteriormente, se secó en un horno durante 24 h a 60°C [6] La apariencia final de los bioadsorbentes se muestra en la figura2.

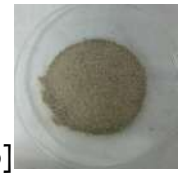
[a] [b] 

Figura.2. *(a) Cascara de mandarina sin modificar (b) cascara de mandarina modificada con ácido cítrico.*

Para la determinación de los principales grupos funcionales de las cascaras de mandarina modificada con ácido cítrico y sin modificar, se utilizó la espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). El equipo que se utilizo fue el **FT-IR Nicolet iS50** de **Thermo Scientific.**

Para los ensayos de adsorción se tomó un tiempo de aproximadamente 4 horas. Para la determinación de la cinética se dispuso 0.5 g del adsorbente (biomasa modificada y sin modificar) con un tamaño de partícula de 0.450 mm, en tiempos de 0, 5, 10, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 170, 200, 225 y 250 minutos. El comportamiento de la adsorción se ajustó a dos modelos cinéticos como lo son Pseudo-primer orden y Pseudo-segundo orden. Para la determinación de las isotermas se tomaron 0.35 g, 0.45 g, 0.50 g y 0.55 g de biomasas en una solución de mercurio de 100 mg/L como adsorbible a un tiempo de 150 minutos.

Figura.3. *Cascaras de mandarina sin modificar.*

El porcentaje de remoción de Hg^{2+} en las cascaras modificadas con ácido cítrico del 72.550 % y un 69.798 % de remoción para las cascaras de mandarina sin modificar, coincidiendo con otros autores. El aumento

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de la espectroscopia FTIR se presentan en la figura 3 y 4. Se observa un pico con una fuerte intensidad de 3310.9 cm^{-1} ,probablemente por vibraciones de grupos hidroxilados a causa de la lignocelulosa [7]. La vibración que se encuentra presente en 2920 cm^{-1} y 2360 cm^{-1} es generada por el estiramiento del -OH del grupo carboxilo, probablemente de los muchos carotenoides en la cascara de mandarina [8]. La vibración de 1732 cm^{-1} representa aldehídos provenientes del grupo carbonilo por estiramiento del el C=O.

Figura.4. *Cascaras modificada con ácido acético*

en la tasa de adsorción se explicaría por el incremento en el número de sitios activos para la unión de metales, en el área superficial del bioadsorbente.

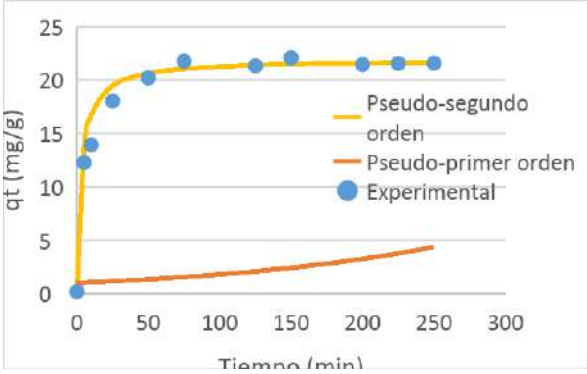


Figura.5a. *Ajustes de modelos cineticos para la adsorcion de Hg^{+2} con casacara de mandarina mofificada con acido citrico.*

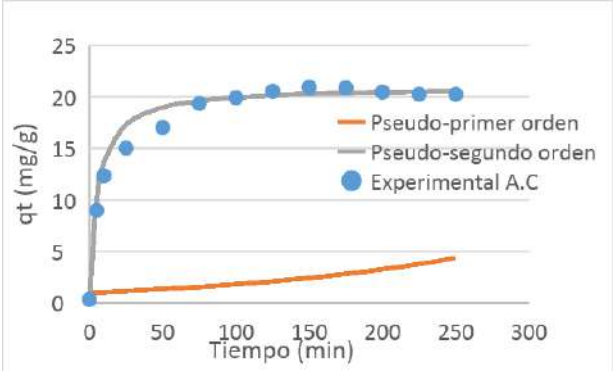


Figura.5b. *Ajustes de modelos cineticos para la adsorcion de Hg^{+2} con casacara de mandarina sin modificar.*

Por otro lado, la figuras 5a y 5b se ilustra los modelos cineticos lineales propuestos anteriormente en el pseudo-primer orden y el pseudo-segundo orden para calcular la adsorcion en el equilibrio en la cascara de mandarina modificada, del cual se obtuvo 3.7716 mg Hg/g y para la cascara de mandarina sin modificar a los 2.4229 mg Hg/g de adsorbente y siendo este un valor muy cercano ya reportado [9] en los 150 minutos despues de poner en contacto el la solucion de Hg^{2+} al adsorbente.

Tabla.2. *Parametros de los modelos isotermicos en la adsorcion de Hg^{2+}* [10][a]

Modelos isotérmicos	Parámetros	C. mandarina	C. mandarina Modificada (ácido cítrico)	Carbón activado [a]	C. Nodicaul [a]
	Co (mg/L)	100	100	96,1	96,1
Langmuir	R^2	0,984	1,000	0,960	0,830
	q_{max} (mg/g)	22,718	20,380	180,320	321,230
	b (g/mg)	0,256	0,702	0,090	0,010
Freundlich	R^2	0,464	0,384	0,891	0,827
	k_F (mg/g)^1-1/n	13,661	3,551	27,000	7,670
	n	8,889	-208,320	2,280	1,440

Para describir el correcto comportamiento y modelamiento isotérmico se utilizaron los modelos propuestos por Langmuir y freundlich [9][11][11]; la isoterma de Langmuir fue el mejor ajuste estadístico experimental teniendo la máxima capacidad de adsorción de 22.718 mg/g para las cascara de mandarina y para las La cascara de mandarina modificada con ácido cítrico de 19.826mg/g. De hecho, en la tabla 2 se ven reflejados los valores obtenidos por nuestro estudio isotermico a partir de cascaras de mandarina modificada y sin modificar en comparacion con otras biomasas utilizadas para su respectiva adsorcion, incluida las misma condicion de concentracion inicial, en donde se establece que el modelo que mejor predice la adsorcion de iones de Hg^{2+} es Langmuir.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En general los resultados obtenidos por la cascara de mandarina modificada y sin modificar con ácido cítrico presentan un porcentaje de remoción alto. Por tanto, señala que es un buen material bioadsorbente para la eliminación de iones de Hg^{2+} en disoluciones acuosas. Así mismo, a futuro puede contribuir y ser una alternativa para el tratamiento de aguas residuales industriales

en presencia de este ion metálico ya que la técnica que se implementó para determinar la concentración del adsorbato es práctica y ligeramente económica. Además, el recurso natural (cascara de mandarina) actualmente no tiene un uso científico y es muy fácil la obtención de esta.

Finalmente se recomienda para una mejor adsorción, adicionar menor proporción de adsorbente entre 0.10 g a 0,55 g en una concentración acuosa no mayor de 100 mg/L.

5. BIBLIOGRAFIA

[1] C. Tejada, A. Herrera, y E. Ruiz, «Kinetic and isotherms of biosorption of Hg (II) using citric acid treated residual materials Cinética e isotermas de bioadsorción de Hg (II) usando materiales residuales tratados con ácido cítrico», vol. 127, n.º 1, pp. 117-127, 2016.

[2] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, y L. Garcés-Jaraba, «Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico Adsorption of heavy metals in waste water using biological materials», vol. 18, n.º 34, pp. 123-7799, 2015.

[3] J. Torres, «Nuevos desiertos avanzan detrás de la fiebre del oro», *El tiempo*, p. 3, 2015.

[4] F. Osores, E. Rojas, y C. Hermógenes, «Minería informal e ilegal y contaminación con mercurio en Madre de Dios: Un problema de salud pública», *Acta Med Per*, vol. 29, n.º 1, 2012.

[5] L. Cortés y J. Menjivar, «Adsorción de metales pesados en andisoles, vertisoles y ácidos húmicos Adsorption of heavy metals in andisols, vertisols and humic acids», *Ciencias del suelo*, vol. 1, pp. 61-71, 2014.

[6] C. Tejada-Tovar, «Kinetics of Adsorption in Mercury Removal Using Cassava (Manhiot esculenta) and Lemon (Citrus limonum) Wastes Modified with Citric Acid», vol. 19, n.º 2, pp. 283-298, 2015.

[7] L. Tejeda, W. Marimón, y M. Medina, «Artículo de investigación original Evaluation of the potential of fruit peels in obtaining bioethanol», *Hechos Microbiol*, vol. 5, n.º 1, pp. 4-9, 2014.

[8] A. Rincón y A. Vásquez, «composicion quimica y compuestos bioactivos de las harinas de cascaras de naranja (citrus sinensis), mandarina (citrus reticulata) y toronja (citrus paradisi) cultivadas en Venezuela», *scielo2*, vol. 55, 2005.

[9] C. Tejada, A. Herrera, y J. Nunez, «REMOVAL OF LEAD USING RESIDUAL BIOMASS OF ORANGE PEEL AND CORNCOB», *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 19, n.º 1, pp. 169-178, 2016.

[10] J. Sánchez y C. Cameselle, «Biosorción de mercurio (Hg2+) usando materiales solidos residuales como adsorbentes», *Afinidad*, vol. 74, n.º 577, pp. 18-25, 2017.

[11] I. Matus, M. Paniagua, y L. Benavente, «Estudio de la cinética de adsorción de Cu y Hg a partir de soluciones binarias usando quitosano», *Nexo Rev. Científica*, vol. 24, n.º 1, pp. 20-32, 2011.

ANÁLISIS PRÓXIMAL DE DOS SUBPRODUCTOS DERIVADOS DEL BENEFICIO DEL CAFÉ EN COLOMBIA

Escamilla, Ana Milena[1]; Martínez, Mabel[2]; Sánchez-Camargo, Andrea del Pilar[3], Parada-Alfonso, Fabian[3]

[1] Maestría en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias. Grupo de Investigación en Química en Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. aescamilla@unal.edu.co.

[2] Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Agrarias. Grupo de Investigación en Química de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. mamartinezro@unal.edu.co.

[3] Profesor Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. adsanchezc@unal.edu.co; fparadaa@unal.edu.co

Resumen

Recientemente, en Colombia se han identificado diferentes recursos y subproductos de la industria agroalimentaria que pueden constituir una fuente potencial de ingredientes alimentarios y compuestos bioactivos, en la mayoría de los casos, estos subproductos no son sosteniblemente dispuestos, desaprovechando así la oportunidad de generar valor agregado para las industrias alimentarias y farmacéuticas. La industria cafetera, de larga tradición en Colombia, genera gran volumen de residuos, alrededor del 90% en peso de la cereza se pierde en la producción de café. En este trabajo se da a conocer la composición química de dos subproductos del café, específicamente 1) la cascarilla-CC, generada de la trilla de café pergamino, y (2) la película plateada-PP, obtenida del tostado del grano de café. Para cumplir con este objetivo, una muestra seca de cada uno de los subproductos mencionados, proveniente de una industria procesadora local, se sometió a molienda y tamizaje, con el fin de seleccionar una fracción para su estudio. Posteriormente, se llevó a cabo el análisis proximal, determinando su contenido de humedad, cenizas, proteína, fibra bruta y grasa, siguiendo metodologías oficiales. Como resultados obtenidos del análisis proximal se encontró que la CC posee 7,9% de humedad y 1,7% de grasa; por otro lado, la PP presentó un alto contenido de proteína total (13,1%) y de grasa (5,6%), posiblemente asociado a la deshidratación ocurrida durante el proceso de tostado. Se puede concluir que la película plateada-PP presenta un perfil nutricional importante, denotando que es una biomasa de interés para su posible inclusión en productos alimenticios.

Palabras claves: Análisis proximal, Café, Compuestos bioactivos, Subproductos, valorización de alimentos.

1. INTRODUCCIÓN

La generación de grandes cantidades de residuos provenientes del sector agroindustrial se ha convertido en un foco de interés de varios investigadores, debido al inadecuado manejo tecnológico y a su disposición final. El aprovechamiento de estos subproductos aportaría a la sostenibilidad de los procesos y disminuiría el impacto ambiental producido por los mismos [1].

El café es una de las bebidas más consumidas y uno de los productos agrícolas de mayor importancia a nivel mundial [2]. Sin embargo, durante el procesamiento de su fruto, es desechado alrededor del 90% del peso del fruto fresco [3].

El fruto del café morfológicamente está conformado por a) el epicarpio o piel, b) el mesocarpio o pulpa, c) el endocarpio o cascarilla y d) la película plateada (Ver Fig.1.). Estas dos últimas capas, la y la película plateada, son las más internas y recubren cada hemisferio del grano de café o endosperma [4]. Estas capas serán analizadas en esta investigación.

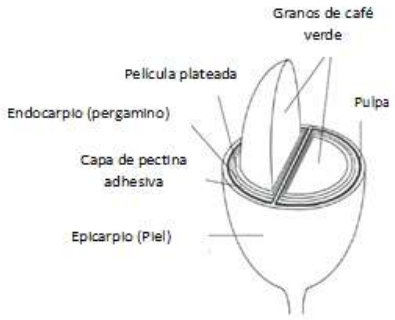


Figura 1. Corte de una cereza de café. Fuente: Tomado de [5]

El Grupo de Investigación en Química de Alimentos (GIQA) del Departamento de Química- Universidad Nacional de Colombia ha caracterizado diferentes subproductos agroalimentarios, con el fin de aprovechar los compuestos de interés nutricional y/o farmacéutico contenidos en ellos, y poder generar mayor valor agregado.

Para valorar subproductos agroindustriales es necesario conocer sus características fisicoquímicas. Como punto de inicio se realizó el análisis proximal de dos residuos del beneficio del café (la cascarilla de café-CC y la película plateada-PP).

2. METODOLOGÍA

Para realizar esta investigación se tuvieron en cuenta dos pasos importantes: 1) Preparación de muestra y 2) Determinación de la

composición química, los cuales se mencionarán a continuación.

2.1 Muestra seleccionada

Las dos biomasas que fueron contempladas son:

a) cascarilla (CC) proveniente de la trilla del café, y b) la película plateada (PP) obtenida después del tostado de dicho grano, los cuales fueron suministrados por Café de la Fonda S.A., una empresa productora de café tostado y molido, radicado en Bogotá D.C.

2.2 Preparación de muestra

El pre-tratamiento consistió en una primera etapa de molienda, para lo cual se empleó un molino de cuchillas de capacidad de 350 mL (KitchenAID, USA). Posteriormente, la muestra se clasificó empleando tamices de la serie Tyler, seleccionando para este estudio la fracción retenida en la Malla #50 (300µm).

2.2 Determinación de composición química.

El análisis proximal se llevó acabo por medio de metodologías oficiales de la norma AOAC (2000) [6] triplicado para cada tratamiento, analizando:

- Humedad: secado en mufla o estufa hasta peso constante – AOAC N° 931.04.
- Fibra cruda: digestión ácido - base – AOAC N° 962.09.
- Proteína bruta: método de Kjeldahl – AOAC N° 920.152.
- Grasa bruta: extracción por método de Soxhlet – AOAC N° 920.39.
- Cenizas: incineración a 550° - 600° C – AOAC N° 940.26.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para el análisis proximal de los subproductos agroindustriales analizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis proximal de la cascarilla de café-CC y de la película plateada-PP.

Componente	CC	PP
Humedad (%)	7,9 ± 0,09	5,2 ± 0,04
Cenizas (%)	0,8 ± 0,01	5,2 ± 0,15
Grasa (%)	1,6± 0,22	5,4 ± 0,73
Proteína (%)	1,3 ± 0,27	13,1 ± 0,53
Fibra Cruda (%)	31,5 ± 0,4	44,7 ± 0,9
Carbohidratos totales (%)	56,9	27

La CC está compuesta por α-celulosa (40-49%), hemicelulosa (25 -32%), lignina (33-35%) y ceniza (0,5-1%) [7]; de acuerdo a lo encontrado durante esta investigación dicha biomasa contiene un porcentaje de humedad de 7,9 y 0,8% de cenizas, valores que se encuentra por

debajo de lo obtenido por Gómez y col. (10,1% y 1,2%) y Fonseca y col. siendo (13,1% - 3,7%) [8], [9]. En estudios realizados por Janissen B. y col. [10] se hallaron para esta biomasa datos de fibra total de 31,9%, similar a lo obtenido en esta investigación para fibra cruda (31,5%), a diferencia de un 71,9% de fibra dietaria el cuál fue reportado por Iriondo y col. [7].

La PP, al ser un producto del tostado del grano, presenta menor humedad y carbohidratos totales, y mayor contenido de proteína (13,1%), grasa (5,6%) y cenizas (5,2%), respecto a la CC. Trabajos previos en PP determinaron un porcentaje de grasa inferior (entre 1,56 y 3,28%) [7], valor inferior al determinado en el presente trabajo. Por otra parte, Jiménez-Zamora y col. reportaron un contenido de cenizas similar al determinado en este trabajo (5,4%) [11]. Así mismo, el porcentaje de proteína bruta es similar a los reportados en los trabajos mencionados [7], [11] y ligeramente mayor a los encontrados por Sánchez y col. (11,91%-11,82%) [12]. Vale la pena tener en cuenta que al cuantificar nitrógeno total por dicho método, el valor se ve afectado por la presencia de compuestos nitrogenados no proteicos como los desarrollados en la reacción de Maillard durante el proceso de tostado del café [11]–[13], los cuales dependiendo el grado y tiempo del proceso de tostado tendrán una actividad antioxidante importante. Por último, durante esta investigación se hallaron datos de fibra bruta de 44,7 %, así mismo Iriondo y col. [7] y Borrelli y col. [14] reportaron en sus estudios 67,6% y 62,4% de fibra total, para este subproducto.

Al realizar una comparación entre los dos subproductos estudiados se encuentra que la PP presenta un mejor perfil o contenido nutricional. La determinación de humedad y cenizas por métodos gravimétricos, mostraron un alto contenido de cenizas en la PP frente a la CC y un contenido de humedad superior en la CC respecto a la PP.

Con el propósito de aportar a la valorización de las biomasas analizadas, se está adelantando otros estudios sobre éstas, como son: FAMEs de las fracciones grasas, contenido de fibra, contenido total de compuestos fenólicos, los cuales se darán a conocer posteriormente.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La caracterización de subproductos agroindustriales en términos del análisis proximal es el punto de partida para cualificación, cuantificación y extracción de compuestos bioactivos de interés en la industria farmacéutica y/o alimentaria.
- La película plateada del café-PP presentó el mejor perfil nutricional (cenizas-5,2%, grasa-5,4 %, proteína-13,1%) de los subproductos evaluados, lo que la hace una biomasa de interés para la inclusión como ingrediente en la formulación y diseño de nuevos productos en la industria de alimentos.
- Las muestras de cascarilla-CC analizadas presentaron un alto contenido de humedad (7,9%) y fibra cruda (31,5%).
- Es necesario realizar ensayos adicionales, donde se descarte los compuestos nitrogenados no proteicos, para poder rectificar el

valor obtenido por el método Kjeldahl.

5. REFERENCIAS

[1] L. M. A. T, D. González, S. Hincapié, B. L. C. S, J. Londoño-londoño, and C. Jiménez-cartagena, "The profile of bioactive substances in ten vegetable and fruit by-products from a food supply chain in Colombia," *Sustain. Prod. Consum.*, vol. 9, no. December 2015, pp. 37–43, 2017.

[2] E. Cantergiani, W. Andlauer, A. Heeger, and A. Kosin, "Bioactives of coffee cherry pulp and its utilisation for production of Cascara beverage," *Food Chem.*, vol. 221, pp. 969–975, 2017.

[3] N. R. Valencia, "Manejo de residuos en la agroindustria cafetera," *Cenicafé*, 2014.

[4] P. Esquivel and V. M. Jiménez, "Functional properties of coffee and coffee by-products ☆," *FRIN*, vol. 46, no. 2, pp. 488–495, 2012.

[5] Y. Narita and K. Inouye, "Review on utilization and composition of coffee silverskin," *FRIN*, vol. 61, pp. 16–22, 2014.

[6] A.O.A.C, "AOAC: Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemist.," 2000.

[7] A. Iriondo-dehond *et al.*, "Validation of coffee by-products as novel food ingredients," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, no. June, pp. 0–1, 2018.

[8] A. Gómez, S. L. Rincón, and W. Wiest, "Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma : tecnologías y perspectivas Thermochemical Transformation of the Residual Biomass from the Palm Oil Extraction Process : Technologies and Prospects," *2004*, vol. 25, pp. 388–397.

[9] D. Rocha, D. Filippetto, F. Fonseca, J. M. M. P, C. A. Luengo, and W. A. Pippo, "Biomass briquetting and its perspectives in Brazil," *Biomass and Bioenergy*, vol. 5, pp. 1–7, 2011.

[10] B. Janissen and T. Huynh, "Chemical composition and value-adding applications of co ff ee industry by-products : A review," *Resour. , Conserv. Recycl.*, vol. 128, no. October 2017, pp. 110–117, 2018.

[11] A. Jiménez Zamora, S. Pastoriza, and R. H. José, "Revalorization of coffee by-products . Prebiotic , antimicrobial and antioxidant properties," vol. 61, pp. 12–18, 2015.

[12] D. Sánchez A. and C. Anzola V., "Caracterización química de la película plateada del Café (Coffea arábica) en variedades Colombia y Caturra," *Rev. Colomb. Química*, vol. 41, no. 2, pp. 211–225, 2013.

[13] S. M. F. Bessada, R. C. Alves, A. S. G. Costa, M. A. Nunes, and M. B. P. P. Oliveira, "Coffea canephora silverskin from different geographical origins : A comparative study," *Sci. Total Environ.*, vol. 645, pp. 1021–1028, 2018.

[14] R. Borrelli Cinzia, F. Esposito, A. Napolitano, A. Ritieni, and F. Vincenzo, "Characterization of a New Potential Functional Ingredient :," *Agric. Food Chem.*, vol. 52, pp. 1338–1343, 2004.

EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE LOS METALES Cu, Fe, Zn, PRESENTES EN LA UVA ISABELLA (*Vitis labrusca*), ORIGINARIA DEL VALLE DEL CAUCA, COLOMBIA

Ramírez Bejarano, David Fernando[1]; Castillo A, Jorge Enrique.[2]

[1] Química. Facultad de Ciencias Básicas. GIEMA. Universidad Santiago de Cali. Colombia. davidfrb25@gmail.com.

[2] Química. Facultad de Ciencias Básicas. GIEMA. Universidad Santiago de Cali. Colombia. jorgejeca@hotmail.com.

Resumen

Se llevó a cabo la evaluación y determinación analítica de nutrientes minerales tales como hierro (Fe), cobre (Cu) y zinc (Zn) en Uva Isabella (*Vitis Labrusca*) proveniente de cultivos en el Valle del Cauca, mediante espectroscopia de absorción atómica por llama. Evaluando en primer instancia los rangos lineales para cada metal y cumpliéndose con los test estadísticos de linealidad del sistema, tales como el test de coeficiente de correlación y el test de hipótesis para la pendiente y el intercepto mediante una prueba de t de Student con una confianza del 95% obteniendo con esto una composición de minerales en la uva de 0.87±0.01 mg Fe, 0.20±0.02 mg Cu y 0.57±0.01 mg Zn por cada 100 gramos de fruta. La determinación se realizó bajo condiciones óptimas de precisión instrumental y precisión de muestra en días diferentes, en conjunto con porcentajes de recuperación incluidos en el 100±5 %

Palabras claves: *Absorción Atómica, Oligoelementos, Uva, Vitis labrusca*

1. INTRODUCCIÓN

Posicionándose como el principal productor en el país, concentrando el 85.3% del área nacional del fruto y el 86.9% de la producción nacional en conjunto con unos rendimientos promedios de 10.9 ton/ha [1] el Valle del Cauca dinamiza actividades agronómica importantes al sur occidente del territorio colombiano con el cultivo de Uva Isabella –*Vitis Labrusca*-, reconocido esto como una propuesta emergente en nuestra cultura vallecaucana con destacadas visiones económicas, inclusiones agrónomas y desarrollo agro-industrial, avances investigativos e impactos sociales de alta trascendencia [2-4]. Esto consolidado gracias a la variedad de productos consumidos diariamente como la fruta misma, el vino, el jugo de uva, las mermeladas, compotas, dulces y pasas, añadido a esto su destacado aporte nutricional debido a las cantidades considerables de amino-ácidos, péptidos, azucares, un gran número de compuestos fenólicos como antioxidantes, vitaminas liposolubles y proteínas [5-6]. Sin embargo, siendo un fruto ampliamente consumido, su

aprovechamiento es limitado causado esto por el desconocimiento de su potencial nutricional, así como de sus variadas aplicaciones en la industria de alimentos, los cosméticos y la agroindustria

La especie -*Vitis Labrusca*- se considera típica de la región del Valle del Cauca y una de las más producidas. Es una fruta fresca, en su estado de maduración es característico su sabor dulce, de textura blanda y según el color de los frutos pueden ser blancas, negras, rojas o tintas y rosadas. [7]. Tanto la pulpa, las semillas y la cascara son la fracción de interés para el presente trabajo, siendo esta la parte comestible de la fruta. El enfoque principal de este trabajo es la caracterización de los nutrientes minerales hierro (Fe), cobre (Cu) y Zinc (Zn) por espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno [8] presentes en esta especie de Uva cultivada en el Valle del Cauca, buscando con esto su posicionamiento en la escala nutricional; de igual manera, se brinda a la comunidad académica inmediata un nuevo campo de estudio en esta especie en particular y propia de la región buscando incentivar posteriores investigaciones en diversas ramas y aplicaciones en múltiples industrias. Lo anterior por motivos de que los estudios al respecto son limitados en –*Vitis Labrusca*- perteneciente al valle, esperando entonces obtener los diversos impactos que están asociados a dicho cultivo

2. METODOLOGÍA

2.1 Equipos

En la tabla 1 se presenta la relación de equipos utilizados en el desarrollo del trabajo experimental

Tabla 1. Equipos

EQUIPO	MARCA	MODELO
Balanza Analítica	Startorius	bp 210s
Plancha Calentamiento y Agitación	Thomas Scientific	F15A
Espectrofotómeto de Absorción Atómica con Llama	Shimadzu	aa-6300
Mufla (550-650 °C)	Thermolyne	30400

Fuente: elaboración propia

2.2 Reactivos

En la tabla 2 se referencian los reactivos utilizados durante el desarrollo del trabajo experimental.

Tabla 2. Reactivos

REACTIVO	MARCA
Ácido Nítrico	Panreac
Ácido Clorhídrico	Panreac
Agua tipo I	Milli q
Acetileno (C_2H_2)	Cryogas
Cloruro de Potasio	Merck
Patrón Fe, Cu, Zn (1000ppm)	Merck

Fuente: elaboración propia

2.3 Diseño Experimental y Tratamiento de Muestra

El diseño experimental llevado a cabo, se fundamenta en lo estipulado por el

Laboratorio Nacional de Referencia para Metales Pesados en Alimentos y Piensos [9]. Partiendo desde la toma de muestra llevada a cabo de tipo aleatorio por conveniencia, escogiendo las uvas con mayor grado de maduración de al menos cinco sitios de distribución diferentes de diversos municipios del Valle del Cauca (Palmira, Yumbo, Ginebra, Cali, Buga), estas fueron dispuestas en un mortero y maceradas hasta la obtención de una mezcla homogénea del tipo compota. Se ocupa la cantidad de muestra suficiente para ser pre-calcinada (carbonizada) con ayuda de un mechero Bunsen y seguidamente ser llevada a la mufla a una temperatura de 550-600 °C por espacio de 3.5 horas o hasta obtención de cenizas blancas (este mismo tratamiento se realiza a estándares para determinar perdidas debidas al calentamiento térmico), una vez calcinada, las cenizas son sometidas a digestión con agua ácida para favorecer la disolución de las mismas, a continuación se permite la regulación de la temperatura y se transfiere cuantitativamente seguido un filtrado mientras es llevada a un balón de 25.00 mL aforándose con aguas del lavado y ácido nítrico 1.0 molar. finalmente se realiza la lectura en el equipo de absorción atómica con llama

NOTA: Todos los materiales utilizados en el proceso fueron lavados previo uso con [HNO_3: HCl], [1:3]

2.4 Preparación de Patrones

Las soluciones estándar para Fe, Cu y Zn son preparadas a partir de sus respectivos estándares de referencia (1000 ppm) para su posterior cuantificación, y consideración del rango lineal de trabajo específico para cada uno. De igual modo, evitando interferencias causadas por ionización, se implementó cloruro de potasio al 1 % para cuantificar cobre. En la cuantificación de hierro y zinc no se usó modificador, no más que una concentración final de 0.1 % en ácido clorhídrico para todos los patrones

2.5 Condiciones de Medición

El espectrofotómetro de absorción atómica es ajustado según las instrucciones del fabricante para la cuantificación de cada uno de los metales a evaluar, según las longitudes de onda que aparecen en la tabla 3 para cada elemento.

Tabla 3. Longitudes de ondas para el análisis de los elementos

METAL	LONGITUD DE ONDA (nm)
Fe	248,33
Cu	324,75
Zn	213,9

Fuente: elaboración propia con datos tomados del instrumento de absorción atómica Shimadzu 6300

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la evaluación de los nutrientes minerales Fe, Cu y Zn presentes en la Uva Isabella -*Vitis Labrusca*- cultivada en el Valle del Cauca, mediante espectrofotometría de absorción atómica con llama aire-acetileno, se hizo

necesario llevar a cabo la evaluación de algunos parámetros estadísticos tales como linealidad, precisión (repetibilidad), límites de detección, cuantificación y evaluación de la exactitud a través de porcentajes de recuperación. Análisis que garantizarán la confiabilidad de la cuantificación por dicho método

3.1 Linealidad

Inicialmente se evalúa el rango de trabajo lineal para cada uno de los metales. En este propósito, se identificó la información presentada en el cookbook, donde se muestran los rangos de concentración con los que se puede trabajar y obtenerse un gráfica de comportamiento lineal. Así que se corrobora dicha información evaluando concentraciones menores y mayores para dichos rangos, datos que se presentan en la tabla 4. Estadísticamente se eliminan los valores anómalos y los necesarios para un rango dinámico de trabajo al cual se le evaluará la correlación de las variables mediante la prueba T student para coeficientes de correlación y/o pruebas Q para residuales resultando respectivamente para el hierro (Fe), cobre (Cu) y zinc (Zn) unas T calculadas de: 115, 138 y 118 para los rangos y datos de curva presentados en la tabla 5, rechazando la hipótesis nula en todos los casos. De igual modo, de la regresión por mínimos cuadrados se obtienen los límites de detección y cuantificación para cada metal presentados en la tabla 6.

Tabla 4. Rangos de linealidad evaluados

METAL	RANGO EVALUADO
Fe	(0,50 - 120,00) ppm
Cu	(0,16 - 20,00) ppm
Zn	(0,01- 4,00) ppm

Fuente: elaboración propia

Tabla 5. Parámetros de linealidad obtenidos

PARÁMETRO	Fe	Cu	Zn
Rango Lineal (ppm)	(5,0 - 40,0)	(0,6 - 14,4)	(0,08 - 1,52)
Coeficiente de Correlación	0,9997	0,9998	0,9997
Pendiente	0,0008	0,0354	0,1247
Intercepto	0,0003	0,0088	0,0062

Fuente: elaboración propia a partir de resultados experimentales

Tabla 6. Límites de detección y cuantificación para cada metal

ELEMENTOS	LÍMITES DE DETECCIÓN LDD (ppm)	LÍMITES DE CUANTIFICACIÓN LDC (ppm)
Fe	0,8446	2,8154
Cu	0,3171	1,0571
Zn	0,0365	0,1217

Fuente: elaboración propia

Como se nota en los valores de correlación de variables, fueron obtenidos unos valores de R > 0.9950 el cual es el valor aceptado para análisis por espectroscopia de absorción atómica. También puede observarse que los límites tanto de determinación como de cuantificación son óptimos para el análisis de minerales

3.2 Precisión Instrumental

La primera evaluación que se llevó a cabo para garantizar unos resultados confiables consiste en medir la precisión del instrumento. Para este procedimiento se realizaron diez lecturas de estándares en concentraciones bajas o intermedias de cada uno de los elementos analizados. En la tabla 7, se disponen los resultados. Con estos resultados se verifica una precisión óptima del equipo ya que los valores de desviación estándar relativa (rsd) estipulados en las prescripciones del equipo deben hallarse menores al 2%, siendo este el límite para instrumentos de espectroscopia de absorción atómica.

Tabla 7. Precisión del instrumento

	PATRÓN EVALUADO		
	Fe	**Cu**	**Zn**
%RSD	1,23	1,15	0,62

Fuente: elaboración propia

3.3 Precisión Evaluada en la Misma Muestra y Tiempos Diferentes

Para esta evaluación se parte de la muestra obtenida de la homogenización que se llevó a cabo al principio, esta fue conservada a una temperatura de -10°C con fin de prevenir formación de impurezas. Luego se realiza el análisis de la misma en tiempos diferentes para evaluar la precisión del método de cada una de las partes a tiempos diferentes. Así, se calcula la precisión en términos de la cantidad de metal presente en 100 g de muestra. Se dispone la información en la tabla 8

Tabla 8. Precisión para la misma muestra, diferentes días (Día 1- Día 2)

METAL	mg DE ANALITO/ 100 g DE FRUTA		
Fe	0,86		D.1
	0,88		D.2
[Fe]	**0,87**	**±**	**0,01**
Cu	0,18		D.1
	0,21		D.2
[Cu]	**0,20**	**±**	**0,02**
Zn	0,58		D.1
	0,56		D.2
[Zn]	**0,57**	**±**	**0,01**

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla anterior, puede verse que ninguno de los datos sobrepasa el 10% de desviación relativa porcentual de lo que puede mencionarse que la determinación de metales implementando la metodología propuesta presenta una precisión considerable. El porcentaje más cercano a diez es el correspondiente para la determinación de cobre, esto se puede justificar debido que de los tres elementos analizados es considerado el de menor presencia en el fruto.

3.4 Exactitud en la Cuantificación de los Metales

Para que un proceso de cuantificación ofrezca resultados exactos es necesario evaluar qué tanto de lo que está contenido en la muestra se analiza, esto es mejor conocido como recuperación de metales en muestra y se lleva a cabo mediante la implementación de muestras dopadas con analito de concentración conocida estableciendo consigo un porcentaje de recuperación, para esto se prepararon soluciones de mezclas de los metales en concentraciones similares a las evaluadas 100 y 120 % durante el estudio de precisión. Estas muestras se sometieron a tratamientos idénticos tal cual se someten las muestras para análisis (carbonización, calcinación, digestión con ácidos, posterior lavado cuantitativo y llevado a volumen). Una vez se obtienen las muestras a partir de los estándares, se realiza el análisis y se calcula la recuperación. Este procedimiento se realizó a diferentes valores de dopaje como se muestra en la tabla 9

Tabla 9. Porcentajes de recuperación

	PORCENTAJE DE RECUPERACIÓN ENCONTRADO	
Fe	104,2%	101,3%
Cu	100,1%	103,4%
Zn	102,7%	102,6%
	1	1,2
	FRACCIÓN ADICIONADA	

Fuente: elaboración propia

Esta información condensada soporta en términos de exactitud una aplicación óptima de la metodología a la determinación de minerales en uvas. De igual forma los porcentajes obtenidos son superiores al 100 %, valores que son aceptados en un intervalo de 100±5% por presencia de errores aleatorios del sistema

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La técnica de espectroscopia de absorción atómica con llama aire-acetileno en conjunto con la metodología implementada para la evaluación de los metales: hierro, cobre y zinc, presentes en la Uva Isabella (*Vitis Labrusca*) cultivada en la región del Valle del Cauca, garantiza estadísticamente la confiabilidad de los resultados obtenidos gracias a los parámetros evaluados, puesto que estos cumplen con los criterios de evaluación estipulados por diversas normas nacionales y con las prescripciones del equipo.

- Linealidad (5.0-40.0) ppm Fe; (0.6-14.4) ppm Cu; (0.08-1.52) ppm Zn con coeficientes de correlaciones superiores a 0.9997
- Límites de detección y cuantificación óptimos para la cuantificación
- Precisión: Para muestras iguales, días diferentes con RSD entre 1 y 10. Para el equipo < 2.0 % RSD
- Exactitud óptima bajo análisis por recobro dentro del 100±5%

Se cuantifican los metales de interés presentes en la Uva Isabella encontrándose una composición promedio de minerales de 0.87±0.01 mg Fe, 0.20±0.02 mg Cu y 0.57±0.01

mg Zn en 100 g de fruta, siendo una fruta rica en cobre ya que la concentración hallada constituye el 10% del consumo total de una dieta balanceada. De igual forma el aporte de hierro y zinc puede igualar e incluso superar muchas frutas posicionadas en la canasta familiar de consumo diario.

A manera de perspectivas se disponen búsquedas de nuevas fuentes alimenticias típicas de la región con fin de ampliar los estudios y desarrollos investigativos en frutas tales como por ejemplo el chontaduro (*Bactris Gasipaes*), y con esto impactar de manera innovadora y eficiente los sectores de la educación, la ciencia, la industria, la medicina y la población en general.

5. REFERENCIAS

[1] MINAGRICULTURA. (2015). La uva sin semilla germina en Colombia. Tomado de https://www.minagricultura.gov.co/noticias/Paginas/La-uva-sin-semilla-germina.aspx

[2] DINERO. (2017). Valle del Cauca diversifica sus cultivos agrícolas. Tomado de https://www.dinero.com/edicion-impresa/regiones/articulo/valle-del-cauca-diversifica-sus-cultivos-agricolas/23669

[3] EL TIEMPO. (2017). Cultivos de uva en el Valle del Cauca - Cali - Colombia - ELTIEMPO.COM. Tomado de https://www.eltiempo.com/colombia/cali/cultivos-de-uva-en-el-valle-del-cauca-86034

[4] AGRONEGOCIOS. (2016). Colombia duplicaría su producción de uva y el Valle del Cauca es el líder. Tomado de https://www.agronegocios.co/agricultura/colombia-duplicaria-su-produccion-de-uva-y-el-valle-del-cauca-es-el-lider-2621888

[5] Fontana, A. R., Antoniolli, A., & Bottini, R. (2013). Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *61*(38), 8987–9003.

[6] Yue, Q., et al. (2018) Characterization of Gene Expression Profile, Phenolic Composition, and Antioxidant Capacity in Red-Fleshed Grape Berries and Their Wines. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66 (27), 7190-7199

[7] ICA. (2012). Manejo fitosanitario del cultivo de la vid (Vitis vinifera y V. labrusca) Medidas para la temporada invernal. Linea Agricola, 27. Tomado de: https://www.ica.gov.co/getattachment/cfd74811-9005-41ca-87b3-57b7984c5afb/Manejo-fitosanitario-del-cultivo-de-la-vid.aspx

[8] Castillo, J. E., Moreno, D. M., & Ramírez, M. V. (2016). Evaluación del contenido de los metales Cu, Mg, Fe y Na presentes en el Zapote (Quararibea Cordata), provenientes del Valle del Cauca. Ingeniería Solidaria, 12(19), 1–16.

[9] Laboratorio Nacional De Referencia Para Metales Pesados En Alimentos Y Piensos. (2012). Protocolo De Preparación De Muestras NT 18. In Ministerio De Agricultura, Alimentación Y Medio Ambiente. Tomado de Http://Studylib.Es/Doc/4669011/Protocolo-De-Preparación-De-Muestras-Nt-18.

ACTIVIDAD ANTIBACTERIANA DE NANOPRISMAS Y NANOESFERAS DE PLATA EN *Escherichia coli* Y *Staphylococcus aureus*

Rodríguez-Bravo, Jose[2]; Leyva-Rojas, Jorge A.[1] Pacheco-Londoño, Leonardo C.[1] y Galán-Freyle, Nataly J.[1]

[1]Facultad de Ciencias Básicas y Biomédicas. Grupo de investigación en Ciencias Básicas Físicas y Naturales (GICEFYNA). Universidad Simón Bolívar. Barranquilla-Colombia. nataly.galan@unisimonbolivar.edu.co; jorge.leyva@unisimonbolivar.edu.co

[2]Programa de Biología. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación Biología de Nutrientes. Universidad Del Atlántico. Colombia. jlrodriguezbravo@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Las bacterias son microrganismos capaces de producir una matriz extracelular denominada biopelícula bacteriana, esta tiene la función de otorgar protección y a su vez es uno de los factores que genera la resistencia bacteriana a los antibióticos, incrementando los problemas de control a nivel de salud pública y dificultando los tratamientos a enfermedades causadas por infecciones de bacterias fármaco-resistentes. Ante esta problemática se hace necesario generar alternativas que logren inhibir el crecimiento bacteriano y la formación de biopelículas bacterianas a través del uso de nanopartículas de plata. En este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de plata esféricas y triangulares usando la técnica de química húmeda (*wetchemistry*) e inducción laser, estas fueron caracterizadas por espectroscopia UV-Vis y técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM). La actividad antibacteriana de las nanopartículas se evaluó con las cepas Gram positiva *Staphylococcus aureus* ATCC29213 y Gram negativa *Escherichia coli* ATCC25922. La concentración mínima inhibitoria de las nanopartículas de plata que inhibieron el crecimiento bacteriano fue de 10 ⌠g/mL para ambas cepas. Así mismo, el efecto antibacteriano de las nanopartículas de plata fue evaluado en aislados clínicos de *Klebsiella pneumoniae* previamente confirmado como fármaco-resistente a antibióticos ®-lactámicos.

Palabras Clave: Actividad antibacteriana, Biopelículas bacterianas, Nanopartículas, Matriz extracelular.

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios en la última década han establecido notoriamente que el 99,9% de los microorganismos conocidos en entornos naturales están adheridos a superficies debido a los beneficios de protección y nutrición que están asociados con la población adherida [1]. La adhesión de estos microorganismos a una superficie promueve

la síntesis de polisacáridos complejos, proteínas y ácidos nucleicos, que ayudan a salvaguardar su unión a la superficie y mantienen a las células bacterianas unidas entre si. El incremento de la población bacteriana en un área específica se le denomina como biopelículas bacterianas [2,3] Las bacterias al presentar una matriz extracelular hace que estas sean extremadamente recalcitrantes a la eliminación por parte de agentes antimicrobianos. En la actualidad la nanotecnología ha buscado soluciones ante la problemática de resistencia bacteriana, enfocando sus estudios en nanopartículas de origen inorgánico, donde estas manifiestan un efecto microbicida en bacterias y hongos. [4]. Con respecto a las nanopartículas metálicas la plata ha resultado promisoria debido a su amplio espectro como agente antibacteriano.

El principal objetivo de este trabajo fue comprobar la actividad antibacteriana de nanopartículas de plata con dos morfologías: esféricas y triangulares, sintetizadas con la técnica de química húmeda (*wetchemistry*) e inducción laser, en cepas de *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. El efecto antibacteriano fue igualmente determinado en aislados clínicos de *Klebsiella pneumoniae* con resistencia a antibióticos ®-lactámicos.

2. METODOLOGÍA

Síntesis de nanoesferas de plata por química húmeda.

La síntesis de las nanoesferas de plata se realizó por el método de Weaver y Norrod, 1998 [5] usando nitrato de plata ($AgNO_3$) como precursor metálico y citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$) como agente reductor, en medio acuoso con presencia de nitrógeno gaseoso (N_2) en un montaje experimental con sistema cerrado de reflujo.

Síntesis de nanotriángulos de plata por inducción laser.

La síntesis de nanotriángulos se realizó siguiendo el método de Maillard y Brus, 2003 [6] utilizando una solución de crecimiento a partir de nitrato de plata ($AgNO_3$) como precursor metálico y borohidruro de sodio (NaBH4) como agente reductor. Se utilizaron láseres de longitudes de onda de 405 nm (500mW), 450 nm (100mW) y 532 nm (100mW) (Focusable, China). La reacción se llevó a cabo a 23°C en un cuarto oscuro para evitar interferencia con otras radiaciones, a diferentes tiempos de irradiación entre 4 a 16 horas.

Caracterización de las nanopartículas por espectroscopia ultravioleta visible (UV-VIS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Transmisión (TEM).

Las nanopartículas de plata fueron caracterizadas espectofotometricamente usando un espectrofotómetro Eppendorf BioSpectrometer Kinetic (Alemania), El espectro obtenido en un rango entre 200 a 825 nm permitió determinar la geometría y la distribución del tamaño de las nanopartículas como fue descrito por Tsuji *et al*., 2002 [7].

La caracterización por SEM fue realizada para las nanoesferas siguiendo el protocolo de la (National Institute of Standard and Technology) NIST [9] en el laboratorio de analítica de la Universidad ECCI, Bogotá-Colombia. Las imágenes TEM de los nanotriángulos fueron adquiridas en el centro de nanotecnología en la Universidad de Puerto Rico, Recinto de Rio Piedra-PR.

Cultivo bacteriano.

Las cepas bacterianas utilizadas en este estudio hacen parte de la colección de bacterias de la Unidad de Genética de la Facultad de Ciencias Básicas y Biomédicas de la Universidad Simón Bolívar, Barranquilla-Colombia. Las cepas de *Staphylococcus aureus* ATCC29213, *Escherichia coli* ATCC25922 y el aislamiento clínico de *Klebsiella pneumoniae* fueron cultivadas en medio liquido Luria Bertani (LB) a 37°C por 12 horas con agitación constante a 150 rpm en un agitador Thermo Scientific 88880019 Compact Digital 240V, US Plug (Alemania). Los cultivos fueron utilizados para inocular medio LB suplementado con nanopartículas [8].

Ensayos de actividad antibacteriana.

El efecto antibacteriano de cada una de las nanopartículas se determinó en medio liquido LB suplementado con nanopartículas en concentraciones de 0.0, 2.5, 5.0, 10.0 y 20.0 ⌠g/mL. Estos fueron inoculados por separado con 25.0 ⌠L del cultivo bacteriano de las diferentes cepas.

Los ensayos fueron realizados por triplicado en cajas de Petri de 5.0 cm de diámetro, incubadas a 37°C en agitación a 50 rpm durante 12 horas en un agitador Thermo Scientific 88880019 Compact Digital 240V, US Plug (Alemania).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dos concentraciones de nanopartículas esféricas de plata (AgNPs) fueron obtenidas por el método de química húmeda; 1mM (114,3⌠g/mL) y 3mM (343 ⌠g/mL) como se muestra en la Figura 1A y 1B, respectivamente. Se observa que a mayor concentración la suspensión de nanopartículas se torna más oscuro en comparación a la de menor concentración de AgNPS. Para los nanoprismas sintetizadas con laser a diferentes longitudes de onda se obtuvieron tres coloraciones distintas, señalando la variación del tamaño del nanoprisma como fue reportado por [7].

Figura 1. Nanopartículas de plata. A) Nanoesferas 1mM B) Nanoesferas 3mM C) Nanoprismas sintetizadas a 405 nm D) Nanorprimas

sintetizadas a 450nm y E) Nanoprismas sintetizadas 532 nm.

La solución de crecimiento o también conocida como solución semilla utilizando nitrato de plata como material de inicio y borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como agente reductor, permite obtener esparcimientos coloidales de plata con coloración amarillo palido, estable y transparente, para luego permitir la nucleación de las nanoparticulas debido a la inducción laser para la obtención de nanotriangulos. Un gran exceso de $NaBH_4$ es necesario para reducir los iones Ag^+ y para estabilizar las NPs-Ag que se forman. La reacción química corresponde a la ecuación (1):

$$AgNO_3 + NaBH_4 \rightarrow Ag + ½\ H2 + ½\ B_2H_6 + NaNO_3 \quad Eq(1)$$

Por otro lado, la síntesis AgNPs por la metodología de química húmeda, tiene la capacidad de utilizar el ión citrato para actuar como agente reductor, dispersante y estabilizador simultáneamente. El citrato de sodio por ser una molécula orgánica con electrones libres en su estructura, presenta características quelantes. La reacción química corresponde a la ecuación (2):

$$4Ag^+ + Na_3C_6H_5O_7 + 2H_2O \rightarrow 4Ag^o + C_6H_5O_7H_3 + 3Na^+ + H^+ + O_2 \quad Eq(2)$$

Caracterizacion de las nanoparticulas por espectroscopia UV-VIS

El espectro UV-Vis de la solución de 1mM de AgNPS muestra que el máximo de absorbancia corresponde a 450 nm. Lo cual evidencia la formación de nanopartículas esféricas de plata. Sin embargo, el ancho de la banda demuestra la gran distribución en tamaño de las mismas (Figura 2).

Los espectros UV-VIS adquiridos para los diferentes tipos de nanotriángulos muestran que la mejor tiempo de inducción ocurre a las 16 horas para los tres tipos de láseres, como se observa en la figura 3A-3C. La figura 3D muestra la comparación de las soluciones expuestas a las diferentes longitudes de onda con 16 horas completadas, donde se observa un corrimiento del máximo de absorbancia desde 413 nm hasta 613 nm demostrando la variación en la distribución del tamaño de los nanotriángulos. La pequeña banda localizada a 320 nm en la figura 3C corrobora la presencia o formación de nanoprismas de plata, como fue reportado por [7].

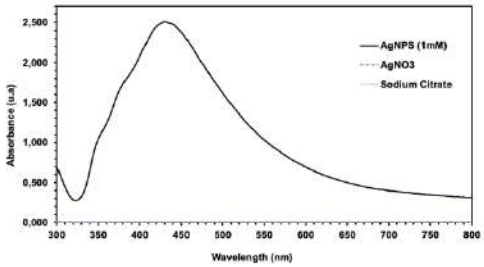


Figura 2. Espectro UV-VIS de la solución 1mM de AgNPs esféricas, obtenidas por química húmeda.

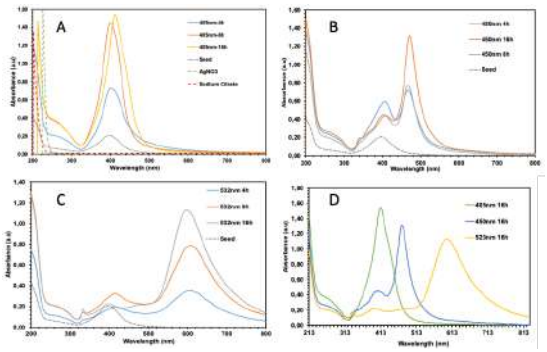


Figura 3. Espectros UV-VIS de nanotriángulos obtenidas por inducción laser A) 405 nm B) 450 nm C) 532 nm a los diferentes tiempos de inducción por 4, 8 y 16 horas. D) Comparación de los espectros obtenidos a las 16 h a 405 nm, 450 nm y 532 nm.

Caracterizacion de nanoparticulas por Microscopia Electronica de Barrido (SEM) y Transmision (TEM)

A través de la microscopia TEM y SEM se evidenciaron la formación de nanotriángulos y nanoesferas de plata sintetizadas por química húmeda e inducción laser. Las coloraciones de las soluciones observadas se relacionan con el tamaño de las nanopartículas. Los nanotriángulos de mayor tamaño presentan una coloración azul oscura obtenida luego de 16 h de inducción a 532 nm con un tamaño aproximado de 100nm (Fig. 4B), mientras que las geometrías irregulares dependen del tiempo de inducción (8 h) a 532 nm. Las coloraciones amarilla y naranja de las soluciones de nanotriángulos corresponden a nanopartículas < 100 nm. En la síntesis de nanoesferas se observaron tamaños que oscila entre 50-200 nm (Fig. 4C)

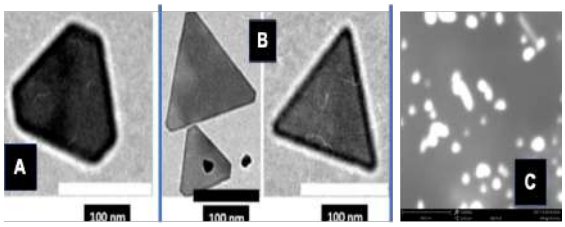


Figura 4. A-B) Micrografia de los nanotriángulos de plata obtenidas a través de TEM, C) Micrografía de nanoesferas obtenidas por SEM.

Ensayos de actividad antibacteriana.

El reto de los nanotriángulos y las nanoesferas con las tres cepas bacterianas muestran una alta efectividad inhibitoria a una concentración de 10 ⌠g/mL para ambos tipos de nanopartículas en todas las cepas bacterianas usadas. Esto indica que las nanopartículas de plata presentan una alta eficiencia en la inhibición de la multiplicación bacteriana indipendiente a su tamaño y forma geométrica. Los resultados obtenidos en esta investigación concuerdan con los estudios presentados por Feng *et al*., 2000.

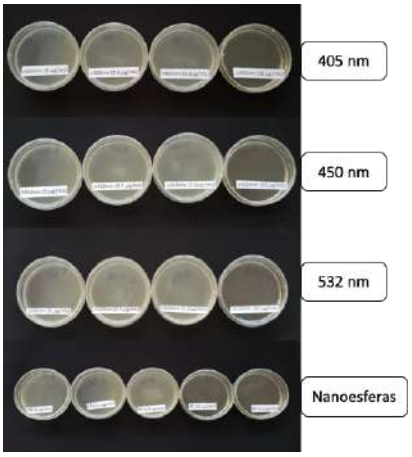


Figura 5. Actividad antibacteriana de las diversas nanoparticulas en *E. coli* a diferentes concentraciones 0- 20 ⌠g/mL.

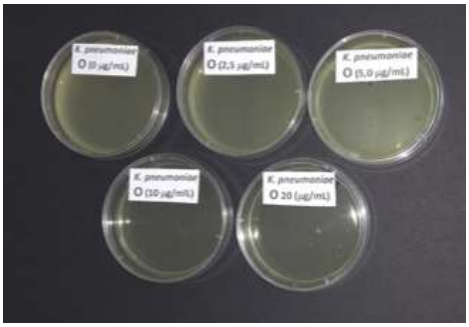


Figura 6. Actividad antibacteriana de nanoesferas en *K. pneumoniae* a diferentes concentraciones de 0- 20 ⌠g/mL.

4.CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En la síntesis de nanopartículas por inducción laser el tamaño y la morfología fueron afectadas por la longitud de onda y el tiempo de inducción.

En la síntesis de nanopartículas por química húmeda la concentración del citrato como agente reductor influye en el tamaño de las nanoesferas.

El crecimiento bacteriano en las tres cepas evaluadas fue inhibido por todos los tipos de nanopartículas sintetizadas .

Los resultados muestran que las nanopartículas de plata pueden presentar un amplio espectro de inhibición de crecimiento bacteriano tanto en bacterias Gram positivas y Gram negativas.

La evaluación de las nanopartículas de plata en la cepa *K. pneumoniae* evidencia que estas son una alternativa prometedora para el control de bacterias fármaco-resistentes.

5. REFERENCIAS

[1] COWAN, T. Biofilms y su gestión: del concepto a la realidad clínica. *Revista de cuidado de heridas* , vol. 20, no 5, 2011, p. 220-226.

[2] BRANDA, Steven S., et al. Biofilms: the matrix revisited. *Trends in microbiology*, vol. 13, no 1, 2005, p. 20-26.

[3] STEINBERG, Nitai; KOLODKIN-GAL, Ilana. The matrix reloaded: probing the extracellular matrix synchronizes bacterial communities. Journal of bacteriology, 2015, p. JB. 02516-14.

[4] SEIL, Justin T.; WEBSTER, Thomas J. Antimicrobial applications of nanotechnology: methods and literature. *International journal of nanomedicine*, vol. 7, 2012, p. 2767.

[5] WEAVER, Gabriela C.; NORROD, Karen. Surface enhanced Raman spectroscopy: A novel physical chemistry experiment for the undergraduate laboratory. *Journal of chemical education*,vol. 75, 1998 no 5, p. 621.

[6] MAILLARD, Mathieu; HUANG, Pinray; BRUS, Louis. Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag+]. *Nano Letters*, vol. 3, 2003 no 11, p. 1611-1615.

[7]TSUJI, Takeshi, et al. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science*, 2002, vol. 202, no 1-2, p. 80-85.

[8]O'TOOLE, George A., et al. [6] Genetic approaches to study of biofilms. En *Methods in enzymology*. Academic Press, 1999. p. 91-109.

[9]GROBELNY, Jaroslaw, et al. Size measurement of nanoparticles using atomic force microscopy. En *Characterization of nanoparticles intended for drug delivery*. Humana Press, 2011. p. 71-82.

ELABORACIÓN Y ANÁLISIS DE UN NÉCTAR DE ARÁNDANO (*Vaccinium macrocarpon ait*) Y CEREZA (*Prunus avium*) COMO BEBIDA POTENCIALMENTE FUNCIONAL

Arrieta Madrid José [1], Barreto Rodríguez, Genisberto [2], Acuña Martínez Shirly [2], Martínez Almanza Karina [2]

[1]Programa de Biología. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación: Biología de Nutrientes. Universidad del Atlántico. Colombia. josearrieta@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Programa de Farmacia. Facultad de Química y Farmacia. Grupo de Investigación: Griinsan. Universidad del Atlántico. Colombia. genisbertobarreto@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En la sociedad actual, los desequilibrios y desajustes alimentarios están relacionados con la aparición de un gran número de enfermedades. Al respecto, conviene decir que las frutas son componentes esenciales de una dieta saludable, y un consumo diario suficiente podría contribuir a la prevención de enfermedades importantes, como las cardiovasculares y algunos cánceres.

Considerando que las frutas son fundamentales en una dieta diaria, se elaboró y analizó un néctar de arándanos (*Vaccinium macrocarpon Ait*) y cerezas (*Prunus avium*) como bebida potencialmente funcional.

Se propuso 3 formulaciones con diferentes cantidades de fruta, en las que se tuvo en cuenta los procesos de lavado y desinfección, escaldado, pulpeado, refinado, estabilizado, homogeneizado, pasteurizado, envasado y etiquetado, se realizó un test de aceptabilidad que consistió en evaluar la preferencia y aceptación de las 3 bebidas a través de pruebas descriptivas, afectivas y discriminativas. Los jueces fueron jóvenes en edades entre 20 y 28 años, los cuales opinaron sobre: sabor más agradable, más dulce, olor más agradable, color más agradable y aspecto más agradable de las bebidas evaluadas. Lo que conllevo a escoger la bebida mejor formulada para proceder a realizarle los análisis fisicoquímicos y microbiológicos.

Se evaluó la bebida con mayor índice de aceptabilidad, los análisis ejecutados fueron: determinación de pH, de acidez, sólidos solubles, Grados °brix, Viscosidad, determinación de antioxidantes, vitaminas B2 y C.

Los análisis microbiológicos realizados fueron: recuento de microorganismos aeróbicos mesófilos, determinación de mohos y levaduras, identificación de E. coli.

Siendo el de mayor aceptación la formulación 1: 250 g arando y 150 g cereza.

Palabas claves: Néctar, arándano, cereza, actividad antioxidante, alimento funcional

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, ha aumentado considerablemente el interés de los responsables de la salud pública y de los consumidores por conocer la relación entre la dieta y la salud. Se ha demostrado que

muchos alimentos tradicionales como las frutas, las verduras, el pescado y la leche contienen componentes que resultan beneficiosos para nuestro organismo. Los expertos recomiendan seguir una dieta sana, variada y equilibrada como la mejor manera de prevenir ciertas enfermedades asegurando una salud óptima. Sin embargo, los nuevos estilos de vida han provocado que se abandonen determinados hábitos de alimentación saludables que durante años han formado parte de nuestra historia y tradición. En la sociedad actual, los desequilibrios y desajustes alimentarios están relacionados con la aparición de un gran número de enfermedades. [1]

En Colombia el 70% de la población no consume frutas, mientras que los pocos que lo hacen no lo tienen por costumbre diaria. Esto, debido a que siete de cada diez colombianos incorporan comida de la calle en su alimentación diaria o semanal. [2]

Las frutas son componentes esenciales de una dieta saludable, y un consumo diario suficiente podría contribuir a la prevención de enfermedades cardiovasculares y cáncer. [3] Unas de las frutas con grandes beneficios es la cereza, por sus propiedades diuréticas, se utiliza en el tratamiento de infecciones urinarias, hiperuricemia, gota, hipertensión arterial, edemas y sobrepeso acompañado de retención de líquidos. Los derivados salicílicos presentes le confieren propiedades febrífugas y analgésicas, y un alto contenido en propiedades nutricionales como vitamina A, hierro, proteínas, calcio, fibra, potasio yodo. [4]

Entre las frutas con mayor propiedad antioxidante es el arándano, ya que este fruto nos aporta carotenoides y antocianos, componentes muy valorados por sus propiedades para combatir los radicales libres, que son los que ocasionan el envejecimiento en la piel. Es ricos en vitaminas A y C. ácido gálicas, málicas y quercetina, compuestos bacteriostáticos y fibra, que mejora el tránsito intestinal. [5]

Es importante mencionar que, un estudio listó algunas enfermedades contra las cuáles el consumo de arándanos nos puede proteger, incluyendo algunos cánceres, por la inhibición al crecimiento y proliferación de células de tumores, su habilidad de inducir la muerte en algunas células cancerígenas y el desarrollo, proliferación y movimiento de otras. [6]

Los alimentos deben tener tres funciones: nutricional, sensorial y fisiológica. Frente a esto, la elaboración de un néctar de arándanos y cerezas como bebida potencialmente funcional, proporciona al consumidor beneficios saludables, como lo es el de suministrar ciertas vitaminas, minerales, propiedades antioxidantes y anticancerígenas.

2. METODOLOGÍA

Tipo de estudio

En la elaboración del néctar como para los análisis (propiedades fisicoquímicas y organolépticas) es con el fin de comparar los datos obtenidos respecto a las especificaciones establecidas en cuanto a la calidad de los néctares de frutas, en la Norma Técnica Colombiana 5468

Diseño experimental

Se varió la cantidad de proporciones de cada una de las frutas utilizadas, esto con el fin de conocer cuál es la formulación más conveniente basándose en el análisis sensorial. A la escogida se le realizó análisis de antioxidantes (FRAP y ABTS), vitamina B2 y vitamina C. Se diseñó 3 formulaciones teniendo en cuenta que el peso total utilizado de la materia prima fue de 400 g por cada formula.

Formulación 1: Se realizó a diferentes proporciones, en donde la cantidad mayoritaria fue de arándanos con 250 g y de cereza se utilizó una cantidad de 150 g.

Formulación 2: Se planteó que la cantidad mayoritaria fuera la de cereza, con una proporción de 250g, mientras que la cantidad utilizada de arándanos fue de
150 g.

Formulación 3: Se determinó que las proporciones de frutas fuesen igualitarias, es decir, 200 g de arándanos y 200 g de cerezas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis se realizaron por triplicado las tres muestra para obtener promedio, evaluadas por 10 jueces, jóvenes entre 20 – 28 años de edad.

- **Análisis Sensorial**

Utilizada para evocar, medir, analizar e interpretar reacciones, características de alimentos percibidas por los sentidos de la vista, olfato, gusto, tacto y oído". [11]

1.Pruebas Descriptivas

Muestra más favorecida = Muestra 1

Se apreció que la bebida de néctar # 1 según la evaluación, presenta mayores y mejores propiedades organolépticas en cuanto a sabor, olor y color.

2.Pruebas Afectivas En esta prueba se pretendió recolectar información de las reacciones subjetivas de los jueces ante las bebidas evaluadas, indicando si les gusta o les disgusta gradualmente.

3.Pruebas Discriminativas

En estas pruebas se evaluó la diferencia existente entre las 3 muestras de las bebidas, su preferencia y aceptación ante los jueces.

- **Análisis Fisicoquímico**

Las muestras de las bebidas fueron analizadas por triplicado

Determinación de pH

Los resultados fueron obtenidos por el método potenciométrico.

M1=3,58; M2=3,46 M3=3,50

Determinación de Acidez

El resultado obtenido fue adquirido mediante el método volumétrico:

M1=0,024; M2=0,023; M3=0,025

Determinación de Sólidos Solubles

Los resultados fueron obtenidos al aplicar el método gravimétrico

M1=1,69; M2=1,37; M3=1,39

Determinación de Grados Brix

Los resultados se obtuvieron de una muestra del néctar y aplicarla a un refractómetro.

M1=12,7; M2=12,6; M3=1,31

Determinación de Viscosidad

Este análisis se realizó mediante un viscosímetro de brookfield, el cual nos indicó que la bebida es fluida lo cual genera satisfacción en el consumidor por lo que es una bebida refrescante. Tabla 1.

Tabla 1. Determinación de Viscosidad

Velocidad 100 (rpm)	Aguja # 2	
	Viscosidad (cP)	% Torque
M1	108.0	27.0
M2	110.0	27.0
M3	109.0	27.0

Determinación de Vitamina C

En los análisis se observa una reducción de la vitamina C. al comparar el valor con la literatura bibliográfica. Por lo que se supone que durante el proceso de pasteurización del néctar hubo una perdida ya que, este proceso térmico debe ser por alrededor de 30 segundos [13].

M1=2%; M2=4%; M3=3%

Determinación de Vitamina B_2

Los resultados de la prueba de Vitamina B_2 al néctar de arándanos y cerezas están aceptados (ver tabla N° 2), ya que los resultados fueron comparados con el contenido nutricional de la fruta de cereza en donde se aprecia un valor de 0.02mg/100mL lo cual indica que el néctar mantuvo la propiedad de esta vitamina. Estos resultados fueron avalados por el laboratorio Ángel en la ciudad de Cali.

Tabla 2. Determinación de vitamina B_2

ANALISIS	RESULTADO	METOD
VITA. B2	0,02 mg/100mL	HPLC

Determinación de Antioxidantes

Los resultados obtenidos en la determinación de antioxidantes realizados a la bebida mostrada en la tabla N°3, se comparó con un estudio realizado de antioxidantes a la cereza con un contenido de 270 mg Eq. Trolox, el cual sirvió de referencia a los resultados de néctar de arándanos y cerezas en el que se obtuvo un valor de 581 mg Eq. Trolox, lo que indica que la bebida presenta un alto contenido de antioxidantes como bebida refrescante.

Estos resultados fueron avalados por el laboratorio AOXLAB en la ciudad de Medellín.

Tabla 3. Determinación de Antioxidantes

ANÁLISIS	RESULTADO	UNIDADES mg Eq/100mL	METODO
FRAP	317,51	Ac.Asc	Espectro
VALOR TEAC	581,43	Trolox	Espectro

FRAP: Feric Reducing Antioxidant Power
TEAC: Trolox Equivalent Antioxidant Capacity

Análisis Microbiológico

Los resultados de la prueba microbiológica de Mesofilos, Mohos y Levaduras y Escherichia coli (ver tabla N° 4) están aceptados por la legislación o normativa Colombiana, ya que se encuentra dentro de los rangos permitidos. Estos resultados fueron avalados por el laboratorio Labormar en la ciudad de Barranquilla.

Tabla 4. Análisis Microbiológico

Frutas PasteurizRes. 3929/2013	RESULTADO	VALOR DE REFERENCIA	MÉTODO UTILIZADO
Recuento Microorg Aerobios mesófilos	2.800 UFC	Hasta 3000	Recuento en placa
Recuento Mohos y Levadura	180 UFC	Hasta 200	Recuento en placa
Recuento Escherichia coli	Menor de 10 UFC	Menor de 10	Recuento en placa

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES-

Según los resultados obtenidos de la evaluación sensorial, fisicoquímica y microbiológica realizados a la bebida, se puede concluir que es apta ya que cumple con los parámetros exigidos por la normativa legal colombiana (resolución 3929 de 2013). Predominando los antioxidantes, la vitamina C y el complejo B.

-El néctar de arándanos y cerezas con mejor formulación según el test de aceptabilidad fue el que contiene las siguientes proporciones: 250 g de arándanos, 150 g de cerezas, 1,5 g de carboximetilcelulosa, 1 g de ácido cítrico, 0,02 g de benzoato de sodio y agua en cantidad suficiente, la cual se escogió para realizar los análisis fisicoquímicos y microbiológicos.

-Durante el proceso de la pasteurización se debe controlar la temperatura cuidando que no llegue a valores por encima de 85°C y que no sobrepase los 10 minutos, evitando la degradación del ácido ascórbico por lo que es muy sensible a diversas formas de

degradación, entre las cuales se encuentra la temperatura

-Al utilizar el CMC en preparaciones se debe agregar al néctar antes de que este llegue a su punto de ebullición para evitar la formación de grumos.

4. REFERENCIAS

1. Aranceta J., Serra L. *Guía de alimentos funcionales*. Instituto Omega 3. Madrid, España. Recuperado de: http://www.fesnad.org/resources/files/Publicaciones/guia_alimentos_funcionales.pdf

2. Portafolio. (2015). *El 70% del país no consume frutas.* Recuperado de http://www.portafolio.co/economia/finanzas/70-pais-consume-frutas-27560 (7) García A. (2010). Buena educación, pero mala alimentación. Universidad del Rosario. Bogotá, Colombia. Recuperado de: http://www.urosario.edu.co/PlazaCapital/CIUDADANIA/Educar-en-la-nutricion-/

3. Universidad NACIONAL de Colombia. *Servicio de Análisis Fisicoquímicos de alimentos.* Bogotá D.C., Colombia. Recuperado de: http://www.icta.unal.edu.co/index.php/ct-menu-item-12/analisis-icta/ct-menu-item

4. Portafolio. (2015). *El 70% del país no consume frutas.* Recuperado de http://www.portafolio.co/economia/finanzas/70-pais-consume-frutas-27560

5. Neto, C. (2011). *Cranberries: ripe for more cancer research?. Journal of the Science of Food and Agriculture.* USA. (91): 2303-2307. Recuperado de: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jsfa.4621/epdf?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1&purchase_referrer=www.google.com.co&purchase_site_license=LICENSE_DENIED

6. Akerreta, S., Calvo, M., Cavero, Y. (2015). *Sabiduría Popular y Plantas Curativas*. Ediciones i. Recuperado de: https://books.google.com.co/books?id=cupPCgAAQBAJ&pg=PT93&dq=prunus+avium+propiedades+medicinales&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjk49yu_5PWAhVKwiYKHenyCOYQ6AEIJDAA#v=onepage&q=prunus%20avium%20propiedades%20medicinales&f=false

DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE DIBENZOTIOFENO UTILIZANDO CATALIZADORES DE NiMo SOPORTADOS SOBRE γ-Al_2O_3.

Castillo, Katty[1]; Romero, Jonatan [1]; Puello, Esneyder[2]; Ayala Mónica

[1] Programa de Química, Grupo de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia.
kcastilloc@mail.uniatlantico.edu.co, jenriqueromero@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Programa de Química, Grupo de Investigación en Oxi/Hidrotratamiento Catalítico y Nuevos Materiales, Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. snypollqco@yahoo.com

Resumen

Se compararon dos tipos de precursores oxídicos Ni-Mo/γ-Al_2O_3 en la desulfuración oxidativa (ODS) de dibenzotiofeno (DBT). En el método de síntesis convencional (MConv), se co-impregnó la alúmina (γ-Al_2O_3) con soluciones acuosas de molibdeno y níquel obteniendo molibdato de níquel soportado sobre γ-Al_2O_3; mientras que con el método de síntesis MPOM, se impregnó la alúmina (γ-Al_2O_3) con solución acuosa de heteropolioxomolibdato tipo Anderson $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6]\bullet 5H_2O$. Todos los catalizadores fueron caracterizados por BET, DRX, XPS, MEB-EDS y ^{27}Al-RMN. En comparación con el MConv, los resultados de caracterización de la síntesis MPOM muestran aspectos muy relevantes, donde los resultados por DRX revelaron una sola fase cristalina soportada γ-Al_2O_3, mientras que en la MConv se obtuvo NiMoO4. Las propiedades texturales para los sólidos obtenidos por MPOM fueron mayores que para Ni-Mo/γ-Al^2O^3 (MConv) (325 y 265 m^2/g, respectivamente). Los aspectos morfológicos de los catalizadores preparados por ambos métodos fueron distintos, con aspecto laminar para la síntesis MPOM. El análisis XPS confirmó la presencia de Mo^{5+}/Mo^{6+} en los sólidos obtenidos por sales de amonio tipo Anderson y Mo^{6+} de los precursores obtenidos por MConv. ^{27}Al-RMN reveló la formación de aluminio octaédrico y tetraédrico para todos los precursores.

Palabras claves: heteropolioxometalatos tipo Anderson, Desulfuración oxidativa, método de síntesis.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, debido al agotamiento progresivo de crudo liviano, se está haciendo uso de las reservas pesadas de petróleo, para la producción de combustibles, que en su mayoría contienen altos niveles de azufre [1]. El azufre presente en los combustibles produce SO_x, que conducen a la formación de lluvias ácidas, la cual trae como consecuencia

la corrosión de motores e instalaciones industriales, daños al medio ambiente y la salud de los seres vivos [2]. Desde las últimas regulaciones echas en 2010, en las que limitan el contenido de azufre en diesel y gasolinas, Colombia adopta un contenido máximo de azufre de 300 ppm en diesel y 50 ppm para gasolina[3]. No obstante, se prevé para los años venideros se puedan alcanzar niveles de ultra bajo contenido de azufre (ULS) [4].

El método industrial más utilizado actualmente para la eliminación de azufre de los combustibles es la Hidrodesulfuración (HDS), este proceso implica el tratamiento catalítico con hidrógeno para transformar los diversos compuestos organosulfurados a H2S y compuestos orgánicos desulfurados; sin embargo, el método convencional requiere condiciones severas de operación, alta temperatura (320-400°C) y presión (20-70 atm) de hidrógeno[5]. Por otra parte, HDS no es eficaz para la eliminación de compuestos de azufre heterocíclicos sustituidos, tales como dibenzotiofeno (DBT) y sus alquil derivados [5]. Por tal motivo se han desarrollado nuevos procesos de desulfuración de cargas de petróleo, entre éstos uno que ha mostrado mucho interés en la última década es la desulfuración oxidativa (ODS), que consiste en la oxidación del azufre, mediante la adición de uno o dos átomos de oxígeno, sin romper ningún enlace carbono-azufre, manteniendo bajas condiciones de temperatura (~50 °C) y presión.

La tradicional síntesis bimetálica o método convencional se basa en catalizadores que contienen molibdeno y metales de transición como Co o Ni los cuales actúan como promotores[6]; la preparación de estos catalizadores se basa en la impregnación de alúmina con soluciones de Mo y Ni, haciendo uso de heptamolibdato de amonio[7] (simultánea o sucesivamente). Estos catalizadores presentan grandes actividades a relaciones metálicas entre (M/(M +Mo)= 0,25 y 0,24 [8,9]; esto se debe principalmente a las propiedades del soporte, siendo la alúmina (γ-Al2O3) la más utilizada en catalizadores para hidrotratamiento, gracias a que presenta excelentes propiedades mecánicas y texturales[8]. El uso de heteropolioxomolibdatos ha demostrado ser una nueva ruta de síntesis, siendo así una alternativa eficaz e interesante para la tradicional síntesis bimetálica o [9]; esta nueva ruta de síntesis permite, además, suprimir pasos en la preparación del catalizador; además, evitan la formación de especies inactivas[10,11]. La ventaja del uso de estos catalizadores se encuentra en sus propiedades acidas y su disposición asociada con la presencia del heteroátomo, el cual produce un efecto sinérgico en los procesos de catálisis[12]. El propósito de este trabajo fue hacer un estudio comparativo de los métodos de síntesis del catalizador en la desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno (DBT).

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de soportes y catalizadores.

2.1.1. Síntesis de catalizadores ($NiMo/Al_2O_3$)

Se prepararon dos tipos de catalizadores variando el método de síntesis (utilizando Polioxomolibdatos de níquel tipo Anderson y por coimpregnación de sales de los metales Ni y Mo) teniendo en cuenta una relación molar de Ni/Mo 1:6.

2.1.1.1. Síntesis del catalizador utilizando heteropolioxomolibdato de Níquel (POM'S).

El heteropolioxomolibdato de níquel tipo Anderson ($(NH_4)_4[NiMO_6O_{24}H_6]\bullet 5H_2O$) se obtuvo por coprecipitación de soluciones acuosas de las sales $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$ y $NiCl_2\bullet 6H_2O$ a temperatura ambiente ajustando el pH de 6 a 7 con hidróxido de amonio (NH_4OH) y seguido de 12 horas de secado a una temperatura de 105 °C. La síntesis del catalizador se llevó a cabo por impregnación seca de 0.5 g del soporte Al_2O_3 con 0.1879 g de POM'S para un contenido del 15 % de Mo. finalmente, el sólido se secó 12 h a 105 °C/12h.

2.1.1.2. Síntesis del catalizador convencional.

Se tomó 0.5 g del soporte y se impregno simultáneamente a exceso de volumen de poro con soluciones acuosas de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O$ (heptamolibdato de amonio) y $NiCl_2\bullet 6H_2O$ (cloruro de níquel hexahidratado) agitando constantemente a 50 °C hasta sequedad del solvente, finalmente el sólido obtenido se secó por 12 h a 105°C y calcino a 400°C/6h.

2.2. Técnicas de caracterización.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por área específica (B.E.T, 285A/ 18SA/ 18 PLUS de BELSORP), Difracción de rayos X (DRX, BRUKER D8 ADVANCE), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, Thermoscientific K-Alpha spectrometer) y resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (RMN, Varian/Agilent Premium Compact 600 NMR spectrometer).

2.3. Ensayo de la actividad catalítica ODS de Dibenzotiofeno.

En las pruebas de actividad catalítica, se utilizaron 6 mL de una solución de dibenzotiofeno (DBT 98%, SigmaAldrich) en acetonitrilo (CH_3CN 99.8%, SigmaAldrich) a 1000 ppm de azufre. Esta solución se colocó en un reactor batch de vidrio con 50 mg de catalizador y 0.5 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2 30%, SigmaAldrich) a 350 rpm, 70°C y presión atmosférica. Después de 2 horas de reacción se tomó una muestra y se analizó por cromatografía de gases marca agilent technologies 7890B GC System -5977A MSD [13- 16]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se observa que el sólido obtenido por el método de síntesis con POM presentó áreas específicas y volumen de poros mayor que el sólido sintetizado por el método convencional, tal comportamiento puede ser atribuido a la disposición estructural que este presenta sobre la superficie para mejorar la dispersión por el polioxoanión de NiMo.

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos NiMo/ɣ-Al_2O_3 preparados por los M-POM y M-Conv.

Solido	$S_{(BET)}$ (m^2/g)	r_p (nm)	V_p (cm^3/g)	%conversión
NiMo/γ-Al_2O_3 (convencional)	265	1,2	0,15	

NiMo/γ-Al_2O_3 (POM)	325	1,2	0,27

El análisis por DRX que se muestra en la Figura 1 (a) exhibe los picos de difracción correspondientes a la fase $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6]\bullet 5H_2O$ soportada en γ-Al_2O_3 (JCPDS N° 22-0506), mientras que en la Figura 1(b) se observa el difractograma de Ni-Mo/γ-Al_2O_3 obtenido por el método convencional donde se observan señales de difracción correspondientes a $NiMoO_4$ (JCPDS N° 86-0361) [17]. Al comparar las figuras (a) y (b) se puede notar que los picos de difracción de la especie obtenida por el método de síntesis con POM son más estrechos e intensos respecto al fondo que los obtenidos por el método convencional, lo cual podría estar relacionado con la cristalinidad de la muestra.

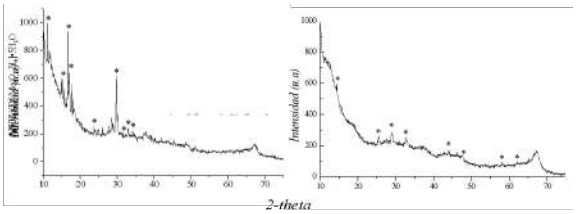


Figura 1. Análisis de DRX del (a) NiMo-M-POM/γ-Al_2O_3. (b) NiMo-M-Conv/γ-Al_2O_3.

Los espectros de XPS en la región de Mo $3d_{5/2-3/2}$ representados en la figura 3, muestran señales Mo $3d_{5/2}$ que sugieren la presencia en la superficie de Mo^{5+} (230,5-231,5 eV) y Mo^{6+} (232,0-232,5 eV) para NiMo-M-POM/γ-Al_2O_3 y solo Mo^{6+} en la superficie de NiMo-M-Conv/γ-Al_2O_3, dichos valores se encuentran estrechamente relacionados con los valores reportados en la literatura[18]. El uso de precursores tipo Anderson genera especies de Mo^{5+}, lo cual puede deberse a las propiedades redox de la estructura planar del heteropolianión, asociado a la presencia del heteroátomo (Ni), mientras que el precursor NiMo-M-Conv sólo genera especies Mo^{6+} que usualmente se producen en este procedimiento.

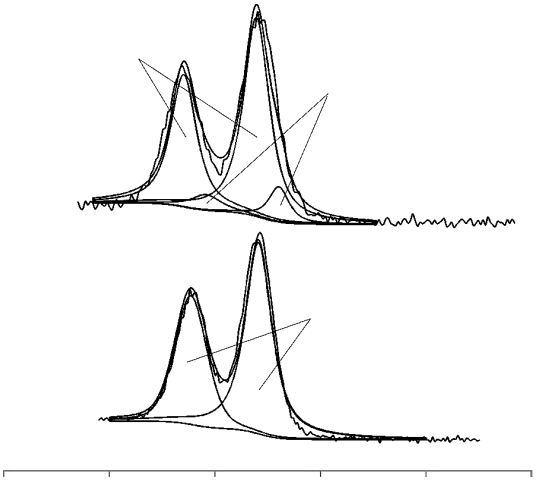


Figura 3. Análisis XPS en la región Mo3d para precursores oxídicos. (a) NiMo-MConv/γ-Al_2O_3. (b) NiMo-M-POM/γ-Al_2O_3.

La información sobre la ocupación relativa de sitios tetraédrico y octaédrico en el aluminio de la alúmina se obtuvo por MAS-RMN de estado sólido ^{27}Al. La figura 4 muestra el espectro para catalizadores NiMo/γ-Al_2O_3, indiferentemente del tipo de precursor el espectro ^{27}Al RMN da a conocer los rangos de desplazamiento químico de alúmina en coordinación octaédrica (AlO_6) a 9.8 ppm y 67,0 ppm para el aluminio con coordinación tetraédrica (AlO_4). A partir de la integración de las áreas de los picos fue posible hallar la relación tetraédrica/octaédrica ^{27}Al el cual, arrojo valores de 4,62 y 3,37 en NiMo-MPOM/γ-Al_2O_3 y NiMo-MConv/γ-Al_2O_3,

respectivamente, lo que sugiere la presencia de aluminatos.

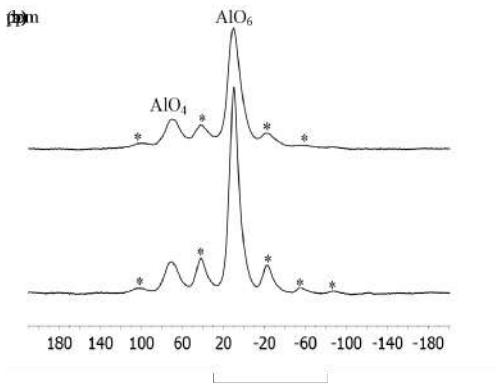


Figura 4. Espectro MAS-RMN ^{27}Al para precursores oxídicos. (a) NiMo-MPOM/ɣ-Al_2O_3. (b) NiMo-MConv/ɣ-Al_2O_3.

En la tabla 2 se observa la actividad catalítica de los catalizadores en estudio tomando en cuenta el tiempo de reacción. A través de esta se puede observar que el método de síntesis del catalizador tuvo gran influencia en el proceso de oxidación del DBT, ya que se presentan diferencias considerables en cuanto a la producción de sulfonas, siendo el MPOM quien revelo mayor cantidad de conversión en comparación con el método convencional (MConv) arrojando valores de 90,69% y 72,74 % respectivamente para un tiempo de reacción de 2 horas. Tal resultado puede estar relacionado con el aumento del área y la dispersión generada por la disposición estructural del heteroátomo sobre la superficie.

Tabla 2. Actividad catalítica en ODS para los catalizadores de NiMo/γ-Al_2O_3.

Solido	Tiempo	DBT	DBT-SULFONA
NiMo/γ-Al_2O_3 Mconv	1h	19,17	80,82
NiMo/γ-Al_2O_3 Mconv	2h	27,26	72,74
NiMo/γ-Al_2O_3 MPOM	1h	8,44	91,56
NiMo/γ-Al_2O_3 MPOM	2h	9,31	90,69

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El área específica y volumen de poros para los precursores NiMo-MPOM fueron mayores que los de NiMo-MConv, de 387 a 325 m^2/g vs. 283 a 265 m^2/g y 0,34-0,27 cm^3/g vs. 0,21-0,15 cm^3/g, respectivamente. Mientras que, el radio promedio de poros para todos los sólidos fue de 0,12 nm. El análisis por DRX confirmó la presencia de $(NH_4)_4[NiMo_6O_{24}H_6]\bullet 5H_2O$ en sólidos obtenidos por fases tipo Anderson y $NiMoO_4$ en los obtenidos a partir de precursores NiMo-MConv. Los análisis XPS mostraron dos tipos de molibdeno (Mo^{5+} y Mo^{6+}) en la superficie de NiMo-MPOM, mientras que en solidos NiMo-M-Conv solo la especie Mo^{6+}, cuya abundancia estuvo influenciado por el tipo de precursor. El MAS RMN de estado sólido para ^{27}Al demostró un desplazamiento químico típico para aluminio con coordinaciones octaédricamente y tetraédrica, con una relación tetraédrica/octaédrica ^{27}Al de 4,62 y 3,37 en NiMo-MPOM y NiMo-MConv,

respectivamente. La actividad catalítica en ODS de Dibenzotiofeno (DBT) de NiMo-MPOM fue mayor que los NiMo-MConv para una carga de Mo de 15%.

5. REFERENCIAS

[1] L. Cedeño-caero, E. Martínez-Abarca, M. Gómez-Díaz y F. Pedraza-Archila. (2005). Desulfuración de organoazufrados presentes en diesel por oxidación y extracción. Parte I. catalizadores de cobre soportados. Revista mexicana de ingeniería, vol (4), 241-252.

[2] J.F. Navarro-Amador, H. Gómez-Bernal y L.Cedeño-Caero. (2006). Oxidesulfuración de compuestos organoazufrados presentes en diesel y turbosina, con catalizadores de V_2O_5 soportados. Revista mexicana de ingeniería química, vol (5), 293-300.

[3] Ministerio de minas y energías. (2007). https://www.minminas.gov.co/documents/10180/486365/CALIDAD+DE+COMBUSTIBLES.pdf/1d7c32b6-e4ec-48a4-be15-b0d7c3bfc594

[4] Vimal Chandral Srivastana. (2011). Una evaluación de las tecnologías de desulfuración para la eliminación de azufre de los combustibles líquidos. The royal society of chemistry, vol (2), 759-783.

[5] Jiang Zongxuan, Lu Hongying, Zhang Yougna y Li Can. (2011). Oxidative desuñfurization of fuel oils. Chinese journal of catalysis, vol (32), 707-715.

[6] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, VHC, Weinheim, 1997, p. 278.

[7] M. Shelef, G.W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng*. 36, 433 (1994).

[8] Chorkendorff I, Niemantsverdriet JW. *Concept of Modern Catalysis and Kinetics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2007.

[9] Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Irma L. Botto, Edmond Payen, *Thermochimica Acta,* 447, 22 (2006).

[10] Spojakina A, Kraleva E, Jiratova K, *Kinetics and Catalysis* , 51, 385 (2010).

[11] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH VerlagsgesellschaftmbH-Wiley, Weinheim, Germany, 1997.

[12] H. Topsøe et al. Hydrotreating Catalysis. *Science and Technology*, Springer, Germany, 1996.

[13] L.Cedeño-Caero. Desulfuración oxidativa de dibenzotiofenos con VOx/ZrO2-Al2O3. Rev. Mex. Ing. Quím. 11(3). 431-438 (2012).

[14] Volpe, L. y M. Boudart. Compounds of molybdenum and tungsten with high specific surface area: Carbides. J. Sol. St. Chem. 59(3). 348-356 (1985).

[15] Chirinos, J.; Maldonado, R.; Díaz, Y. y J. Brito. Evaluación de carburos de Mo, Co-Mo y Ni-Mo soportados sobre carbón activado para la hidrodesulfuración de tiofeno. Revista de la Facultad de Ingeniería de la UCV. 20. 55-60 (2005).

[16] Laboratorio de control de calidad Triple A. Triple A S.A. E.S.P., Kra 8 via 5 Acueducto Distrital. Barranquilla – Colombia (2015).

[17]Power Dittraction File. International Center for Diffraction Data. Newtown Square, P. A. (1995).

[18] Hongying Lü, Wanzhong Ren, Weiping Liao, Wei Chen, Yang Li, Zhanghuai Suo. Appl. Catal. B 138–139 (2013) 79– 83.

DETERMINACIÓN DE MINERALES ESENCIALES HIERRO (Fe) y ZINC (Zn) POR EL MÉTODO ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN MUESTRAS DE CHONTADURO (*Bactris gasipaes*)

Castro, Maricel Jhohanna[1]; Ramírez, David Fernando[2]; Carabalí Joaquín Ernesto[3]; Patiño, Julián[4]

[1,3,4] Tecnología Química. Sede Yumbo. SITQUVY. Universidad del Valle. Colombia.

maricel.castro@correounivalle.edu.co; joaquin.carabali@correounivalle.edu.co; julian.patino@correounivalle.edu.co

[2] Química. Facultad de Ciencias Básicas. GIEMA. Universidad Santiago de Cali. Colombia. davidfrb25@gmail.com

Resumen

Se determinó por el método analítico espectroscopia de absorción atómica por llama el contenido metales esenciales, tales como hierro (Fe) y zinc (Zn) en muestras de chontaduro (*Bactris gasipaes*) procedentes del Pacífico Colombiano. Los resultados obtenidos con un nivel de confianza del 95% para tales metales fue de (0,113±0,002) mg Fe y (0.080±0.001) mg Zn. La determinación se realizó bajo condiciones óptimas de precisión de los analistas y no se evidenció diferencia significativa en las cantidades obtenidas variando el tipo de chontaduro y la fuente del mismo. La presente investigación genera perspectivas para regular las determinaciones del fruto de *Bactris gasipaes* a nivel mundial.

Palabras claves: *Bactris gasipaes*, determinación, espectrofometría de absorción atómica, hierro, zinc

1. INTRODUCCIÓN

El chontaduro (*Bactris gasipaes*) es una planta tropical nativa de América¸ con una gran variabilidad y de la cual, existen aproximadamente 73 variedades diferentes ubicadas alrededor de México, Caribe, Brasil y Paraguay [1]. Presenta componentes esenciales idóneos y autóctonos de nuestra cultura Vallecaucana, con grandes perspectivas económicas, agronómicas y sociales, además de contar con elevados aportes nutricionales [2], lo que resulta promisorio para posicionarlo como un alimento fundamental en una dieta balanceada en metales esenciales que son vitales en procesos importantes en el cuerpo humano [3].

Al chontaduro no se le ha dado suficiente importancia científica, dado que existen

escasos reportes estadísticos y analíticos sobre el contenido de metales esenciales en nuestro país. Recientemente se cuenta con valores de 4.40 mg y 1.00 mg, de Fe y Zn, respectivamente en muestras de chontaduro con plantas provenientes de Brasil, siendo este el país más productor y consumidor del mundo [4].

Ya que se espera que el chontaduro sea potencializado tanto en Colombia y a nivel mundial por sus características, el enfoque principal es la evaluación de los parámetros analíticos para la determinación de hierro (Fe) y zinc (Zn) presentes en el chontaduro (*Bactris gasipaes*) mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica (EAA).

2. METODOLOGÍA

2.1 Equipos

En la tabla 1 se presenta la relación de equipos y materiales utilizados en el desarrollo del trabajo experimental

Tabla 1. Equipos y material empleado en parte experimental.

Equipo/ Material	Marca	Modelo	Condiciones
EAA	Perkin Elmer	2380	λ 248.3 nm (Fe) λ 213.9 nm (Zn) Quemador: Llama
Balanza Analítica	Mettler Toledo	AE-200	± 0.001 mg
Mufla	E&Q	MD2.2	400 – 525 °C
Plancha de calentamiento	Schott Ceran, Modelo SLH Thermolyne Cimarec, 2 Modelo HP 72624		
Balones vidrio aforados	Duran	Clase AAA	Capacidad de 10, 25, 50, 100 mL
Reactivos	Merck	Grado Analítico	HCl, HNO_3, patrones y estándares

Fuente: elaboración propia

2.2 Diseño Experimental y Tratamiento de Muestra

El diseño experimental llevado a cabo, se fundamenta en lo estipulado por el Laboratorio Nacional de Referencia para Metales Pesados en Alimentos y Piensos [5].

Las muestras de chontaduro se colectaron aleatoriamente de distintos puntos de distribución de diversos municipios del Valle del Cauca (Palmira, Yumbo y Cali), las cuales se llevaron a homogenización (secado, maceración y molienda), para ser pre-calcinada (carbonizada), hasta la obtención de cenizas blancas y posterior digestión con agua ácida para la lectura en el equipo de absorción atómica con llama, de acuerdo con el protocolo de trabajo base establecido en la norma técnica colombiana (NTC) NTC-440 [6] y el cual está soportado en la "***Association of Official Analytical Chemist***" (AOAC) AOAC999.10 [7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la presente investigación se evaluaron los siguientes parámetros estadísticos:

Linealidad, sensibilidad, precisión (repetibilidad), límites de detección y cuantificación. Estos parámetros garantizarán la confiabilidad de la cuantificación de los metales esenciales Fe y Zn por el método de espectrofotometría de absorción atómica.

3.1 Linealidad

Este parámetro permitió la evaluación del rango de trabajo lineal para cada uno de los metales. Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de linealidad.

Variable	Fe	Zn
Rango lineal (ppm)	(0,164-0,547)	(0,089-0,298)
Pendiente **b**	0,0450	0,2859
Intercepto **a**	0,0045	0,0112
Coeficiente de correlación $\mathbf{R^2}$	0,9992	0,9968
$t_{calculada}$ **R**	71,3095	30,7370

Fuente: elaboración propia

Como se observa anteriormente, mediante la prueba estadística ***t student*** de los coeficientes de correlación del hierro (Fe) y zinc (Zn) se rechaza la hipótesis nula en todos los casos.

A continuación, en las figuras 1 y 2 se presentan las curvas de calibración que corresponden a dicho comportamiento lineal.

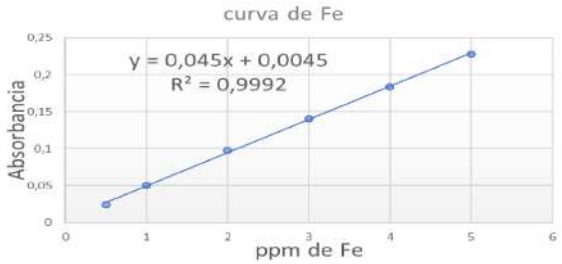


Figura 1. Curva de calibración para la determinación de Fe. Fuente: Elaboración propia

Figura 2. Curva de calibración para la determinación de Zn. Fuente: Elaboración propia

Por otra parte, de la regresión por mínimos cuadrados se obtienen los límites de detección y cuantificación para cada metal y los cuales se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Límites de detección y cuantificación para cada metal.

Límite	Fe	Zn
Detección LDD (ppm)	0,164	0,089
Cuantificación LDC (ppm)	0,546	0,298

Fuente: elaboración propia

Como se puede observar en los coeficientes de correlación de variables, fueron obtenidos unos valores de $R^2 > 0,9950$ el cual es el valor aceptado para análisis por espectroscopia de absorción atómica. También, los límites tanto de determinación como de cuantificación, son óptimos para el análisis de los metales esenciales.

3.2 Precisión Instrumental

Para garantizar unos resultados confiables en la determinación se midió la precisión del instrumento. En la tabla 4, se disponen los resultados.

Absorbancia	Concentración (ppm)	Absorbancia	Concentración (ppm)
0,148	3,191	0,146	3,146
0,140	3,013	0,139	2,993
0,142	3,057	0,141	3,035
0,146	3,146	0,140	3,013
0,138	2,968	0,137	2,946

Tabla 4. Precisión del equipo a partir del estándar de 3.0 ppm de Fe.

Concentración promedio (ppm)	3,050
Desviación media (ppm)	0,080
Desviación estándar relativa (RSD) %	2,64

Fuente: elaboración propia

Con estos resultados dispuestos en la tabla 4, se observa una desviación estándar relativa (RSD) considerablemente mayor a 1; según lo reportado en el "*International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use*" (ICH) los valores permitidos para repetibilidad deben ser menores o iguales al 2%, siendo este el límite para instrumentos de espectroscopia de absorción atómica [8].

3.3 Precisión Evaluada por diferentes analistas (reproducibilidad)

Se realizó el análisis de la precisión empleando dos analistas diferentes para evaluar la reproducibilidad del método; esta información se presenta en la tabla 5

Tabla 5. Resultados de concentración y absorbancia para cada analista.

Analista 1		Analista 2	
Absorbancia	Concentración (ppm)	Absorbancia	Concentración (ppm)
0,142	0,459	0,159	0,515
0,145	0,469	0,158	0,518
0,143	0,463	0,159	0,515
0,142	0,459	0,160	0,518
0,144	0,466	0,163	0,528
0,146	0,472	0,155	0,502
0,139	0,450	0,161	0,521
Concentración promedio (ppm)	0,463	**Concentración promedio (ppm)**	0,516
Desviación promedio (ppm)	0,008	**Desviación promedio (ppm)**	0,009
% RSD	1,742	% RSD	1,720

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla anterior, puede verse que ninguno de los valores sobrepasa el 10% de desviación relativa porcentual por lo que puede evidenciarse en la precisión de los analistas, que los coeficientes de variación son muy cercanos lo que conlleva a una buena precisión entre ellos, es decir, no hay diferencia significativa.

3.4 Determinación de la concentración de los metales Fe y Zn en el chontaduro.

Los valores de las concentraciones (conc.) y cantidades presentes de Fe y Zn en el chontaduro se presentan a continuación en la tabla 6.

Tabla 6. Contenido de Fe y Zn (mg) en las muestras de chontaduro.

Absorbancia	Conc. de Fe (ppm)	Desviación conc. Fe (ppm)
0,212	4,614	0,048
0,196	4,258	0,045
0,218	4,747	0,049
Conc. promedio Fe (ppm)	**4,540**	**0,082**
Contenido de Fe (mg)	**0,113**	**0,002**
Absorbancia	**Conc. de Zn (ppm)**	**Desviación conc. Zn (ppm)**
0,280	0,908	0,038
0,265	0,859	0,038
0,286	0,928	0,004
Conc. promedio Zn (ppm)	**0,898**	**0,054**
Contenido de Zn (mg)	**0,080**	**0,001**

Fuente: elaboración propia

Según los resultados anteriormente obtenidos, el contenido de los metales esenciales Fe y Zn en chontaduro (*Bactris gasipae*) es (0,113±0,002) mg y (0.080±0.001) mg respectivamente. Al comparar los contenidos obtenidos con los requerimientos diario de metales esenciales para una persona adulta (mg/d): 10–15 Fe y 12–15 Zn [9], se observa que la cantidad de chontaduro analizado no alcanza a suplir el requerimiento en estos minerales de la población. Por otra parte, estudios similares [10] revelan que podría ser un suplemento para zonas en donde la población presente una ingesta baja de dichos elementos. Por lo cual, quedan persepectivas de trabajo para posicionar el chontaduro como un referente de talla mundial.

Finalmente, los resultados de la precisión del instrumento se evidencia un mal funcionamiento del mismo, además de haber evidenciado una falla en los flujos de oxidante y comburente al momento de realizar varios análisis; esto se puede justificar debido que de las determinaciones de los metales esenciales Fe y Zn en el fruto se encuentran en poca proporción.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El contenido obtenido de los metales esenciales Fe y Zn en muestras de chontaduro (*Bactris gasipae*) del Valle del Cauca fue (0,113±0,002) mg y (0.080±0.001) mg respectivamente

- Un %RSD de 2.64 para la precisión de un instrumento de espectrofotometría de absorción atómica por llama no es aceptable, por lo cual, se recomienda validar el método y emplear otro instrumento.
- No existe diferencia significativa al evaluar la precisión de los analistas, es decir su repetibilidad.

5. REFERENCIAS

[1] Shanley P., Medina G. (**2005**). Fructíferas e plantas úteis na vida Amazonica, CIFOR, *Imazon*, Belem, 304.

[2] AUPEC. (**2009**). El chontaduro, una fuente alimenticia desconocida de alto valor nutricional. Tomado de: http://aupec.univalle.edu.co/informes/2009/julio/chontaduro.html

[3] Ministerio de Educación Nacional. (**2009**). El chontaduro una fuente alimenticia desconocida de alto valor nutricional. Tomado de: https://www.mineducacion.gov.co/cvn/1665/w3-article-196668.html

[4] Leterme P., Garcia M.F., Londoño A.M., Rojas M.G., Buldgen A., Souffrant W.B. (**2005**). Chemical composition and nutritive value of peach palm (*Bactris gasipaes* Kunth) in rats. *J. Sci. Food Agric.* 85, 1505-1512.

[5] Laboratorio nacional de referencia para metales pesados en alimentos y piensos. (**2012**). Protocolo de preparación de muestras NT 18. En Ministerio de agricultura, alimentación y medio ambiente. Tomado de Http://Studylib.Es/Doc/4669011/Protocolo-De-Preparación-De-Muestras-Nt-18.

[6] ICONTEC. (**2015**). Norma técnica Colombiana NTC-440. Productos alimenticios. Métodos de ensayo. Industrias Alimentarias.

[7] AOAC. (**2012**). AOAC 999.10. Lead, Cadmium, Zinc, Copper, and Iron in Foods. Atomic Adsorption Spectrophotometry After Microwave Digestion.

[8] IUPAC. (**2002**). Technical Report, Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis, *Pure Appl. Chem.*, 74 (5), 835/855.

[9] Wildman, R., & Medeiros, D. (**2000**). Advanced human nutrition. Boca Raton: CRC Press.

[10] Leterme P., Londoño A.M., Buldgen A., Estrada F. (**2006**). Mineral content of tropical fruits and unconventional foods of the Andes and the rain forest of Colombia. *Food Chemistry* 95, 644-652.

POLIOXOMOLIBDATO ANDERSON-EVANS DE CoMo SOPORTADO SOBRE γ-Al_2O_3-SnO_2 PARA LA HDS DE DIBENZOTIOFENO.

Leal, José., Reales Yelitce., Puello-P Esneyder

Química, Ciencias Básicas, OXI/HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO Y NUEVOS MATERIALES, Universidad del Atlántico-Colombia, snypollqco@yahoo.com

RESUMEN

El precursor catalítico de polioxometalato de $CoMo_6$ tipo Anderson-Evans soportado sobre γ-Al_2O_3-SnO_2 en la HDS de Dibenzotiofeno fue investigada. Los sólidos fueron caracterizados por área específica S_{BET}, espectroscopia infrarroja (FT-IR) y Acidez superficial (titulación potenciométrica con n-butilamina). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 son tipo IV indicando la presencia de materiales mesoporosos con orden de áreas específicas γ-Al2O3 > γ-Al2O3-SnO2 > CoMo/ γ-Al2O3-SnO2 > CoMo/ γ-Al2O3. FT-IR proporcionó información de los enlaces involucrados en cada grupo de átomos confirmando la presencia del polioxometalato. La cantidad de sitios ácidos de los precursores activados muestra mayor cantidad de sitios para CoMoS/γ-Al2O3= 2,1032 *meq n-but/g* frente a CoMoS/γ-Al2O3-SnO2= 1,9512 *meq n-but/g*. El catalizador CoMoS/γ-Al2O3-SnO2 (52%) presentó una actividad catalítica de HDS de DBT menor que CoMoS/ γ-Al2O3 (84 %).

Palabras claves: Polioxometalato $CoMo_6$, modificación con SnO2, Hidrodesulfuración, dibenzotiofeno.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las refinerías se enfrentan al deterioro anual de la calidad de petróleo debido a su contenido de azufre, además han utilizados dichas reservas para satisfacer el uso humano produciendo energía y combustibles comerciales (gasolina y diésel), de donde se infiere que hay preocupaciones medio ambientales.[1-4] Para satisfacer las severas regulaciones ambientales expuestas por la ley 1205 de Colombia, en el año 2008 se decretó que los niveles permisibles de azufre en los combustibles debe ser menores a 50 ppm.[5-6] La tecnología de HDS radica en eliminar o reducir la concentración de azufre en el crudo pesado, el tratamiento catalítico consiste en la reacción de hidrogeno con diversos compuestos de azufre para producir sulfuro de hidrogeno H_2S y compuestos con menor peso molecular a altas temperaturas y presiones parciales en presencia de un catalizador.[7-8] Los catalizadores utilizados en la HDS presenta una fase activa de molibdeno o tungsteno promovida por níquel (Ni) o cobalto (Co) soportado en γ-Al_2O_3; sin embargo, la alúmina no es inerte y reacciona con parte de promotor catalítico (cobalto o níquel) ocupando los sitios tetraédricos que forman espinelas (aluminatos de cobalto o níquel), inactivas en la HDS, por esto se han diseñado nuevas alternativas para la mejorar la actividad de los catalizadores y es el soporte al modificarlo tiene efectos sobre sus propiedades fisicoquímicas lo que ayuda en este mejoramiento, debido a una gran dispersión y cambios morfológicos de los sitios catalíticos de las nanopartículas de MoS_2 y las fases CoMoS tipo I y tipo II.[9-12] Kirszensztejn y col., (1991) prepararon sistemas Al_2O_3–SnO_2 por coprecipitación a diferentes relaciones molares entre 0.01 - 1 de

SnO_2, sus propiedades texturales revelaron la presencia de materiales mesoporosos y la cantidad adsorbida de N_2 aumentó con la cantidad de estaño hasta la relación 0,075.[13] Dalai, A. K y col., (2014) utilizó metales mixtos como material de soporte en HDS y HDN en gas-oli pesado. La concentración utilizada de estaño fue de 10% en el soporte Al_2O_3–SnO_2 y catalizador NiMo/Al-Sn, la actividad catalítica en HDS y HDN del catalizador NiMo/Al-Sn es baja porque presenta menor dispersión de molibdeno y mayor acidez haciendo un efecto negativo en la actividad.[14] El objetivo del presente trabajo será que la modificación de la γ-alúmina con SnO_2 en catalizadores CoMoS/Al_2O_3-SnO_2 por un método distinto a los propuestos en la literatura y evaluar el efecto sobre la actividad catalítica de hidrodesulfuración utilizando como molécula modelo el dibenzotiofeno.

2. METODOLOGÍA.

2.1. Síntesis de soportes y precursores catalíticos.

2.1.1. Síntesis de soporte (γ-Al_2O_3) (γ-Al_2O_3 - SnO_2) mesoporosos:

Para la preparación de 6 g de cada soporte **γ-Al_2O_3** y **γ-Al_2O_3 – SnO_2** se mezcló en agua desionizada bajo agitación constante a 85°C nitrato de aluminio nonahidratado (Al $(NO_3)_3.9H_2O$), urea ($CO(NH_2)_2$), almidón ($C_6H_{12}O_6$), mientras que el soporte modificado se disolvió con una cantidad apropiada de cloruro de estaño dihidratado ($SnCl_2.2H_2O$) con ácido cítrico ($C_6H_8O_2$) y se adicionó a la mezcla inicial, dicho procedimiento se realizó manteniendo una relación másica de 1:10,9:0,54:0,1 y 1:0.17:0.84:0.1 respectivamente. Se ajustó el pH a 8 con hidróxido de amonio (NH_4OH), las dos mezclas se mantuvieron en agitación y calentamiento hasta la formación del gel que se secó a 110°C durante 2h y se calcinó a 630°C por 5h. [13]

2.1.2. Síntesis de heteropolioxometalatos de Cobalto tipo Anderson $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6].7H_2O$

2.1.3. La preparación de la fase Anderson-evans $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6].7H_2O$, se realizó por reacción en solución acuosa de $(NH_4)_6(Mo_7O_{24}).4H_2O$ con $Co(NO_3)_2.6H_2O$ y H_2O_2, en proporciones estequiométricas ajustado el pH entre 5 y 6 a temperatura ambiente y bajo agitación constante. Se obtuvo un precipitado, el cual se filtró y se lavó con agua destilada para luego secarlo a 105°C por 12h.

2.1.4. Síntesis de precursores catalíticos (CoMo/Al_2O_3, CoMo/γ-Al_2O_3-SnO_2).

Se tomó 6g del soporte sintetizado y se impregnó a exceso de volumen de poro con 26 mL de solución acuosa de $(NH_4)_4[CoMo_6O_{24}H_6].7H_2O$ a 15% p/p de Mo, se mantuvo bajo agitación constante a temperatura de 50 °C hasta sequedad del solvente. Por último, el sólido obtenido se secó a 105 °C por 12h.

2.2. Caracterización de soportes y precursores catalíticos.

Para establecer con claridad los factores que determinan la actividad catalítica se hizo caracterización de los soportes y precursores catalíticos γ-Al_2O_3, γ-Al_2O_3-SnO_2, CoMo/γ-Al_2O_3-SnO_2 y CoMo/ γ-Al_2O_3. El área específica se determinó por el método de Brünauer – Emmett - Teller (S_{BET}), el volumen y tamaño de poros se obtuvieron del brazo de absorción utilizando el método de BJH (Barrett, Joyner Halenda). Los grupos funcionales presentes en los precursores oxídicos, se determinaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y la cantidad de

sitios ácidos y su fuerza se determinó por titulación potenciométrica no acuosa de n-butilamina a temperatura ambiente.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y PRECURSORES CATALÍTICOS

3.1.1. Área específica B.E.T. de soportes y precursores catalíticos de Co-Mo.

La distribución de diámetro de poros de los precursores y soportes se encuentra en el rango de 2 nm - 50 nm, clasificándolos como solidos mesoporosos. En la tabla 1, se observa un decrecimiento de área específica de los sólidos en el orden γ-Al_2O_3 > γ-Al_2O_3-SnO_2 > CoMo/γ-Al_2O_3-SnO_2 > CoMo/γ-Al_2O_3, debido a la presencia de estaño, molibdeno y cobalto, este comportamiento puede estar relacionado con la migración de las fases metálicas hacia los poros del soporte durante la síntesis del material, por lo que disminuye su volumen y diámetro de poros con respecto al no modificado, mientras que el modificado las diferencias no son apreciables en cuanto a volumen. [15]

Tabla 1. Área Específica y características de estructuras de poros de los catalizadores.

Solido	$S_{(BET)}$ (m^2/g) [a]	D_p (nm)[b]	V_{meso} (cm^3/g)[c]
γ-Al_2O_3	207	7,2	0,25
γ-Al_2O_3-SnO_2	185	5,8	0,25
CoMo/ Al2O3	122	6,5	0,16
CoMo/ Al2O3-SnO2	155	6,5 y 2,6	0,24

[a] Área específica, [b] Diámetro de poro, [c] volumen mesoporoso.

3.1.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopia vibracional FT-IR informa acerca las características estructurales, es decir, los enlaces involucrados en la formación de cada grupo de átomo en las fases. En la figura 1 se muestran los espectros de los soportes γ-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3-SnO_2 y de los precursores CoMo/ γ-Al_2O_3-SnO_2 y CoMo/ γ-Al_2O_3 representado con las letras a, b, c y d respectivamente.

-

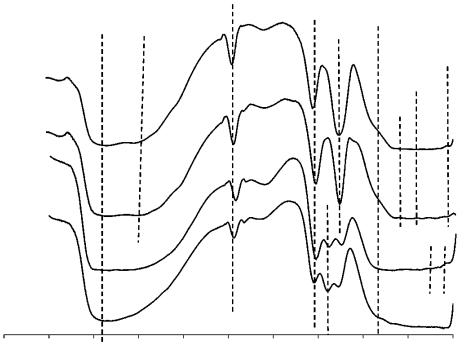


Figura 1. Espectros FTIR de los soportes y precursores catalíticos **(a)** γ-Al_2O_3 **(b)** γ-Al_2O_3-SnO_2 **(c)** CoMo/ γ-Al_2O_3-SnO_2 **(d)** CoMo/ γ-Al_2O_3.

En el rango de número de onda 3600- 3400 cm^{-1} se observa una banda muy amplia en la región por las vibraciones de estiramiento de ⁻OH, la banda fuerte en 1640 cm^{-1} sugiere agua adsorbida ya sea del ambiente o la presente en el polioxometalato**.** La banda de 2350 cm^{-1} nos indica vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-O de la molécula CO_2 del ambiente, el hombro mostrado en 1108 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de enlaces de Al-O. Las bandas anchas en el rango de 400-1100 cm^{-1} corresponden por un lado a las diferentes vibraciones de Al-O (700-900 cm^{-1}), los 439 cm^{-1} y 583 cm^{-1} (Sn-O-Al), entre 556 cm^{-1} y 561 cm^{-1} (Sn-O), 940-910 cm^{-1} (Mo-O_2t), 900 cm^{-1} (tipo puente Mo-O), 750-550 cm^{-1} (tipo puente Mo-O-Mo) .[16-17] Las bandas vibracionales de 3200cm^{-1} y 1400cm^{-1} exhiben la característica de los contra-aniones de NH_4^+ así que da característica del heteropolioxomolibdato Anderson-evans de cobalto $(NH_4)_3[CoMo_6O_{24}H_6]\bullet 7(H_2O)$.[18-19]

3.1.3. Titulación potenciométrica de n-butilamina.

En la tabla 2 se muestra el potencial inicial del electrodo (Ei) indica la fuerza ácida máxima de los sitios que se clasifica de en Ei> 100 mV (sitios muy fuertes), 0 <Ei <100 mV (sitios fuertes), −100 <Ei <0 (sitios débiles), y Ei <−100 mV (sitios muy débiles). Se puede observar que la presencia de Sn disminuye la cantidad de sitios ácidos con mayor fuerza acida al revisar las escalas antes mencionadas. [20-21]

Tabla 2. Titulación potenciométrica de n-butilamina de los catalizadores y soportes.

Sólido	$S_{(BET)}$ g/m² [a]	meq n-but/g [b]	ueq/m² [c]	Ei(mV) [d]
γ-Al_2O_3	207	1,9980	9,613	-170,4
γ-Al2O3-SnO2	185	1,3875	7,4594	-155,8
CoMoS/ Al2O3	122	2,1032	17,213	-24.4
CoMoS/ Al2O3- SnO2	155	1,9512	12,580	-42,8

[a] Área Específica. [b] Cantidad de sitios ácidos. [c] densidad de sitios. [d] Potencial inicial.

3.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE HIDRODESULFURACIÓN DE DBT.

Los catalizadores se probaron en la reacción de HDS de la molécula modelo dibenzotiofeno (DBT) en un reactor tipo batch a 320°C y 450 psi de presión de hidrógeno.

3.2.1. Evaluación catalítica de precursores catalíticos CoMoS/ γ-Al_2O_3-son_2 y CoMoS/ γ-Al_2O_3.

Las conversiones del dibenzotiofeno HDS (precursores sulfurados) no se correlacionó con el contenido de Sn, como sigue: CoMoS/ γ-Al_2O_3-SnO_2 = 51% < CoMoS/ γ-Al_2O_3 = 84 % Figura dos.

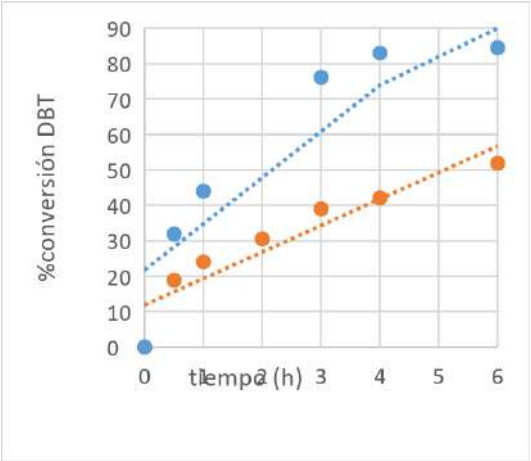


Figura 2. Conversión de DBT vs tiempo (h) CoMoS/ γ-Al_2O_3-son_2 (●) CoMoS/ γ-Al_2O_3 (●)

Sin embargo, Los valores de densidad de sitios ácidos (ueq/m²) de los catalizadores mostrados en la tabla 2. Claramente hay una correlación de las actividades generales de DBT para estos catalizadores, es decir, en los resultados el CoMoS/ γ-Al_2O_3 presenta mayor densidad de sitios y fuerza acida respecto al CoMoS/ γ-Al_2O_3-son_2 y se refleja en los datos de conversión de DBT.

4. Conclusiones

- Las área específica de los sólidos siguen el orden γ-Al_2O_3 > γ-Al_2O_3-SnO_2 > CoMo/γ-Al_2O_3-SnO_2 > CoMo/γ-Al_2O_3.
- El CoMoS/γ-Al_2O_3 presentó mayor cantidad de sitios (meq n-but/g sólido) que el CoMoS/ γ-Al_2O_3-SnO_2.
- Los análisis por FTIR muestran las bandas características de los polioxometalatos y de la alúmina.
- En la evaluación catalítica indica que el CoMoS/ γ-Al_2O_3 es más activo que el CoMoS/ γ-Al_2O_3-SnO_2.

5. Referencias

[1] Choi. K.; Sano. Y.; Koraiı. Y.; Mochida S. Applied Catalysis B: Environmental 53, 2004, 275-283.

[2] Li. X.; Han. D.; Xu Y.; Liu. X.; Yan Z. Materials Letters 65, 2011, 1765-1767.

[3] Marafi. A.; H. Albazzaz. H.; Rana M. Catalysis Today Available online 2018

[4] Ferreira. C.; Guibard I.; Lemos F. Fuel 129, 2014, 267-277.

[5] Ho. T.; McConnachie J. Journal of Catalysis 277, 2011, 117-122.

[6] ley N° 1205 de la República de Colombia, bogota, Colombia 14 de julio de 2008.

[7] Huang. T.; Xu. J.; Fan Y. Applied Catalysis B: Environmental. 220, 2018, 42-56.

[8] Boukoberine. Y.; Hamada B. Arabian Journal of Chemistry 9, 2016, 522-527.

[9] Rayo. P.; Ramírez. J.; Mancera. P.; Marroquín. G.; Maity. S.; Ancheyta. J. Fuel 100, 2012, 34-42

[10] Rana. M.; Capitaine. E.; Leyva. C.; Ancheyta. J. Fuel 86, 2007, 1254-1262

[11] Solmanov. P.; Maximov. N.; Tomina. N.; Pimerzin. A. Mendeleev Communications 28, 2018, 562-564.

[12] Riad. M.; Mikhail. S. Journal of Energy Chemistry, 24, 2015, 520-528.

[13] Kirszensztejn. P. Material chemistry and physics 27, 1991, 129-139.

[14] Badoga. S.; Sharma. R.; Dalai. A.; Adjaye. J. American Chemical Society, 53, 2014, 18729–18739.

[15] Sampieri. A.; Pronier. S.; Brunet. S.; Carrier. X.; Louis. C.; Blanchard. J.; Fajerwerg. K.; Breysse. M. Micro Mesop Mater 130, 2010, 130–141.

[16] Heiba. K.; Imam. N.; Mohamed. M. Journal of Molecular structure, 1115, 2016, 156-160.

[17] Khazaei. A.; Nazari. S.; Karimi. G.; Ghaderi. E.; Moradian. K.; Bagherpor. Z. Nazari. S. Int J nanotechnol, 12, 2016, 207-214.

[18] Mercedes, M.; (2010). Diseño, síntesis y aplicación de catalizadores a base de polioxometalatos soportados en sistemas oxídicos de natural y sintético. (Tesis doctoral) Universidad nacional de la plata, Argentina.

[19] Pope. M.; Müller. A. Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. vol 30, 34-48, (1991).

[20] Cid. R.; Pecchi. R. Applied Catalysis, 14, 1985, 15-21.

[21] Dalla. C.; Legnoverde. C.; Lago. C. microporous and Mesoporous material, 230, (2016), 66-75.

SÍNTESIS, EVALUACIÓN, SAR ANTITUBERCULOSIS Y CRIBADO MOLECULAR DE COMPUESTOS DERIVADOS DEL ÁCIDO 2-HIDROXICINÁMICO

España, Pierine ,[1]; Insuasty, Daniel, [2]; Márquez, Edgar, [3]

[1] Ciencias Naturales. Grupo de Investigación en Biología y Química. Universidad del Norte. Colombia. Pespana@uninorte.edu.co .

[2] Ciencias Naturales. Grupo de Investigación en Biología y Química. Universidad del Norte. Colombia. insuastyd@uninorte.edu.co

[3]Ciencias Naturales. Grupo de Investigación en Biología y Química. Universidad del Norte. Colombia. ebrazon@uninorte.edu.co

Resumen

M. tuberculosis es una bacteria que causa tuberculosis (TB). Se estima que alrededor de un 33% de la población mundial, está infectada con la bacteria en fase durmiente. El tratamiento actual debido a su larga duración (mínimo seis meses) muchos pacientes lo abandonan, lo que lleva a la aparición de cepas resistentes (CR). Aunque existen investigaciones que apuntan al desarrollo de nuevos medicamentos anti-TB, no es claro si hay suficiente investigación en fase de descubrimiento para asegurar principios activos que enfrenten eficazmente la bacteria (incluyendo CR), acortando el tiempo de administración y mejorando la adherencia. Este trabajo tuvo como propósito la generación de derivados tipo éster del ácido 2- hidroxicinámico que aumenten la potencia de inhibición contra el crecimiento de *M. tuberculosis*. Los ésteres se prepararon a través de una esterificación de Fisher, se purificaron por cromatografía de columna, y se caracterizaron por RMN-1H, 13C y espectrometría de masas. La actividad anti-TB se evaluó usando mediante el método SPOTi, cada compuesto se enfrentó a un inóculo de *M. tuberculosis* H37Rv y/o *M. bovis* BCG, siendo el éster cinamato de butilo el que presento menor MIC de 20 mg/mL. Todos los productos se analizaron mediante técnicas computaciones para la QSAR anti-TB, a través de los programas GAUSSIAN 09W y CHEMBIOOFFICE 2012, usando el método DFT, con el conjunto de base 6-31++G(d,p) obteniendo resultados prometedores. También se realizó un cribado molecular que se analizó frente a la proteína inhA, la cual está asociada a la resistencia bacteriana por isoniazida, fármaco de la terapia anti-TB.

Palabras claves: Tuberculosis, ésteres, QSAR, docking, inhA.

1. INTRODUCCIÓN

La tuberculosis (TB) es la primera causa de muerte por enfermedad infecciosa en el mundo, la bacteria responsables es la *Mycobacterium tuberculosis* [1] La Organización mundial de la salud (OMS) reportó para el año 2018 1.3 millones de muertes por TB en todo el mundo, con una incidencia mundial de 10 millones de infectados siendo la población adulta (mayores de 15 años) la más afectada con el 90% de los casos [2]. El tratamiento anti-TB es de larga duración (6 meses para cepas susceptibles) [3].

Como alternativa al uso de estos fármacos se han estudiado diversas moléculas con actividad antituberculosa entre los que se encuentran los ácidos cinámicos[4]. Estudios reportados por Guzmán y colaboradores demostraron que el ácido cinámico y sus derivados, en especial el ácido 2- cumárico es activo frente a *M. Tuberculosis* con una concentración mínima inhibitoria de 122µM y con un índice de selectividad mayor a 37[5].

Aunque se conoce la actividad anti-TB de los ácidos cinámicos, no se han preparado derivados del ácido 2-hidroxicinámico, que permitan evaluar los requerimientos estructurales óptimos para generar una nueva serie de principios activos anti-TB. Este estudio pretende mediante técnicas computacionales y síntesis preparar derivados de tipo éster del ácido 2-hidroxicinámico que poseen mayor potencia de inhibición in vitro de la bacteria en comparación con el ácido 2-hidroxicinámico sin modificar.

2. Metodología Experimental

2.1 Cribado Virtual y Cuantificación de la Relación entre la Estructura y la Actividad (QSAR).

Se realizó una búsqueda de compuestos en la literatura teniendo en cuenta algunos criterios:

- Ajustarse a las reglas de Lipinski
- presencia de enlace éster y núcleos farmacoforico
- características de fármaco;
- actividad biológica frente a *M. Tuberculosis.*

Todos los compuestos se diseñaron mediante técnicas computaciones, a través de los programas GAUSSIAN 09W y CHEMBIOOFFICE 2012, usando el método DFT, con el conjunto de base 6-31++G(d,p)

2.2 Síntesis y caracterización de derivados de tipo éster del ácido 2-hidroxicinamico

Inicialmente se llevó a cabo la obtención de los ésteres mediante esterificación de Fischer (ésteres alifáticos). También, se realizaron reacciones *one-pot*, mediadas por cloruro de tionilo ($SOCl_2$) para la obtención de ésteres aromáticos.

Los compuestos se caracterizaron por:

- Cromatografía gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).

- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). El equipo que se usó fue un Bruker 400 MHz

2.3 Evaluación de la actividad antituberculosis de los diferentes derivados.

La actividad antituberculosa de cada compuesto se evaluó mediante el ensayo "Spot culture growth inhibition assay" (SPOTi)

frente a cepa *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv y *Mycobacterium bovis* BCG.

2.4 Docking molecular frente a la proteína inhA.

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó la estructura 3D de la enzima enoil-ACP reductasa (INHA) tomada de la base de datos Protein Data Bank (PDB) y para el acoplamiento se utilizó el programa AutoDock v4.2. Posteriormente, se realizó una inspección visual de los resultados en el programa AutoDockTools v1.5.4 (ADT).

3. Resultados y Discusión

Los ésteres alifáticos se obtuvieron a partir de esterificación de Fischer, utilizando un exceso de alcohol y cantidades catalíticas de H2SO4, se purificaron por cromatografía de columna. Mediante esta metodología se logró obtener los esteres **2a-j** con porcentajes de rendimiento entre 31-98%.

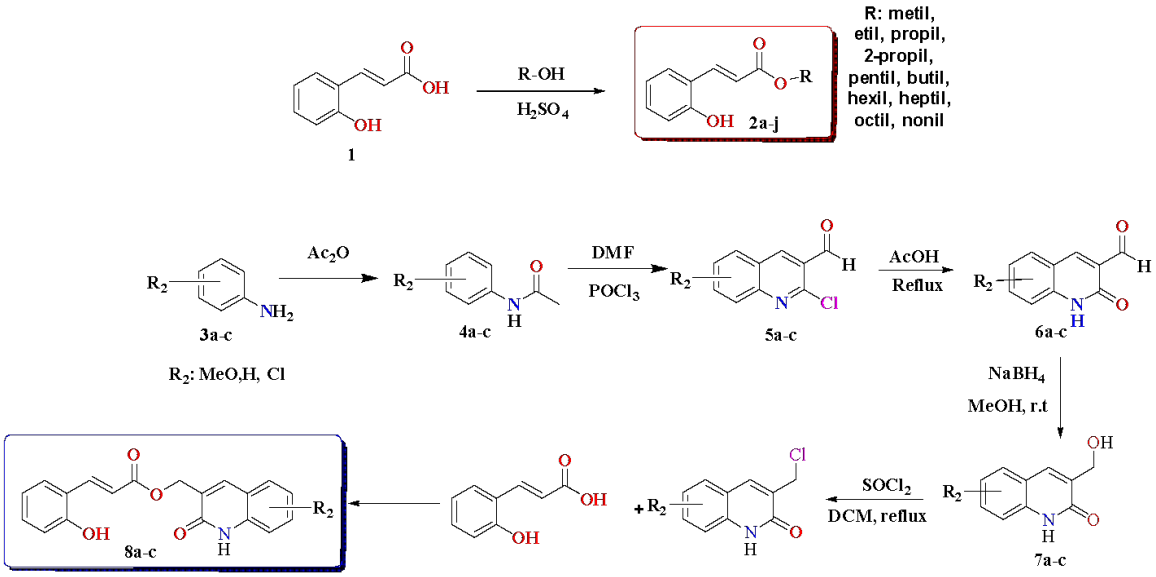
Adicionalmente, con el fin de obtener los productos (**8a-c**), se realizó la síntesis del quinolonas, para ello, inicialmente se trataron las anilinas comerciales **3a-c** con anhídrido acético para obtener las acetanilidas **4a-c**. Posteriormente, se obtuvieron las 2-cloro-3-formilquinolinas **5a-c**). Estos compuestos se hidrolizaron para obtener los productos **6a-c**. (Tabla 1).

Los quinoli-alcohol **7a-c** se obtuvieron mediante una reducción química. Obteniendo los quinolin-alcohol con un rendimiento entre 70- 82%.

Una vez obtuvieron los quinolin-alcohol **7a-c** se procedió a realizar el protocolo *one-pot*, a partir de la adición de cloruro de tionilo ($SOCl_2$). El seguimiento de la reacción se observó por CCD que reveló que los materiales de partida se consumieron en su totalidad. Finalmente, los productos **8a-c** se obtuvieron con un rendimiento del 69-72%.

Los productos obtenidos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas de RMN-1H, 13C y espectrometría de masas.

Tabla 1. Síntesis de ésteres 3 a-j derivados de ácido 2-hidroxicinamico.



La actividad antituberculosa se evaluó por "Spot culture growth inhibition assay" (SPOTi). En este ensayo todos los compuestos preparados presentaron una actividad frente a *Mycobacterium tuberculosis* y *Mycobacterium bovis* (BCG), los valores obtenidos fueron menores o iguales a 50 mg/mL, siendo el compuesto con una sustitución de butilo el que presentara mejor actividad con un valor de 20 mg/mL (ver tabla 2). Actualmente, se están realizando los ensayos SPOTi para los ésteres aromáticos (**8a-c**).

Tabla 2. Resultados de ensayo de SPOTi frente a *Mycobacterium tuberculosis* y *Mycobacterium bovis* (BCG)

Compuestos	**% de rendimiento**	**MIC freante a *M. bovis* (mg/mL)**	**MIC freante a *M. tuberculosis* (mg/mL)**
2a	90	50	50
2b	45	50	50
2c	98	50	50
2d	52	>50	>50
2e	35	>50	>50
2f	93	20	20

2h	34	>50	>50
2i	42	>50	>50
2j	31	50	50

Se realizó el docking molecular con cada uno de los compuestos sintetizado frente a la enzima inhA de *la Mycobacterium tuberculosis* (ver imagen 5), proteína responsable de la resistencia de la bacteria a los medicamentos.

Se calcularon los valores energéticos entre la interacción ligando-estructura, En la figura 1 y 2 se observan las interacciones de los compuestos 2f y 8 b.

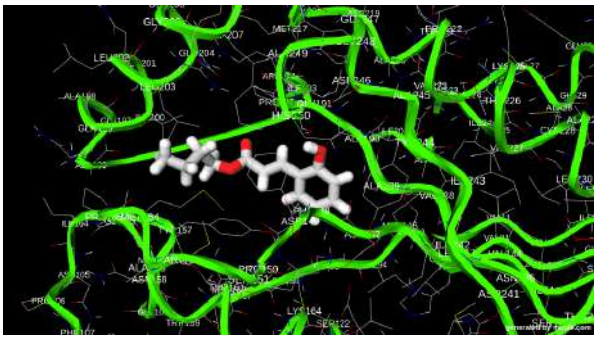


Figura 1. Imagen de docking molecular del compuesto con sustitución de butilo 2f

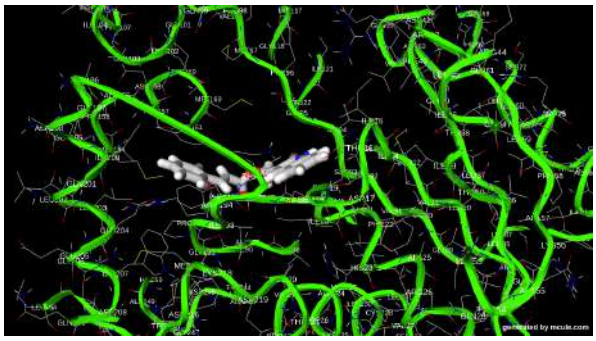


Figura 1. Imagen de docking molecular del compuesto aromático 8b

4. Conclusiones

1. Se desarrolló un método para la preparación de una serie de ésteres cinámicos (alifáticos y aromáticos), con porcentajes de rendimientos entre 31-98 %

2. Los ésteres fueron evaluados frente a *Mycobacterium tuberculosis* y *Mycobacterium bovis* (BCG), presentando actividades comprometedoras. El compuesto 2f hasta ahora ha sido el más activo con una MIC de 20 mg/Ml.

3. Mediante el docking molecular usando como diana biológica la proteína inhA de la *Mycobacterium tuberculosis*, se revela que posiblemente esta es la ruta de acción de los compuestos.

5. Referencias

[1]. Ospina S. La tuberculosis, una perspectiva histórico-epidemiológica. Infectio [Internet]. 8 de noviembre de 2011 [citado 23 de septiembre de 2017];5(4). Disponible en: http://www.revistainfectio.org/index.php/infectio/article/view/371

[2]. World Health. GLOBAL TUBERCULOSIS REPORT 2018. 26 de septiembre de 2018; 21:277.

[3]. Quenard F, Fournier PE, Drancourt M, Brouqui P. Role of second-line injectable antituberculosis drugs in the treatment of MDR/XDR tuberculosis. Int J Antimicrob Agents. 1 de agosto de 2017;50(2):252-4.

[4]. MET-CNSP-004susceplarvas.pdf [Internet]. [citado 16 de agosto de 2017]. Disponible en: http://www.ins.gob.pe/repositorioaps/0/4/jer/-1/MET-CNSP-004susceplarvas.pdf

[5]. Guzman JD, Mortazavi PN, Munshi T, Evangelopoulos D, McHugh TD, Gibbons S, et al. 2-Hydroxy-substituted cinnamic acids and acetanilides are selective growth inhibitors of Mycobacterium tuberculosis. Med Chem Commun. 18 de diciembre de 2013;5(1):47-50.

DESARROLLO DE *BEADS* DE QUITOSANO/ÓXIDO DE GRAFENO/DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADOS CON RESIDUOS DE MORA PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO

Solano Guerrero, Moisés[1]; Grande-Tovar, Carlos-David[2]; Lozada Vallejo, William[3]

[1] Química. Facultad de ciencias básicas. Grupo de Investigación Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. madolfosolano@mail.uniatlántico.edu.co

[2]Química. Facultad de ciencias básicas. Grupo de Investigación Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosgrande@mail.uniatlantico.edu.co

[3]Química. Facultad de ciencias básicas. Grupo de Investigación Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

En este trabajo se describe una metodología sintética para la obtención de *beads* de quitosano/óxido de grafeno/dióxido de titanio modificados con residuos de mora que serán empleados en la degradación fotocatalítica de azul de metileno. La obtención de los *beads* se hizo con base en la estabilidad en el extracto de los residuos de mora (rico en polifenoles) constituido por una mezcla de etanol: agua acidificado con ácido fórmico, utilizada para la fotosensibilización del dióxido de titanio presente en la matriz. Se encontró una inestabilidad pronunciada de los *beads* en el extracto acidificado, la cual fue superada haciendo uso de un agente entrecruzante (glutaraldehído). Finalmente, se determinó el porcentaje de hinchamiento de los diferentes *beads* elaborados con el fin de analizar el efecto sinérgico de cada componente (oxido de grafeno, dióxido de titanio y glutaraldehído) en la capacidad de absorción de agua.

Palabras claves: *beads, fotocatalizador, óxido de grafeno, quitosano, residuos de mora*

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, diversas industrias generan grandes cantidades de desechos en forma de efluentes descargables en cuerpos de agua, los cuales pueden presentar un color característico debido a la concentración de colorantes aún presentes en el efluente y ser muy tóxicos para la vida acuática e incluso para los seres humanos[1].

Para destruir los colorantes presentes en el cuerpo de agua, numerosos métodos se basan en procesos de oxidación avanzada [2], sin embargo, muchos fotocatalizadores empleados poseen una alta sensibilidad a la luz visible y son inestables en medio acuoso [3].

Por otra parte, el dióxido de titanio (TiO_2) ha demostrado ser un excelente fotocatalizador para la degradación de contaminantes orgánicos en medios acuosos; no obstante, presenta una rápida recombinación del par

electrón-hueco fotogenerados por la irradiación de luz UV, por lo que es necesario modificar el TiO2 con un agente fotosensibilizador, como antocianinas y otros sistemas cromofóricos altamente conjugados [4].

Por otra parte, las industrias de procesamiento de frutas generan grandes cantidades de residuos que conllevan costos ambientales y financieros. Estos residuos, como son los desperdicios de pulpa de mora, se componen principalmente de cáscaras y semillas ricas en pigmentos y antioxidantes, que representan una fuente potencial de colorantes naturales. Por lo tanto, la eficiencia económica del procesamiento de frutas puede mejorarse mediante el uso de estos desechos [5]. En este caso, como principal fuente de fotosenbilizadores para el TiO_2 presente en los *beads* de quitosano/óxido de grafeno/glutaraldehído. Con base en lo anterior, en este trabajo se estableció una metodología para la obtención de un material elaborado con residuos naturales (quitosano y residuos de mora liofilizados) que cuenta con potencial para la fotodegradación de colorantes, alta estabilidad en medio acuoso y es amigable con el medio ambiente.

2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación de *beads*

A continuación, se describe el procedimiento de las soluciones preparadas para la adquisición de los diferentes tipos de *beads*, donde la concentración final de quitosano se mantuvo constante (2% *w/w*):

Para la obtención de los *beads* de quitosano (chitosan *beads*, **CS *beads***), se preparó una solución de este disolviéndolo en una solución de ácido acetico (1%, *v/v*).

Para el desarrollo de los *beads* de quitosano/óxido de grafeno (chitosan/graphene oxide *beads*, **CS-GO *beads***), se disolvió cierta cantidad de quitosano en ácido acético (1%, *v/v*), luego, a esta solución se agregó GO exfoliado por ultrasonido en ácido acético (1%, *v/v*) y se agito hasta obtener una dispersión homogénea.

Se repitió el procedimiento anterior y se añadió cierta cantidad de TiO_2 para los *beads* de quitosano/óxido de grafeno/TiO_2 (chitosan-graphene oxide-TiO2-*beads*, **CS-GO-TiO_2 *beads***), y se agitó hasta obtener una dispersión homogénea.

La formación de los diferentes tipos de *beads* se llevó a cabo mediante la técnica de inversión de fase [6], utilizando una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,5 mol L^{-1}.

Cada tipo de mezcla preparada hasta este punto, se tituló sobre la solución de NaOH con ayuda de una pipeta Pasteur, lo que permitió la formación de esferas insolubles. Para asegurar una coagulación completa, las esferas formadas se dejaron en agitación en la solución básica por un periodo de 4 h, posteriormente se lavaron con abundante agua destilada hasta pH neutro y se dejaron secar al aire (a excepción de **CS-GO-TiO_2 *beads***, los cuales permanecieron húmedos) por un periodo aproximado de 24 h hasta peso seco constante.

Los *beads* de quitosano/óxido de grafeno/TiO_2/glutaraldehído (chitosan-graphene oxide-TiO2-glutaraldehyde *beads*, **CS-GO-TiO_2-GLA *beads*)** se obtuvieron dispersando los **CS-GO-TiO_2 *beads*** en una solución de GLA al 2,5% *v*/v, bajo agitación suave por 24 h. Posteriormente, se lavaron con abundante agua destilada para retirar el exceso de GLA y, por último, se dispusieron al aire por 24 h hasta peso seco constante [7].

Los *beads* de quitosano/óxido de grafeno/TiO2/glutaraldehído/sensibilizados (chitosan- graphene oxide -TiO_2-glutaraldehyde- sensitized *beads*, **CS-GO-TiO_2-GLA-s *beads*)** se obtuvieron al disponer por 20 h los **CS-GO-TiO_2-GLA *beads*** secos en el extracto etanólico de los residuos de mora previamente preparado según Horvitz y colaboradores [8].

2.2 Porcentaje de hinchamiento

Las propiedades de hinchamiento de los diferentes tipos de *beads* se determinaron en agua destilada con el propósito de obtener información sobre el efecto sinérgico de cada componente en las propiedades de absorción del material. Para esto, se pesó cierta cantidad del *bead* seco y se dispuso en un vaso de precipitado con 20 mL de agua por 24 h a una temperatura de 20 °C. Los *beads* hinchados fueron periódicamente removidos y pesados. El peso se midió al retirar previamente el agua adherida a su superficie con ayuda de un papel filtro. El porcentaje de hinchamiento de los *beads* se calculó a partir de la siguiente formula [9]:

$$\%h = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0}\right] * 100 \quad Eq.(1)$$

Donde:

-W_t: peso de los beads húmedos en el tiempo t.

-W_o: peso inicial de los *beads* secos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Porcentaje de hinchamiento

Los datos adquiridos para el porcentaje de hinchamiento de los *beads* se muestran en la **tabla 1**:

Tabla 1. Comportamiento de hinchamiento de los *beads* de quitosano.

Tipo de *beads*	W_o (g)	W_t (g)	%h
CS	0,50	1,27	154
CS-GO	0,94	2,60	176,59
CS-GO-TiO_2	0,37	0,85	129,72
CS-GO-TiO_2-GLA	1,72	2,31	34,20

Según los datos reflejados en la tabla, los 3 primeros *beads* elaborados actúan como hidrogeles (polímeros súper absorbentes), siendo capaces de absorber el doble de su peso seco. Dentro de este conjunto, los **CS-GO beads** presentan un mayor porcentaje de

hinchamiento (esto es, 176,59 %) con respecto a los **CS *beads*** (154%, los cuales retienen moléculas de agua por interacciones electrostáticas con los grupos amino e hidroxilo presentes a lo largo de la cadena polimérica de este) seguramente al efecto sinérgico positivo del GO de poder dispersarse en agua [10], gracias a los grupos oxigenados presentes en este (-COOH), debido a interacciones electrostáticas y difusión de moléculas de agua aumentando la capacidad de retención de estas en los beads. Sin embargo, al agregar TiO_2 a la solución para preparar los **CS-GOTiO$_2$ *beads***, la capacidad de absorción de estos disminuyo de forma apreciativa (129,72 %). Esta disminución probablemente se deba a las interacciones que existen entre el CS-TiO_2 y el GO-TiO_2 en los *beads*. Según el trabajo reportado por Farzana-Meenakshi [11], el TiO_2 no solo es capaz de absorberse en los *beads*; adicionalmente, puede formar un enlace químico con los grupos hidroxilos del quitosano (enlace Ti-O-C), disminuyendo la capacidad del quitosano de absorber moléculas de agua en la red polimérica. Por otra parte, el TiO_2 es posible que disminuya el grado de hidrofilia del GO al interactuar con los grupos carboxílicos de este, disminuyendo la capacidad de retención de moléculas de agua [12]. Como resultado, se da la reducción en la capacidad de absorción en **CS-GO-TiO$_2$ *beads***.

Por último, los **CS-GO-TiO$_2$-GLA *beads*** presentaron el menor %h (34,20%), este resultado sugiere un entrecruzamiento exitoso entre los grupos amino del quitosano y los grupos carbonilos del glutaraldehído para la formación de grupos iminas , disminuyendo el número de grupos amino primarios en el quitosano para la retención de moléculas de agua [13].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Resulta pertinente caracterizar los *beads* sintetizados por técnicas instrumentales como FT-IR y Raman para confirmar las interacciones entre los componentes. Debido a las capacidades de absorción de estos, se recomienda evaluarse cómo sistemas adsorbentes de contaminantes, además, se encuentra en proceso el análisis de la capacidad de fotodegradación del azul de metileno con cada uno de los *beads* preparados.

5. REFERENCIAS

[1] ALCOCER, S.; A. PICOS.; A.R. URIBE.; ET AL., *Chemosphere*, 205, **2018**, 682–689.

[2] SANOOP, P.K.; S. ANAS.; S. ANANTHAKUMAR.; ET AL., *Arabian Journal of Chemistry*, 9, **2016**, S1618–S1626.

[3] PRIYA, B.; P. RAIZADA.; N. SINGH.; ET AL., *Journal of Colloid and Interface Science*, 479, **2016**, 271–283.

[4] JAAFAR, S.N.H.; L.J. MINGGU.; K. ARIFIN.; ET AL., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, **2017**, 698–709.

[5] DE VARGAS, E.F.; A. JABLONSKI.; S.H. FLÔRES.; ET AL., *Journal of Food Processing and Preservation*, 41, **2017**, 1–8.

[6] ZHAO, F.; B. YU.; Z. YUE.; ET AL., 147, **2007**, 67–73.

[7] JEON, C. and H.H. WOLFGANG, 37, **2003**, 4770–4780.

[8] HORVITZ, S.; D. CHANAGUANO and I. AROZARENA, *Scientia Horticulturae*, 226, **2017**, 293–301.

[9] ANAL, A.K. and W.F. STEVENS, 290, **2005**, 45–54.

[10] SI, Y.; E.T. SAMULSKI.; C. HILL.; ET AL., .

[11] FARZANA, M.H. and S. MEENAKSHI, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2014**, 1–7.

[12] WILLIAMS, G.; B. SEGER and P. V KAMAT, 2, **2008**, 1487–1491.

[13] IKRAM, S. and J.M. ISLAMIA, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* ·, 6, **2015**, 14–30.

CARACTERIZACIÓN FOTOFISICA DE LA 5,10,15,20 TETRAQUIS-(4-ETILFENIL)-PORFIRINA COMO POTENCIAL AGENTE FOTOSENSIBLIZADOR

Díaz Uribe Carlos Enrique[1]; Vallejo Lozada William Andrés[1]; Rueda Martínez Gabriel Alfredo[1]; Espitia Fabian[1,3]; Valle Roger[2]; Gómez Doris[3]; Romero Arnold[4]

[1]Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia.

[2]Programa de Biología, Facultad de Ciencias Básicas. Universidad del Atlántico. Colombia.

[3]Grupo de Investigación UNIMOL, Universidad de Cartagena, Colombia.

[4]Grupo de Investigación CODEIM, Universidad Industrial de Santander.

Email: carlosdiaz@mail.uniatlantico.edu.co williamvallejo@mail.uniatlantico.edu.co qcoespitiafabian@gmail.com rogervalle@mail.uniatlantico.edu.co

dgomez@hotmail.com arafro@uis.edu.co

Resumen

Los microorganismos resistentes a diferentes tipos de fármacos como los antibióticos, son agentes frecuente de infección en la población. Aunque inicialmente las cepas de microrganismos resistentes a antibióticos estaban restringidas a los hospitales, se han reportado a nivel mundial brotes de infección en individuos sin factores de riesgo y actualmente, son una causa frecuente de infecciones hospitalarias y comunitarias. Esto conduce a buscar nuevas alternativas como el uso de sensibilizadores para terapia fotodinámica. En este trabajo se sintetizó y caracterizó la 5,10,15,20-tetraquis(4-etilfenil) porfirina (TEPP). La porfirina fue sintetizada usando el método de Alder-Cols. El compuesto fue caracterizado por las técnicas 1H- y 13C- RMN, espectrometría de masas ESI (LC)-MS/MS, FT-IR, UV-Vis y por espectrometría de fluorescencia. El valor del rendimiento cuántico de fluorescencia fue 0.11 y el valor de $\Phi_{\otimes}$ fue 0.56. Los resultados de caracterización foto-física indican que el compuesto sintetizado tiene el potencial ser utilizado en terapia fotodinámica.

Palabras claves: Terapia fotodinámica, Porfirina, Oxígeno singulete, Rendimiento cuántico.

1. INTRODUCCIÓN

La terapia fotodinámica antimicrobiana (TFA) representa una alternativa para inactivar las células microbianas[1]y ha demostrado ser una metodología eficaz in vitro frente a bacterias, hongos, virus y protozoos [1,2]. La terapia fotodinámica está dotada de varias características favorables para el tratamiento de infecciones originadas por patógenos microbianos, como: amplio espectro de acción, inactivación eficiente de cepas resistentes a antibióticos, pocos efectos

secundarios y prevención de la regeneración de los microorganismos después del tratamiento. La TFA está basada en la activación de moléculas fotosensibles en presencia de oxígeno molecular y luz visible para inducir un daño oxidativo sobre los patógenos microbianos [3,4]; este proceso fotodinámico implica la administración de un foto-sensibilizador (FS), cuya molécula ha sido diseñada adecuadamente para su rápida y preferible acumulación en las células microbianas, la posterior iluminación con radiación electromagnética de longitud de onda adecuada, excita el foto-sensibilizador el cual dependiendo de la ruta de relajación, (fosforescencia o fluorescencia) puede generar especies reactivas del oxigeno [5]. La figura 1 muestra el esquema general de acción del foto-sensibilizador en la TFA.

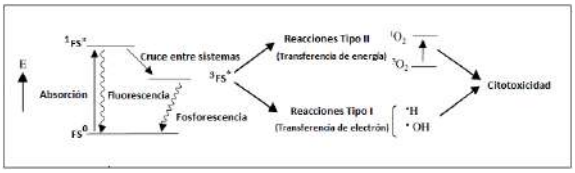


Figura 1. Esquema de acción del foto-sensibilizador en la TFA [21,22]

Debido a la resistencia que han tenido algunos microorganismos a ciertos antibióticos y antisépticos, se hace necesario buscar alternativas de erradicación de los mismos y la TFA ha mostrado resultados importantes como alternativa de tratamientos: (a) es segura para los tejidos humanos, (b) amplia ventana terapéutica, (c) erradica patógenos y (d) elimina el desarrollo de resistencia [6]. Entre los microorganismos que han desarrollado resistencia a algunos fármacos se encuentra el *Staphylococcus aureus,* este merece un análisis especial por ser uno de los cuatro microrganismos causantes de infecciones hospitalarias, junto con *Escherichia coli, Enterococcus feacalis y Pseudomona aeruginosa,* que han mostrado ser cepas resistentes con alta morbilidad y mortalidad en casos ambulatorios [7]. El alto grado de resistencia a la meticilina y a otros antimicrobianos, limita las opciones terapéuticas con un grave impacto en la mortalidad en pacientes críticos [8,9]. Los compuestos que se utilizan en TFA deben cumplir ciertos requisitos para poder ser considerados potenciales sensibilizadores: (a) intensa absorción en el rango visible del espectro electromagnético, (b) elevada eficiencia de paso del estado excitado singulete (S1) al estado excitado triplete, (c) largo tiempo de vida de los estados excitados, (d) alto rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete (ϕ_Δ) [10-13]. Es por esto que el diseño y creación de nuevos agentes foto-sensibilizadores efectivos para el desarrollo de aplicaciones en TFA es un área de intensa investigación. Debido a la alta aromaticidad, la simetría, la foto-estabilidad, y la capacidad de producir oxígeno singulete bajo irradiación visible hace que las pofirinas y sus derivados sean compuestos candidatos para ser utilizados en aplicaciones de terapia foto-dinámica [14,15].

2. METODOLOGÍA

La porfirina fue sintetizada siguiendo la metodología de Alder-Cols. Se coloca en reacción pirrol con p-etilbenzaldehido en un balón de reacción con ácido propiónico y nitrobenceno a reflujo a 150 °C, durante 4 horas. El seguimiento y control de la reacción se llevó a cabo por cromatografía en capa fina durante todo el proceso con el objeto de conocer cuándo se alcanza el punto final de la reacción y estimar la cantidad de producto formado. Una vez la reacción ha terminado se extrae el producto neutralizándolo con NaOH,

obteniendo un crudo de color negro, el cual al purificar por cromatografía en columna generó un polvo fino de color morado. Los ensayos UV-Vis fueron medidos en un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC. El espectro infrarojo fue tomado en un equipo ECO-ART alpha Bruker FT-IR. Los espectros RMN fueron tomados en un equipo Bruker AC-400 usando DMSO-*d6* como solvente. Las señales químicas de los espectros de 1H y 13C MNR están reportadas en ppm (δ), relativo a CDCl3 (señal localizada a 7.29 ppm). El espectro de masas fue medido en un espectrómetro ESI(LC)-MS/MS con trampa de iones marca Bruker. El rendimiento cuántico de fluorescencia fue determinado por el método comparativo en un fluorímetro PTI um 40. Usando como patrón la fluoresceína disuelta en agua, y la porfirina en acetato de etilo [18].

El rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete de la porfirina se determinó por atrapamiento químico usando como actinómetro atrapador de oxígeno singulete el 1,3-difenildibenzofurano (DPDF). Los ensayos se realizaron preparando una solución de cada compuesto en DMF por triplicado [16]

$$\Phi\Delta = \Phi\Delta_{estandar} * \frac{W}{W_{estandar}} E_2$$

Dónde: ΦΔestandar es el rendimiento cuántico de oxígeno singulete del estándar H2TPP en DMF (0.64). W y $W_{estandar}$ son las pendientes de las curvas de degradación del DFDF.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del sensibilizador

En la figura 3 se muestra el espectro UV-Vis de la TEPP en el rango de 350-750 nm. El espectro de absorción de la porfirina presentó las bandas características para este tipo de compuestos, una banda Soret de mayor absorción a 415 nm atribuida a transiciones electrónicas a_{1u} (π) - e_g* (π), y cuatro bandas Q de menor absorción en 512, 547, 590 y 646 nm correspondientes a transiciones a_{2u} (π) - e_g*(π) del macrociclo altamente conjugado [18,19].

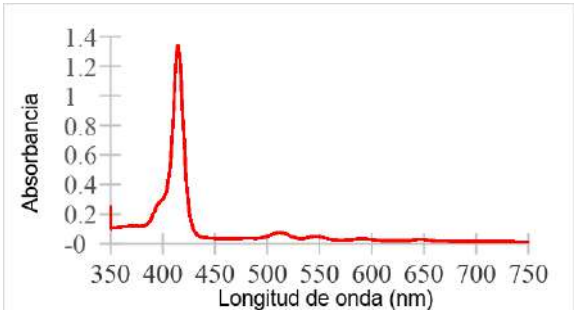


Figura 3. Espectro UV-Vis de la TEPP.

En la figura 4 se muestra el espectro FT-IR de la TEPP en el rango de 700-3800 cm-1., presentó señales características de los principales grupos funcionales presentes en el compuesto preparado. FT-IR (cm -1): N - H (3312.97), C - H sp3 (2960.44), C = C (1685.54), C = N (1180.23), C - N (1020.47);

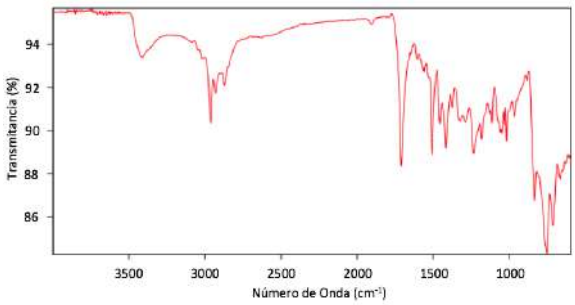


Figura 4. Espectro FT-IR de la TEPP

Resultados de RMN: 1RMN (CDCl3, 400 MHz): δ = 1.57 (12 H, t; J = 6.60), δ = 3.02 (8 H, dd; J = 6.60), δ = 7.30 (4H, d, J = 7.50), δ = 7.61 (4 H,

d, J = 10.90), δ = 7.74 (8 H, d, J = 7.50), 8.14 (8 H, d, J =7.50), δ = - 2.96 (2H, s); 13 C RMN (CDCl3, 400 MHz): δ = 15.56 (CH3, 4 C), δ = 28.96 (CH2, 4 C), δ = 120.21 (C-meta Ar, 8 C), δ = 126.16 (C-Ar1, 4 C), δ = 130.90 (C-Ar2, 4 C), δ = 134.24 (C-β pirrol, 8 C), δ = 139.4 (C-orto Ar. 4 C), δ =143.32 (C-meso, 4 C), δ = 166.66 (C – α pirrol, 8 C); ESI-MS (M+H) m/z = 727.2.

3.2. Rendimiento cuántico de fluorescencia.

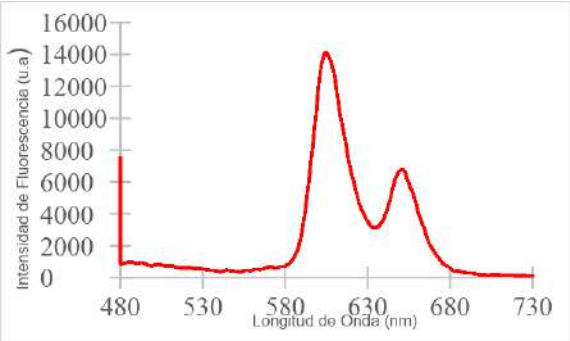


Figura 5. Espectros de emisión de la TEPP

La figura 5 muestra el espectro de emisión en el rango de los 480-750 nm de la TEPP. El espectro de emisión mostró fotoluminiscencia en la región azul del espectro visible con máximos de emisión de 604 y 652 nm. Estas señales son generadas por la excitación de la molécula desde un estado de basal S_0 de baja energía hasta uno excitado S_1 de alta energía, con posterior relajación pasado de S_1 a S_0 emitiendo radiación de fluorescencia característica para este tipo compuestos[17].

3.3. Rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete

La TEPP mostró el mismo comportamiento que el estándar H2TPP cuando se colocaron en presencia del actinómetro atrapador de oxígeno singulete a 415 nm, La disminución de la absorbacia del DPDF en presencia del estándar H2TPP indica que se generó oxígeno singulete en el medio; y el mismo comportamiento se obtuvo para la TEPP.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El método de Alders-Cols probó ser un método confiable para la síntesis de porfirinas, la ruta sintética utilizada permitió obtener la TEPP con un rendimiento del 46%. La caracterización del compuesto sintetizado por medio de 1H-RMN, 13C- RMN, espectrometría de masas ESI (LC)-MS/MS, FT-IR, UV-Vis permitió verificar su identidad química. La caracterización fotofísica del compuesto sintetizado permitió determinar que la TEPP tuvo un valor de Φf de 0.11 y un valor de Φ⊗ de 0.56. Los resultados de caracterización espectroscópica, de Φf y Φ⊗, además de los porcentajes de inhibición logrados con la TEPP, sugieren que el compuesto sintetizado en este proyecto es candidato adecuado para ser utilizado en aplicaciones de terapia fotodinámica antimicrobiana.

RECOMENDACIONES

Se recomienda sintetizar la porfirina modificando la estructura con otros ligandos diferentes a los grupos carboxilos y etilos para investigar si se mejoran las propiedades fotofísicas del compuesto.

5. REFERENCIAS

[1] Wysocka-Król K., Olsztyńska-Janus S., Plesch G., Plecenik A., Bauer J. Nano-silver modified silica particles in antibacterial photodynamic

therapy. Applied Surface Science. 2018, 461, 260-268.

[2] Pileri A., Sgubbi P., Agostinelli C., Domenico S., Patrizi A. Photodynamic therapy: An option in mycosis fungoides. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2017, 20, 107-110.

[3] Gilaberte Y., Paz-Cristobal M.P., Rezusta A., Aspiroz C. Terapia fotodinámica antimicrobiana en dermatología, Terapéutica dermatológica. 2012, 27(5), 274-282.

[4] Chen Z, Zhou S., Chen J., Li L., Hua P., Chen S., Huang M. An effective zinc phthalocyanine derivative for photodynamic antimicrobial chemotherapy. Journal of Luminescence. 2014, 152, 103-107.

[5] Rajesh S., Koshi E., Koshi P., Mohan A. Antimicrobial photodynamic therapy: An overview. J Indian Soc Periodontol. 2011 Oct-Dec; 15(4): 323–327.

[6] Cieplik F., Deng D., Crielaard W., Buchalla W., Hellwig E., Al-Ahmad A., Maisch T Antimicrobial photodynamic therapy - what we know and what we don't. Crit Rev Crit Rev Microbiol. 2018, 44, 571-589.

[7] Alvarez C., Yomayusa N., Leal A., Moreno J., Vanegas N., Nosocomial infections Nosocomial infections caused by community-associated methicillin-resistant Staphylococcus aureus in Colombia. American Journal of Infection Control. 2010, 1, 315-318.

[8] Martinez E., Pérez J., Buelvas F., Tovar C., Stokes H.W Establishment and multi drug resistance evolution of ST235 Pseudomonas aeruginosa strains in the intensive care unit of a Colombian hospital Research in Microbiology, 2014, 165,852-856.

[9] Johnson A., Guy R., Hinton N., Sheridan E., Hope R. Thirty day all-cause mortality in patients with Escherichia coli bacteraemia in England . Clinical Microbiology and Clinical Microbiology and Infection. 2015, 21, 251-258.

[10] Echeverria J., Iglesias D. Estafilococo Meticilino resistente, un problema actual en la Echeverria J., Iglesias D. Estafilococo Meticilino resistente, un problema actual en la emergencia de resistencia entre los Gram positivos. Rev Med Hered. 2003, 14, 195-199.

[11] Peterson A.C., Miörner H. Species-specific identification of methicillin resistance in Staphylococci. European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases. 1995, 14, 206-211.

[12] Ormond A., Freeman H. Dye Sensitizers for Photodynamic Therapy. Materials 2013, 6, 817-840.

[13] Kou J., Dou D., Yang L. Porphyrin photosensitizers in photodynamic therapy and its applications. Oncotarget. 2017, 8, 81591-81603.

[14] Pushpan S.K., Venkatraman S., Anand V.G., Sankar J., Parmeswaran D., Ganesan S.,Chandrashekar T.K. Porphyrins in photodynamic therapy - a search for ideal photosensitizers. Current Medicinal Chemistry - Anti-Cancer Agents. 2002, 2, 187-207.

[15] Mathai S., Smith T., Ghiggino K. Singlet oxygen quantum yields of potential porphyrin-based photosensitisers for photodynamic therapy. Photochemical & Photobiological Sciences. 2007, 6, 995-1002.

[16] Grabolle M., Spieles M., Lesnyak V., Gaponik N., Eychmüller A., Resch-Genger U. Determination of the Fluorescence Quantum Yield of Quantum Dots: Suitable Procedures and Achievable Uncertainties. Analytical Chemistry. 2009, 81(15), 6285-6286.

[17] Fagadar-Cosma E., Enache C., Ramona T., Armeanu I. UV-VIS and fluorescence spectra of meso-tetraphenylporphyrin and meso-tetrakis-(4-methoxyphenyl) porphyrin in THF and THF-water systems. The influence of pH, Revista de Chimie -Bucharest-Revista de Chimie -Bucharest-2007, 58, 451-455.455.

[18] Durmuş M., Nyokong T. Photophysicochemical and fluorescence quenching studies of benzyloxyphenoxy-substituted zinc phthalocyanines. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008, 69(4). 1170-1172.

[19] Diaz C., Vallejo W., Miranda J. Photo-Fenton oxidation of phenol with Fe(III)-tetra-4-carboxyphenylporphyrin/SiO2 assisted with visible light. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2014, 294, 75-78.

[20] Boscencu R, Sousa A, Ferreira D, Vieira L. Synthesis and Spectral Evaluation of Some Unsymmetrical Mesoporphyrinic Complexes International Journal Molecular. 2012, 13, 8112-8115.

[20] Hua X-H., Guan Y., Shao D., Xue W., Shun Ye F., Wang M., He M.H. Efficacy and safety of photodynamic therapy for cervical intraepithelial neoplasia: A systemic

review. Photodiagnosis and photodynamic Therapy. 2014, 11, 104-112.

[22] Neginskaya M.A., Berezhnaya E.V., Rudkovskii M.V.,. Demyanenko S.V., Uzdensky A.B., Photodynamic Effect of Radachlorin on Nerve and Glial Cells. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. 2014, 11, 357-364.

OBTENCIÓN DE DERIVADOS PIRAZÓLICOS CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA PROTECCIÓN QUÍMICA DE CULTIVOS

Trilleras, Jorge; León, Jhair; González, Edwin

[1] Química. Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Compuestos Heterocíclicos. Universidad del Atlántico. Colombia.

jorgetrilleras@mail.uniatlantico.edoco, jcleon09@gmail.com, edwinjgonzalez1022@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron derivados pirazólicos tipo 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida, incorporando fragmentos estructurales tipo amida *N*-aril o hetarilsustituidas con cloruro de 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carbonilo vía reacción de aminólisis; los derivados obtenidos fueron purificados por extracción liquida y cromatografía de columna y se caracterizaron por espectroscopía de FT-IR, GC-MS y RMN.

Palabras claves: Carboxamida, Pirazol, Aminólisis, Agroquímicos.

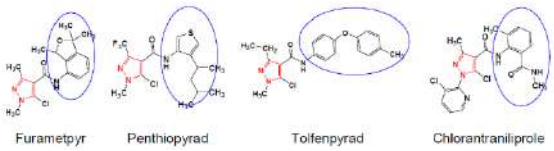
1. INTRODUCCIÓN

Constantemente se están desarrollando nuevos agentes biológicos, sustancias más eficaces, capaces de inducir un efecto específico en organismos animales o vegetales que atacan y destruyen cultivos y plantas. En los últimos años algunos fungicidas derivados de pirazolcarboxamidas han sido introducidos en el mercado para el tratamiento efectivo de cultivos de frutas y hortalizas. En este sentido, la protección química de cultivos, para la disminución de la incidencia y severidad de plagas y enfermedades, sigue vigente. A fin de mantener el aumento en la producción de los cultivos y satisfacer la creciente demanda poblacional con respecto a la calidad y cantidad de alimentos; en este sentido, la industria agroquímica moderna ha desarrollado pesticidas para controlar enfermedades y pestes en cultivos del mundo que incluyen mango, tomate, tubérculos, entre otros. [1-5]

Actualmente se comercializa pesticidas que contienen el núcleo pirazólico (Figura 1. Furametpyr, Penthiopyrad, Tolfenpyrad, Chlorantraniliprole), con la capacidad de proteger ciertas plantas de un amplio rango de enfermedades y plagas. [6-8] Continuando con la investigación en la línea de síntesis de sistemas heterocíclicos nitrogenados, específicamente derivados pirazólicos, el presente trabajo busca extender las alternativas sintéticas para la obtención de estos sistemas pirazólicos, dirigida hacia el

diseño, síntesis, aislamiento, purificación y caracterización de derivados pirazólicos, incorporando fragmentos estructurales tipo amida *N*-aril o hetarilsustituidas y su evaluación in vitro contra fitopatógenos de importancia agrícola, los derivados obtenidos pretenden constituirse como nuevas alternativas químicas para la protección química de cultivos, con el fin de aportar

Figura SEQ Figura * ARABIC 1: Pesticidas



soluciones a la industria agroquímica.

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis

A partir de 3-metil-1-fenil-2-pirazolin-5-ona **(1)** se obtuvo 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carbaldehído **(2)** mediante reacción de cloro acetilación usando $POCl_3$ en *N*,*N*-dimetilformamida por cinco horas a 150 °C; posteriormente, aldehído **(2)** se sometió a proceso de oxidación con $KMnO_4$ en agua destilada, por dos horas a 130°C, se filtró y se obtuvo el ácido 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxílico **(3);** a continuación se sintetizó el cloruro de 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carbonilo **(4)** disolviendo el ácido carboxílico **(3)** en tolueno, adicionando gotas de *N*,*N*-dimetilformamida y cloruro de tionilo en exceso en reflujo a 150°C por cinco horas.

El cloruro de ácido **(4)** se disolvió en tetrahidrofurano, se le adicionó gotas de trietilamina y la cantidad equivalente de la amina **(5a-f,** figura 2**)** y se obtuvieron los derivados 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida **(6a-f)**. (Esquema 1)

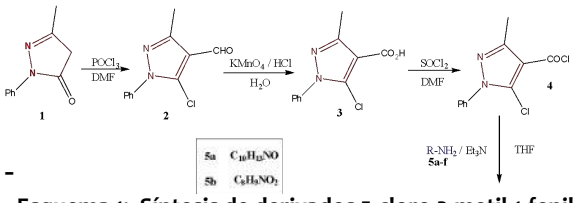
El seguimiento de cada reacción se realizó por cromatografía de capa fina, se purificó con extracción líquido/liquido usando diclorometano como fase orgánica, se aisló con columna de cromatografía teniendo como fase móvil una mezcla de n-hexano/acetato de etilo en proporción (8:2), respectivamente.

2.2 Caracterización

Los compuestos obtenidos **(2, 3, 4, y 6a-f)**, se caracterizaron por métodos espectroscópicos de RMN, ^{1}H, ^{13}C unidimensional, espectrometría de masas e infrarrojo.

2.3 Actividad biológica

Los derivados **7a-f** se someterán a evaluación *in vitro* de la citotoxicidad en fitopatógenos que afectan cultivos locales como yuca, mango, cítricos, entre otros, (Hongos: *Aspergillus niger, Aspergillus flavus, Penicillium brevicompactum, Fusarium oxyparum, Penecillium expansum, Colletotrichum gloesporoides.* Bacterias: *Ppsudomonas aeroginosa, Klebsiella pneumpniae* y *Staphylococcus aureus)*; se incluirán los estudios y ensayos de crecimiento de bacterias de importancia clínica, aprovechando la capacidad instalada, microorganismos de referencia estándar



Esquema 1: Síntesis de derivados 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida (6a-f).

(American Type Culture Collection – ATCC) y batería de ensayos biológicos del que dispone los grupos de Investigación Biodiversidad del Caribe Colombiano y en Fotoquímica y Fotobiología de la Universidad del Atlántico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis

El análisis de elucidación estructural se hace con el derivado de **6a**.

5-cloro-3-metil-N-(4-morfolinofenil)-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida (6a). RMN 1H (400 MHz, DMS-d_6) δ (ppm): 2.50 (d, 1H), 7.56 (m, 9H), 7.76 (d, 1H), 7.84 (d, 1H,), 7.97 (d, 1H), 10.13 (s, 1H). **RMN ^{13}C (101 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm):** 13.6, 122.6, 1123.0, 125.5, 125.8, 126.2, 126.4, 126.9, 128.4, 129.2, 129.6, 133.5, 134.0, 137.5, 149.3, 161.3. **MS (40 eV): *m/z* (Abundancia Relativa)** = 219.00 (M^+), 361.05 (26.15%), 150,05 (11,52%), 115.00 (18.51%), 77.05 (23.36%) y 55.00 (9.64).

Tabla 1. Derivados 5-cloro-3-metil-1-fenil-1-H-pirazol-4-carboxamida (6ª-f).

Compuesto	N - R	%R	P. f °C
6a	$C_{10}H_{13}O$	70	143
6b	$C_8H_9O_2$	33	188
6c	C_6H_{13}	42	155
6d	$C_8H_{11}O$	30	177
6e	C_6H_6F	55	130
6f	C_6H_6I	44	168

4. RECOMENDACIONES

Para la obtención de los derivados pirazólicos tipo 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida se sugiere el estudio de métodos sintéticos no convencionales, con el fin de mejorar los rendimientos y tiempos de reacción.

Con el fin de continuar el estudio de la potencial actividad biológica de los derivados 5-cloro-3-metil-1-fenil-1H-pirazol-4-carboxamida, se recomienda extender la biblioteca de plantas y plagas para el estudio de la proyección de los derivados pirazólicos como nuevos agentes agroquímicos.

5. REFERENCIAS

[1] Shijie, Du.; Zaimin, Tian.; Dongyan, Yang.; Xiuyun, Li.; Hong, Li.; Changqing, Jia.; Chuanliang, Che.; Mian, Wang.; Zhaohai, Qin. Molecules. 2015, 20, 8395-8408.

[2] Olubukola, A.; Erik, M.; Rumiana, R. Pest. Biochem. Phy. 2014, 15, 145-154.

[3] Ronald, Z.; Gabriel, S.; Michael, O. Pest. Manag. Sci. 2013, 69, 527–534.

[4] Berdugo, A.; Steiner, U.; Dehne, H.; Oerke, E. Pest. Biochem. Phy. 2012, 104, 171–177.

[5] Yu, C.; Jian, Y.; Xue, Y.; Ai-Fang, Z.; Tong-Chun, G. Eur J Plant Pathol. 2014, 140, 419–428.

[6] Zhibing Wu, Deyu Hu, Jiqing Kuang, Hua Cai, Shixi Wu and Wei Xue.

[7] Chuan-Yu, Z.; Xing-Hai, L.; Bao-Lei, W.; Su-Hua, W.; Zheng-Ming, L. Chem. Biol. Drug. Des. 2010, 75, 489–493.

[8] Shijie, D.; Zaimin, T.; Dongyan, Y.; Xiuyun, L.; Hong, L.; Changqing, J.; Chuanliang, C.; Mian, W.; Zhaohai, Q. Molecules. 2015, 20, 8395-8408.

EFECTO DE RECUBRIMIENTOS DE QUITOSANO Y ACEITE ESENCIAL DE RUDA (*Ruta graveolens*) SOBRE EL DETERIORO EN POSCOSECHA DE LA PAPAYA (*Carica papaya L.*)

Bermont-Diaz, Daniel [1]; Sinning-Mangonez, Angie[2]; Chaves- López, Clemencia[3]; Grande-Tovar, Carlos[4]; Peralta-Ruiz, Yeimmy [5]

[1] Programa de Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingeniería. Grupo de Investigación Agroindustrial GIA. Universidad del Atlántico. Colombia. dbermont@mail.uniatlantico.edu.co

[2] Programa de Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingeniería. Grupo de Investigación Agroindustrial GIA. Universidad del Atlántico. Colombia. alsinning@mail.uniatlantico.edu.co

[3]Faculty of Bioscience and Technology for Food, Agriculture and Environment, University of Teramo, Via R. Balzarini 1, 64100 Teramo, Italy. cchaveslopez@unite.it

[4] Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Grupo de Investigación en Fotoquímica y Fotobiología. Universidad del Atlántico. Colombia. carlosgrande@mail.uniatlantico.edu.co

[5] Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingeniería. Grupo de Investigación Agroindustrial GIA. Universidad del Atlántico. Colombia. yeimmyperalta@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Las frutas climatéricas, como la papaya y sus variedades, presentan un tiempo corto de vida útil debido a que siguen el proceso de maduración incluso después de la postcosecha, además, son proclives al ataque de microorganismos que afectan la calidad. Alternativas como los recubrimientos y películas con componentes con efectos antimicrobianos como los aceites esenciales han evidenciado ayudar a la disminución de las perdidas de alimentos. En el presente estudio se describe el efecto de recubrimientos basados en quitosano y aceite esencial de ruda (*Ruta graveolens*) RGEO aplicados en papaya (*Carica papaya* L.) a (22 °C $\pm$ 5 °C) sobre el deterioro del fruto en poscosecha. Para ello, se prepararon y aplicaron en papayas emulsiones de quitosano-RGEO en distintas concentraciones (T1=0%, T2=0,5%, T3=1,0% y T4=1,5%). Se monitoreo diariamente durante 14 días el deterioro de los frutos tratados y se compararon con una muestra control sin ningún tipo de recubrimiento. Para evaluar los cambios en los frutos se utilizó una escala visual de daño y se encontró que T2 fue el tratamiento que presentó una mayor conservación del fruto, con un porcentaje de daño inferior a 25% al día 14.

Palabras claves: *recubrimientos comestibles, papaya, quitosano, aceite esencial de ruda.*

1. INTRODUCCIÓN

La papaya es una fruta altamente apetecida por su contenido nutricional, beneficios

antioxidantes, contenido de enzimas digestivas como la papaína y la versatilidad a la hora de su consumo. Sin embargo, es muy perecedera y esto se debe al alto contenido de humedad (90% aproximadamente), elevada tasa respiratoria y a una textura ligeramente endeble y susceptible a daños mecánicos; lo que hace su manipulación compleja, siendo la etapa pos cosecha donde más perdidas se tienen de este alimento [1]. Una de las tecnologías más utilizadas para extender el periodo post cosecha como lo es la refrigeración recomienda temperaturas entre 7 - 13°C y una humedad relativa entre 85 - 90% para el almacenamiento de papaya obteniendo un periodo de conservación de esta que puede variar entre 1 y 2 semanas [2].

Actualmente, se han venido desarrollando tecnologías basadas en recubrimientos que impartan un efecto antimicrobiano que impida o desacelere el deterioro de las frutas [3]. Entre los materiales de origen natural utilizados para la síntesis de recubrimientos comestibles se encuentran lípidos, proteínas, los polisacáridos y sus mezclas. Uno de los polisacáridos que ha generado especial interés para el uso en la industria es el quitosano.

El uso del quitosano resulta muy ventajoso en cuanto a la formación de películas y recubrimientos biodegradables, ya que inmoviliza enzimas y su acción antimicrobiana le permite una alta capacidad de conservación. Además, tiene propiedades antioxidantes, emulsionantes y compatibilidad con otros biopolímeros y sustancias como los aceites esenciales.

Los aceites esenciales presentan biodegradabilidad y potencial de preservación en los alimentos, gracias a su hidrofobicidad, lo que les confiere un carácter antimicrobiano [4]. Un aceite esencial que ha ganado interés en los últimos tiempos es el aceite esencial de ruda. La ruda (*Ruta graveolens*) es un pequeño arbusto de la familia de las rutáceas. Se caracteriza por tener ciertas funciones llamativas como antiespasmódica, antiinflamatoria y especialmente antifúngicas [5]. Por lo anteriormente mencionado en este trabajo se evaluó el efecto de recubrimientos a base de quitosano y aceite esencial de ruda (*Ruta graveolens*) RGEO en tres concentraciones sobre el deterioro de papaya (*Carica papaya* L.) en etapa poscosecha.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de emulsiones: Se prepararon siguiendo la metodología planteada por [6,7] con algunas modificaciones: La preparación consistió en adicionar en una concentración de 2% p/v de quitosano (Q) (Mw=190.000-310.000 Da, Sigma Milwaukee, USA) en polvo a una solución de ácido acético al 1% (v/v) en agitación constante mediante un IKA T25-Digital Ultraturrax (Staufen) a 7000 rpm. Posteriormente, se añadió glicerol como plastificante (Sigma, Milwaukee, USA) en una concentración de 0,75 mL/g de quitosano y se agitó durante 30 min. Luego, se añadió 0,2% (v/v, con respecto al volumen de aceite esencial) de Tween 80 (Sigma, Milwaukee, USA) como emulsionante a la solución anterior. Se continuó con la agitación y se añadió RGEO para alcanzar las concentraciones de (0,5%, 1,0% y 1,5% v/v). Adicionalmente, se preparó una solución de quitosano sin aceite esencial. Posteriormente, Las tres emulsiones preparadas y la solución de quitosano se dejaron reposar 72 h en

refrigeración a 4°C hasta que disminuyera la cantidad de aire contenido.

2.2. Análisis de las emulsiones Q-RGEO:

2.2.1 pH, porcentaje de sólidos solubles, densidad, tamaño de partícula y viscosidad: El pH de las emulsiones se midió con un pH-metro Thermo Fisher Scientific siguiendo la norma AOAC 973/90 [8] previamente calibrado. El porcentaje de sólidos solubles se midió siguiendo la norma ASTM D2196-99 [9] y la densidad se halló de acuerdo con norma ISO 8655-2 [10]. Para evaluar el tamaño de partícula, se siguió la norma ISO 13320-1 [11]. Para lo cual, se utilizó un difractómetro láser marca AIMSIZER 2011 disponiendo de 2 gotas de la muestra en una celda de cuarzo con agua destilada (1:10 mL) para realizar la medición.

La viscosidad de las diferentes emulsiones se determinó por medio de un viscosímetro Brookfield LVF, cada una de las muestras se diluyó en agua a una temperatura de 23 a 24 °C en un vaso de precipitado agitando a baja velocidad hasta que la muestra alcanzó una temperatura de (22 °C $\pm$ 0,5 °C). Finalmente, se ajustó el nº de spin, el factor de conversión Brookfield y la velocidad en rpm [12].

2.3. Evaluación del decaimiento fúngico de la papaya maradol (*Carica papaya* L.):

2.3.1. Adecuación de la materia prima: Se tomaron papayas provenientes de la central de abastos de (Barranquilla, Colombia) sin signos de lesiones mecánicas, se estandarizaron según su color, estado de madurez, tamaño y forma. Luego, se realizó una limpieza y desinfección de los frutos por medio de la aplicación de una solución de agua destilada con NaOCl a 200 ppm y se secaron a temperatura ambiente [13].

2.3.2. Aplicación del recubrimiento: El recubrimiento se aplicó sobre las frutas, previamente secas por medio de brochas, esparciéndolas sobre cada una de las caras de forma uniforme y dejando secar a temperatura ambiente por 30 min. Los frutos fueron almacenados a una temperatura de 20°C. [14].

2.3.3. Evaluación del índice de deterioro: La prueba mediante una escala de deterioro en los frutos y se evaluó de forma visual mediante la siguiente escala de daño:

1= no dañado

2= daño ligero (<25%)

3= daño moderado (>25% y < 50%)

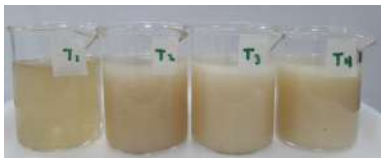
4= daño severo (>50 y <75%)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Emulsiones:

Como se observa en la figura 1 la solución de quitosano (T1) y las emulsiones Q-RGEO luego de tres días de preparadas presentaron bajo contenido de aire, esto fue posible de visibilizar ya que no se observa burbujas en las diferentes muestras.

Figura 1. Emulsiones quitosano-RGEO.



Fuente: Autores.

Las emulsiones con RGEO presentan una coloración no traslucida blanca.

3.2. Caracterización de las emulsiones Q-RGEO

En la tabla 1 se observa la caracterización de las emulsiones en cuanto al contenido de aceite esencial (%RGEO), pH, viscosidad (⌠), porcentaje de sólidos (%S) y tamaño de partícula (Tp).

Tabla 1. Propiedades físicas de los recubrimientos Q-RGEO

RGEO (%)	pH	〉 (g/ cm3)	⌠ (cP)	% S	Tp (⌠m)
0,50	4,4	1,0055	304	3,71	1,0
1,00	4,46	1,0042	204	3,87	1,22
1,50	4,43	1,0048	50	3,56	1,57

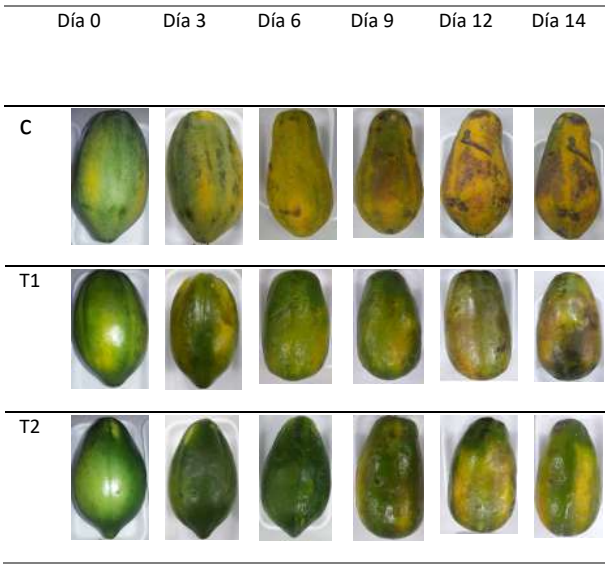
Fuente: Autores

Las emulsiones presentan un carácter acido como se evidencia en el pH que presentan, esto producto del acido acético contenido y necesario para disolver el quitosano. Los valores de densidad son semejantes y similares al del agua, ya que todas las emulsiones son muy diluidas. Con respecto a la viscosidad se puede apreciar una relación inversamente proporcional con respecto al %RGEO.

En las emulsiones, un menor tamaño de partícula implica mayor estabilidad en éstas. Para el tamaño de partícula de las emulsiones, la concentración de 1,5% tuvo el mayor tamaño de partícula, debido a la considerable cantidad de fase dispersa (aceite) en la fase continua.

2.3.3. Evaluación del deterioro de los frutos

Una vez recubiertas las papayas, se rotularon en bandejas y se almacenaron durante 14 días a 20±2 °C en una estantería adecuada y aislada del ingreso de plagas. El registro fotográfico se realizó diariamente. La evaluación de decaimiento de las papayas con tratamientos (0%, 0,5%, 1,0%, 1,5%) y sin tratamiento (control negativo) se muestran en la figura 2, el cual ilustra el proceso de deterioro en cada tratamiento respecto al tiempo de almacenamiento. Siendo c control negativo, T1 0%, T2 0,5%, T3 1,0% y T4 1,5%.



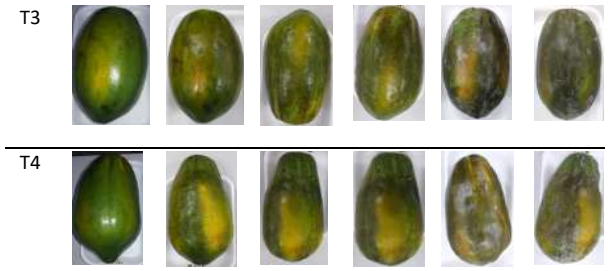


Figura 2. Evaluación de decaimiento para papayas con diferentes tratamientos.

Fuente: Autores.

Como se observa en la figura 2, los tratamientos T1-T4 presentan frutos con más brillo durante todos los días del estudio. Todos los tratamientos presentan un grado menor de madurez respecto al control, esto fue perceptible con la permanencia de las tonalidades verdes en los frutos en contraste de la tonalidades amarillas y naranjas de los frutos control.

En los tratamientos T3 y T4 se observó un oscurecimiento leve en la epidermis de los frutos a partir del día 6, el cual fue incrementando hasta el fin del estudio. Este oscurecimiento producido por el contacto directo y prolongado del agua libre de los recubrimientos en el proceso de secado. A partir del día 6 todos los frutos tratados con T1-T4 presentan una incipiente rugosidad y deshidratación del fruto. Todos los tratamientos respecto al control lograron reducir la degradación de la clorofila, retardando así la producción de carotenoides y antocianinas. Para T3 y T4 hubo un mayor deterioro por deshidratación, afectando la aceptación visual.

Se encontró que el tratamiento que presentó menos daño al día 14 en el almacenamiento fue T2, con un porcentaje de daño <20% con un índice de 1 en la escala de decaimiento. Por otra parte, T1 presentó daños visibles desde el día 12, con un oscurecimiento en la epidermis que al día 14 abarcaba <50% de la fruta con un índice de 3 y contemplado como daño moderado. En los tratamientos T3, T4 y el control se observó un daño severo debido a que las manchas se extendieron >60% de la superficie, además de cambio de forma causada por perdida de peso en los frutos.

En T1, T3 y T4 el cambio de color y deshidratación en el fruto es causado posiblemente por el efecto de barrera del recubrimiento que interrumpe el proceso de respiración del fruto, aumentando la cantidad de CO_2 en la epidermis y causando el pardeamiento de la corteza. Al finalizar el estudio el control es el que presenta el mayor grado de maduración comparado con los demás frutos tratados.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Todas las emulsiones preparadas presentaron una alta estabilidad respaldadas por un tamaño de partícula adecuado. Los recubrimientos demostraron una disminuir el deterioro de los frutos, además de inhibir la maduración de los frutos, sin embargo, se presentó un oscurecimiento en la corteza debido a la baja respiración del fruto. Se recomienda analizar la taza de respiración del fruto para corroborar que el oscurecimiento de la epidermis de las papayas es causado por acción de los recubrimientos.

5. REFERENCIAS

[1] MIRANDA, A., ALVIS, A. and ARRAZOLA, G. Efectos de dos recubrimientos sobre la calidad de la papaya (*Carica papaya*) variedad tainung. Universidad de Córdoba. Junio, vol 19. 2014, p. 7 – 18.

[2] ARIAS, C. and TOLEDO, J. Manual de manejo poscosecha de frutas tropicales. FAO, 26 de junio de 2007, p. 51.

[3]FERNÁNDEZ, D., BAUTISTA, S., FERNÁNDEZ, D. J., OCAMPO, A., GARCÍA, A. and FALCÓN, A. Películas y recubrimientos comestibles: una alternativa favorable en la conservación postcosecha de frutas y hortalizas. En: Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias. San José de las Lajas. vol.24, no.3. 2015, p. 52-57.

[4] PERDONES, Á. Antifungal chitosan-based films and coatings containing essential oils for fruit applications. Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de ingeniería de alimentos para el desarrollo. 2015., p. 71 - 76.

[5] RUE (RUTA). Centro de estudios florales y naturales. Argentina. 2017.

[6] OLIVEIRA, P., ÁRABE, K., OLIVEIRA, R., DOS SANTOS, A., VIEIRA, M., CÂMARA, P. y SOUZA, E. Control of anthracnose caused by Colletotrichum species in guava, mango and papaya using synergistic combinations of chitosan and Cymbopogon citratus (*D.C. ex Nees) Stapf. essential oil.* International Journal of Food Microbiology. 2018. p. 87 – 94.

[7] SÁNCHEZ, L., PASTOR C., VARGAS M., CHIRALT A., GONZÁLEZ C., and CHÁFER M., "Effect of hydroxypropylmethylcellulose and chitosan coatings with and without bergamot essential oil on quality and safety of cold-stored grapes," *Postharvest Biol. Technol.*, vol. 60, no. 1, 2011. p. 57–63.

[8] AOAC INTERNATIONAL, Official Methods of Analysis. pH of Water. AOAC Official Method 973.00. Gaithersburg, Maryland, USA. 1990.

[9] ISO 13320, "International Standard," vol. 2005, p. 22674, 2008.

[10] ISO 8655-2, "International Standard," vol. 2002, 2002.

[11] ISO 13320, "International Standard," vol. 2005, p. 22674, 2008.

[12] AMTEX. Método Brookfield para análisis de la viscosidad. [en línea] 3 de enero de 2012, [revisado 5 de junio de 2018]. disponible en: http://www.amtex-corp.com/repositorioaps/0/0/jer/informacion_tecnica_hijo/metodoviscosidad.pdf.

[13] RUIZ, J., REYES, I., ROBLES, J., HERNÁNDEZ, R. y SAÑUDO, R. Efecto del recubrimiento con ceras comestibles en

frutos de papaya (Carica papaya l.) sobre su calidad durante el almacenamiento. En: Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha. vol. 15, no. 1. 2014, p. 31 - 40.

[14] TREJO, M. A., RAMOS, K., and PÉREZ, C., "COMESTIBLE A BASE DE GELATINA SOBRE LA CALIDAD DE FRESA (Fragaria vesca L.) ALMACENADA EN REFRIGERACIÓN . EFFECT OF THE APPLICATION OF GELATIN EDIBLE COATING ON THE QUALITY OF STRAWBERRY (Fragaria vesca L.) STORED AT LOW TEMPERATURE.," V Congr. Iberoam. Tecnol. Postcosecha y Agroexportaciones, vol. 2007, pp. 230–239, 2007.

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA VINÍCOLA COLOMBIANA USANDO TECNOLOGÍAS VERDES

Sánchez Sánchez, Jhonattan[1]; Cuta Martínez, Ana María[2]; Castro-Vargas, Henry Isaac[3]; Parada-Alfonso, Fabian[4]

[1] Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Ciencias Agrarias. Grupo de Investigación en Química de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia. jsanchezs@unal.edu.co.

[2]Facultad de Ingeniería. Universidad Libre de Colombia. Bogotá-Colombia.

anam.cutam@unilibrebog.edu.co

[3] Facultad de Ingeniería. Universidad Libre de Colombia. Bogotá-Colombia.

henryi.castrov@unilibre.edu.co.

[4] Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá-Colombia.

fparadaa@unal.edu.co.

Resumen

El orujo de uva (OU) isabella (*Vitis labrusca* L.) es un subproducto agroindustrial que surge del proceso de beneficio del fruto en la industria vinícola, aunque las empresas procuran dar un manejo a este residuo mediante el compostaje, en la gran mayoría de los casos éste termina siendo desechado, generando un impacto en el ambiente. Curiosamente algunos componentes de residuos que generan un efecto adverso, han demostrado tener efectos benéficos en los seres humanos, lo cual es una oportunidad para el aprovechamiento de dichos residuos en la industria (p.e. alimenticia, farmacéutica, cosmética, entre otras). El presente estudio determinó el análisis proximal del orujo de uva isabella-OU, así como la obtención de un extracto rico en metabolitos empleando como disolvente CO_2 supercrítico. Los resultados mostraron contenidos significativos de proteína (9,6% ± 0,04), grasa (5,0 ± 0,62) y carbohidratos (40,6%); respecto al extracto obtenido con CO_2 supercrítico se logró un rendimiento en extracto del 6,22%, dicho extracto presentó un contenido de fenoles totales de 366,70 mg GAE/g extracto. Los resultados anteriores permiten inferir que el orujo de uva isabella es una biomasa de gran interés para la industria alimentaria.

Palabras claves: Uva Isabella, Orujo, Subproductos, compuestos bioactivos, fluidos supercríticos

1. INTRODUCCIÓN

La uva Isabella (*V. labrusca* L.) es una especie híbrida originaria del sur de Estados Unidos; los principales productores y exportadores de ella son Brasil, Colombia, Uruguay, Perú, Argentina y Chile. En Colombia, el Valle del Cauca presenta los mayores sembradíos de esta uva, seguido de Huila (mayor productor nacional, con un rendimiento de 9,98 $t.ha^{-1}$), y en tercer lugar el departamento de Santander [1]. En el centro del Valle del Cauca se ha mantenido el cultivo de la especie *V. labrusca* cv. Isabella, con cepas destinadas a la fabricación de jugos, mermeladas y vino [2].

La producción de grandes cantidades de residuos provenientes de la agroindustria se ha convertido en un tema de interés, debido a problemas relacionados con la falta de un adecuado manejo tecnológico y a su respectiva disposición final.

Los residuos de la uva se componen de semillas, cáscara del fruto, hojas y tallos [3]. El beneficio de la uva Isabella es fuente de residuos (llamado orujo, compuesto por semillas y cáscara); en Colombia se destina estos residuos para compostaje o son desechados [4]. Casa Grajales indica que entre 2013 y 2017 se generó en promedio 2250 toneladas/año de residuo, éstos fueron dispuestos en la planta de compostaje de la empresa (Planta La Bocachera, La Unión-Valle del Cauca).

No obstante, teniendo en cuenta la fuente de numerosos compuestos que se encuentran en estos subproductos, éstos podrían brindar un valor agregado y podrían ser una potencial fuente de sustancias bioactivas y funcionales [5]. De hecho, para este residuo se han llevado a cabo diferentes estudios para determinar el contenido de compuesto fenólicos y analizar la capacidad antioxidante para utilizarla en las industrias alimentaria, farmacéutica y cosmética [6].

Aunado a lo anterior, es prioritario implementar nuevas técnicas o metodologías que sean energéticamente más viables y más amigables con el medio ambiente. Estas técnicas se pueden enmarcar en la Química Verde, el cual es un enfoque de la química que tiene como objetivo maximizar la eficiencia y minimizar los efectos peligrosos en la salud humana y el medio ambiente. Si bien ninguna reacción puede ser perfectamente ecológica, el impacto negativo general de la investigación química y la industria química puede reducirse implementando los principios de la química verde siempre que sea posible[7].

Técnicas que cumplen con los requisitos antes mencionados son las extracciones con fluidos presurizados (extracciones con fluidos supercríticos y con líquidos presurizados) las cuales se caracterizan por ser Eficientes, selectivos, rápidos, económicos, automatizables y permiten obtener compuestos libres de disolvente y con mínima degradación térmica[8].

2. METODOLOGÍA

Para realizar esta investigación se tuvieron en cuenta los siguientes pasos:

2.1 Preparación de muestra

Los subproductos del beneficio de la uva en la industria vinícola – Orujo de uva Isabella (OU) fue proporcionado por Casa Grajales. A la muestra se le realizó una selección, secado a temperatura ambiente, molienda y un tamizaje.

2.2 Determinación de composición química.

Para el análisis proximal del OU, en el cual se conoció la composición química de los subproductos analizados, se utilizó un tamaño de partícula de las muestras entre 40 a 600 Mesh y se realizó triplicado para cada tratamiento.

La composición química, se determinó por medio de metodologías oficiales de la AOAC, según la **Tabla 1**.

Tabla 1. *Métodos oficiales AOAC empleados*

Determinación	Técnica	AOAC N°
Humedad	Secado En Mufla o Estufa Hasta Peso Constante	931.04
Fibra Cruda	Método Gravimétrico	962.09
Proteína bruta	Método Kjeldahl	920.152
Grasa bruta	Extracción por Método Soxhlet	920.39
Cenizas	Incineración a 550° - 600° C	940.26

2.3. Extracción con Fluidos Supercríticos

Se realizó la extracción de la fracción apolar del OU empleando CO_2 como solvente. Las condiciones de extracción fueron:

- Tiempo de extracción: 4 horas.
- Presión: 25 MPa.
- Temperatura: 64,1 °C.
- Flujo: 5 L/min.

Condiciones establecidas a partir de estudios previos no publicados.

2.4. Determinación del Contenido de compuestos fenólicos.

El contenido total de fenoles (CTF) se determinó con el método de Folin-Ciocalteu, con algunas modificaciones [9], empleando una curva estándar con ácido gálico (GAE) como patrón con concentraciones finales entre 50-500 mg/L.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos para el análisis proximal del OU analizado se encuentran consignado en la **Tabla 2**.

Tabla 2. *Análisis proximal del Orujo de uva Isabella (OU).*

Componente	OU
Humedad (%)	9,1 ± 0,04
Cenizas (%)	5,0 ± 0,4
Grasa (%)	5,0 ± 0,62
Proteína (%)	9,6 ± 0,04
Fibra Bruta (%)	30,7 ±0.14
Carbohidratos (%)	40,6

El OU conformado por cáscara y semillas, se obtiene del beneficio del fruto en la producción de bebidas alcohólicas como vinos o brandy. El OU que se analizó mostró un alto contenido de proteína (9,6%) y humedad (9,1%). Al comparar estos resultados con los reportados por Santos y colaboradores[10], se observa similitudes con respecto a la humedad reportada para la semilla pero no para la reportada para la

cáscara y pulpa. Esto claramente es debido al manejo del subproducto, puesto que, para fines de esta investigación, se procuró utilizar solo las cascaras y las semillas, las cuales fueron secadas a temperatura ambiente para la posterior molienda, y debido a este proceso, se influyó directamente en el contenido de humedad.

El contenido de cenizas (5,0%) fue mayor en comparación con lo obtenido por otros autores para *V. labrusca* que reportan entre 1.5 y 3.8% [11], variación probablemente debida al tipo de procesamiento y al origen geográfico de las muestras. Además el contenido de cenizas está relacionado con el contenido de minerales lo que indicaría que el OU analizado en el presente estudio posee un alto contenido de éstos, probablemente asociado al contenido de hierro, calcio, potasio y zinc [12].

Respecto al contenido de grasa (5,0%) este valor es superior al encontrado en la *V. labrusca* var. borgoña negra (4.53%)[13], pero inferior al obtenido en *V. labrusca* de Brasil (10.8%) [14], lo que nos indicaría que la variedad de Colombia posee un valor medio de grasa, lo cual hace de esta muestra una fuente promisoria de grasa.

El contenido de fibra bruta en base húmeda del OU (30,7%) es hasta cuatro veces mayor que la de *V. labrusca* var. borgoña negra (7.51%) [13] y al igual el contenido es mayor al comprarla contra otra especie como la *Vitis vinífera* (25,12%), valor a resaltar ya que el OU puede emplearse como fuente de fibra, lo cual es de interés nutricional por sus efectos fisiológicos[15]. Además, se resalta que la diferencia en los contenidos de fibra está asociada posiblemente a la diferencia en la variedad y en la especie de la uva.

En cuanto a la extracción de aceite de OU con fluidos supercríticos, se obtuvo un rendimiento del 6,22%, inferior al obtenido para semillas de uva Quebranta (13,48%) del Perú (Condiciones: 18.8 MPa, 33,5°C y 57 g de CO_2/min) [16], y semillas de uva isabella (18,08%) a 42.5°C y 22,5 MPa [17]; la diferencia entre los rendimientos puede deberse al tipo de biomasa, la variedad de uva, su origen geográfico, y a las condiciones de extracción [18].

Al extracto obtenido se le determinó el CTF con un valor de 366,70 mg GAE/g extracto, el cual es superior comparado con el obtenido para las semillas de *V. labrusca* (117,32 mg GAE/g extracto) [14] y con *V. labrusca* variedad borgoña negra (1,1 mg GAE/g extracto) [13]. Esto permite considerar al OU como fuente promisoria de compuestos fenólicos, por tanto, el extracto correspondiente producido con CO_2 supercrítico podría tener un valor agregado, dependiendo de su posible importancia funcional.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los resultados del análisis proximal, así como la extracción con fluidos supercríticos y la determinación del contenido de fenoles en el extracto obtenido, sugieren la posibilidad de obtener de OU compuestos bioactivos con potencial aplicación en la industria.
- La extracción con fluidos supercríticos permitió obtener un aceite con un % Rendimiento mayor al contenido de grasa obtenido por el análisis proximal, lo que nos evidencia las ventajas no solo metodológicas y tecnológicas, sino además la obtención de mayores cantidades de compuestos bioactivos en relación a las técnicas tradicionales.
- Se sugiere explorar otras técnicas emergentes para extraer compuestos bioactivos adicionales en este residuo, en aras de aprovechar todos los posibles

compuestos bioactivos y brindar un valor agregado a este subproducto.

5. REFERENCIAS

[1] P. J. Almanza-Merchán, A. J. Reyes-M., M. L. Ayala, W. Balaguera-L., and P. A. Serrano-Cely, "Evaluación sensorial del vino artesanal de uva Isabella (Vitis labrusca L.)," *Cienc. Y Agric.*, vol. 12, no. 2, p. 71, Jul. 2015.

[2] M. E. Rodríguez, "Manejo fitosanitario del cultivo de la vid (Vitis vinifera y V. labrusca) Medidas para la temporada invernal." ICA, Bogotà, p. 27, 2012.

[3] C. David and G. Tovar, *VALORACIÓN BIOTECNOLÓGICA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS Y AGROINDUSTRIALES*. Cali: Universidad de San Buenaventura Cali, 2016.

[4] C. Segura, C. Guerrero, E. Posada, J. Mojica, and W. Perez Mora, "Caracterización de residuos de la industria vinícola del valle de Sáchica con potencial nutricional para su aprovechamiento después del proceso agroindustrial," in *Conference: Encuentro Nacional de Investigación y Desarrollo ENID 2015*, 2015.

[5] C. Biancalani *et al.*, "Global Analysis of Type Three Secretion System and Quorum Sensing Inhibition of Pseudomonas savastanoi by Polyphenols Extracts from Vegetable Residues," *PLoS One*, vol. 11, no. 9, p. e0163357, Sep. 2016.

[6] I. I. Rockenbach, L. V. Gonzaga, V. M. Rizelio, A. E. de S. S. Gonçalves, M. I. Genovese, and R. Fett, "Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (Vitis vinifera and Vitis labrusca) pomace from Brazilian winemaking," *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 897–901, May 2011.

[7] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green chemistry : theory and practice*. Oxford University Press, 1998.

[8] M. Herrero and E. Ibañez, "Green extraction processes, biorefineries and sustainability: Recovery of high added-value products from natural sources," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 134, pp. 252–259, Apr. 2018.

[9] A. L. Waterhouse, "Determination of Total Phenolics," in *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, vol. 6, no. 1, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2003, p. I1.1.1-I1.1.8.

[10] L. P. Santos, D. R. Morais, N. E. Souza, S. M. Cottica, M. Boroski, and J. V. Visentainer, "Phenolic compounds and fatty acids in different parts of Vitis labrusca and V. vinifera grapes," *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 1414–1418, Jun. 2011.

[11] M. L. Herrero *et al.*, "PRETRATAMIENTO DE ORUJO DE UVA PARA MEJORAR LA DISPONIBILIDAD DE AZÚCARES Y SU TRANSFORMACIÓN EN BIOETANOL," in *VIII CAIQ2015 y 3 JASP AAIQ, Asociación Argentina de Ingenieros Químicos-CSPQ* , 2015.

[12] M. Montibeller, A. Persegol, G. Sartori, C. Tornquist, A. de O. Rios, and V. Manfroi, "CARACTERIZACIÓN DE MINERALES EN EL RESIDUO DE PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DE UVAS DE LAS VARIEDADES Vitis vinifera Y Vitis labrusca," *XVI Conferencia Internacional sobre Ciencia y Tecnología de Alimentos*, La Habana, May-2018.

[13] D. de los Á. Fernández Pezo, "Aprovechamiento de orujo de uva borgoña negra (vitis labrusca) en bolsa filtrante)," *Univ. Nac. San Martín*, 2013.

[14] L. P. Santos, D. R. Morais, N. E. Souza, S. M. Cottica, M. Boroski, and J. V. Visentainer, "Phenolic compounds and fatty acids in different parts of Vitis labrusca and V. vinifera grapes," *Food Res. Int.*, vol. 44, no. 5, pp. 1414–1418, Jun. 2011.

[15] A. Universidad Metropolitana (Caracas), A. Andrade, L. García, and P. Londoño, *Anales de la Universidad Metropolitana*, vol. 11, no. 2. Universidad Metropolitana, 2001.

[16] A. C. Churata Huanca, "Optimización de la Extracción del Aceite de Semillas de Uva Quebranta (Vitis Vinífera) con Co2 Supercrítico, Caracterización y Evaluación de la Actividad Antioxidante," *Univ. Nac. Federico Villarreal*, 2018.

[17] C. Martinez and C. Ceballos, "DETERMINACIÓN DE ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE EN ACEITE DE SEMILLAS DE UVA ISABELLA (Vitis labrusca) EXTRAIDO CON CO2 SUPERCRÍTICO," Universidad del Valle, 2012.

[18] K. S. Duba and L. Fiori, "Supercritical CO2 extraction of grape seed oil: Effect of process parameters on the extraction kinetics," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 98, pp. 33–43, Mar. 2015.

AISLAMIENTO Y CARACTERIZACION DE ALCALOIDES INDÓLICOS ACTIVOS CONTRA LARVAS DEL MOSQUITO *Aedes aegypti L*, A PARTIR DEL EXTRACTO ETANOLICO DE SEMILLAS DE *TABERNAEMONTANA CYMOSA.*

Oliveros-Díaz, Andrés[1]; Pájaro-González, Yina[1]; Mulett-Vidal, Jadys[1], Quiñonez Fletcher, Winston[2]; Díaz-Castillo, Fredyc[1*]

[1]*Laboratorio de Investigaciones Fitoquímicas y Farmacológicas de la Universidad de Cartagena (LIFFUC), Universidad de Cartagena. Cartagena, Colombia.*

[2] *Química Orgánica de Productos Naturales (QOPN). Universidad de Antioquia Medellín-Colombia.*

*****Correspondencia: Fredyc Díaz-Castillo, Director del grupo Laboratorio de Investigaciones Fitoquímicas y Farmacológicas de la Universidad de Cartagena (LIFFUC). Facultad de Ciencias Farmacéuticas. Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia. Tel: +57 5 3164543989. E-mail: fdiazc1@unicartagena.edu.co

RESUMEN

El Dengue es una de las enfermedades tropicales transmitidas por vectores más importantes alrededor del mundo, el mosquito *Aedes aegypti* es el principal vector de este virus y la proliferación de este contribuye a la reemergencia de dicha enfermedad afectando a más de 390 millones de personas al año. A pesar de los esfuerzos realizados por la comunidad científica, todavía no se han descubierto drogas eficaces contra la infección del virus Dengue por lo que representa un problema de salud publico prioritario para los países tropicales y subtropicales del mundo, en los cuales existe presencia del mosquito vector. Como consecuencia, este estudio busca caracterizar moléculas con potencial actividad contra las larvas del mosquito *Aedes aegypti*. En estudios anteriores de nuestro grupo han demostrado el potencial larvicida de los alcaloides indólicos provenientes de *Tabernaemontana cymosa*, mediante fraccionamiento cromatográfico biodirigido de los extractos activos de esta planta fue posible el aislamiento de 2 alcaloides de *T. cymosa*. Técnicas espectroscópicas como RMN 1D (^{1}H RMN, ^{13}C RMN) y 2D (COSY, HMBC, HSQC) fueron utilizadas para la elucidación estructural de los compuestos aislados. De esta manera, se identificaron los alcaloides indólicos voacangina **(1)** y 3-Oxo-voacangina **(2)**.

Palabras claves: Larvicida, Dengue, *Tabernaemontana cymosa*, control de vectores.

1. INTRODUCCIÓN

El principal vector del virus del Dengue y de otras fiebres como el Chikungunya y el Zika es el mosquito *Aedes aegypti*, el cual contagia mediante su picada al momento de alimentarse de la sangre de los mamíferos

(Ocampo *et al.*, 2011). El Dengue y Dengue grave constituyen unas de las enfermedades más importantes transmitidas por insectos y son además muy difundidas a nivel mundial; según la Organización Mundial de la Salud (OMS), puede haber más de 2500 millones de infecciones de Dengue en países tropicales y subtropicales al año, por lo que estas enfermedades se han convertido en un importante problema de salud internacional (OMS, 2014; Rodríguez, 2002).

Hoy en día el tratamiento de estas enfermedades se basa en mitigar la sintomatología del virus, puesto que, no existen vacunas para el mismo. En los últimos años se han utilizado grandes cantidades de plaguicidas organofosforados y piretroides con el fin de controlar las epidemias de Dengue, Chikungunya y Zika, dando como resultado la presencia en el ambiente de concentraciones considerables de plaguicidas, poniendo en riesgo los ecosistemas acuáticos y la salud pública (Maestre-Serrano et al., 2014).

Tabernaemontana cymosa es una especie que se encuentra distribuida en diferentes países de América, tales como Colombia, Venezuela y Trinidad e introducida en otras regiones tropicales del planeta; se caracteriza por sus hojas con diminutos puntos negros en el envés y los frutos verrugosos (Guida, 2003). En Colombia se han reportado extractos de plantas del Caribe con buena actividad sobre las larvas del mosquito; algunas especies de plantas como *A. muricata* poseen toxicidad contra larvas de cepas silvestres (Amariles-Barrera et al., 2013). A partir de las semillas de *Tabernamontana cymosa* y *Mammea americana* se ha reportado que los responsables de la actividad son en su mayoría compuestos de tipo Alcaloides indólicos y cumarinas, respectivamente (Díaz et al., 2012). De acuerdo con lo anterior, se hace necesario continuar con la búsqueda de nuevas moléculas con potencial larvicida para el control adecuado del mosquito *Aedes aegypti*, a partir de las semillas de T. cymosa.

2. METODOLOGÍA

2.1. Material vegetal

La recolección e identificación del material vegetal correspondiente a *Tabernaemontana cymosa* fue realizada con ayuda de personal del Herbario del Jardín Botánico Guillermo Piñeres de Cartagena-Colombia, donde reposa una muestra testigo bajo el código JBC 3243. Se tomaron 1000 g del material vegetal de semillas de T. cymosa y fueron llevados a las instalaciones del grupo *Laboratorio de Investigaciones Fitoquímicas y Farmacológicas de la Universidad de Cartagena* (LIFFUC) para la realización del fraccionamiento fitoquímico. Esta metodología de colección de muestras vegetales se ajusta al Decreto 309 de 2000, expedido por el Ministerio del Medio Ambiente de Colombia y se rigió por los parámetros establecidos en el Jardín Botánico de la ciudad de Cartagena.

2.2. Extracción y aislamiento

El material vegetal secado y molido se sometió a maceración en frío con etanol al 95% y se dejó reposar durante 3 días, con intervalos de agitación de 4 horas. El extracto se filtró y posteriormente el filtrado se concentró al vacío en un rotaevaporador Heidolph®-Hei: VAP Advantage, hasta que se obtuvo un extracto de consistencia pastosa. El disolvente recuperado se devolvió al recipiente que contenía el material vegetal residual y se maceró nuevamente con etanol

hasta verificar la extracción total de los componentes de la planta. Los extractos concentrados en cada etapa del proceso se recolectaron y mezclaron en uno solo al final. Se obtuvieron así 349 g de extracto etanólico total de *T. cymosa*.

Del extracto total de *T. cymosa* se tomaron 50 g para su fraccionamiento cromatográfico por columna abierta (5 cm x 60 cm), en fase normal usando 300 g de Silica Gel (Merck®, 70 -230 Mesh). Se realizó el fraccionamiento con gradiente de elución, desde hexano como fase móvil inicial y posteriormente pasando a cloroformo, acetato de etilo y metanol. Todas las fracciones fueron sometidas a TLC con diferentes fases móviles para determinar la presencia de alcaloides por medio de revelado químico, utilizando el reactivo de Dragendorff. Como resultado de ello se obtuvo una fracción hexánica enriquecida con alcaloides denominada AO-I-1A (1,8 g), la cual se siguió fraccionando por medio de columna abierta de fase normal en gradiente de elución, utilizando silicagel (Merck®, 70 -230 Mesh, 36 g) como fase estacionaria y una mezcla inicial de hexano: tolueno: $CHCl_3$ (50:30:20), como fase móvil continuando con solventes de polaridad creciente hasta metanol.

Las subfracciones obtenidas fueron monitoreadas utilizando TLC con indicador de fluorescencia a 254 nm, lo cual permitió observar y comparar los perfiles cromatográficos para la reunión de fracciones con compuestos en común y cuya confirmación consistió en la verificación de alcaloides por medio del revelado químico antes expuesto (Draggendorff). La fracción AO-I-1H (525 mg), eluida con Hex:AcOEt (1:1) concentró varios alcaloides fue sometida a cromatografía de columna de fase normal (Merck®, Silicagel 60 HR, 36 g), utilizando gradiente de elución desde hexano hasta Acetato de Etilo en proporciones: 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 0:1. Posteriormente la fracción AO-I-1M proveniente de la columna anterior fue sometida a cromatografía de placa preparativa con el objeto de aislar y purificar los alcaloides: Voacangina **(1)** 100 mg y 3-Oxo-voacangina **(2)** 4,5 mg**.**

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Elucidación estructural de los compuestos aislados:

3.1.1. El compuesto **1** exhibió las siguientes propiedades físicas y espectrales: Agujas cristalinas; Pf: 137-138°C; **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.73 (*s*, NH), 7.17 (*d*, *J* = 8.7 Hz, H-12), 6.96 (*d*, *J* = 2.6 Hz, H-9), 6.84 (*dd*, *J* = 8.6 y 2.6 Hz, H-11), 3.89 (*s*, OCH_3), 3.73 (*s*, CO_2CH_3), 0.92 (*t*, J = 7 Hz, H-18) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): 176.03 (CO2Me), 154.11 (C-10),137.65 (C-2), 130.63 (C-13), 129.31 (C-8), 111.96 (C-11), 111.23 (C-12), 110.24 (C-9), 100.84 (C-7), 57.69 (C-21), 56.15 (OCH3), 55.25 (C-16), 53.24 (C-5), 52.74 (CO2CH3), 51.60 (C-3), 39.27 (C-20), 36.67 (C-17), 32.14 (C-15), 27.44 (C-14), 26.86 (C-19), 22.33 (C-6), 11.82 (C-18).

El compuesto **2** exhibió las siguientes propiedades físicas y espectrales: Agujas cristalinas; *3-Oxo-voacangina* **(2)***:* **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.92 (*s*, NH), 7.66 (*d*, *J* = 8.7 Hz, H-12), 6.95 (*d*, *J* = 2.1 Hz, H-9), 6.84 (*dd*, *J* = 8.7 y 2.4 Hz, H-11), 3.88 (*s*, OCH3), 3.77 (*s*, CO_2CH_3), 1.0 (*t*, J = 7 Hz, H-18) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): 175.87 (CO2Me), 173.07 (C-3), 154.21 (C-10), 134.65 (C-2), 130.83 (C-13), 128.23 (C-8), 112.59 (C-11), 111,38 (C-12), 109.22 (C-9), 100.48 (C-7), 56.02 (C-4), 55.60 (OCH3), 56.11 (C-16), 42.72 (C-5), 53.09 (CO2CH3), 38.21 (C-20), 35.49 (C-17), 31.03 (C-15), 35.97 (C-14), 27.67 (C-19), 21.18 (C-6), 11.41 (C-18).

Los alcaloides indólicos aislados de *T. cymosa* mostraron una estructura base característica de alcaloides de la familia de la Iboga (Pereira, et al. 2008). El espectro de ^{1}H RMN del compuesto **1** exhibió un triplete a 1,5 ppm indicando la presencia de un metilo (H-18) acoplado a un metileno (m, H-19); Dos singletes intensos 3,89 y 3,58 ppm que integran para tres protones cada uno, característicos de los metoxilos del anillo aromático (OCH_3, H-23) y del éster respectivamente (CO_2CH_3, H-22); además presenta un sistema aromático AMX con un doblete en 6,96 (*J* = 2.6 Hz; H-9), un doblete de doblete en 6,84 (*J* = 8.6 y 2.6 Hz, H-11) y un doblete en 7.17 ppm (*d*, *J* = 8.7 Hz, H-12); el protón del grupo amino se observa como un singlete a 7,9 ppm. El espectro de ^{13}C NMR muestra señales para 22 átomos de carbono, correspondientes a 3 metilos, 6 metilenos, 6 metinos y 7 carbonos cuaternarios, de acuerdo con el espectro DEPT 135. Las asignaciones de los grupos metoxilos y del éster se realizaron por teniendo en cuenta el espectro de HMBC, ya que se halló una correlación entre un carbono aromático oxigenado (C- 10) a 154.21 ppm con la señal de protones a 3.89 ppm (H-23) que integra para tres. Obteniendo así la posición del metoxilo aromático. Por otro lado, el carbonilo de éster fue ubicado utilizando la correlación de su señal 176.03 ppm con las señales de los protones del metileno H-17 (d, δ 2.64 ppm) y del metino H-4 (s, δ 3.58 ppm), a su vez el carbono (C-21) del grupo acilo mostraba correlación en el espectro HMBC con los protones del pico en 3.73 ppm correspondientes a otro metoxilo.

El compuesto Oxo-voacangina (2) presentó espectros de resonancia 1H NMR y 13C NMR con una huella espectral muy similar a la Voacangina, difiriendo en un carbonilo adicional de cetona (C-3) a δ 173.07 ppm. Teniendo en cuenta las correlaciones HMBC de este carbonilo con los protones de metino H-14 y de los metilenos H-15 y H-17 fue posible ubicar este grupo cetónico en la posición 3 de la molécula, la cual conserva la estructura base de la Voacangina como se puede apreciar en la figura 1.

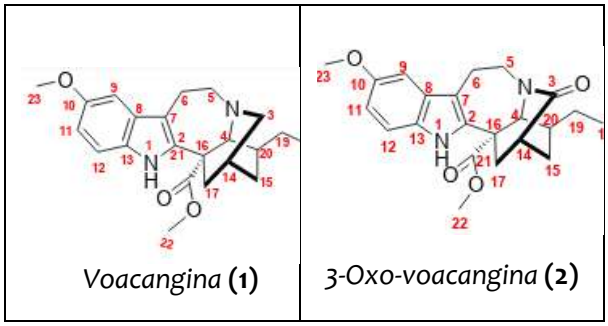


Figura 1. Compuestos aislados de *Tabernaemontana cymosa.*

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En trabajos previos de nuestro grupo se constató la presencia de 23 alcaloides en la fracción activa contra las larvas de Aedes aegypti mediante la determinación de espectros de masa de alta resolución (HRMS) utilizando un equipo LTQ Orbitrap (ThermoElectron-Corporation) (Angulo y Díaz, 2015). De esta forma se detectaron en los picos 7, 9, 13 con tiempos de retención 12.45, 12.93, 16.04 minutos respectivamente; compuestos con un peso molecular de 383.196 y formula $C_{22}H_{26}O_4N_2$. La base de datos del equipo arrojó como resultado el isómero 19-Oxo-voacangina, sin embargo, en el desarrollo de este trabajo se llegó a la conclusión que el compuesto presente es 3-Oxo-voacangina **(2)**. Por medio de Resonancia Magnética Nuclear se pudo observar que el metilo en posición 18 a 1.02 ppm el cual posee una señal en forma de triplete, lo que comprueba que hay un metileno (C-19)

vecinal con el cual se está acoplando. Si dicho metileno estuviese sustituido por un Carbonilo, como sugiere la estructura del compuesto 19-oxo-voacangina, se observaría un singlete como señal de los protones en posición 18. Adicionalmente los espectros 2D HMBC mostraron una correlación entre el carbonilo de cetona con los protones del puente metileno de la estructura como se explicó anteriormente.

Por otro lado, el compuesto voacangina **(1)** es el alcaloide mayoritario de la planta *Tabernaemontana cymosa* del cual se derivan una gran variedad de moléculas que conservan una estructura base similar. Como resultado podemos utilizar los espectros de protón y carbono de la Voacangina para identificar alcaloides indólicos de la familia Iboga; Estudios actuales del grupo LIFFUC están encaminados al reaislamiento de las moléculas reportadas y a la identificación de nuevos alcaloides para comprobar su potencial como biolarvicidas y sus mecanismos de acción sobre el proteoma y la expresión génica del vector.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por la financiación de la beca-pasantía del Joven Andrés Oliveros Díaz por medio de la convocatoria Jóvenes Investigadores por la Paz Colombia 775-2017. A la Universidad de Cartagena por el soporte con las instalaciones de laboratorio para la elaboración del fraccionamiento cromatográfico y el aporte de insumos para el presente proyecto. Del mismo modo al grupo QPON de la Universidad de Antioquia por proporcionar los equipos para la toma de espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

6. REFERENCIAS

1. ABUBAKAR, I. B., & Loh, H. S. (2016). A review on ethnobotany, pharmacology and phytochemistry of *Tabernaemontana corymbosa*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 68(4), 423-432.

2. AMARILES-BARRERA, S., García-Pajón, C., Parra-Henao, G. (2013). Actividad insecticida de extractos vegetales sobre larvas de Aedes aegypti, Diptera: Culicidae. CES Medicina, 27(2), 193-203.

3. ANGULO, A. & Diaz, F. 2015. Aislamiento de metabolitos secundarios bioáctivos a partir del extracto etanólico de Tabernaemontana cymosa Jacq con actividad promisoria antiviral contra el virus dengue y actividad larvicida contra larvas del mosquito Aedes aegypti L (Diptera: Culicidae). Pregrado Química Farmacéutica. Universidad de Cartagena.

4. BELTRÁN VILLANUEVA, C. E., Díaz Castillo, F., & Gómez Estrada, H. (2013). Tamizaje fitoquímico preliminar de especies de plantas promisorias de la costa atlántica colombiana. Revista Cubana de Plantas Medicinales, 18(4), 619-631.

5. DÍAZ CASTILLO, F., Morelos Cardona, S. M., Carrascal Medina, M., Pájaro González, Y., & Gómez Estrada, H. (2012). Actividad larvicida de extractos etanólicos de *Tabernaemontana cymosa* y *Trichilia hirta* sobre larvas de estadio III y IV de *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). Revista Cubana de Plantas Medicinales, 17(3), 256-267.

6. GÓMEZ-CALDERÓN, C., Mesa-Castro, C., Robledo, S., Gómez, S., Bolivar-Avila, S., Diaz-Castillo, F., & Martínez-Gutierrez, M. (2017). Antiviral effect of compounds derived from the seeds of *Mammea americana* and *Tabernaemontana cymosa* on Dengue and Chikungunya virus infections. BMC complementary and alternative medicine, 17(1), 57.

7. GUIDA, A., De Battista, G., Bargardi, S. 2003. Actividad antibacteriana de Alcaloides

de *Tabernaemontana catharinensis* A.DC. Ars Pharmaceutica. Vol 44: 2; 167-173.

8. MAESTRE-SERRANO, R., Gomez-Camargo, D., Ponce-Garcia, G., & Flores, A. E. (2014). Susceptibility to insecticides and resistance mechanisms in *Aedes aegypti* from the Colombian Caribbean Region. Pesticide biochemistry and physiology, 116, 63-73.

9. OCAMPO, C. B., Salazar-Terreros, M. J., Mina, N. J., McAllister, J., & Brogdon, W. (2011). Insecticide resistance status of *Aedes aegypti* in 10 localities in Colombia. Acta tropica, 118(1), 37-44.

10. OMS, Organización Mundial de la Salud. (2014). Dengue y dengue hemorrágico. Nota descriptiva Nº 11.

11. Pereira, P. S., França, S. D. C., Oliveira, P. V. A. D., Breves, C. M. D. S., Pereira, S. I. V., Sampaio, S. V., ... & Dias, D. A. (2008). Chemical constituents from Tabernaemontana catharinensis root bark: a brief NMR review of indole alkaloids and in vitro cytotoxicity. Química Nova, 31(1), 20-24.

12. RODRÍGUEZ, R. (2002). Estrategias para el control del dengue y del Aedes aegypti en las Américas. Revista Cubana de Medicina Tropical. 54(3), 189-201.

13. World Health Organization. (2018). Dengue and severe dengue.

ACTIVIDAD LARVICIDA DE VOACANGINA Y RUPICOLINA, ALCALOIDES INDÓLICOS AISLADOS DE LA ESPECIE *Tabernaemontana cymosa* Jacq., CONTRA LARVAS DEL MOSQUITO *Aedes aegypti* L.

Cabrera Barraza, Julián[1]; Gómez Arteaga, Julis[1]; Pájaro González, Yina[1]; Oliveros Diaz, Andrés[1]; Quiñonez Fletcher, Winston[2]; Diaz Castillo, Fredyc. [1*]

[1] Facultad de Ciencias Farmacéuticas. Universidad de Cartagena, Laboratorio de Investigaciones Fitoquímicas y Farmacológicas (LIFFUC), Cartagena, Colombia.

[2] *Química Orgánica de Productos Naturales (QOPN). Universidad de Antioquia Medellín-Colombia.*

*****Correspondencia: Fredyc Díaz-Castillo, Director del grupo Laboratorio de Investigaciones Fitoquímicas y Farmacológicas de la Universidad de Cartagena (LIFFUC). Facultad de Ciencias Farmacéuticas. Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia. Tel: +57 5 3164543989. E-mail: fdiazc1@unicartagena.edu.co

Resumen

Como parte de nuestra búsqueda de nuevos agentes insecticidas amigables con el ambiente, se continuó el fraccionamiento del extracto etanólico de las semillas de *Tabernaemontana cymosa*, especie nativa de la Región Caribe colombiana, rica en moléculas biológicamente activas contra las larvas del mosquito *Aedes aegypti* L. Dos alcaloides indólicos, Voacangina y Rupicolina fueron aislados de la fracción activa obtenida por fraccionamiento con gradiente de pH del extracto etanólico. Estos alcaloides fueron caracterizados mediante técnicas espectroscópicas (^{1}H-RMN; ^{13}C-RMN) y espectrometría de masas (EM) y por comparación de sus datos con los reportados en la literatura. Los resultados obtenidos de esta investigación muestran una concentración letal media (CL_{50}) de 6,34 mg/L para la voacangina, la cual produjo una mortalidad del 100% de las larvas a las cuatro horas de iniciado el tratamiento, mientras que Rupicolina no produjo mortalidad larvaria después de 24 horas de exposición.

Palabras claves: *Tabernaemontana cymosa*; *Aedes aegypti* L; Voacangina; Rupicolina; actividad larvicida; Región Caribe colombiana.

1. INTRODUCCIÓN

El mosquito *Aedes aegypti* es un insecto urbano, principal vector de enfermedades tropicales como Dengue, Fiebre amarilla, Chikungugnya y Zika [1]. El aumento en la temperatura, humedad y lluvias frecuentes son los principales factores de propagación de este vector [2]. La Organización Mundial de la Salud reporta que estas enfermedades generan problemas de salud pública, representando el 17% de enfermedades virales, que afectan a más de 50 millones de personas en países trópicos y sub-trópicos de

Latinoamérica, siendo las poblaciones de bajos recursos las más vulnerable, por mala higiene del sector de hábitat y por altos costos de tratamientos posteriores [1].

Las plantas de la región caribe colombiana son diversas y de gran potencial medicinal, biológico y químico [3]. El presente estudio hace parte del esfuerzo de nuestro grupo de investigación por encontrar moléculas activas que sean capaces de combatir al mosquito *Aedes aegypti* en su ciclo de vida acuático, con el fin de disminuir su impacto en la transmisión de enfermedades como el dengue, chikungunya y zika, para las cuales no existe en los actuales momentos tratamientos terapéuticos ni vacunas efectivas para su prevención [1], además de que los insecticidas sintéticos actuales son altamente tóxicos para los humanos y otras especies vivas [4] y al incremento de la resistencia de las larvas y los mosquitos adultos a este tipo de insecticidas sintéticos [5].

Nuestro grupo de investigación continuará desarrollando proyectos como el presente estudio, encaminados al aislamiento de un mayor número de alcaloides indólicos presentes en las fracciones activas contra las larvas del mosquito *Aedes aegypti,* con el fin de encontrar alternativas naturales al uso de larvicidas sintéticos en la actualidad.

2. METODOLOGÍA

b. Especie vegetal

La especie *Tabernaemontana cymosa* Jacq fue colectada en Turbaco (Bolívar), se realizó la identificación taxonómica en el herbario del jardín botánico "Guillermo Piñeres" Cartagena (Colombia) y una muestra testigo se encuentra en el mismo codificada como JBGP6421.

c. Extracción del material vegetal de *T.cymosa*

Las semillas de *T.cymosa* (231 g) se molieron mediante métodos mecánicos y macerados con etanol por 15 días. Completado el tiempo de extracción, se filtró y secó a presión reducida con un rotoevaporador Heidolph® - HeiVAP Advantage a 40 °C. Posteriormente el extracto seco de consistencia pastosa y de color café-rojizo (45 g; rendimiento de 19.48%) el cual fue almacenado en frasco de color ámbar en el refrigerador hasta su uso posterior.

d. Obtención y mantenimiento de la colonia de larvas del *Aedes aegypti* Linn.

Las larvas de *Aedes aegypti* L. utilizadas para este estudio se obtuvieron de la colonia de mosquitos de tercera y cuarta generación del LIFFUC (creada a partir de cepas de huevos iniciales de la Secretaria de Salud del Atlántico). Los mosquitos fueron alimentados con sangre de ratas wistar, durante 5 min cada dos días y soluciones de sacarosa (5%). Las condiciones para su apareamiento y reproducción fue de 28±2 °C, 70% - 80% de humedad relativa, y un fotoperiodo de 10 horas luz y 14 horas de oscuridad, estas condiciones fueron necesarios para el mantenimiento del ciclo de vida del *Aedes aegypti* L. La fase del desarrollo larval se llevó a cabo en medio acuático utilizando agua declorinada y alimento a base de proteína. Se completaron 96 horas, donde las larvas se encontraban en estadío III tardío y IV temprano [6].

e. Aislamiento de alcaloides del extracto soluble en etanol de *T. cymosa*

El extracto etanólico seco (23,2 g) fue suspendido en medio acido (HCl 10%), alcalinización y partición líquido-líquido con $CHCl_3$. Se realizaron particiones a diferentes valores de pH, obteniendo siete fracciones con sus respectivos rendimientos: **F1** (pH=0,08; 35,12%); **F2** (PH=2,03; 18,10%); **F3** (PH=4,04; 8,18%); **F4** (PH=7,06; 6,03%); **F5** (PH=9,03; 7,32%); **F6** (PH=12,03; 9,91%) y **F7** (PH=14,03; 12,01%), de las cuales **F2**, **F3**, **F4** y **F5**, indicaron presencia de alcaloides con los reactivos de Dragendorff y Mayer. Estas fracciones se reunieron y 10 g de las mismas se sometieron a cromatografía en columna (diámetro interno: 4.5 cm, longitud: 57 cm) empleando sílica gel como fase estacionaria (Merck R, 70-230 mesh, 250 g); se empleó gradiente de elución iniciando con mezcla $CHCl_3/C_3H_6O$ [15:1], $CHCl_3/C_3H_6O$ [10:1], $CHCl_3/C_3H_6O$ [1:1] y finalizando con C_3H_6O. Mediante los perfiles cromatográficos en cromatografía de capa fina (CCF), se mezclaron las fracciones [15:1] y [10:1], se concentraron al vacío obteniéndose un sólido amarillo pálido el cual se disolvió parcialmente en cloroformo. Posteriormente se procedió a filtrar y la porción soluble en cloroformo se concentró al vacío dando como resultado sólido blanco, el cual fue lavado con CH_3OH, hasta la obtención de cristales blancos, codificados 26s-K001 (42 mg).

Las fracciones eluidas con la mezcla $CHCl_3/C_3H_6O$ [1:1] y acetona 100% (C_3H_6O) se mezclaron por presentar perfiles cromatográficos parecidos en CCF. Esta fracción se concentró al vacío y se sometió a cromatografía de capa preparativa (CCP) en sílica gel (20x20 cm; 0.2 mm), con soporte de aluminio; la placa fue elúida con fase móvil $CHCl_3/C_3H_6O$ [8:4] tres veces. Se observó una banda fluorescente verde-amarilla con luz UV (365 nm), en el origen de la placa (ver figura 1); la banda fluorescente se extrajo se solubilizó con $CHCl_3$ y se concentró a sequedad al vacío obteniéndose un sólido amarillo, codificado YPI-4A1 (5,2 mg)

Los espectros de ^{1}H RMN y ^{13}C RMN fueron obtenidos en $CDCl_3$ en un espectrofotómetro Bruker Fourier 300 MHZ, utilizando TMS como estándar de referencia. Los espectros de masa fueron determinados en espectrómetro Hitachi Perkin-Elmer RMU-6D (EI, 70 eV).

f. Evaluación de la actividad larvicida de voacangina y rupicolina.

Se evaluó la actividad larvicida según protocolos de la OMS y grupo LIFFUC de los dos alcaloides indólicos a una concentración de 25 mg/L. Los porcentajes de mortalidad de cada solución se calcularon con la cifra total de larvas muertas entre el número de larvas expuestas, como se muestra en la siguiente fórmula:

$$\%Mortalidad = (LM/LE)*100 \qquad \text{Ec. (1)}$$

Dónde:

- *LM*: larvas muertas
- *LE*: larvas totales expuestas

g. Determinación de Cl50.

El método de análisis Probit permite estimar la CL_{50} ajustando los datos de mortalidad mediante técnicas de probabilidad para estimar los valores que siguen una distribución logarítmica de tolerancias.

La mortalidad larvaria de la voacangina fue evaluada a 1, 3, 6, 12,5 y 25 mg/L, por triplicado, estas fueron registradas y procesadas utilizando un análisis de mortalidad Probit del paquete estadístico Biostat 2009® Professional.

3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

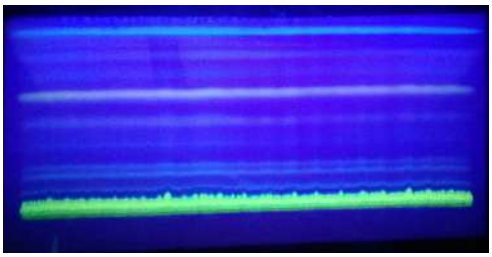
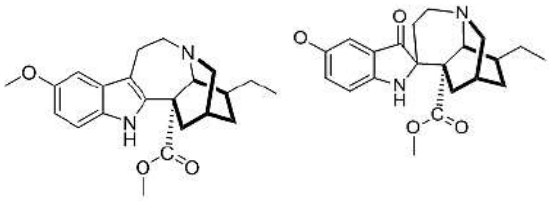


Figura 1. Placa preparativa para aislamiento de alcaloides, soporte sílica gel (20x20 cm). Revelado con luz ultravioleta 365 nm.



(a) (b)

Figura 2. Alcaloides indólicos aislados: (a) Voacangina; (b) Rupicolina.

Voacangina (a): solido blanco cristalino, Rf 0,54 (CHCl3), **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7,72 (*sl*, 1H, *NH*) 7,14 (*d*, *J* 8,6 Hz, 1H) 6,92 (d, J 2,5 Hz, 1H) 6,81 (*dd, J* 8,6 e 2,5 Hz, 1H) 3,85 (*s*, 3H, *OMe*) 3,71 (*s*, 3H, *COOMe*) 0,89 (*t*, *J* 7,0 Hz, 3H, *Me*). EM *m/z* 368. **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): 176.03 (CO2Me), 154.11 (C-10),137.65 (C-2), 130.63 (C-13), 129.31 (C-8), 111.96 (C-11), 111.23 (C-12), 110.24 (C-9), 100.84 (C-7), 57.69 (C-21), 56.15 (OCH3), 55.25 (C-16), 53.24 (C-5), 52.74 (CO2CH3), 51.60 (C-3), 39.27 (C-20), 36.67 (C-17), 32.14 (C-15), 27.44 (C-14), 26.86 (C-19), 22.33 (C-6), 11.82 (C-18). **EM (*m/z*)**, 368 (M^{+}), 353 ($M^{\pm}$Me), 339 ($M^{\pm}$Et), 309 ($M^{\pm}$CO2Me), 283, 244, 160, 148, 136, 124, 122.

Rupicolina (b): solido amarillo, Rf 0,45 (C_3H_6O), **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4,36 (*s*, NH), 6,80 (*d*, *J* = 8.7 Hz, H-12), 7,30 (*d*, *J* = 2.6 Hz, H-9), 7,10 (*dd*, *J* = 8.6 y 2.6 Hz, H-11), 3.804 (*s*, OCH3), 3.345 (*s*, CO_2CH_3), 0.94 (*t*, J = 7 Hz, H-18) ppm. **^{13}C NMR** (75 MHz, $CDCl_3$): 153.72 (C-10),68,29 (C-2), 154,11 (C-13), 121.68 (C-8), 126,79 (C-11), 114,02 (C-12), 104.53 (C-9), 202,81 (C7=O), 174,47 (CO2CH3), 52,02 (OCH3), 51,26 (C-16), 47,57 (C-5), 51.21 (C-3), 35,71 (C-20), 31,01 (C-17), 30,71 (C-15), 25,98 (C-14), 28.59 (C-19), 25,67 (C-6), 12,04 (C-18). **EM (*m/z*)**, 384 (M^{+}), 353 (M±Me), 339 ($M^{\pm}$Et), 325 ($M^{\pm}$CO2Me), 247, 209, 175, 138,122.

Resultados previos a esta investigación muestran la actividad larvicida del extracto etanólico de *T.cymosa* contra *Aedes aegypti*, con una concentración letal (CL50) = 35,1 mg/L. El Tamizaje Fitoquímico Preliminar se dirigió a la identificación de los grupos de metabolitos siguientes: alcaloides, flavonoides, triterpenos y esteroles, cumarinas, saponinas, tanino, polifenóles, quinonas y glicósidos cardiotónicos [6].

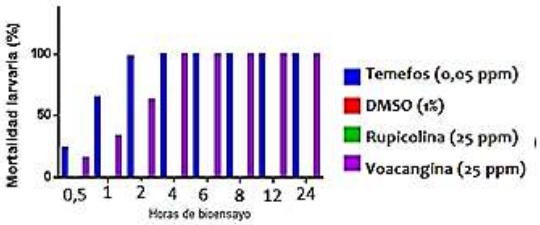


Figura 3. Resultados referentes a los bioensayos larvicidas realizados los alcaloides voacangina y rupicolina obtenidos a partir de *T. cymosa*

En la figura 3 se presentan los porcentajes de mortalidad de los alcaloides evaluados y los controles de bioensayo. De acuerdo con los resultados obtenidos, la actividad larvicida de *Voacangina* a una concentración de 12 ppm provocó una mortalidad de 100 % de larvas a las 4 horas de bioensayo, lo cual demuestra una alta eficacia de esta molécula para eliminar las larvas del mosquito *A. aegypti,* a diferencia de la Rupicolina, que no tuvo ningún efecto sobre las larvas. El temefos usado como control positivo a la concentración de 0,05 ppm produjo una mortalidad de 100% a las 2 horas, siendo unas 240 veces más activo que la voacangina y a la mitad del tiempo. Sin embargo, consideramos que la voacangina puede ser una alternativa natural al uso del temefos ya que se conoce que éste último es un compuesto sintético tóxico para los organismos vivos, poco biodegradable y su uso prologando e indebido fomenta la resistencias en larvas del *Aedes aegypti* [7]. En contraste, Los bioinsecticidas son buenos candidatos debido a la baja tendencia de generar fenómenos de resistencia en los organismos. Así mismo, en comparación con compuestos sintéticos, los bioinsecticidas pueden ser degradados con mayor rapidez en el ambiente y no generar intoxicación alguna, debido a que son productos que habitualmente se consumen en alimentos como las frutas y verduras [8].

La CL_{50} de la voacangina a 24 horas de exposición contra larvas de *Aedes aegypti* fue de 6,34 mg/L, con intervalos de confianza inferior y superior de 4,56 – 8,52, respectivamente.

3.4. Oxidación de Voacangina

Los alcaloides indólicos tienen una amplia gama de actividades biológicas en los organismos vivos, lo que ha fomentado el aislamiento y desarrollo de importantes moléculas con gran potencial químico, biológico y terapéutico. Un segundo método para la obtención de Rupicolina consistió en la hemísintesis de Voacangina, mediante proceso de oxidación, en medio hidroalcóholico [HCl 10%/ MeOH (10/90)], a temperatura constante (50%) y en agitación continua, durante 7 días (figura 4).

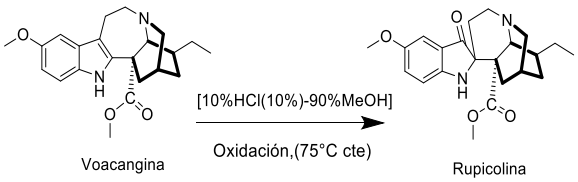


Figura 4. Esquema de reacción de oxidación de Voacangina

En general las condiciones utilizadas en esta metodología contempla el uso de mezclas hidroalcoholicas, lo cual proporciona un agente nucléofilo (CH_3O^-) y medio acido (H^+) para dar inicio a la formación de un intermediario hidroxiindolenina; la oxidación selectiva genera la formación de cetona y disminución del ciclo alquilo de siete a una ciclo de seis, para dar como resultado la Rupicolina (Voacangina pseudoindoxil); Mediante CCF, se determinó la presencia verde-amarillo fluorescente (365nm) y el valor RF correspondiente de Rupicolina [9].

4. RECOMENDACIONES

Un método alterno para la obtención de Rupicolina es mediante oxidación de Voacangina en condición acida y temperatura constante. La evaluación de la actividad larvicida de la Voacangina dio 100% mortalidad larvicida a las cuatro horas de bioensayo a diferencia de la Rupicolina que no tuvo efecto

sobre las larvas, ambas evaluadas a 25 ppm. De acuerdo con los resultados obtenidos de esta investigación se recomienda utilizar modelos relación estructura-actividad de la Voacangina y alcaloides indólicos relacionados contra las larvas del *Aedes aegypti* L., también a considerar parámetros fisicoquímicos y de toxicidad (Ct_{50}) contra el pez *poecilia reticulata.*

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar sus agradecimientos a la Universidad de Cartagena y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, COLCIENCIAS, por todo el apoyo financiero para el desarrollo de este estudio, a través de la convocatoria 809 (Departamento del Atlántico).

6. REFERENCIAS

[1] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. 2016. Enfermedades transmitidas por vectores (2016) centro de prensa, nota 387. {12 septiembre 2018} Disponible en http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs387/es/

[2] CASSAB A., Morales V., & Mattar S. 2010. Factores climáticos y casos de Dengue en Montería, Colombia. 2003-2008. *Revista de Salud Pública*.13 (1) 115-128.

[3] BELTRAN C., Diaz, F. y Gómez, H. Tamizaje fitoquímico preliminar de especies de plantas promisorias de la costa atlántica colombiana. *Rev Cubana Plant Med* 2013, vol.18, n.4 pp.619-631.

[4] MACORIS, M.,Andrighetti, M.,Takaku, L.,Glasser, C., Garbeloto, V., Bracco, J. 2003. Resistance of Aedes aegypti from the state of Sao Paulo, Brazil to organophosphates insecticides. Memorias do Instituto Oswaldo Cruz 98 (5): 703- 708.

[5] MAESTRE, R.; Rey, G.; De las Salas, A.; Vergara, C.; Santacoloma, V.; Goenaga, S.; Carrasquilla, M.C. Susceptibilidad de Aedes aegypti (Diptera: Culicidae) a temefos en Atlantico-Colombia. Rev. Col. Entomol. 2009; 35(2): 202-205.

[6] DIAZ, F., Morelos, S., Carrascal, M.,Pájaro. Gómez. 2012. Larvicidal activity of ethanol extract of *Tabernaemontana cymosa* and *Trichilia hirta* against III and IV stage larvae of *Aedes aegypti* (Diptera: Culicidae). Rev Cubana Plant Med 2012; 17 (3).

[7] Castillo Rivas, J. C., & Ramos Carvajal, J. (2016). *Evaluación de la eficacia de Temefos (Abate®) en condiciones de laboratorio y su utilidad en el control de larvas de Aedes aegypti, vector del Dengue y Chikungunya en el barrio "Bóer", Managua en el período Febrero-Marzo, 2016* (Doctoral dissertation, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, Managua).

[8] LEYVA, M., Marquetti, M. D. C., Tacoronte, J. E., Scull, R., Tiomno, O., Mesa, A., & Montada, D. (2009). Actividad larvicida de aceites esenciales de plantas contra Aedes aegypti (L.)(Diptera: Culicidae). *Revista Biomédica*, *20*(1), 5-13.

[9] NIEMANN, C; Keseel, J. The Isolation of Rupicoline and Montanine, Two Pseudoindoxyl Alkaloids of Tabernaemontana Rupicola Benth. 1a. *The Journal of Organic Chemistry*, 1966, vol. 31, no 7, p. 2265-2269.

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA EN LA CAPACIDAD DE REMOCIÓN DE Zn^{+2} MEDIANTE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE CARBÓN MINERAL DE MEDIO RANGO

Quiroz, Hilaris[1]; Colpas, Fredy [2]; Taron, Arnulfo[3]

[1] Programa de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Grupo de Carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia. hquiroz@gmail.com.

[2] Programa de Química. Facultad de Ciencias Exactas. Grupo de Carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia. . fcolpasc1@unicartagena.edu.co

[3] Programa de Ingeniería de Alimentos. Facultad de Ingeniería. Grupo de Carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia.

Resumen

El presente trabajo muestra la obtención de ácidos húmicos a través de procesos de oxidación con peróxido de hidrogeno durante 6h en carbón mineral procedente de las minas del cerrejón para aumentar la cantidad presente de ácidos húmicos en el carbón. Se trabajó con tamaños de mallas 120, 60 y 40 y de 3 gramos de carbón la mayor cantidad de ácidos húmicos obtenidos fue de 35 y 40% para el oxidante peróxido de hidrogeno al 20 y 30% respectivamente, se caracterizaron los ácidos húmicos por FTIR donde se observó incremento en la cantidad inicial de estos y se midió la capacidad de intercambio catiónico en solución acuosa con Zn^{+2}.

Los ácidos húmicos con mayor porcentaje de peróxido fueron los que presentaron mayor porcentaje de remoción de Zinc.

Palabras claves: *Ácidos húmicos, Carbón, Intercambio Catiónico, Oxidación*

1. INTRODUCCIÓN

La materia orgánica del suelo se descompone debido a la acción de microorganismos presentes en ella, este proceso natural da lugar a la modificación de tejidos originales y a la síntesis de organismos en el suelo, todo este proceso es conocido como HUMUS, el cual produce una serie de compuestos de color oscuro o negruzcos.[1] El Humus tiene componentes como son las huminas, los ácidos húmicos, los ácidos fulvicos. [2]

Los ácidos húmicos son la parte soluble en álcalis mientras que los fulvicos son solubles en cualquier pH y las huminas son insolubles indistintamente del medio.

Los ácidos húmicos son una mezcla compleja de alta funcionalidad de gran importancia para el fortalecimiento de suelos dado su capacidad de retención e intercambio de cationes, también debido a su uso como fertilizantes.[1] Actualmente los ácidos se obtienen a partir de la extracción en materiales de origen vegetal y de carbón mineral de bajo rango como son los lignitos y los carbones bituminosos por su estructura formada por anillos aromáticos en los cuales

se posibilita la extracción con soluciones alcalinas .[3-4]

La capacidad de intercambio catiónicos de los ácidos húmicos se le atribuye a la presencia de grupos fenólicos, carboxílicos, cetonicos, aminas y también aminas en su estructura. [4]

En el presente estudio el carbón utilizado fue uno de bajo rango proveniente de la mina del Cerrejón (Guajira-Colombia) y se sometió a procesos de oxidación para aumentar el porcentaje de extracción de ácidos húmicos

2. METODOLOGÍA

La muestra proveniente de la mina del cerrejón (Guajira-Colombia) fue triturada y tamizada a tamaño de mallas de #40, 60 y 120. Posteriormente porciones de 100 g del material fueron desmineralizados durante 1h a temperatura ambiente con agitación constante de 300 rpm con ácido clorhídrico 0,5M. La humedad remanente se eliminó por secado a 80 °C durante 12 h.[5]

Oxidación acuosa

La oxidación en medio acuoso fue realizada con peróxido de hidrogeno.

Para la oxidación con peróxido de hidrogeno se adicionaron en un Erlenmeyer 3 g de carbón y 10 mL de solución al 20% (v/v) y 30% (v/v) de H_2O_2. Este sistema fue calentado a 60° C y mantenido en agitación constante durante 6h.[5]

Para la extracción de los ácidos húmicos de los carbones oxidados, se agregaron a 3 g de estos materiales 100 mL de NaOH (0,1 M) manteniéndose este sistema durante 1 h en agitación continua. Posteriormente la solución se filtró y al filtrado se le adicionaron 100 mL de HCl (0,1 M) para precipitar los ácidos húmicos. Este sistema se mantuvo en reposo durante 24 h, después de las 24 h se filtró nuevamente y el filtrado se secó a una temperatura de 70° C durante 2 h para ser sometido a diferentes análisis.

Caracterización de los materiales

Los materiales fueron caracterizados a través de espectrometría en el infrarrojo (FTIR)

El porcentaje de ácidos húmicos extraídos se cuantifico en relación a la masa de ácidos húmicos extraída a partir del peso inicial de las muestras de carbón oxidadas [5]

[*Masa AH*/*Masa Carbón Oxidado*]×100 [5]

Los espectros FTIR fueron colectados en un equipo (nombre del equipo). Para este análisis las muestras se dispersaron en KBr en una relación muestra: KBr de 1:100, seguidamente por aplicación de presión se formaron pastillas circulares que fueron analizadas en el rango de 400 a 4500 cm^{-1}, con una resolución de 2 cm^{-1}. [5]

Determinación de la capacidad de intercambio catiónico

Para la medición de la capacidad de intercambio catiónico se tomaron las muestra con mayor porcentaje de rendimiento, se le adiciono a 0.1 g de Ácido húmico 100 mL de una solución de Sulfato de Zinc ($ZnSO4$) a 100 mg/L en constante agitación durante de 2 h junto con 10 mL de solución de NaOH al 0.1 M para aumentar parcialmente el pH de la solución y se

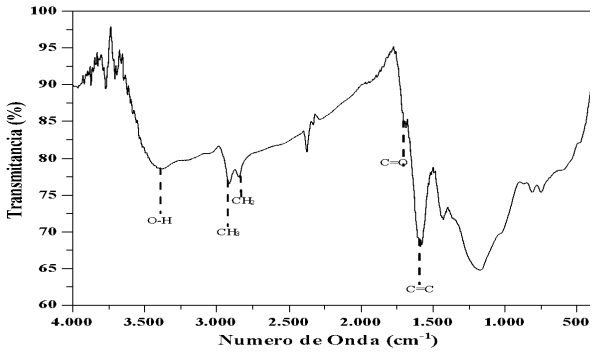
disuelvan los AH, luego se adiciono 100 mL de una solución de HCl al 0.1M para precipitar los AH y al filtrar la solución se agregó 0,4 mL de HNO_3 para preservar el medio.

Se analizó la su concentración por espectrofotometría de absorción atómica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

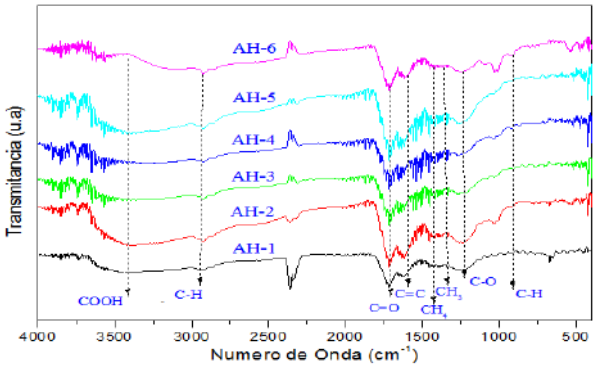
Se procedió a realizar el espectro FTIR del carbón sin oxidar para notar la diferencia estructural luego del procedimiento de oxidación con peróxido de hidrogeno, en el carbón original no se observan las bandas características de los grupos carboxílicos a 3400 cm^{-1} (*Fig.1*) pero se observa una banda de grupos carbonilo (c=o) cercan a 1700cm^{-1} y otra de grupos c=c cercana a 1640cm^{-1}

Figura 1. Espectro FTIR de Carbón de medio rango del Cerrejón.



En los espectros de los ácidos húmicos obtenidos vemos que en su estructura hay la formación de grupos carboxílicos o alcoholes, ya que se presentan las bandas características de estos en la longitud de 3400cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos O-H formados luego de la oxidación, también se pueden grupos C-H de grupos alifáticos o metilenos cercanos a 2900cm^{-1} y la banda de los grupos c=c en 1630 por estiramiento de grupos aromáticos.

Figura 2. Espectros FTIR de ácidos húmicos extraídos de carbón oxidado con peróxido de hidrogeno (6 h).



El porcentaje de obtención de ácidos húmicos extraídos del carbón de cerrejón está representado en la ***Tabla 1***, donde vemos que el porcentaje de extracción se encuentra favorecido por el tamaño de la malla o de la partícula de carbón y la concentración del oxidante, cuando a los carbones fósiles o bituminosos se someten a reacciones de oxidación ocurre en su estructura una degradación de la materia orgánica originando la formación de grupos oxigenados principalmente los fenólicos y carboxílicos.

Tabla 1. Porcentaje de extracción de ácidos húmicos

AH	%EXTRACCIÓN
AH-40-20%	17
AH-40-30%	23
AH-60-20%	18,7
AH-60-30%	25,7
AH-120-20%	35
AH-120-30%	40

Para conocer la capacidad de absorción de los ácidos húmicos sintetizados fue necesario medir su capacidad en soluciones acuosas con Sulfato de zinc, en la ***Figura.3*** solo están el porcentaje de absorción para los ácidos obtenidos con el oxidante al 30% ya que fueron los de mayor rendimiento de obtención con respecto a la concentración del oxidante.

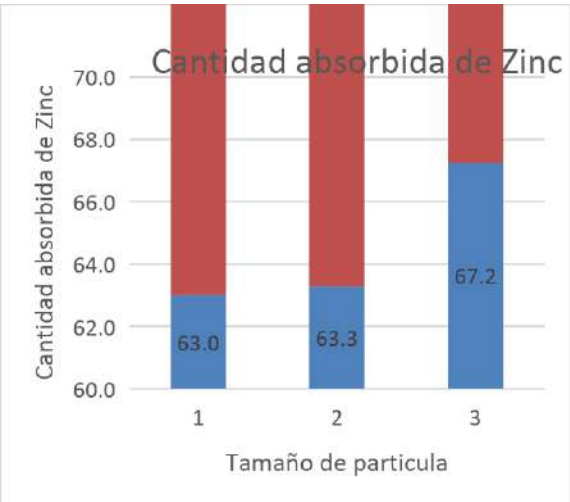


Figura.3 Porcentaje de remoción de Zinc(II) en ácidos húmicos obtenidos por oxidación en carbón de medio rango con H_2O_2 al 30% (v/v) y diferentes tamaños de partícula

En la ***Figura 4*** solo se presentan la absorción de los ácidos húmicos en tamaño de malla #120 con ambas concentraciones de oxidante al 20 y 30% y sigue siendo la de mayor concentración de peróxido la que presenta mayor porcentaje de remoción de zinc.

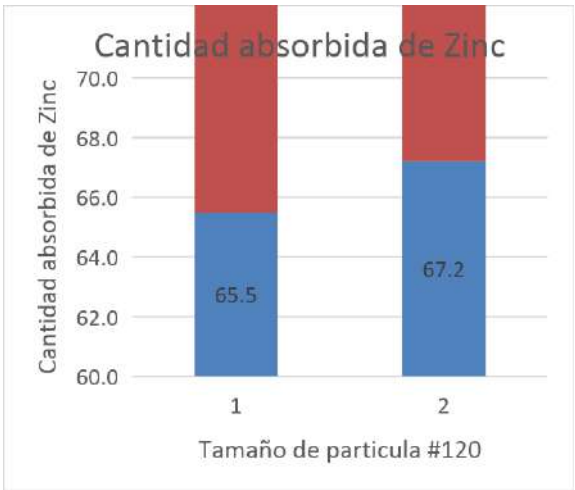


Figura.4 Porcentaje de remoción de Zinc(II) en ácidos húmicos obtenidos por oxidación en con H_2O_2 al 20 y 30% (v/v) y tamaños de malla #120

La capacidad de remoción de los materiales sintetizados debido a su estructura carbonosa se da en función del tamaño de partícula que corresponde al area superficial del material y la concentración del oxidante, a mayor concentración de oxidante mayor formación de grupos carboxílicos y fenólicos los cuales participan en los procesos de retención e intercambio catiónico .

4. CONCLUSIONES

La oxidación con peróxido al 20 y 30% produjo aumento en la cantidad de ácidos húmicos ya

presentes en la estructura del carbón del Cerrejón.

En los gráficos de las estructuras FTIR se presentaron las bandas correspondientes de los ácidos húmicos, lo cual confirma la formación de estos.

El aumento de los ácidos húmicos presentes en el carbón se da en función de mayor cantidad o concentración de oxidante.

El mejor material sintetizado fue el ácido húmico con tamaño de malla 120 con oxidación de peróxido al 30%, ya que a mayor area superficial mayor capacidad de retención de cationes.

5. REFERENCIAS

[1] Proidakov, A. G. (2009). Humic acids from mechanically treated coals: A review. *Solid Fuel Chemistry*, *43*(1), 9-14.

[2] Pájaro-Payares, A. A., Espinosa-Fuentes, E. A., Colpas-Castillo, F., Rodríguez-Ruiz, J., Fernández-Maestre, R., & Meza-Fuentes, E. (2017). Effect of particle size and oxidant concentration in the yield of humic acids from mineral coal using response surface methodology. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, *41*(160), 361-369.

[3] Espinosa-Fuentes, E., Castillo, F. C., & Fuentes, E. M. (2017). Theoretical study of the humic acid interactions with Al3+, Ca2+, Mg2+, Zn2+, K+ and NH4+ cations at DFT level of theory and PCM solvation model. *Química Nova*, *40*(3), 299-304.

[4] Salati, S., Papa, G., & Adani, F. (2011). Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. *Biotechnology advances*, *29*(6), 913-922.

[5] Anillo-Correa, R., Colpas-Castillo, F., & Meza-Fuentes, E. (2013). Aumento del contenido de ácidos húmicos en un carbón de bajo rango a través de la oxidación con aire y con peróxido de hidrogeno o ácido nítrico. *Quím. Nova (Brasil)*, *36*(3), 387-392.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA Y ANÁLISIS BROMATOLÓGICO DE RECIDUOS SÓLIDOS DE CARACOL PALA (*Strombus gigas*) COMO ALTERNATIVA PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES

Martínez Díaz, Jhoanis [1]; Navarro Díaz, María [2]; Colpas Castillo, Fredy [3]

[1] Programa de química. Facultad de ciencias exactas y naturales. Grupo de Investigación carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia .joamartinezd@hotmail.com.

[2] Programa de química. Facultad de ciencias exactas y naturales. Grupo de Investigación carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia. Maria18-400 @hotmail.com.

[3]Programa de química. Facultad de ciencias exactas y naturales. Grupo de Investigación carboquimica. Universidad de Cartagena. Colombia. fredycolpas@hotmail.com.

Resumen

En el presente estudio, caracterizo de forma fisicoquímica y bromatológica las valvas residuales del caracol pala (*Strombus gigas*) con el objetivo de determinar su importancia como materia prima en la obtención de productos de interés comercial.

El análisis fisicoquímico se realizó utilizando las técnicas de espectrometría de absorción atómica con llama, espectrometría de absorción atómica con módulo de pirolisis para mercurio y dureza cálcica con EDTA por volumetría; para determinar sus características como alimento se utilizó el análisis bromatológico.

El análisis fisicoquímico por absorción atómica arrojo resultados importantes para calcio (Ca) y hierro (Fe), con valores de 1,640 % de calcio y 0,422 % de hierro disueltos. En cuanto la obtención cuantitativa de carbonato de calcio y calcio por dureza cálcica se logró obtener resultados con valores de 94,35 % de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y 37,71 % de calcio (Ca) en base seca; en relación a la base húmeda se alcanzaron valores de 94 % de carbonato de calcio ($CaCO_3$) y 37,64 % de Ca, valores no muy distantes a la base seca. En el análisis bromatológico se determinó un 52,2 % de proteína, 4,6 % de grasa, 7,8 % de cenizas, 1,7 % de carbohidratos y 5,2 % de calcio.

Del resultado de las pruebas anteriores se concluye que los resultados obtenidos fueron satisfactorios, presentaron características similares a las reportadas en la literatura científica con alto contenido de carbonato de calcio $CaCO_3$, Ca y proteínas que pueden ser aprovechados a nivel industrial.

Palabras claves: Strombus gigas, residuos Sólidos, caracterización Fisicoquímica, Análisis Bromatológico, Industria.

1. INTRODUCCIÓN

El *Strombus gigas*, llamado comúnmente caracol pala en el caribe colombiano, es y ha sido de gran importancia desde tiempos remotos por su hermosa y característica valva rojiza, su gran cantidad de biomasa [1] y en muchas ocasiones usado como objeto mitológico [2]. Es común verlo como objeto decorativo, en joyería y sobre todo en la gastronomía dado que es uno de los platillos más prestigiosos y costosos de la región.

En materia económica el caracol pala es uno de los recursos pesqueros más importantes de la región caribe por su gran demanda tanto a nivel nacional como internacional [3].

Del Phylum Mollusca, Clase Gastropoda, Sub-clase caenogastropoda, Orden littorinimorpha, Superfamilia stromboidea, Familia strombidae, Genero Strombus, Especie *Strombus gigas*, Su nombre aceptado y reconocido a nivel mundial como *Strombus gigas* [4].

Es uno de los caracoles más emblemáticos y más consumidos en el caribe colombiano generando grandes cantidades de residuos sólidos tanto por la explotación humana como de producto de ciclo de vida del animal.

Presentan una concha dura compuesta principalmente por carbonato de calcio (en forma de aragonito y calcita) y conquiolina,

es una especie rica en vitaminas, hidratos de carbono, glúcidos, minerales y aminoácidos fundamentales para la vida.

En cuanto a las características y posibles usos del carbonato de calcio obtenido del *Strombus gigas* podemos encontrar una amplia gama de posibilidades que incluyen, además, la farmacología, la nutrición, la industria de plásticos y hules, en la industria del PVC rígido y plastificado, polietileno, polipropileno y resinas de poliéster, en la industria del caucho, en la alimentación animal, en la industria de productos de limpieza y en la industria de las pinturas [5]

La técnica instrumental más utilizada para determinar metales en disolución es la espectrometría de absorción atómica (EAA) la cual se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas y la que fue elegida para el análisis de los metales en las valvas de caracol pala. Usando la técnica de atomización absorción atómica en llama o flama la cual nebuliza la muestra y la difumina en forma de aerosol dentro de una llama de acetileno u óxido nitroso-acetileno.

Se utilizó análisis alimenticio por el método más comúnmente utilizado; el análisis bromatológico. Para ello se llevó acabo el método kjeldahl; para el análisis de proteínas, método soxhlet**;** determinar grasas, método gravimétrico; para la determinación de cenizas y el método espectrofotométrico DNS para la determinación de carbohidratos.

Por último es importante resaltar que en Colombia no existen antecedentes sobre el

aprovechamiento de los residuos de valvas de caracol pala, sin embargo con esta investigación se espera encontrar un alto contenido de carbonato de calcio y que este sirva como alternativa para la producción de nuevos materiales o como materia prima.

2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación de la muestra para análisis fisicoquímico

La mitad de las valvas o conchas del caracol *Strombus gigas* fueron lavadas con ácido clorhídrico para eliminar residuos orgánicos que pudieran interferir con el análisis por absorción atómica; en cuanto a la otra mitad se le realizo un lavado convencional sin ningún tipo de agente que afectara la materia orgánica y poder llevar a cabo el análisis bromatológico, luego fueron molidas y tamizadas.

2.2 Humedad

Se determinó el porcentaje de humedad de la muestra utilizando el equipo Metter Toledo hr-hg-hb de la serie balanza analizadora de humedad.

2.3 Análisis fisicoquímico por espectrometría de absorción atómica

Para el análisis fisicoquímico de las valvas de *Strombus gigas* se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica en llama por el método de adición estándar el cual se llevó a cabo de la siguiente manera:

Se adicionaron 2,135 g de la muestra en un Erlenmeyer de 250 ml y realizo el proceso de digestión acida y se procedió a preparar los estándares de corrida para la curva de calibración para ello se preparó un blanco y matrices intermedias; la para determinar Cu, Pb, Ag, Ni, Fe, Cd, Zn y Cr, Mn, Mg y Ca, con concentraciones de 2/10 mg /L. Por consiguiente se prepararon estándares para cada matriz intermedia; estándar de concentración 0.1/0.5 mg /L, de concentración1/5 mg /L, de concentración 0.5/2.5 mg /L y por ultimo estándares de concentración 0.2/1 mg /L, Los estándares de los metales utilizados fueron de tipo analítico de 1.000g/L para AAS de la marca J.T. Baker.

Estos análisis se realizaron con en el equipo de Absorción Atómica de la marca Varian modelo Spectr AA 220FS, el cual se basa en la ley de Beer, con lámparas de cátodo hueco individuales para el análisis de cada uno de los metales. El equipo utilizo una llama de aire-acetileno con quemador grande para analizar Pb, Cu, Cr, Ni, Fe, Ag, Cd, Zn y para Mn, Mg y Ca.

Se realizaron 3 repeticiones de la medida, en el caso del calcio este material se analizó de forma independiente, utilizando el quemador pequeño y óxido nitroso (N2O)-aire y con un factor de dilución 2500 dado que tenía una concentración muy alta y no era posible ser leída por el equipo.

También se realizó dilución para el análisis del Fe; para ello se usó un factor de dilución 50, igualmente se realizó para el Mg dando

concentraciones muy altas por consiguiente se realizó un factor 100.

2.4 Determinación de Dureza cálcica con EDTA por Volumetría

Para determinar $CaCO_3$ en valvas residuales de caracol pala se utilizó el método de dureza cálcica, el primer paso fue pesar y calcinar la muestra, posteriormente se realizó una digestión acida, el sistema resultante se lavó con agua destilada y se balanceo el pH, posteriormente se tomó 1ml de la solución anterior y se llevó a 50ml, el exceso de ácido se tituló con una base fuerte de concentración conocida, para ello se utilizó el indicador murexida que cambia de inmediato a color rosa y se titula con EDTA hasta el cambio de coloración.

2.5 Método Kjeldahl.

Se tomó una pequeña fracción de la muestra, se oxidó toda la materia orgánica y se fijó el amoníaco para acortar el tiempo y completar la oxidación, se le añadió el catalizador sulfato de cobre y un elevador de temperatura, sulfato de sodio (Na_2SO_4); la temperatura llego a los 390 °C y la oxidación se completó en 3 horas. Seguidamente se llevó a cabo la tapa de digestión y destilación, es decir, se alcalinizó con NaOH en el equipo de destilación, se recogió sobre una solución de ácido bórico en exceso, se realizó la valoración y se tituló con ácido clorhídrico.

2.6 Método de Soxhlet.

Se llevó a cabo mediante la guía planteada en Fundamentos y técnicas de análisis de alimentos [6].

2.7 Método de Cenizas Totales.

Las muestras se secaron en una mufla, seguidamente se pesaron 4 g. Posteriormente se calcinaron, en la mufla hasta que las cenizas se tornaron ligeramente grises y homogéneas. Se enfrió en un desecador y se pesó.

2.8 Determinación de Calcio (método nom-187-ssa1/scfi-2002).

Formación de complejo con EDTA.

A 50 mL de muestra se le añadieron 2 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 1N hasta que obtuvo un volumen suficiente para obtener un pH de 12 y se valoró con una solución de EDTA 0,01 M hasta que se notó el cambio de color.

2.9 Método ácido Dinitrosalicílico (DNS).

Se preparó el reactivo y la curva patrón.

Se preparó el reactivo utilizando ácido Dinitrosalicílico (DNS), tartato de sodio y sodio. Se calentó suavemente hasta disolver los reactivos. Se completó el volumen con agua destilada.

Para la preparación de la curva patrón se empleó una solución patrón de glucosa de 0.1 g de glucosa en 90 ml de agua, esta solución patrón se preparó a diferentes concentraciones y se adiciono a cada tubo 1 ml de reactivo.

Se tomó 1ml de la solución acuosa de la muestra del caracol pala, se adiciono 1ml del reactivo de DNS y se calentó por 5 min, se enfrió y diluyo con agua destilada.

Se leyó la absorbancia del color producido a 540 nm frente a un blanco de reactivos y agua

tratado igual que la muestra, por último se cuantificaron los azúcares reductores.

3. RESULTADOS

3.1 Humedad

El porcentaje promedio de humedad en la muestra es 0.395 %.

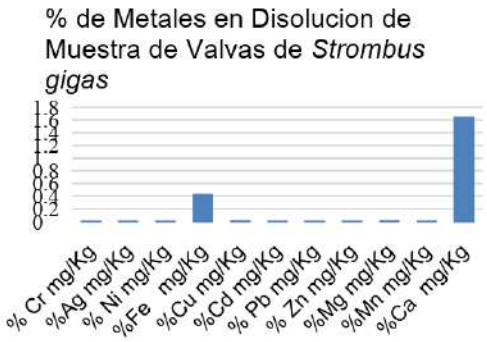
3.2 Análisis Fisicoquímico por Espectrometría de Absorción Atómica con Llama

Tabla 1. *Porcentaje de metales en dilución de valvas de Strombus gigas.*

Metales	%
Cr	$5,929\ x\ 10^{-4}$
Ag	$3,67\ x\ 10^{-5}$
Ni	$3,0133\ x\ 10^{-4}$
Fe	0,4217433
Cu	$5,8557\ x\ 10^{-3}$
Cd	$2,9\ x\ 10^{-6}$
Pb	$8,665\ x\ 10^{-5}$
Zn	$8,635\ x\ 10^{-4}$
Mg	$6,4571\ x\ 10^{-3}$
Mn	$1,3506\ x\ 10^{-3}$
Ca	1,64029233

Fuente: elaboración propia.

Grafico 1



Fuente: elaboración propia.

3.3 Determinación de Calcio como Carbonato de Calcio por el Método de Dureza Cálcica con EDTA por volumetría

El porcentaje de carbonato de calcio $CaCO_3$ obtenido fue de 94, 35 % con un porcentaje de calcio (Ca) de 37, 71 % en base seca.

En base húmeda el porcentaje de carbonato de calcio $CaCO_3$ obtenido fue de 94 % y el porcentaje de calcio 37.64% en base húmeda.

Estos resultados son soportados por la desviación estándar, la cual nos indica que los resultados obtenidos en las repeticiones son próximos, y el coeficiente de variación que nos informa que las medidas de variabilidad de las muestras no se encuentran distorsionada.

3.4 Resultados Análisis Bromatológicos

Tabla 7. Porcentaje de proteínas, grasas, fibra, cenizas, carbohidratos y calcio, presentes en los residuos sólidos del caracol pala (Strombus gigas).

Parámetros	(%)
Proteínas	52.2 ± 1.3
Grasas	4.6 ± 0.9
Cenizas	7.8 ± 2.2
Carbohidratos	1.7 ± 1.0
Calcio	5.2 ± 1.6

Fuente: elaboración propia.

4. Discusión de Resultados

Actualmente no se han realizado estudios referidos a la caracterización fisicoquímica y análisis bromatológico de residuos sólidos de caracol pala *(Strombus Gigas)* para determinar su importancia como materia prima en la obtención de productos de interés comercial. Pero si se realizó una investigación con respecto a la obtención de carbonato de calcio en valvas residuales de otra especie de caracol; como la investigación titulada obtención de carbonato de calcio a partir de valvas residuales de caracol (*thais chocolate*) en Arequipa Perú en el año 2016, en la cual los resultados obtenidos por, medio de análisis gravimétricos concuerdan con los obtenidos en este trabajo de grado, donde las conchas también presenta una gran cantidad de Carbonato de Calcio.

El procedimiento de tamizado empleado en la investigación, ayudo a obtener grandes resultados en la obtención de carbonato de calcio. Este procedimiento consistió en pasar la molienda de valvas de concha por el tamiz, con el fin de separar las partículas más finas, ya que estas son las más adecuadas y óptimas para el proceso.

La investigación determina por el método de absorción atómica que las valvas residuales del caracol pala contienen gran cantidad de metales disueltos en su composición como lo son el calcio (Ca) seguido de hierro (Fe); Se determinaron un total de 11 metales por espectrometría de absorción atómica con llama: Ca, Cu, Cd, Cr, Ag, Ni, Fe, Pb, Zn, Mg y Mn. De los cuales se distinguen dos concentraciones elevadas en comparación con el resto de metales en dilución, estos son el Ca con 1,640 % y el Fe con 0,422 %.

Se obtuvo por el método dureza cálcica con EDTA por volumetría, un porcentaje de 94,35 % de $CaCO_3$ y 37,71 % Ca en base seca; 94 % de $CaCO_3$ y 37,64 % de Ca en base húmeda.

En cuanto a las propiedades alimenticias determinadas por análisis bromatológico se logró obtener 52,2 % de proteína, 4,6 % de grasa, 7,8 % de ceniza, 1.7 % de carbohidratos y 5,2 % de calcio; cantidades equivalentes, a los valores reportados en la bibliografía los cuales hacen referencia a las riquezas nutricionales de la carne del caracol pala.

Los anteriores resultados son comparables con alimentos comerciales del sector acuícola, por lo que podemos decir estos residuos pueden ser aprovechables como materia prima en la producción de alimentos para consumo humano.

5. Conclusión

Se concluye que los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica y análisis bromatológico presento valores importantes de Ca y Fe por espectrometría de absorción atómica y excelente cantidad de carbonato de

calcio por el método volumétrico, en cuanto al análisis bromatológico se encontraron altas cantidades de proteínas, grasa, carbohidrato, cenizas y calcio, los cuales deben tenerse en cuenta en el aprovechamiento para la obtención de productos alimenticios..

Los resultados presentan características análogas a las reportadas en la literatura científica y confirman que las características fisicoquímicas y bromatológicas de los residuos de los caracoles Strombus gigas pueden ser aprovechados como materia prima a nivel comercial en las industrias de cemento, cerámica, vidrio, plástica, de pinturas, adhesivos, papel, jabones, detergentes y en alimentos para nutrición animal.

6 REFERENCIAS

[1] W. Y. LAUGHLIN, «El agotamiento de un recurso pesquero: ejemplo de un caso actual, el botuto Strombus gigas L.,en el archipielago de los Roques,» *Ciencia al Dia* , p. 25, 1982.

[2] R. G.-B. F. d. P. O.-A. J. F. &. C.-E. E. Álvarez-Leon, «El Caracol de Pala (Strombus gigas Linnaeus, 1758) En el Caribe colombiano: Revisión monográfica,» *Centro de Museos - Museo de Historia Natural,* p. 32, 2007.

[3] CITES, «Draft report to the CITES Animals Committee,» Geneve (Suiza), 1996.

[4] WORMS, «Registro Mundial de Especies Marinas».

[5] Y. V. V. M. Rios Orihuela William, «Obtención de Carbonato de Calcio a Partir de Valvas Residuales de Caracol (Thais chocolata),» Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa., San Agustín de Arequipa., 2016.

[6] UNAM, FUNDAMENTOS Y TECNICAS DE ANALISIS DE ALIMENTOS, MEXICO : UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO , 2008.

DETERMINACION DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS MATERIALES CARBONOSOS POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Colpas, Fredy[1]; Ramos, Gemma [2], Tarón, Arnulfo [3]

[1] Química. Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Investigación Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia. fcolpasc1@unicartagena.edu.co.

[2] Química. Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Investigación Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia. ggrb.god@gmail.com.

[2] Química. Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Investigación Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia. atarond@unicartagena.edu.co.

Resumen

En el presente documento se muestra un método de cálculo para determinar propiedades termodinámicas como la entropía, energía de Gibbs, entalpía, capacidad calorífica, a partir de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando una muestra de carbón proveniente de La Loma, Cesar. En la curva generada por el equipo de DSC se reflejan los valores de la capacidad calorífica, 0,0460 J/K y de la variación en la entalpía, -42360,20; obtienen mediante cálculos, los valores de la variación en la entropía, 0,02877 J/K, y la energía libre de Gibbs, -42384,14 J. Esta técnica termoanalítica suministra información necesaria para conocer las propiedades físicas y termodinámicas de muestras de diferentes materiales como los plásticos y minerales entre otros. Finalmente, se concluye que la técnica DSC resulto ser idónea para la evaluación de propiedades termodinámicas de materiales.

Palabras claves: *carbón, DSC, entalpía, propiedades termodinámicas.*

1. INTRODUCCIÓN

El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. [1]. La aplicación de las técnicas de análisis térmico ha sido con éxito en el estudio de los efectos de la transferencia de energía térmica bajo diferentes condiciones de operación [2, 3]. En la actualidad se ha desarrollado instrumentación para realizar métodos combinados, con enfoque hacia propiedades estructurales, térmicas, eléctricas y magnéticas [4].

El rango de aplicación del análisis térmico incluye sustancias químicas puras, mezclas, minerales, metales y aleaciones metálicas, cerámicas y vidrios, cristales líquidos, catalizadores, polímeros y plásticos, semiconductores, materiales compuestos, productos naturales, medicamentos y cosméticos, combustibles y explosivos [5, 6].

En los últimos años se han presentado algunos avances referentes a las técnicas termoanalíticas. Sin embargo, actualmente se encuentra poca información bibliográfica que facilite una interpretación detallada de la información proporcionada por los equipos, como el cálculo de propiedades adicionales, llevando a limitaciones en la valoración de su utilidad y aplicabilidad en el campo de la investigación.

En este documento se detalla una aplicación de la técnica DSC en el estudio de las propiedades termodinámicas de carbones y en el análisis de los cambios de sus propiedades físicas; muestra un método de cálculo de valores numéricos de propiedades termodinámicas de un carbón mineral a través de un análisis térmico, mediante uno de los métodos clásicos actualmente más utilizado, DSC, cuyos resultados permiten el cálculo de las propiedades termodinámicas de dicho material, mediante la evaluación del área bajo la curva y las ecuaciones que relacionan estas variables, el cual consiste en la determinación de propiedades tales como capacidad calorífica, cambio de entalpía, cambio de entropía y la energía libre de Gibss de un carbón sub-bituminoso a partir de la información arrojada por el equipo y del empleo de ecuaciones de estado.

Para llevar esto a cabo se contó con los datos suministrados por el grupo de investigación Carboquímica de la Universidad de Cartagena, al igual que equipos del laboratorio y de los laboratorios de investigación del SENA. Los cálculos fueron realizados por parte del grupo carboquímica.

2. METODOLOGÍA

Para cumplir los objetivos del presente trabajo se realizó un estudio sobre los datos experimentales del análisis por DSC aplicados a una muestra de carbón sub-bituminoso. A partir de esta información, se realizó el cálculo de propiedades mediante un programa de tratamiento de datos y representación de resultados, orientado para científicos e ingenieros, denominado *OriginPro 8* y ecuaciones de estado, como se representa en el siguiente diagrama y se describe a detalle más adelante.

2.1. Recolección de los datos

La recolección de datos fue realizada por Andrés Guerrero y reportada en su trabajo de grado, titulado *Análisis térmico de carbones bituminosos procedentes de la mina del Cerrejón (La Guajira) y La Loma (Cesar)*. En dicho proyecto se describe, además, el análisis térmico de los datos.

2.2. Construcción de la curva

La curva fue construida en *OriginPro 8*, importando los datos al programa desde un bloc de notas, donde se seleccionaron las columnas correspondientes a la temperatura (°C) y el flujo de calor (mW), para una gráfica T vs flujo de calor.

2.3. Cálculo de propiedades termodinámicas

2.3.1. Cálculo de Entalpía. El valor de la entalpía se determinó utilizando el programa *OriginPro 8*; como se describió anteriormente, su valor corresponde al valor del área bajo la curva en punto de combustión del carbón. Para obtener el área bajo la curva, se sustituyó la curva por una serie de arcos contiguos, cada uno de ellos es un arco de parábola de eje vertical, lo que lleva a aproximar el área bajo la curva mediante la suma de las áreas bajo cada arco de parábola.

2.3.2. Cálculo de Capacidad Calorífica. El valor de la capacidad calorífica corresponde a la diferencia entre las líneas de base antes y después de la transición en las curvas de DSC y se dedujo de la curva directamente.

2.3.3. Cálculo de Entropía y Energía libre de Gibbs. Una vez obtenido el valor numérico de la entalpía y de la capacidad calorífica, el cálculo del cambio de entropía y de energía libre de Gibbs se realiza mediante ecuaciones de estado (ecuaciones 1 y 2), como sigue:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = Cp\ ln\ ln\ |\frac{T_2}{T_1}| \qquad \text{Eq. (1)}$$

Donde:

-T_1 y T_2 son las temperaturas entre las líneas de base antes y después de la transición.

$$\Delta S = 0{,}0460 * ln\ ln\ |1{,}8691| \qquad \text{Eq. (2)}$$

Dado que la energía libre de transición (ΔG) puede darse a cada temperatura (T), se calcula en el punto de mayor calor liberado:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{Eq. (3)}$$

$$\Delta G = (-42{,}36020\ J) - (832{,}15\ K)\left(0{,}02877\ \frac{J}{K}\right) \qquad \text{Eq.(4)}$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Propiedades termodinámicas

Las líneas bases de la transición en la curva proporcionan un valor inicial y final, para un 0,0460 J/K de diferencia, que representa el valor de la capacidad calorífica, dado que el flujo de calor es proporcional a la capacidad calorífica puede representarse en función ésta.

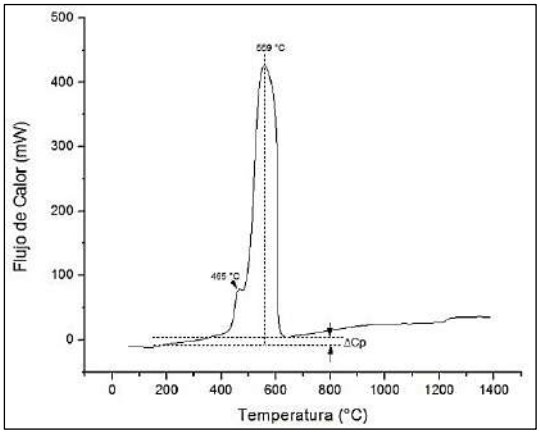


Figura 1. Propiedades termodinámicas en curva DSC

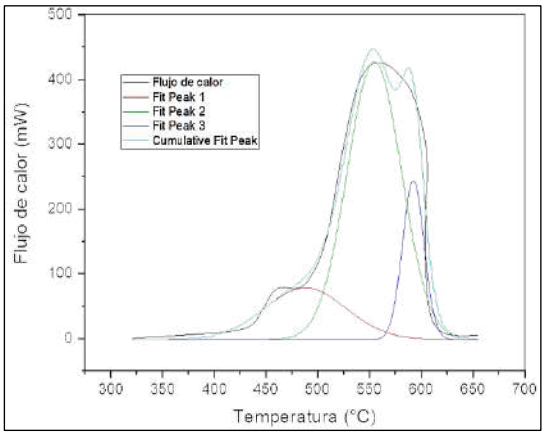


Figura 2. Gráfica resultante del ajuste de picos.

En la curva generada se encontraron tres grandes picos superpuestos, los cuales se presentan cerca de los 475 °C (pico 1), 540 °C (pico 2) y 590 °C (pico 3), como se ve en la figura 2. El área bajo la curva es la suma del área bajo los picos más grandes, correspondiente al valor del cambio de entalpía, ΔH.

Tabla 1. Propiedades termodinámicas del carbón.

Propiedad	Valor numérico
ΔH	-42360,20 J
ΔS	0,02877 J/K
ΔG_{Tm}	-42384,22 J
ΔCp	0,0460 J/K

La variación de energía libre de Gibbs indica la espontaneidad en el proceso, para el caso de la descomposición térmica de los carbones minerales a las condiciones experimentales su valor es negativo, lo que muestra que el fenómeno es espontáneo o también que la fusión del carbón, a las temperaturas suministradas, ocurre naturalmente. Análogamente la entropía tiene un valor positivo, por tanto el proceso es irreversible; la capacidad calorífica, la entalpía, y la orientación del pico en el punto medio, muestran que el proceso es exotérmico.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La técnica termoanalítica DSC proporciona información necesaria para conocer propiedades físicas y termodinámicas de una muestra de carbón en los cambios que le ocurren cuando es sometida a procesos de suministro de calor y realizar un estudio del comportamiento de la misma.

El cambio en la entropía y la energía libre de Gibbs pueden ser calculados mediante ecuaciones termodinámicas de estado a partir de la información suministrada por la curva. El programa OriginPro 8 resultó ser seguro para construir y calcular los valores de capacidad calorífica y entalpía.

El método de cálculo resulto ser de fácil manejo y comprensión para ser utilizado en casos donde se requiera estudiar el comportamiento térmico de diferentes materiales, los resultados de los cálculos mostraron que la reacción es espontánea y el proceso exotérmico. Del valor numérico de la entalpía se infiere el alto poder calorífico del carbón, que puede ser utilizado en el proceso de generación de energía eléctrica.

5. REFERENCIAS

[1] LEVER, T., Haines P, Rouquerol J, Charsley E, Van Eckeren P and Burlett D ICTAC Nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014) Pure Applied Chemistry, 2014. p. 545–53.

[2] BROWN M. Introduction to thermal analysis: techniques and applications Dordrecht: Kluwer Academic Publishers 1, 2001. p. 19-98.

[3] BOEHM R. Design analysis of thermal systems New York: John Wiley & Sons, 1987. p. 266.

[4] WARRINGTON S. Simultaneous thermal analysis techniques, in Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. The Royal Society of Chemistry, 2002. p. 166-87.

[5] WUNDERLICH B. Thermal analysis. San Diego: Academic Press, Inc., 1990, p. 464.

[6] SPEYER R. Thermal analysis of materials New York: Taylor & Francis group, 1993, p. 298.

COMPARACIÓN DE REMOCIÓN DE PLOMO EN SOLUCIONES ACUOSAS A PARTIR DE MATERIALES CARBONOSOS XANTADOS

Bermúdez, Fabricio[1]; Colpas, Fredy[2]; Núñez, Jaider[3]; Vásquez, Yelitza[4]

[1]Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia. Fbermudezh1@unicartagena.edu.co.
[2]Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia. fredycolpas@hotmail.com
[3]Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia.
[4]Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo Carboquímica. Universidad de Cartagena. Colombia.

RESUMEN

En este estudio se describe la comparación de la adsorción de plomo en soluciones acuosas a partir de aserrín modificado mediante el tratamiento con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio y carbón proveniente de la loma cesar modificado con la incorporación de grupos xantatos. Se realizaron pruebas de pH, cinética e isotermas de adsorción para evaluar la capacidad para adsorber plomo; la presencia de los grupos azufre en el Aserrín xantado fueron identificados por estudios de espectrometría en el infrarrojo medio con transformadas de Fourier (FTIR). Los datos experimentales mostraron que la mejor eliminación de plomo fue a pH 5 para ambos materiales con porcentajes de adsorción de 89% y 98% de soluciones de 100 ppm de Pb^{2+} y dosis de 10 ml / 50 mg de adsorbente respectivamente; los estudios cinéticos indicaron que el proceso de adsorción puede alcanzar el equilibrio alrededor de 120 min y una cinética de pseudo-segundo orden para ambos materiales. La capacidad máxima de adsorción del Aserrín fue de 64.52 mg Pb^{2+}/g de aserrín mientras que para el Aserrín xantado fue de 71.95 mg Pb^{2+}/g aserrín de xantado, siguiendo ambos una isoterma tipo freundlich. En cuanto al carbón se observa que la capacidad de adsorción del carbón xantado es mucho más competitiva que la obtenida por el carbón sin tratar, alcanzando una adsorción de Pb^{2+} 19,8855 ppm en tan solo 140 minutos, en contraste a carbón sin tratar cuyo alcance no superó el 17,0 ppm logrando un equilibrio a los 50 minutos.

PALABRAS CLAVES: celulosa, remoción, xantación.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se trata un alcohol con di sulfuro de carbono (CS_2) e hidróxido de sodio (NaOH) se obtiene un compuesto conocido como xantato [1].

De acuerdo con la teoría HSAB (Por sus siglas en inglés: Hard and Soft Acids and Bases. En español: Ácidos y Bases Duras y Blandas), los xantatos son bases suaves que tienen una alta afinidad por metales pesados como plomo, cadmio, cobre, entre otros, que se clasifican como ácidos suaves, pero una baja afinidad por metales ligeros [5].

Las aguas residuales son el resultado de la combinación de los residuos líquidos procedentes tanto de residencias como de instituciones públicas y establecimientos industriales y comerciales. Se caracterizan por estar cargadas de materia orgánica e inorgánica tales como pesticidas, detergentes, metales pesados, sedimentos en suspensión, entre otros [2].

Observar que la adsorción del metal en los materiales xantados es mayor que la de los materiales no xantados.

Para este estudio, se prepararon resina de intercambio iónicos a partir de materiales carbonosos como carbón de la loma de cesar y aserrín de madera de carito. Para conocer los grupos característicos de las moléculas antes y después de la xantación se usaron técnicas instrumentales como la espectroscopia de adsorción atómica para determinar el poder adsorbente del material, así como la espectroscopia infrarroja.

2. METODOLOGÍA

El aserrín empleado en las experiencias fue de la madera de carito (*Enterolobium cyclocarpum*) procedente de la zona noroccidental del departamento de Bolívar, el carbón mineral utilizado fue cedido por la empresa SGS el cual proviene de la mina de la loma cesar. Las muestras se preservaron en una bolsa de polietileno y se analizaron en los laboratorios de la Universidad de Cartagena.

Posteriormente los materiales preparados fueron sometidos a procesos de xantación a partir de disulfuro de carbono como reactivo base en medio básico, empleando hidróxido de sodio.

3. RESULTADOS

Tabla 1. Bioadsorbente (carbón mineral)

		Adsorción de Pb^{2+}	
Tamaño de partícula	**pH**	**Resina obtenida CX**	**Carbón mineral CSX**
0,212 mm	5	19,7525	14,1034
		19,9690	15,168
		19,8329	14,636

Fuente: Tomado de [7]

Tabla 2. Bioadsorbente (madera de carito)

Tamaño de partícula	**pH**	**Aserrín xantado AX**	**Aserrín A**
225 mm	5	$72q_m$ (mg g^{-1})	$65q_m$ (mg g^{-1})

Fuente: Tomado de [4]

Efecto de pH

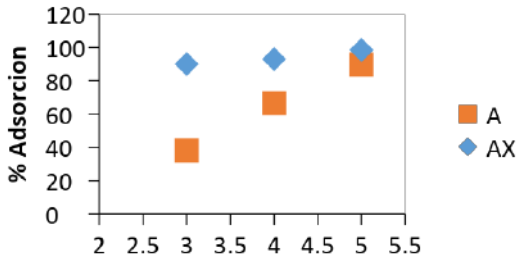


Figura 1. Efecto del pH en la adsorción de Pb^{2+} con A y AX. Fuente: Tomado de [4]

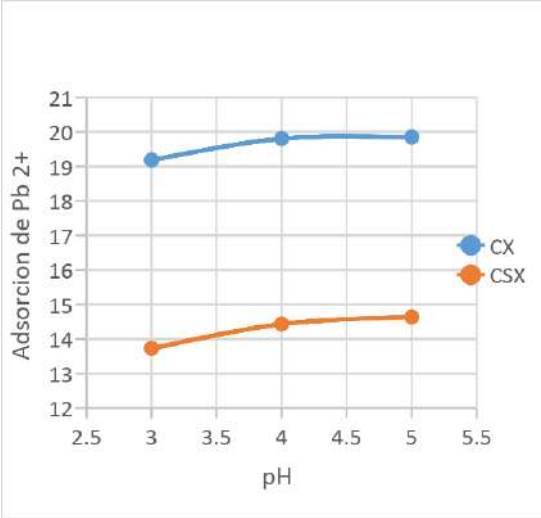


Figura 2. Absorción Pb^{2+} a diferentes pH con CX y CSX. Fuente: Tomado de [7]

Se puede observar que para concentraciones fijas de adsorbente, la fracción del metal Pb II aumenta fuertemente en cierto rango de pH, entre 4 y 5 y es notorio la diferencia de adsorción de dicho metal entre la resina obtenida que es el carbón xantado con el material de partida que es el carbón sin xantar, esto quiere decir que la xantación si aumenta la capacidad de adsorción.

Este comportamiento se debe a la competencia del metal Pb II con el ion H^+ por eso a medida que se aumente el pH aumenta la capacidad de adsorción, debido a que en la superficie del material adsorbente se está cargando negativamente por ello es más fácil unirse con el ion Pb II y proceder a la formación de complejos.

Los espectros infrarrojos del material de partida y la resina obtenida se analizó mezclando 1 mg de muestra con 100 mg de KI, los cuales se presionaron a vacío para obtener una pastilla la cual se analizó en un equipo de FT-IR 8400S SHIMADZU en el rango de 4000-500 cm^{-1}. Para identificar los grupos funcionales.

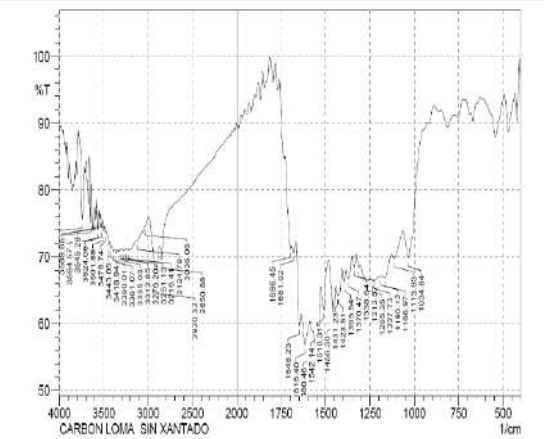


Figura.3. Espectro de IR del material de partida (CSX). Fuente: Tomado de [7]

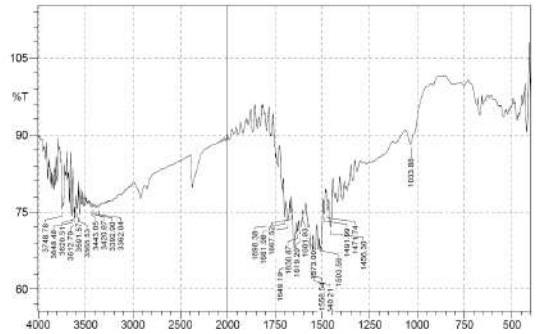


Figura 4. Espectro de IR de la muestra de carbón Xantado (CX). Fuente: Tomado de [7]

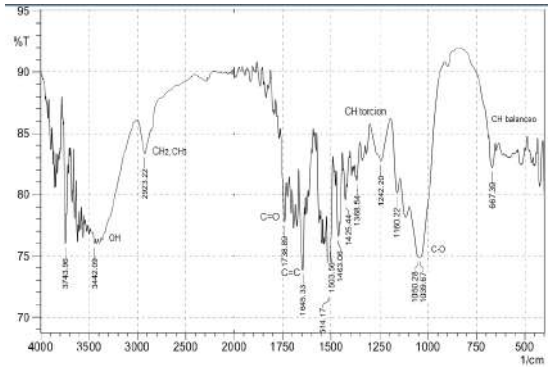


Figura 5. Espectro FTIR de aserrín (A). Fuente: Tomado de [4]

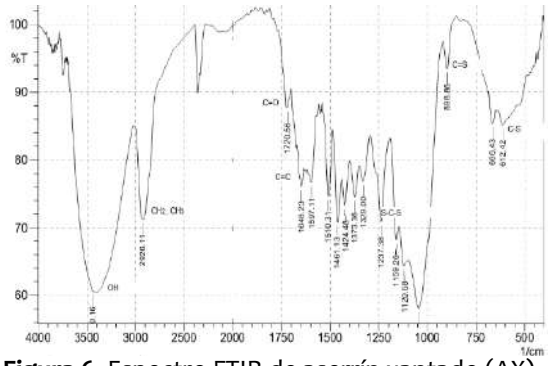


Figura 6. Espectro FTIR de aserrín xantado (AX). Fuente: Tomado de [4]

Los espectros FTIR de A y AX se muestran en las Figuras 5 y 6. En el espectro de A, los picos anchos e intensos de absorción alrededor de 3442.09 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión de O-H, debido a enlaces de hidrógeno inter e intra-molecular de los compuestos poliméricos (asociaciones macromoleculares), tales como alcoholes y fenoles presentes en la celulosa y la lignina [6]. Los picos a 2923 cm^{-1} se atribuyen a la tensión C-H de los grupos alcanos debida a los grupos $-OCH_3$ y $-CH_2OH$ presentes en la celulosa y la lignina. El pico observado a 1739 cm^{-1} es el resultado de la vibración de tensión del enlace C=O debido a los grupos carbonilo de la lignina. Los picos a 1645, 1514, 1503, 1463 y 1425 cm^{-1} se deben a vibraciones de tensión de los enlaces C=C de los grupos aromáticos de la lignina. Los picos a 1040, 1050, 1160, 1242 y 1368 cm^{-1} se asignan a la torsión o deformación O-H y vibraciones de tensión de C-O, de alcoholes primarios y secundarios; así como a los grupos fenólicos. El pico a 667 cm^{-1} se atribuye al balanceo de los grupos C-H. Algunos cambios se observaron en el espectro de AX con respecto al de A. Por ejemplo, los picos debidos a la vibración de tensión de los grupos O-H, CH_2 y CH_3 son menos intensos y más alargados que en A. Estas diferencias indican que los grupos hidroxilo se han combinado con los grupos CS_2. La presencia de los grupos xantatos en el AX se han identificado por la aparición de nuevos picos a 612, 899 y 1237 cm^{-1} corresponden a γC-S, γC=S y γ S-C-S; esto concuerda con lo reportado por [3], quien identifico la presencia grupos xantatos en cascara de Lathyrus Sativus por los picos aparecidos a 661.5, 1080.5, 1163 y a 1200 a 1250 cm^{-1}; algo similar también fue reportado por [7], quien estudio la adsorción de plomo en carbón xantado, ellos encontraron que los picos asociados a la presencia de los grupos xantatos se hallaban a 610, 1033 y 1242 cm^{-1}.

En el espectro FTIR del carbón mineral proveniente de la loma Cesar Figura 3 no se aprecia con mucha intensidad la bandas del grupo carbonilo (1681 y1696) cm^{-1}, siendo las relaciones carbonilo/alifático (C=O/Al) y carbonilo/aromático (C=O/Ar) bastante bajas. Sin embargo se puede observar una banda en 1600 cm^{-1}, ocasionada por la vibración de estiramiento C=C del tipo aromático. Los carbones fósiles poseen en su estructura anillos aromáticos, la banda a 3036 cm^{-1} está presente en los espectros de infrarrojo, lo que indica que las estructuras aromáticas. Además de los grupos funcionales mencionados, también se observó una banda ancha centrada en 3418 cm^{-1}, correspondiente estiramientos del tipo O-H de los grupos carboxilos y/o fenol. Como se observó en el análisis elemental realizado a dicho carbón el porcentaje de azufre es pequeño pero se puede comprobar la presencia de ese elemento en la banda 1034,84.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base a los resultados obtenidos en esta investigación se pudo observar que la adsorción del metal en los materiales xantados es mayor que la de los materiales no xantados y al comparar los PH notamos que en los materiales la adsorción fue máxima en los PH de valor igual a cinco.

Con el objetivo de profundizar en las aplicaciones ambientales de los materiales carbonosos en la remoción de Plomo (Pb^{2+})

de aguas residuales industriales, se recomienda determinar el potencial de remoción en aguas contaminadas reales, así como estudios de desorción a fin de evaluar su capacidad para ser reutilizados durante los procesos a escala laboratorio.

También se recomienda estudiar la adsorción del Aserrín y Aserrín xantado con otros metales como: Zinc (Zn^{2+}),Cadmio (Cd^{2+}), Cobre (Cu^{2+}), Mercurio (Hg^{2+}), entre otros, teniendo en cuenta el pH. Sin embargo, se sugiere no utilizar el Aserrín xantado para la adsorción de Cromo (Cr^{+3} y Cr^{+6}), pues de acuerdo con la regla de Pearson este es considerado un ácido fuerte, por el cual los grupos xantatos no tienen mucha afinidad.

5. REFERENCIAS

[1] CARBOHIDRATOS, DISACARIDOS Y POLISACARIDOS. En Morrison, QUIMICA ORGANICA (págs. 1317 - 1319).

[2] ESCUELA DE INGENIERÍA DE ANTIOQUIA (EIA). Tratamiento de aguas residuales. (16 octubre de 2015) Disponible en: http://fluidos.eia.edu.co/hidraulica/articuloses/interesantes/tratamientoresiduales/tratamientoresiduales.html

[3] GC Panda, S. D.Niquely biosorption of cadmium in the shell functionalized Lathyrus sativus. En: Colloids And Surfaces B. Vol. 62. No.2 (1 de abril de 2008); p.173 -179.

[4] Jaider Núñez, Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico (2015).

[5] Sha Liang; Xueyi Guo; Ningchuan Feng; Qinghua Tian. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb 2+ from aqueous solutions. En:Journal of Hazardous Materials. Vol.170. No.1 (15 de octubre de 2009); p. 425-429.

[6] Teresa Torres Blancas, Gabriela Roa Morales, Cheikh Fal, Carlos Barrera Díaz, Fernando Ureña Nuñez, Thelma B. Pavón Silva. Improving lead sorption through chemical modification of de-oiled allspice husk by xanthate. En: Fuel.Vol.110 (2013, agosto); p. 4-11.

[7] Yelitza Vásquez, Trabajo de Grado presentado al programa de Química de la Universidad de Cartagena como requisito necesario para obtener el título de QUÍMICO.

SÍNTESIS HIDROTERMAL DE DOS FLUORUROS METÁLICOS DE NIOBIO, IMPLEMENTADO OLAFLUR, COMO FUENTE DE FLUORURO.

Estrada, Eduardo[1-2]; Ospina, María[1]; Barbosa, Aida [2]

1 Programa de Química. Facultad de Ciencias Básicas. Laboratorio de Investigaciones en Química Supramolecular Aplicada. Universidad del Atlántico. Colombia, mariaospina@mail.uniatlantico.edu.co

2 Programa de Química. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales (LICATUC). Universidad de Cartagena. Colombia. abarbosal@unicartagena.edu.co

Resumen

Los fluoruros son importantes en la producción de Niobio y sus compuestos, siendo el Ácido fluorhídrico (HF) el más implementado en esstos procesos, este es altamente contaminante y nocivo para la salud. Por tal motivo compuestos fluorados menos agresivos, están siendo estudiados, para la fluoracion Niobio. En la presente investigación se implementó como fuente de fluoruro, Bis(hidroxietilo)-Aminopropilo-n-Hidroxietilo-Octadecilamina-Dihidrofluoruro (Ronacare® Olaflur), compuesto usado como ingrediente en cremas dentales para la prevención de la caries dental. Se sintetizaron con éxito dos fluoruros metálicos de niobio, mediante, síntesis hidrotermal, en un reactor autoclave de acero de 15 ml con revestimiento interno de teflón. En las reacciones hidrotermales se implementó oxalato de niobio amónico [$(NH_4NbO(C_2O_4)H_2O$], oxido de Niobio hidratado ($Nb_2O_5*xH_2O$) como fuentes de Niobio y 4,4-Bipiridina ($C_{10}H_8N_2$) como base para facilitar la cristalización de los fluoruros. Para el caso del [$(NH_4NbO(C_2O_4)H_2O$] el tiempos de reacción fue de 6 dias a 160°C, obteniendo cristales tipo aguja y de coloración rosada, con el $Nb_2O_5*xH_2O$ se empleó un tiempo de reacción de 24 horas a 200°C, obtenido cristales tipo varilla no coloridos. Los productos obtenidos exhibieron bandas FT-IR próximas a 906 cm^{-1} debidas a estiramiento Nb-O-F, se asociaron a estiramientos Nb-F con señales próximas a los 570 cm^{-1}, al igual las señales a 810 cm^{-1} es asignada a vibraciones del tipo Nb-O-Nb, estas señales evidencia la presencia de la especie anicónica de la forma $[NbOF_4]^-$. El compuesto fluorado aminado RonaCare® Olaflur Olaflur demostro potencial para la fluoracion de metales como niobio, formando especies como $[NbOF_4]^-$. El presente estudio se espera sea útil para investigaciones posteriores referentes a la coordinación de Nb implementando Olaflur como agente de fluoracion.

Palabras claves: ácido fluorhídrico, fluoruros metálicos, Niobio, Olaflur, síntesis hidrotermal.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales de transición tempranos de configuraciones electrónicas d^0, como es el caso de Nb^{5+} [1], ha tenido gran acogida en el campo de la investigación en nuevos materiales, pues gran parte de sus compuestos, como es el caso de los fluoruros de óxidos de niobio, han demostrado ser un importante componentes de materiales que presentan importantes propiedades relacionadas con la estructura, como, la actividad óptica, la ferroelectricidad y la piezoelectricidad [2], [3], [4] . Investigaciones realizadas ha demostrado que la adición de bases en presencia de ácido fluorhídrico (HF) produce la cristalización de las tres principales especies anicónicas solubles de óxido de fluoruro niobio: $[NbOF_4]^-$, $[NbOF_5]^{2-}$, y $[NbF_6]^-$ [1]. La síntesis hidrotérmica se ha utilizado ampliamente para preparar diversos nanomateriales, cristales de fluoruro de óxidos de niobio, materiales cerámicos de niobio, etc. Esta técnica presenta muchas como, bajos costos, morfología controlada, bajas temperaturas de reacción entre otras [1], [2], [5]. En presente estudio se sintetizaron dos fluoruros metálicos de niobio, mediante, síntesis hidrotermal, se implementó Bis(hidroxietilo)-Aminopropilo-n-Hidroxietilo-Octadecilamina-Dihidrofluoruro (ronacare® olaflur), el cual es una ingrediente usado en pastas dentales, como fuente de fluoruro, para evitar el uso de ácido fluorhídrico. Además de oxalato de niobio amónico $[(NH_4NbO(C_2O_4)H_2O]$ y oxido de Niobio hidratado (Nb_2O_5*xH_2O) como fuentes de niobio, además se uso 4,4-Bipiridina ($C_{10}H_8N_2$) como base para facilitar la cristalización de los fluoruros deseados. Los cristales obtenidos tienen formas geométricas definidas. Los análisis de Espectroscopia infrarrojo (FT-IR) evidencian la presencia de la especie aniónica $[NbOF_4]^-$, esto demuestra que el RonaCare® Olaflur, puede llevar a cabo procesos de fluoracion de niobio menos contaminantes. El presente estudio se espera sea útil para investigaciones posteriores referentes a la coordinación de Nb implementando Olaflur como agente de fluoracion.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales y equipos.

Para las síntesis hidrotermales se implementó Bis(Hidroxietilo)-Aminopropilo-N-Hidroxietilo -Octadecilamina Dihidrofluoruro (RonaCare® Olaflur, $C_{27}H_{60}F_2N_2O_3$, MERCK), como fuente de fluoruro, oxalato de niobio amónico (*$NH_4NbO(C_2O_4)H_2O$, 99,9%, CBMM*), oxido de niobio hidratado (*Nb_2O_5*xH_2O, 99.9%, HY-340 CBMM*) como fuentes de niobio, 4,4-Bipiridina ($C_{10}H_8N_2$, 98%, Merck), agua destilada como solvente. Además se utilizó para la reacción un reactor autoclave de 15 ml con revestimiento interno de teflón. Para las fotografías se usó un estereoscopio marca NIKON modelo C-LEDS acoplado a una cámara AmScope MD 1900. Los análisis de Espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un Espectrómetro ALPHA FTIR equipado con cristal de diamante ATR, marca Bruker Optics.

2.2 procedimiento experimental

Los cristales de dos compuestos fluorados de niobio fueron sintetizaros mediantes metodologías hidrotérmicas, en el compuesto (**I**), se uso oxalato de niobio amónico (*$NH_4NbO(C_2O_4)H_2O$) y en el compuesto (**II**),* oxido de niobio hidratado (*Nb_2O_5*xH_2O*), como fuentes de Niobio.

Para la síntesis del compuesto (**I**), en un reactor autoclave, se cargaron 0,0510 gramo de oxalato de niobio amoniacal ($NH_4NbO(C_2O_4)H_2O$), se disuelven en 10ml de agua destilada, posteriormente se adicionaron 0.1640 gramos de RonaCare® Olaflur ($C_{27}H_{60}F_2N_2O_3$), y 0,0540 gramos de 4,4–Bipiridina ($C_{10}H_8N_2$), se agita y sella el reactor autoclave. Este es llevado a una mufla a una temperatura de 160 °C, presión autógena y 6 días de reacción. Se obtiene una solución de color amarillo claro, la cual se filtra y se deja en reposo durante 7 días. Se observa la formación de cristales incoloros alargados con forma de varilla, estos fueron recolectados y almacenados.

Para La síntesis del compuesto (**II**), se siguió el mismo procedimiento del compuesto (**I**). Se cargan 0,0504 gramos de óxido de niobio (Nb_2O_5*xH_2O), 10 ml de agua destilada, 0,1492 gramos RonaCare® Olaflur ($C_{27}H_{60}F_2N_2O_3$) y 0.0460 gramos de 4,4-bipiridina. Luego se agita y sella el reactor hidrotermal. Este se lleva a una mufla a 200 °C durante 24 horas.

Después de culminada la reacción se obtiene una solución de color rojo intenso y un precipitado de color amarillo claro, se filtra y se deja la solución en reposo durante 10 Días, se obtienen cristales de color rosado sueave en forma de aguja, son recolectados y almacenados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cristales de los dos fluoruros metálicos de niobio sintetizados, presentan formas geométricas definidas. Los cristales del compuesto (**I**), son incoloros y tienen forma de varillas, como se observa en la figura 1, forma geométrica que también ha sido reportada por Yuquan Feng et al 2010, figura la cual fue adoptada por dos nuevos fluoruros metálicos a base de niobio y tantalio sintetizados por él [2].

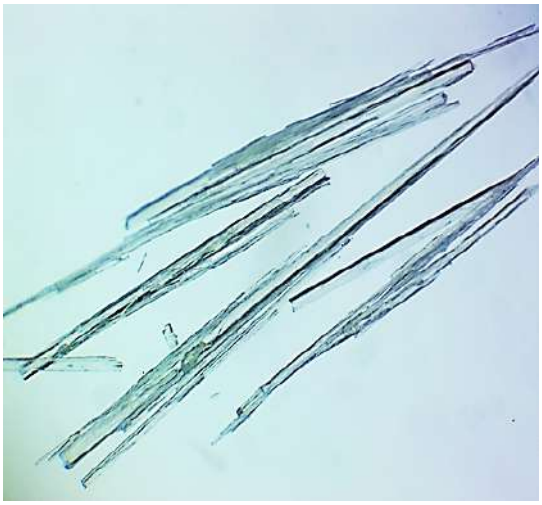


Figura 1: Compuesto (**I**), cristales en forma de varilla.

Los cristales del compuesto fluoruro metálico (**II**), son cristales de color rosado suave en forma de aguja, estos muestran una forma bien definida, como se presenta en la figura 2, estos cristales en comparación con los obtenidos en la reacción (**I**) con oxalato de niobio son mucho más delgados.

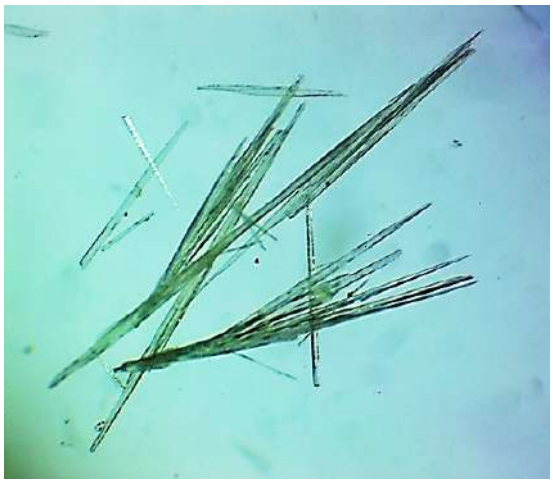
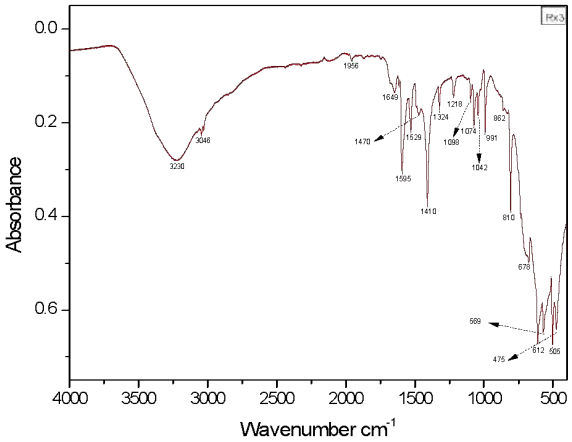


Figura 2: Compuesto (**II**), cristales en forma de aguja.

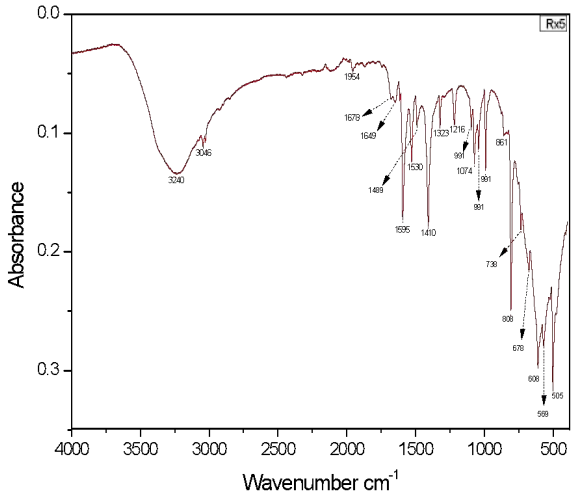
Los análisis de Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los compuestos **I** y **II, (**figura 3 y figura 4 respectivamente**),** presentan una banda próxima a los 570 cm^{-1}, la cual es característica de las vibraciones Nb-F adicionalmente en ambos espectros IR se observa una señal próxima a 810 cm^{-1}, correspondiente a estiramientos (Nb–O–Nb), estas dos señales son características de especies $[NbOF_4]^-$ [1], [6].

Figura 3: Espectro FTIR, compuesto (**I**), cristales



en forma de varilla.

Figura 4: Espectro FTIR, compuesto (**II**), cristales



en forma de aguja.

La señal al de alrededor de 990 cm^{-1}, que se asigna a las vibraciones de estiramiento que implican dobles enlaces Nb=O [7]. La banda IR a 738 cm^{-1} presente en el análisis IR compuesto II, se asigna a vibraciones Nb-O [8], de igual manera las señales cercanas en

zonas más bajas cercanas a 450cm^{-1}, también pueden ser asociadas a este tipo de estiramiento Nb-O [9]. Los espectros de ambos compuestos I y II presentan próximas a 1530 cm^{-1}, estas se asigna a vibraciones de una clase de ión piridinio (Py-H^{+}) el cual actúa como sitio de Bronsted. Las bandas a 1410 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} corresponden al modo vibraciones de especies piridina coordinadas a los sitios ácidos de Lewis (Py-L), la banda a 1529 cm^{-1} describe modos vibracionales de especies piridina protónadas y coordinadas [10], [11].

Finalmente ambos espectro de IR muestra estiramientos en la región próxima a los 3250cm-^{1}, estos pertenecientes O-H propios de la estructura de los cristales sintetizados [1], [6], [9].

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los análisis de Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de los dos compuestos fluoruros metálicos de niobio, sintetizados, a través de metodologías hidrotérmicas, exhiben dos importantes modos vibraciones, uno para Nb-F a 570 cm^{-1} y otra para Nb-O-Nb a 810 cm^{-1}, la presencia de estas dos señales evidencia la presencia de la especie anionica $[NbOF_4]^-$. Siendo esto un buen resultado, el cual indica que el proceso de fluoración de metales como el niobio, es posible cuando se implementa RonaCare® Olaflur, a temperaturas entre 160 y 200°c en vez de usar ácido flúorhídrico el cual es mucho más contaminante y conlleva con si un alto riesgo para quien lo implementa.

5. REFERENCIAS

[1] H. Lu, R. Gautier, M. D. Donakowski, Z. Liu, and K. R. Poeppelmeier, "From Solution to the Solid State: Control of Niobium Oxide – Fluoride [NbOxFy]n– Species," *Inorg. Chem.*, vol. 53, p. 537–542, 2014.

[2] Y. Feng, Z. Meng, Q. Huang, D. Qiu, and H. Shi, "Hydrothermal syntheses , crystal structures and characterizations of two new metal- fl uorides based on niobium and tantalum," *INOCHE*, vol. 13, no. 10, pp. 1118–1121, 2010.

[3] H. Song and W. Ma, "Hydrothermal synthesis of submicron NaNbO3 powders," *Ceram. Int.*, vol. 37, pp. 877–882, 2011.

[4] G. Shi, J. Wang, H. Wang, Z. Wu, and H. Wu, "Hydrothermal synthesis of morphology-controlled KNbO3, NaNbO3, and (K,Na)NbO3 powders," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. February, pp. 7222–7230, 2017.

[5] K. Q. Alvarez, "Síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal," Universidad Nacional de Colombia, 2012.

[6] J. KELLER, "Identification of Complex Ions of Niobium (V) in Hydrofluoric Acid Solutions by Raman and Infrared Spectroscopy," *Contrib. from Chem. Div.*, vol. 2, no. 4, 1963.

[7] G. Von Helden, G. M. Ã, and K. R. Asmis, "Vibrational spectroscopy of gas-phase clusters and complexes," *Chem. Phys. Solid Surfaces*, vol. 12, no. 1571–785, 2007.

[8] Z. Zhao, B. Zhou, Z. Su, J. Zhao, and Z. Li, "Molecular structure and DFT study of hydrothermally synthesized niobium oxide fluoride," *J. Mol. Struct.*, vol. 928, no. 1–3, pp. 171–175, 2009.

[9] C. D. Gómez and J. E. Rodríguez, "OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE Nb2O5," *Rev. Colomb. Mater. N.*, vol. 5, pp. 262–268, 2013.

[10] N. T. Prado and L. C. A. Oliveira, "Nanostructured niobium oxide synthetized by a new route using hydrothermal treatment : High efficiency in oxidation reactions," *"Applied Catal. B, Environ.*, vol. 205, pp. 481–488, 2017.

[11] A. Gervasini *et al.*, "New Nb-P-Si ternary oxide materials and their use in heterogeneous acid catalysis," *Mol. Catal.*, vol. 458, pp. 280–286, 2018.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS), por el apoyo financiero del proyecto 004-2016 del programa de Geociencias. Eduardo Estrada agradece la beca de maestría, otorgada y financiada por el proyecto 004-2016, entre la Universidad de Cartagena y Colciencias y la Universidad del Atlántico.

OPTIMIZACIÓN DE LA RUTA SINTÉTICA PARA LA SÍNTESIS DE N-GLICOPÉPTIDOS: CONTRIBUCIÓN AL DISEÑO Y DESARROLLO DE MOLÉCULAS PARA COMBATIR INFECCIONES BACTERIANAS POR LA APROXIMACIÓN ECOLÓGICA

Rodríguez, A. Verónica[1]; Román, Julieth T. [2]; Rivera, Zuly J.[1]; García, Javier E.[2]

[1]Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

[2]Departamento de Farmacia. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

Resumen

Los N-glicopéptidos son la conjugación de péptidos con azucares y han sido considerados como candidatos para el diseño y desarrollo de agentes terapéuticos contra infecciones bacterianas, cuyo mecanismo de acción no implica la destrucción del patógeno, en cambio busca inhibir la adhesión del patógeno a los tejidos del hospedero, requisito primario para la infección. Se ha demostrado que monosacáridos derivados de glucosa, manosa y galactosa han inhibido la adhesión de bacterias a tejidos en ensayos in vivo e in vitro. Esta inhibición esta mediada por el bloqueo de la interacción receptor ligando entre las moléculas de la superficie de las células bacterianas y las células del hospedero.

La mayor dificultad para la obtención de los N-glicoconjugados radica en que se requiere varios pasos de reacción donde es necesario realizar procesos de purificación lo que se traduce en la reducción significativa de los rendimientos. En este trabajo se diseñaron y sintetizaron N-glicoconjugados que contienen glucosa y secuencias derivadas de la Lactoferricina Bovina (LfcinB), se optimizó la ruta sintética para la obtención del N-glicoconjugado Fmoc-Asn(Glc(Ac)$_4$)-OH disminuyendo tiempos de reacción y aumentando rendimientos. Fue posible obtener el Fmoc-Asn(Glc(Ac)$_4$)-OH sin purificar los productos intermediarios, haciendo la síntesis más rápida, eficiente y de menor costo. El Fmoc-Asn(Glc (Ac)$_4$)-OH fue incorporado a la secuencia peptídica por medio de la síntesis en química en fase sólida utilizando la estrategia Fmoc/tBu.

Palabras claves: *Conjugación química, N-glucopéptidos, Resistencia bacteriana, SPPS/Fmoc-tBu.*

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes naturales para el diseño y desarrollo de nuevos agentes terapéuticos son los péptidos antimicrobianos (AMPs) [1]–[3]. La LfcinB es un AMP que ha presentado actividad contra bacterias Gram positivas y Gram negativas, hongos, parásitos, virus y células tumorales [4]–[6]. Péptidos derivados de Lactoferricina Bovina (LfcinB), con modificaciones en la secuencia de aminoácidos presentaron mayor actividad antibacteriana que la LfcinB [6]. Por otra parte, los carbohidratos forman un grupo complejo de biomoléculas, siendo las fuentes primarias de energía y los principales componentes estructurales de las plantas [7]. La posibilidad de formar gran variedad de estructuras con tan sólo un pequeño número de unidades hace posible generar moléculas con conformaciones particulares que se relacionan con actividades biológicas [7].

En este trabajo se obtuvieron N-glicopéptidos derivados de la LfcinB por medio de la síntesis en fase sólida/estrategia Fmoc/tBu (SPPS/tBu) y el método de construcción de bloques. Esta metodología requiere primero la obtención del glicoconjugado Fmoc-Asn-β(2,3,4,6-tetra-O-Acetil-D-glucopiranosil)-OH (5) que luego es incorporado a la secuencia peptídica.

Los resultados muestran que la ruta sintética utilizando los productos crudos de cada reacción permite obtener (5) con alto rendimiento y pureza similar al método convencional. La metodología implementada reduce significativamente el tiempo de obtención y los costos. Se obtuvieron los N-glucopéptidos: N(Glc)-Ahí-RRWQWR y N(Glc)-Ahx-RWQWRWQWR y los péptidos: N-Ahx-RRWQWR y N-Ahx-RWQWRWQWR, todas las moléculas fueron caracterizadas por RP-HPLC y MALDI-TOF MS.

2. METODOLOGÍA

La obtención de (**5**) se realiza por medio de la siguiente ruta sintética:

1,2,3,4,6-penta-O-acetil-α-D-glucopiranosa (1). La acetilación se realizó en medio ácido para favorecer la formación del anómero alfa.

D-glucosa fue disuelta en anhídrido acético en baño de hielo y luego se adicionó lentamente ácido perclórico ($HClO_4$). La mezcla de reacción se dejó en agitación constante (AC) a temperatura ambiente (TA) por 2 h. **FT-IR** (Pastilla de KBr, cm-1): Estiramiento asimétrico -CH3 2999; Estiramiento simétrico y asimétrico de -CH3 y -CH2; 2966 y 2925; Estiramiento del grupo carbonilo (C=O) 1742; banda característica de acetatos (CH3(C=O)-O) 1238.

2,3,4,6-tetra-O-acetil-β-D-glucopiranosilazida (2). 0,7 g de (**1**) se disolvieron en 5 mL de DCM anhidro en atmosfera de Argón (Ar). Se adicionaron 720 µL de Trimetilsililazida (TMSN3) disueltos en 5 mL de DCM anhidro y después de 5 min se adicionaron 440 µL de Cloruro de estaño IV (SnCl4). La mezcla de reacción se dejó a TA y AC durante toda la noche. **FT-IR** (Pastilla de KBr, cm-1): Estiramiento asimétrico -CH3 2999; estiramiento simétrico y asimétrico de -CH3 y -CH2 2966 y 2925; estiramiento simétrico de -

N3 2119; estiramiento del grupo carbonilo (C=O) 1742; banda característica de acetatos (CH3(C=O)-O) 1237.

2,3,4,6-tetra-O-Acetil-β-D-glucopiranosilamina (3). (2) (1,5 mol) se mezcló con Pd 5% en carbón activado (0,046 g), en un balón de reacción seco y atmósfera de Argón. Se adicionaron 30 mL de MeOH absoluto y se burbujeó hidrógeno, la mezcla de reacción se dejó en AC a TA por 2 h. Luego se retiró el MeOH por rotaevaporación y se obtuvo un sólido blanco. **FT-IR** (Pastilla de KBr, cm-1): Estiramiento -NH2 de aminas primarias 3465; estiramiento asimétrico -CH3 2999; estiramiento simétrico y asimétrico de -CH3 y -CH2 2966 y 2925; estiramiento del grupo carbonilo (C=O) 1743; banda característica de acetatos (CH3(C=O)-O) 1237.

Fmoc-Asn-β(2,3,4,6-tetra-O-Acetil-D-glucopiranosil)-OtBu (4). Fmoc-Asp(OH)-tBu se mezcló con DCC (diciclohexicarbodiimida) 0,65 mmol y HOBt (Hidroxibenzotriazol) 0,65 mmol disuelto en gotas de DMF y la mezcla se dejó en reacción por 15 min. Luego se adicionó (3) (0,65 mmol) disuelto en DCM seco. La reacción se dejó en AC a TA por 16 h. Luego se adicionó éter etílico y el precipitado blanco se lavó 5 veces con éter etílico. **FT-IR** (Pastilla de KBr, cm-1): Estiramiento -NH 3308; estiramiento asimétrico -C-H 3062, estiramiento asimétrico -CH3 2999; estiramiento simétrico y asimétrico de -CH3 y -CH2 2966 y 2925; estiramiento del grupo carbonilo (C=O) 1752 y 1675; banda característica de acetatos (CH3(C=O)-O) 1237. **RMN ^{1}H** (400MHz, CDCl3, δppm): 7.77-7.59 (4H), 7.42 (1H), 7.40 (2H), 7.29 (2H), 7.26 (CDCl3), 6.45 (1H), 5.95 (1H), 5.38-5.21 (1H), 5.09-5.04 (1H), 4.94-4.90 (1H), 4.56-4.40 (1H), 4.34-4.20 (2H), 3.81-3.77 (1H), 2.88-2.84 (1H), 2.79-2.66 (4H), 2.23-1.86 (12H), 1.73-1.25 (9H). **RMN ^{13}C** (400MHz, CDCl3, δppm): 171.69 - 171.10 (C=O), 156.66 (-C-), 144.20 (-C-), 141.76 (-C-), 83.03 (-C-), 77.80 (-CH2), 77.32 (-CH2), 73.04 (-CH2), 71.06 (-CH2), 68.49 (-CH2), 67.73 (-CH2), 62.01 (-CH2), 51.47 (-CH2), 47.58 (-CH2), 38.52 (-CH2), 28.33 (-CH3), 21.13 (-CH3), 21.08 (-CH3), 21.03(-CH3).

Fmoc-Asn-β(2,3,4,6-tetra-O-Acetil-D-glucopiranosil)-OH (5). (4) fue disuelto en TFA al 95% en agua y dejado en reacción por 2 h con AC y TA. Luego se adicionó éter etílico y el precipitado blanco fue lavado 5 veces con éter etílico.

Método general para la obtención de péptidos y N-glicopéptidos por SPPS-Fmoc/tBu.

Los péptidos y N-glucopéptidos fueron obtenidos mediante síntesis en fase sólida manual, empleando la estrategia Fmoc/tBu [8]**.** (5) fue incorporado a la cadena peptídica mediante SPPS-Fmoc/tBu usando la estrategia de acople con sales de uronio; se disuelve en DMF una mezcla que contiene 3 excesos de glicoconjugado, HOBt, tetrafluoroborato de N,N,N',N' tetrametil-O-(benzotriazol-1-il) uronio (TBTU) (1:1) y 5 excesos molares de N, N-Diisopropiletilamina (DIPEA) y se agregan a la resina en reacción[9].

Para los N-glucopéptidos la reacción de desacetilación del monosacárido se realizó con Metóxido de sodio en agua (1mL solución: 1μmol de N-glicopéptido), agitación por 2 h a TA. Los péptidos y N-glicopéptidos fueron purificados por RP-SPE y caracterizados por RP-HOPLC y MS-MALDITOF.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La obtención de ***(5)*** involucra la ruta sintética que involucra la síntesis secuencial de (1), (2), (3) y (4). La síntesis de ***(1)*** fue monitoreada por IR encontrando que la glucosa fue completamente acetilada; se observa una banda intensa en 1742 cm-1, correspondiente al estiramiento de los grupos carbonilo (C=O) de los grupos acetilo presentes en el producto de reacción. Adicionalmente aparecen bandas alrededor de 2997 cm-1 y 1383 cm-1 características de grupos metilo (-CH3), y en 1226 cm-1 característica del grupo acetato (CH3(C=O)-O) presente en el producto de reacción y se observó desaparición de la banda ancha en 3300cm-1 característica de los OH presentes en la glucosa (reactivo de partida).

(ii) La síntesis de ***(2)*** implicó la sustitución del grupo acetilo unido al C-1 por el grupo azida, la reacción fue monitoreada por espectroscopia IR y se observó la aparición de una banda intensa en 2119 cm-1 correspondiente al grupo azida (-N3).

(iii) En la reacción de formación de ***(3)*** se evidencia que la banda de 2119 cm-1, correspondiente al grupo de azida, desaparece y se ensancha la banda en 3300 cm-1 debido a los puentes de hidrógenos intermoleculares del grupo amino.

(iv) En el monitoreo de la formación de ***(4)*** se evidenció corrimiento en la banda de -NH a 3308 y la aparición de las bandas correspondientes al carbono sp2 en 3062, lo que concuerda con la formación del enlace amida entre la glucosamina y el Fmoc-aminoácido. Esta reacción también fue monitoreada por RP-HPLC; observando dos señales principales con tiempos de retención 9,7 min y 10,8 min que corresponden al Fmoc-Asp(OH)-OtBu que no reaccionó y a ***(4)*** respectivamente (Figura 1A). Debido a que las moléculas son de carácter hidrofóbico, eluyen a altas concentraciones de B por lo que se requirió utilizar un método cromatográfico que incluye elución con gradiente de 5-100 de B.

(4) se purificó por RP-SPE obteniendo así el compuesto glucoconjugado con pureza del 97% (Figura 1B).

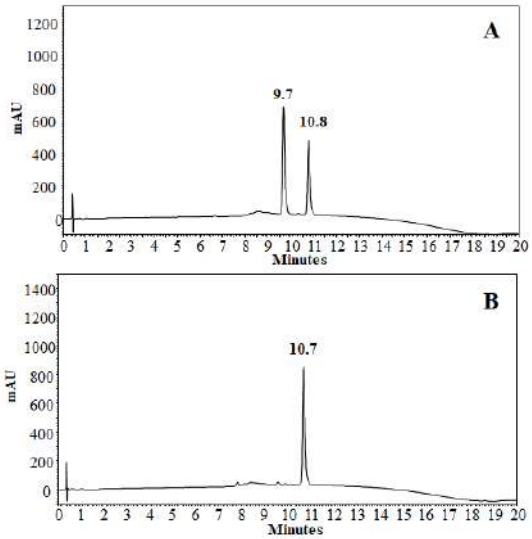


Figura 1. Perfil cromatográfico de (4) A. Crudo B. Puro 97%

El producto fue caracterizado por espectrometría de masas MALDI-TOF, el espectro muestra una señal principal con m/z=766,346 la cual tiene un error absoluto de 3,5% por lo que se puede afirmar que la masa corresponde a ***(4)*** (Figura 2).

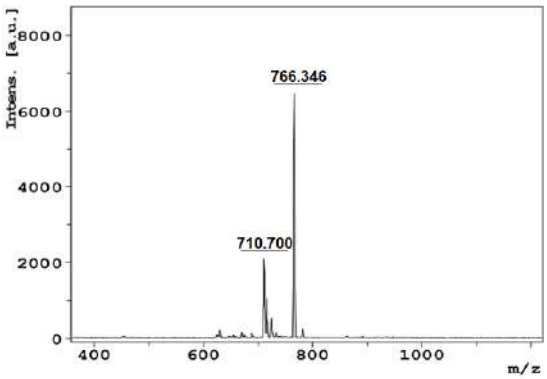


Figura 2. Espectro de masas MALDI-TOF de Fmoc-Asn(Glc(Ac4)-OtBu.

El análisis por RMN de ***(4)*** permitió confirmar la estructura de la molécula. Se asignaron señales de los cuatro carbonos cuaternarios en 171.10 ppm de los grupos carbonilo (C=O) presentes en el carbohidrato acetilado, en 141.76 y 144.20 ppm de carbonilo (C=O) de amidas, y en 156.66 ppm de carbono cuaternario presente en el grupo terbutilo. Las señales en 28.33 ppm corresponden a los metilos del grupo terbutilo y en 21.08 ppm a los cuatro grupos metilos de los grupos acetilo. Se requirió de experimentos DEPT 45, 90 y 135 para identificar la naturaleza de los carbonos (primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios). En la asignación se identificaron los hidrógenos aromáticos presentes en el grupo Fmoc alrededor de 7.5 ppm, los hidrógenos de unidos a nitrógenos de los grupos amida en 6.45 y 5.95 ppm, los hidrógenos de los grupos acetilos en 2.23-1.86 ppm y los hidrógenos del grupo terbutilo en 1.73-1.25 ppm.

La formación de ***(5)*** se monitoreó por RP-HPLC (Figura 3) evidenciando la aparición de una señal a tR=9,6 min ***(5)***, mientras que la señal en tR= 10,7 min que corresponde a ***(4)***. La especie 4,2 min corresponde posiblemente al aminoácido preactivado. Se puede observar que ***(5)*** presenta menor tiempo de retención que (4) debido que al eliminar el grupo terbutilo se disminuyó la hidrofobicidad de la molécula.

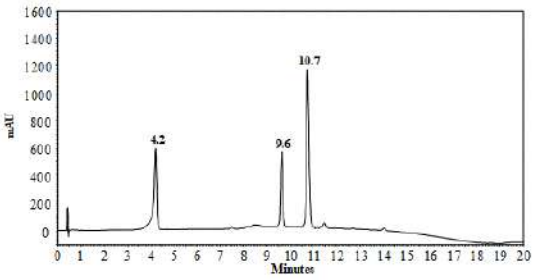


Figura 3. Monitoreo de reacción para la obtención de (5).

3.2 Obtención de péptidos/N-glucopéptidos

Los péptidos sintetizados (Tabla 1) contienen el motivo RRWQWR y un residuo de ácido aminohexanóico (Ahx) utilizado como espaciador para facilitar la incorporación de ***(5)*** en la cadena peptídica. La síntesis de estos péptidos no presentó inconvenientes lo que indica viabilidad en su obtención y genera purezas superiores al 92% en los productos. La caracterización por espectrometría de masas MALDI-TOF en todos los casos corresponde a la especie $[M+H]^+$ de la molécula.

Tabla 1. Caracterización de péptidos y N-glucopéptidos obtenidos.

Péptido	t_R (min)	% Área	m/z $[M+H]^+$	
			Calculado	Experimental
N-Ahx-RRWQWR	4,17	99	1213,42	1213,677
RRWQWR-Ahx-N	4,23	94	1213,42	1212,923
N-Ahx-RWQWRWQWR	5,85	70	1713,98	1714,353
RWQWRWQWR-Ahx-N	5,73	83	1713,86	1714,598
N(Glc)-Ahx-RRWQWR	4,22	87	1374,73	1376,176
RRWQWR-Ahx-N(Glc)	4,40	62	1374,73	1374,804
N(Glc)-Ahx-RWQWRWQWR	5,68	82	1876,12	1877,598
RWQWRWQWR-Ahx-N(Glc)	5,70	85	1876,12	1877,435

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizó, purificó y caracterizó el glucoconjugado (5) utilizando metodologías adaptadas de síntesis orgánica logrando obtener el glucoconjugado con pureza superior al 96%. Nuestros resultados nos permiten recomendar omitir los pasos de purificación de los intermediaros (1), (2), (3), (4) y el producto (5).

El paso crítico de la ruta es la obtención de (4) por la reacción entre Fmoc-Asp-(OH)-OtBu y (4), la cual se pudo optimizar ya que fue posible tener el producto con alta pureza y buenos rendimientos.

Las condiciones de síntesis para los N-glucopéptidos fueron optimizadas logrando obtener la mayoría de las moléculas con purezas superiores al 90%.

5. REFERENCIAS

[1] N. J. Afacan, A. T.Y. Yeung, O. M. Pena, and R. E.W. Hancock, "Therapeutic Potential of Host Defense Peptides in Antibiotic-resistant Infections," *Curr. Pharm. Des.*, vol. 18, no. 6, pp. 807–819, 2012.

[2] A. Giuliani, G. Pirri, and S. F. Nicoletto, "Antimicrobial peptides: An overview of a promising class of therapeutics," *Cent. Eur. J. Biol.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–33, 2007.

[3] C. D. Fjell, J. A. Hiss, R. E. W. Hancock, and G. Schneider, "Designing antimicrobial peptides: Form follows function," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 11, no. 1, pp. 37–51, 2012.

[4] M. Sinha *et al.*, "Antimicrobial Lactoferrin Peptides : The hidden players in the protective function of a multifunctional protein Department of Biophysics , All India Institute of Medical Sciences , New Antimicrobial Lactoferrin Peptides : The hidden players in the protect," vol. 2013, pp. 1–46, 2013.

[5] V. Solarte, J. Rosas, Z. Rivera, J. E. García, M. Arango, and J.-P. Vernot, "A tetrameric peptide ferived from bovine lactoferricin exhibits specific cytotoxic effects against Oral Squamous-Cell Carcinoma cell lines," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, p. 13, 2015.

[6] M. A. León-Calvijo, A. L. Leal-Castro, G. A. Almanzar-Reina, J. E. Rosas-Pérez, J. E. García-Castañeda, and Z. J. Rivera-Monroy, "Antibacterial Activity of Synthetic Peptides Derived from Lactoferricin against *Escherichia coli* ATCC 25922 and *Enterococcus faecalis* ATCC 29212," *Biomed Res. Int.*, vol. 2015, pp. 1–8, 2015.

[7] A. Varki, "Biological roles of oligosaccharides: all of the theories are correct," *Glycobiology*, vol. 3, no. 2, pp. 97–130, 1993.

[8] G. Barany, N. Kneib-Cordonier, and D. G. Mullen, "Solid-Phase peptide synthesis: a silver anniversary report," *Int. J. Peprtde Protein Res.*, vol. 30, no. 1, pp. 705–739, 1987.

[9] aapptec, "Coupling Reagents," 1996.

MICROPLASTICOS EN AMBIENTES MARINOS: SUSTANCIAS QUÍMICAS

Katelediana Mora Rebolledo[1]; Victoria Andrea Arana Rengifo[1]; Jorge Enrique Trilleras Vasquez[2]

[1]Maestría en Ciencias Químicas. Grupo de Investigación Ciencia, Educación y Tecnología – CETIC. Universidad del Atlántico. Colombia. katelediana@hotmail.com, victoriaarana@mail.uniatlantico.edu.co

[2]Maestría en Ciencias Química. Grupo de Investigación en Compuestos Heterociclicos. Universidad del Atlántico. Colombia. jorgetrilleras@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

Las partículas plásticas se han convertido en mecanismo de transporte de sustancias químicas, los aditivos, retardantes de llama, pigmentos y antimicrobianos son utilizados para aumentar la funcionalidad y mejorar la apariencia del material. Algunos contaminantes hidrófobos han logrado identificarse a través de diferentes técnicas analíticas como FT-IR y RAMAN. En la actualidad múltiples estudios han permitido conocer que estas partículas pueden ser transportas al medio por diferentes fuentes. Las partículas plásticas al permanecer por largos periodos en un ambiente acuático, se convierten un factor contaminante para el ecosistema; metales, PAHs, PCBs, DDT y POPs se encuentran dentro de la amplia lista de contaminantes hallados con frecuencia en las revisiones bibliográficas realizadas para este estudio. La GC-MS es la técnica analítica que se utiliza con una alta tasa de efectividad para determinar las concentraciones de estos contaminantes en zonas marinas.

Caracterizar, cuantificar y analizar sustancias químicas adsorbidas por partículas plásticas, teniendo en cuenta las fuentes contaminantes incidentes, es un tema de gran interés mundial, es por ello que con este estudio se pretende continuar con la revisión bibliográfica, sobre los métodos de extracción y técnicas analíticas de detección para el análisis de sustancias químicas asociadas a residuos plásticos en ambientes marinos, aportando ideas relevantes a la discusión, facilitando la identificación de las ventajas y desventajas en cada una de ellas, realizar recomendaciones en cuanto a su uso para que sean reproducidas a bajos costos y mayor efectividad en futuros estudios.

Palabras claves: Basura plástica, GC-MS, espectroscopia, Contaminantes orgánicos, ambientes marinos.

1. INTRODUCCIÓN

El consumo excesivo y eliminación de productos plásticos de un solo uso, se ha convertido en un problema de grandes proporciones en los ecosistemas marinos produciendo efectos adversos debido a elementos potencialmente tóxicos que hacen parte de ellos[1,2,3,4,5].

La manufactura de estos productos implica el uso de sustancias aditivas, plasticidas, retardantes de llama estabilizadores,

antiestáticos, pigmentos y antimicrobianos, para aumentar la funcionalidad y mejorar la apariencia del material [6,7,8,9,10,11,12,13], que causan en las especies marinas, alteraciones a nivel fisiológico, cuando son ingeridos por los organismos como alimento a través de la cadena trófica[2,3,4,7,14].

Actualmente metales y metaloides potencialmente tóxicos [12], hidrocarburos policiclicos aromáticos (PAHs), compuestos orgánicos persistentes (POPs), bifenilospoliclorados (PCBs), pesticidas organoclorados, DDTs[1,8,9,12,15], nonilfenol y fenantreno[1], han sido hallados en las partículas plásticas, siendo adsorbidas durante el transporte en fase acuosa [1,3,9,11,13,16,17].

A través de este estudio se pretende, 1) hacer una revisión de la información sobre métodos analíticos utilizados en la separación, identificación y cuantificación del material plástico de muestras tomadas en ambientes marinos, 2) describir los protocolos para el análisis fisicoquímico de las muestras, 3) hacer una síntesis de los métodos analíticos utilizados para la extracción e identificación de sustancias químicas como aditivos y otros contaminantes, 4) hacer recomendaciones para establecer metodologías que favorezcan futuros estudios en términos de rapidez, costos, simplicidad y reproducibilidad, 5) por último tendrá lugar la discusión con respecto a las ventajas y desventajas en el uso de cada técnica analítica.

2. METODOLOGÍA

La estrategia de búsqueda de la información se realizó teniendo en cuenta publicaciones recientes en revistas y artículos en función con la relevancia del tema. Para optimizar la búsqueda se elaboró una taba de análisis y síntesis, donde se describió información importante procedente de cada estudio. Se tomaron fuentes primarias y secundarias de los últimos diez años en las bases de datos como ISI Web of Knowledge, Science Direct, Google Scholar con los términos de búsqueda Palabras claves: pellets, microplásticos, macroplásticos, basura marina, GC-MS, FT-IR, Raman, espectroscopia, DDT, POPs, PAHs, HACs. La información obtenida permitió comparar y contrastar los resultados de los diferentes estudios.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La revisión bibliográfica permitió identificar técnicas de muestreo, identificación, caracterización y análisis de las partículas plásticas, entre ellas pellets: macroplásticos, mesoplásticos y microplásticos; métodos que no siguen un protocolo estandarizado para el uso apropiado de técnicas de extracción y análisis químico del material en zonas marinas.

Los estudios indican que existen diferentes matrices donde se realiza el muestreo ellas son: agua, sedimento o biota. Es importante determinar las características de la matriz de donde se toma la muestra porque esta, arroja información para la caracterización del lugar o zona que se ha definido para el estudio.

En fase acuosa el muestreo se lleva a cabo sobre la superficie del agua o en columnas de agua. Las redes de arrastre mayormente utilizadas para la recolección de la muestra son las redes de Neuston con un tamaño muy variado, lo que resulta ser un impedimento para comparar datos sobre concentraciones en las muestras plásticas.

Las muestras tomadas en sedimentos se realizan en diferentes profundidades con el objetivo de obtener mayor información sobre el área de muestreo, a través de transectos superficiales y perfiles verticales, utilizando instrumento de bajo costo como cucharas, pinzas o palas de acero inoxidable; además se evidenció el uso de procedimientos con solventes ácidos o sustancias orgánicas para disminuir el riesgo de contaminación de las muestras.

Las muestras pueden ser almacenadas en recipientes plásticos o de material de vidrio, a temperaturas entre los 4 y -25°C, para luego ser llevadas al laboratorio para su análisis.

Cuando se pretende realizar un estudio de sustancias contaminantes en las partículas plásticas, el protocolo utilizado puede variar

con respecto a lo aplicado usualmente, la profundidad en la toma de la muestra, recolección, almacenamiento y preservación de la misma, pueden ser parámetros que requieran de una mayor rigurosidad.

Para la extracción de partículas plásticas de la matriz de origen, se utilizan métodos fisicoquímicos que permitan recuperar la mayor cantidad del material de estudio, los empleados actualmente son: la filtración, la flotabilidad en soluciones salinas y aquellos que requieren de procesos oxidativos; estos procedimientos pueden tener efectos adversos no solo en la estructura de las partículas sino también en el medio, por lo que se sugiere utilizar sustancias que favorezcan el ambiente y que puedan ser económicas y de fácil acceso.

La extracción por Soxhlet, es utilizada como un tratamiento previo para el análisis de compuestos como los PHAs y PCBs; cada procedimiento utilizado dependerá siempre del objetivo del estudio. La detección de sustancias inorgánicas como metales requiere de un protocolo de mayor rigurosidad que hasta el momento pocos estudios describen con un nivel alto la eficiencia al ser tratadas las muestras.

La forma, el color, el tamaño y el tipo de polímero, son las características que la mayoría de publicaciones sugieren tener en cuenta para la clasificación y cuantificación del material.

Una amplia gama de técnicas analíticas son utilizadas para identificación y confirmación del material plástico, se recomienda hacerlo por FTIR, m-FTIR o RAMAN, debido a que por medio de estas técnicas, se minimiza el riesgo de dañar la estructura del material, obteniéndose un alto grado de eficiencia para el análisis.

Otras técnicas utilizadas para determinar las concentraciones de contaminantes químicos en las muestras de material plástico son la GC-MS y Pyr-GC/MS, debido a que estas tienen un grado apropiado de sensibilidad para el análisis de plastificantes, antioxidantes y agentes aromatizantes y de aquellas sustancias que pueden llegar a la superficie de las partículas plásticas por sorción en el medio con masas de muestra por debajo 350µg.

En la tabla 1 se relacionan las concentraciones de algunos contaminantes hallados en diferentes muestras plásticas tomadas en ambientes marinos

Tabla 1. Concentración de contaminantes químicos hallados por diferentes técnica analíticas.

Lugar	**Sustancias químicas**	**Rango de Concentración**	**Técnica de análisis**	**Referencia**
Sur de Devon (Inglaterra)	Al	6.20 ± 3.65 µg g^{-1}	ICP-MS	Ashton et al., 2010
	Fe	17.98 ± 7.49 µg g^{-1}		
	Mn	61 ± 1.97 µg g^{-1}		
	Cu	0.28 ± 0.18 µg g^{-1}		
	Pb	72 ± 0.92 µg g^{-1}		
	Zn	25 ± 0.18µg g^{-1}		
	Ag	24.7 ± 9.4 µg g^{-1}		
Suiza	PCBs	0.4–548.2 ng g^{-1}	GC-MS / MS (LC-MS / MS)	Faure et al., 2015
	OCPs	1.4–2715 ng g^{-1}		
	PAHs	86–5714 ng g^{-1}		
	PBDEs	0.2–419.1 ng g^{-1}		
	BPA	4.8–28.3 ng g^{-1}		
	Nonylphenol	0–612.2 ng g^{-1}		
	Phthalates	528–111604 ng g^{-1}		
Ponta da Praia (Sao Paulo – Brasil)	PAH: Naftalina	10.8 - 30.8 ng g^{-1}	GC / MS/ SIM	Fisner et al., 2015

	Acenaftileno	3.99 - 6.00 ng g^{-1}		
	Acenafteno	<1.30 - 3.51 ng g^{-1}		
	Fluoreno	<1.30 - 3.98 ng g^{-1}		
	Fenantreno	2.67 - 13.0 ng g^{-1}		
	Antraceno	2.29 - 34.2 ng g^{-1}		
	Fluoranteno	2.82 - 11.2 ng g^{-1}		
	Pireno	2.15 - 30.0 ng g^{-1}		
	Benzo α antraceno	1.28 - 8.28 ng g^{-1}		
	Criseno	4.37 – 153 ng g^{-1}		
	Benzo α pireno	<1.10 - 29.3 ng g^{-1}		
	Dibenzo antraceno	2.72 - 22.3 ng g^{-1}		
Playas portuguesas	HAP	0.2 - 319.2 ng g^{-1}	GC-MS/SIM	Frias et al., 2010
	PCB	0.02 - 15.56 ng g^{-1}		
	DDT	0.16 - 4.05 ng g^{-1}		
Playas de Bélgica	**HAP**		HAP : GC – MS	
	Pellets negros	1076 - 1664 ng g^{-1}		Gauqui et al., 2015
	Pellets amarillentos	1764 – 3007 ng g^{-1}		
	PCB		GC-ECD	
	Pellets negros	31–53 ng g^{-1}		
	Pellets amarillentos	143-236 ng g^{-1}		
Mar abierto (Océano Pacifico y Mar Caribe)	**PCBs**	1 - 436 ng g^{-1}	(GC-ITMS)	Hirai et al., 2011
	HAP	1 - 9300 ng g^{-1}		

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo con las publicaciones revisadas, la mayoría de estudios realizados para el muestreo, extracción, identificación, cuantificación y análisis de sustancias químicas en partículas plásticas recolectadas en ambientes marinos, no siguen un protocolo único, lo que podría significar que los resultados obtenidos en muchos estudios carezcan de confiabilidad y dejen dudas en sus hallazgos o conclusiones, esto como consecuencia de la poca rigurosidad que se tiene al momento de usar protocolos para el análisis de las muestras, por lo que se recomienda el uso de metodologías estandarizadas que permitan obtener mediciones en las áreas de estudio con resultados más confiables, adoptando técnicas preserven las características y estructura de las muestra, asegurándose que el análisis de las muestras sean apropiadas para su posterior replicación.

El uso de técnicas de espectroscopia vibracional son las más recomendadas por lo que ofrecen una alta selectividad y reproducibilidad, no son destructivas y requiere de bajas cantidades de la muestra con una preparación mínima.

5.REFERENCIAS

[1] BARNES, DKA, Galgani F, Thompson RC, Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plasticdebris in global environments. PhilosTrans R Soc B BiolSci. 2009;364(1526):1985-1998. doi:10.1098/rstb.2008.0205

[2] BROWNE, MA, Thompson RC, Galloway TS. Spatial Patterns of Plastic Debris along Estuarine Shorelines. EnvironSciTechnol. 2010;44(9):3404-3409. doi:10.1021/es903784e

[3]ANDRADY, AL. Microplastics in the marine environment. Mar Pollut Bull. 2011;62(8):1596-1605. doi:10.1016/j.marpolbul.2011.05.030

[4] ANTUNES, JC, Frias JGL, Micaelo AC, Sobral P. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. EstuarCoastShelfSci. 2013;130:62-69. doi:10.1016/j.ecss.2013.06.016

[5] VAN CAUWENBERGHE L, Devriese L, Galgani F, Robbens J, Janssen CR. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. Marine Environmental Research 2015; 111:5-17. doi:10.1016/j.marenvres.2015.06.007

[6] ANDRADY, AL, Neal MA. Applications and societal benefits of plastics. PhilosTrans R Soc B BiolSci. 2009;364(1526):1977-1984. doi:10.1098/rstb.2008.0304

[7] LITHNER D, Larsson A, Dave G. Environmental and healthhazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. Sci Total Environ. 2011; 409(18):3309-3324. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.04.038

[8] FRIAS, JPGL, Sobral P, Ferreira AM. Organic pollutants in microplastics from two beaches of the Portuguese coast. Mar Pollut Bull. 2010;60(11):1988-1992. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.07.030

[9] ROCHMAN, CM, Browne MA, Halpern BS, et al. Comment: Classify plastic waste as hazardous. Nature. 2013;494(7436):169-171. doi:10.1038/494169a

[10] MIZUKAWA, K, Takada H, Ito M, et al. Monitoring of a widerange of organic micropollutants on the Portuguese coast using plasticresin pellets. Mar Pollut Bull. 2013;70(1-2):296-302. doi:10.1016/j.marpolbul.2013.02.008

[11] DUIS, K, Coors A. Microplastics in theaquatic and terrestrialenvironment: sources (with a specificfocuson personal careproducts), fate and effects. EnvironSciEur. 2016;28(1):1-25. doi:10.1186/s12302-015-0069-y

[12] ROCHA-SANTOS, T, Duarte AC. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. TrAC - Trends Anal Chem. 2015;65:47-53. doi:10.1016/j.trac.2014.10.011

[13]CARBERY, M, O'Connor W, Palanisami T. Trophic transfer of microplastics and mixed contaminants in the marine food web and implicationsfor human health. EnvironInt. 2018;115(March):400-409. doi:10.1016/j.envint.2018.03.007

[14] ZHANG, H, Zhou Q, Xie Z, et al. Occurrences of organophosphorusesters and phthalates in themicroplastics from the coastal beaches in north China. Sci Total Environ. 2018;616-617:1505-1512. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.10.163

[15] RIOS, LM, Moore C, Jones PR. Persistent organic pollutants carried by synthetic polymers in the ocean environment. Mar Pollut Bull. 2007;54(8):1230-1237. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.03.022

[16] MOORE, CJ. Syntheticpolymers in the marine environment: A rapidlyincreasing, long-termthreat. Environ Res. 2008;108(2):131-139. doi:10.1016/j.envres.2008.07.025

[17] ASHTON, K, Holmes L, Turner A. Association of metals with plastic production pellets in the marine environment. Mar Pollut Bull. 2010;60(11):2050-2055. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.07.014

DEGRADACIÓN EN SANGRE DE PÉPTIDOS DERIVADOS DE LA *Lactoferricina Bovina*

Cárdenas, Káren J.[2]; Insuasty, Diego S. [1]; Rivera, Zuly J.[1]; García, Javier E.[2]

[1]Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

[2]Departamento de Farmacia. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

Resumen

Los péptidos tienen amplia diversidad estructural y diversas actividades biológicas lo que les confiere un gran potencial para el desarrollo de medicamentos. Sin embargo, se ha reportado que su principal desventaja es la susceptibilidad a la degradación proteolítica lo que les confiere baja estabilidad en suero; esto limita el uso de péptidos en sistemas biológicos. Los péptidos derivados de la Lactoferricina Bovina (LfcinB), en particular péptidos derivados del motivo mínimo RWQWR han mostrado actividad antibacteriana, antifúngica y anticancerígena. En este trabajo se evaluó el tiempo de vida media en sangre de 3 péptidos lineales promisorios que han sido estudiados dentro del grupo de investigación SAMP. Estos son el motivo mínimo RRWQWR, el palíndromo RWQWRWQWR y el palíndromo modificado KWQWKWQWK. Se encontró que el reemplazo de argininas por lisinas en la secuencia peptídica mejora considerablemente la resistencia a la degradación y que el péptido más resistente es el motivo mínimo.

Palabras claves: *LfcinB, degradación en sangre, tiempo de vida media.*

1. INTRODUCCIÓN

Los péptidos son moléculas con diferentes actividades biológicas y amplia diversidad estructural (1). Hoy en día son usados en varias aplicaciones industriales y manufactura de medicamentos, cosméticos, alimentos y productos agrícolas, entre otros (2-5). Los péptidos son una familia de moléculas con gran potencial para su uso clínico, debido a sus múltiples mecanismos de acción, amplio espectro de actividad, bajo potencial de resistencia, actuación rápida y biodegradabilidad (6-9). Han presentado actividad antimicrobiana en bacterias, hongos, virus y parásitos; y también actividad anticancerígena (10,11).

El uso de péptidos a nivel clínico ha sido limitado debido a su rápida degradación proteolítica; esto, junto con los altos costos

de producción se ha convertido en un obstáculo para implementar los péptidos como medicamentos. Varias estrategias sintéticas han sido desarrolladas para solucionar esta problemática, entre las cuales se encuentra la modificación de las secuencias con aminoácidos no naturales como D-amino ácidos, la derivatización con cadenas no naturales, b-amino ácidos y la síntesis de péptidos polivalentes como dímeros y tetrámeros (12).

la Lactoferricina Bovina (LfcinB: ^{17}FKCRRWQWRMKKLGAPSITCVRRAF^{41}) es un péptido obtenido a partir de la proteína Lactoferrina (LFB) como producto de degradación a través de la acción de la pepsina gástrica. La LfcinB, presenta actividad antiviral, antiparasitaria, antifúngica, anticancerígena y antibacteriana. Adicionalmente se ha reportado que el motivo mínimo de actividad es la secuencia RRWQRW, la cual presenta una actividad biológica similar a la secuencia completa (13).

Dentro del grupo de investigación SAMP se ha trabajado en la modificación química del motivo mínimo RRWQWR, y se ha encontrado que algunos análogos como el péptido palindrómico RWQWRWQWR presentan una actividad antibacteriana y cancerígena potenciada con respecto al motivo mínimo y a la LfcinB (14-16).

En esta investigación se plantea realizar el estudio de la estabilidad en sangre de algunas moléculas peptídicas promisorias que se han diseñado dentro del grupo SAMP. Estas son: (1) El motivo mínimo RRWQWR, (2) El palíndromo RWQWRWQWR, y (6) el palíndromo modificado, en el cual las argininas son reemplazadas por lisinas (KWQWKWQWK), esperando una mayor estabilidad ya que se ha reportado que los péptidos ricos en arginina son más susceptibles a la degradación por proteasas.

2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación del suero

Se tomó vía intravenoso 15 mL de sangre de dos voluntarios de 20 y 24 años de edad. La sangre se recogió sobre vacutainers y se dejó coagular durante 15 minutos a temperatura ambiente (T_{Amb}). El producto de coagulación se centrifugó a 15.000 rpm a T_{amb} durante 10 minutos. El precipitado fue descartado, y el sobrenadante se diluyó al 25% en agua MilliQ (Suero A).

2.2. Estudio de degradación

El suero A se incubó a 37°C durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo 1 mL de suero fue agregado a 1 mg del péptido de estudio y se llevó nuevamente a incubación. De esta mezcla se tomaron alícuotas de 50 µL a diferentes tiempos (0, 2, 7, 9, 12, 15, 30, 60, 120, 300 minutos). Para detener la degradación, las alícuotas se recibieron sobre 150 µL de etanol y se llevaron a refrigeración durante 15 minutos para favorecer la precipitación de las proteínas. Luego las muestras fueron centrifugadas a 15.000 rpm y Tamb durante 10 minutos y el sobrenadante se analizó por RP-HPLC.

2.3. Condiciones cromatográficas

Para el análisis de los péptidos por RP-HPLC, se utilizó la fase móvil: Solvente A: 0,05% TFA en agua y Solvente B: 0,05% TFA en ACN. Como fase estacionaria fue empleada una columna monolítica Chromolith® C-18 (50×4,6 mm). Se empleó un gradiente de elución del 5 al 50% de Solvente B en 8 minutos a un flujo de 2,0 mL/min, volumen de inyección 10 µL y 210 nm para la detección. Se empleó un cromatógrafo Agilent Series 1260.

2.4. Espectrometría de masas

El peso molecular de los péptidos fue determinado mediante espectrometría de masas MALDI-TOF (microFlex, Bruker). 1 µL de la solución del péptido purificado (0,5 mg/mL) se mezcló con 18 µL de matriz (ácido α-ciano-4-hidroxicinámico, 5 mg/mL), luego 1 µL de la mezcla fue sembrada sobre la placa porta muestra. La potencia del láser osciló entre los 2700 y 3000V, y se realizaron 200 disparos del láser.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el estudio de degradación en sangre de tres péptidos derivados de la lactoferricina que se reportan en la tabla 1. Estos corresponden: (i) al motivo mínimo (LfcinB 20-25), (ii) palíndromo (LfcinB-Pal), (iii) y el palíndromo modificado con lisinas en vez de argininas (LfcinB Pal-K). Estos péptidos fueron sintetizados mediante síntesis en fase sólida empleando la estrategia Fmoc/tBu (17) dentro del grupo SAMP y se caracterizaron mediante RP-HPLC y MS-MALDI/TOF.

Tabla 1. Péptidos derivados de la LfcinB evaluados

Código	Secuencia	RP-HPLC		MALDI-TOF	
		t_R	Pureza	(m/z) [M+H]	Masa teórica
LfcinB 20-25	RRWQWR	4,3	92	986,55	985,54
LfcinB Pal	RWQWRWQWR	5,8	99	1488,58	1485,75
LfcinB Pal-K	KWQWKWQWK	5,8	92	1400,32	1401,73

Los péptidos fueron puestos en contacto con el suero para evaluar el efecto de las proteasas en los mismos. Transcurridos diferentes tiempos, la reacción se detuvo con etanol y el sobrenadante fue llevado a RP-HPLC encontrando un comportamiento similar que se ejemplifica con uno de ellos en la figura 1. Como se puede apreciar, a tiempo cero (Figura 1.A) se observa una única especie con un tiempo de retención de 5,8 minutos que corresponde con el tR del péptido LfcinB Pal. Al transcurrir 10 minutos de reacción (Figura 1.B) se aprecia como permanece la misma especie, pero con una intensidad mucho menor. Y finalmente en el último tiempo evaluado (340 minutos, figura 1.C) el pico que corresponde al péptido prácticamente desaparece y se observa la aparición de otras especies.

Como se observó un decrecimiento progresivo en función del tiempo al contacto con el suero se construyó una curva de cinética de degradación. Para ello se graficó la concentración de péptido vs el tiempo de contacto con el suero (Figura 2). En estas gráficas se encontró un decrecimiento de la concentración logarítmico en función del tiempo de

contacto con el suero y se determinó el tiempo de vida media (t1/2) de los péptidos en el suero mediante la ecuación 1.

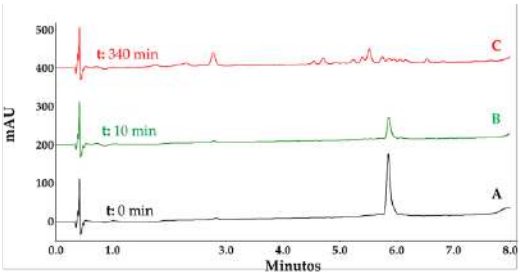


Figura 1. Estudio de degradación en sangre del péptido LfcinB Pal a tiempo cero, 10 y 340 minutos.

$$t_{1/2} = \frac{t}{log_{1/2}\left(\frac{C(t)}{C_0}\right)} \qquad (1)$$

A partir de la gráfica obtenida en la figura 2, se realizó un tratamiento matemático aplicando logaritmo neperiano a los valores obtenidos en el eje Y y en el eje X y de esta manera obteniendo gráficas que se ajustan a una función lineal con valores de R2 mayores a 0.90 (Figura 2), lo cual es un resultado bastante favorable teniendo en cuenta que es un sistema biológico. A partir de esta curva se pudo establecer la concentración de péptido en cada uno de los tiempos de reacción estudiados y de esta manera se pudo aplicar la ecuación 1. Los resultados obtenidos arrojaron que el péptido LfcinB 20-25 tiene un tiempo de vida media en el suero de 24.71 minutos, el péptido LfcinB Pal 6.90 minutos y el péptido LfcinB Pal-K 12.72 minutos.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el péptido LfcinB 20-25, que corresponde al motivo mínimo tiene la mayor resistencia a la degradación. El péptido LfcinB Pal presente la menor estabilidad en el suero con un tiempo de vida media de 6.90 minutos. Estos resultados arrojan que la incorporación de Lisinas en vez de Argininas en la secuencia palindrómica aumenta considerablemente la resistencia a proteasas, ya que hacer la variación en este aminoácido aumenta el tiempo de vida media prácticamente al doble, pasando de 6.90 minutos a 12.72 minutos.

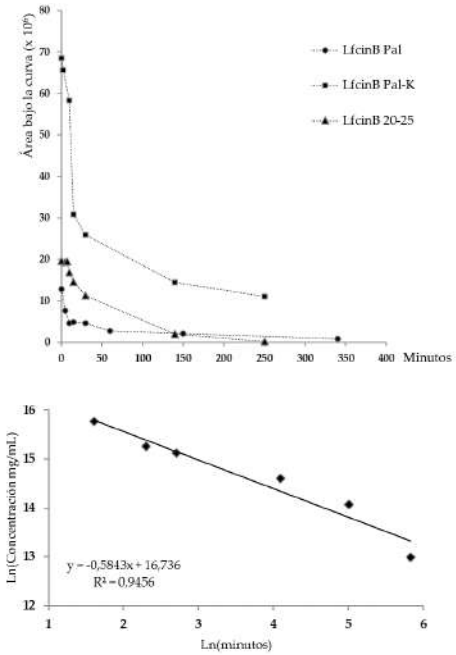


Figura 2. Cinética de degradación de péptidos lineales LfcinB Pal, LfcinB Pal-K y LfcinB 20-25.

4. CONCLUSIONES

Los péptidos derivados de la lactoferricina evaluados son bastante susceptibles a las proteasas presentes en la sangre. Se encontró que el péptido con mayor resistencia a la degradación es el motivo mínimo RRWQWR con un tiempo de vida media de 24 minutos y que la

incorporación de lisinas en cambio de argininas al péptido palindrómico RWQWRWQWR mejora considerablemente su estabilidad en el suero, pasando de un tiempo de vida media de 6 a 12 minutos.

5. REREFENCIAS

(1) Ratnaparkhi M P; Pandya, C. S. P. Int. J. Curr. Pharm. Res. 2011, 3 (2), 1–9.

(2) Craik, D. J.; Fairlie, D. P.; Liras, S.; Price, D. Chem Biol Drug Des 2013, 81, 136–147.

(3) Results, A.; Schagen, S. K. Cosmetics 2017.

(4) Sánchez, A.; Vázquez, A.; Investigación, L. De. Food Qual. Saf. 2018, 1 (January), 29–46.

(5) Emilio, M. E. B. Chem. Biodivers. 2008, 5, 1225–1237.

(6) Marr, A. K.; Gooderham, W. J.; Hancock, R. E. Curr. Opin. Pharmacol. 2006, 6 (5), 468–472.

(7) Brogden, N. K.; Brogden, K. A. Int. J. Antimicrob. Agents 2011, 38 (3), 217–225.

(8) Brown, K. L.; Hancock, R. E. W. Curr. Opin. Immunol. 2006, 18 (1), 24–30.

(9) Shestakov, A.; Jenssen, H.; Nordström, I.; Eriksson, K. Antiviral Res. 2012, 93 (3), 340–345.

(10) Moval-Agroingenieria. 2014, 38 (5 of December 2015), 217–225.

(11) Gutsmann, T.; Razquin-Olazarán, I.; Kowalski, I.; Kaconis, Y.; Howe, J.; Bartels, R.; Hornef, M.; Schürholz, T.; Rössle, M.; Sanchez-Gómez, S.; Moriyon, I.; De Tejada, G. M.; Brandenburg, K. Antimicrob. Agents Chemother. 2010, 54 (9), 3817–3824.

(12) Nguyen, L. T.; Chau, J. K.; Perry, N. A.; de Boer, L.; Zaat, S. A. J.; Vogel, H. J. PLoS One 2010, 5 (9), 1–8.

(13) Sun, C.; Li, Y.; Cao, S.; Wang, H.; Jiang, C.; Pang, S.; Hussain, M. A.; Hou, J. Int. J. Mol. Sci. 2018, 19 (10).

(14) Huertas Méndez, N. Síntesis de péptidos derivados de la lactoferricina bovina y evaluación de su actividad antibacteriana, Universidad Nacional de Colombia, Tesis de Maestría, 2016.

(15) Huertas, N. de J.; Monroy, Z. J. R.; Medina, R. F.; Castañeda, J. E. G. Molecules 2017, 22 (6).

(16) Vargas Casanova, Y.; Rodríguez Guerra, J. A.; Umaña Pérez, Y. A.; Leal Castro, A. L.; Almanzar Reina, G.; García Castañeda, J. E.; Rivera Monroy, Z. J. Molecules 2017, 22 (10), 1–11.

(17) Vergel Galeano, C. F.; Rivera Monroy, Z. J.; Rosas Pérez, J. E.; García Castañeda, J. E. J. Mex. Chem. Soc. 2014, 58 (4), 386–392.

UNA METODOLOGÍA SIMPLE, RÁPIDA Y EFICIENTE PARA LA SEPARACIÓN DE PÉPTIDOS SINTÉTICOS

Insuasty, Diego S.[1]; Rodríguez, A. Verónica.[1]; Rivera, Zuly J.[1]; García, Javier E.[2]

[1]Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

[2]Departamento de Farmacia. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

Resumen

Los péptidos sintéticos son moléculas con importantes aplicaciones en áreas como la biomedicina, química, farmacéutica, y química de alimentos. Estos pueden ser obtenidos por varias metodologías como la química sintética, biología molecular y biotecnología. La síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS) es la principal metodología para obtener péptidos cortos de una manera fácil, rápida y económica. Esta metodología involucra varios pasos que no siempre son cuantitativos por lo cual pueden ocurrir reacciones colaterales lo que reduce los porcentajes de pureza y rendimiento. Por esto, la purificación de péptidos es un paso crítico para obtener productos de altas purezas y buenos rendimientos. Dentro de este contexto, en este trabajo se estandarizó e implementó una metodología de extracción en fase sólida (RP-SPE) para la purificación de péptidos sintéticos. Hasta 150 mg de cada péptido crudo fueron cargados en un cartucho de 5g de RP-SPE y fue usado un gradiente de elución. Se calculó el tiempo de retención corregido del péptido crudo a partir de su perfil cromatográfico obtenido en RP-HPLC con lo cual se diseñó un programa de elución. El método diseñado permitió la purificación de hasta 150 mg de péptido en una sola corrida cromatográfica, obteniendo productos con unas purezas elevadas y buenos rendimientos. Además se pudo purificar péptidos de diferentes propiedades fisicoquímicas demostrando que el método es muy versátil y requiere poco gasto de solvente, haciéndolo más económico y menos contaminante que la RP-HPLC preparativa y adicionalmente se puede implementar fácilmente como una metodología de rutina en cualquier laboratorio.

Palabras claves: *Péptido, extracción en fase sólida (SPE), purificación preparativa, gradiente de elución, síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS).*

1. INTRODUCCIÓN

Los péptidos y las proteínas son moléculas con diferentes actividades biológicas y amplia diversidad estructural (1). Hoy en día, los péptidos se utilizan para diversas aplicaciones industriales y en la fabricación de medicamentos (2), cosméticos (3), alimentos (4), productos agrícolas (5), entre otros. Los péptidos se pueden obtener principalmente por biología molecular (6), síntesis química en fase de solución (7), síntesis química en fase

sólida (8) y de fuentes naturales (9). Estas metodologías involucran diferentes técnicas de purificación. Cuando se requiere la purificación de grandes cantidades de péptido, los métodos disponibles tienen limitaciones y el proceso de purificación debe repetirse varias veces. La pureza final del producto depende del método utilizado y la naturaleza de la muestra (analito y matriz). Los principales métodos utilizados para la purificación de péptidos son cromatografía RP-HPLC, cromatografía flash, cromatografía de intercambio iónico, cromatografía de interacción hidrófoba, cromatografía de filtración en gel, cromatografía de exclusión por tamaño y cromatografía de interacción hidrófila (10-14). Estos métodos permiten obtener productos de alta pureza, sin embargo, gastan grandes cantidades de solvente, en algunos casos exhiben bajos rendimientos y largos tiempos de purificación, lo que provoca un aumento en los costos de producción.

La Extracción en Fase Sólida (SPE) es una técnica utilizada principalmente para el pretratamiento y enriquecimiento de muestras (14), tiene aplicaciones en la eliminación de impurezas y el aislamiento de analitos de biomatrices complejas como la sangre y la orina (15). Se han desarrollado metodologías SPE para el tratamiento de residuos y el monitoreo ambiental. El crecimiento de nuevas metodologías basadas en SPE ha hecho que esta técnica sea más versátil, permitiendo el pretratamiento de cualquier tipo de muestras en un amplio rango de concentración (15). La separación cromatográfica de SPE se basa en los mismos principios de la LC, la cromatografía frontal es el proceso principal en la etapa de extracción, mientras que la cromatografía de desplazamiento es el proceso que rige la desorción del analito (16). El criterio principal para seleccionar el tipo de cromatografía, son las propiedades fisicoquímicas del analito (15), (16). La SPE se considera un método de separación con ventajas sobre otros métodos, como una variedad de aplicaciones, velocidad, reproducibilidad y eficiencia (15). Es una técnica de separación versátil, en las últimas décadas se ha vuelto importante, que ha requerido el desarrollo de fases estacionarias para diferentes aplicaciones (17-19).

La fase inversa SPE (RP-SPE) es la más utilizada, la muestra disuelta en una fase móvil polar se carga en la columna y luego las impurezas no retenidas se eluyen por lavado con la misma fase móvil polar. El analito luego se eluye con una fase móvil menos polar que contiene un modificador orgánico; esta elución puede ser isocrática o gradiente (14, 16, 18, 19). El desarrollo del método SPE depende de las propiedades fisicoquímicas y la concentración del analito, la matriz, la fase estacionaria y el sistema de detección (16- 18). Herraiz et al estudiaron la separación de una mezcla de péptidos sintéticos utilizando la SPE con diferentes fases estacionarias, la retención sigue el orden CN <C2 <Fenil <Ciclohexilo <C8 <C18, con más del 90% de recuperación (18). Kulczykowska et al purificaron nanopéptidos de plasma de pescado por medio de SPE (20) y Kamysz (21) péptidos purificados, estatherin SV2, Temporina y Calcitermina A, utilizando la metodología RP-SPE, obteniendo productos con alta pureza 95-97% (22, 23).

En este trabajo, se desarrolló una metodología para la purificación de péptidos semipreparativa utilizando RP-SPE y elución en gradiente. La cantidad de disolvente modificador orgánico (% BE) para eluir la molécula diana se calculó utilizando el perfil analítico de RP-HPLC de cada producto crudo, específicamente, su tiempo de retención se corrigió teniendo en cuenta el tiempo de

permanencia del sistema de HPLC y el tiempo muerto de la columna. De este modo, el% BE determinado nos permitió diseñar de manera eficiente el programa de elución para cada molécula. Utilizando este método, se purificaron péptidos sintéticos con diferentes propiedades fisicoquímicas, como la longitud y la composición de aminoácidos, obteniendo productos con alta pureza. Nuestros resultados mostraron que es posible purificar cantidades significativas de péptidos en un solo paso con buenos rendimientos, con bajo consumo de solventes y sin la necesidad de equipo especializado.

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis de péptidos en fase sólida (SPPS)

Los péptidos se sintetizaron utilizando la síntesis manual de péptidos en fase sólida (SPPS-Fmoc / tBu) (24, 25). Brevemente, se usó resina de amida Rink (0,46 meq / g) como soporte sólido. (i) La eliminación del grupo Fmoc se llevó a cabo mediante tratamiento con 25% de 4-metilpiperidina en DMF. (ii) Para la reacción de acoplamiento, los Fmoc-aminoácidos (0,21 mmol) se preactivaron con DCC / 6-Cl-HOBt (0,20 / 0,21 mmol) en DMF a temperatura ambiente. (iii) Las reacciones de desprotección de la cadena lateral y la separación de péptidos de la resina se llevaron a cabo con un cóctel de escisión que contiene TFA / agua / TIPS / EDT (93/2 / 2.5 / 2.5% v / v). Los péptidos de crudo (iv) se precipitaron Tratamiento con éter etílico frío, secado a temperatura ambiente y analizado mediante cromatografía analítica RP-HPLC.

2.2. Análisis por Cromatografía líquida en fase reversa (RP-HPLC)

El análisis RP-HPLC se realizó en una columna Chromolith® C-18 (50 × 4,6 mm) utilizando un cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 (Omaha, Nebraska, EE. UU.) Con detector UV-Vis (210 nm). Para el análisis de péptidos crudos (10 µL, 1 mg / mL), se aplicó un gradiente lineal de 5% a 50% de disolvente B (0,05% de TFA en acetonitrilo) en disolvente A (0,05% de TFA en agua) en un tiempo de gradiente De 8 minutos, se aplicó un tiempo de retardo de 1,00 minutos. El caudal fue de 2,0 ml / min a temperatura ambiente. El tiempo muerto de la columna se determinó mediante la inyección de $NaNO_2$ (20 µl, 1 mg / mL) y la elución isocrática con un 5% de disolvente B a una velocidad de flujo de 2,0 ml / min. Detección a 210 nm. El sistema de HPLC se midió con la metodología descrita por Veronika Meyer con algunas modificaciones (28); como el solvente B se utilizó 0,8% de acetona en agua y el solvente A fue 0,05% de TFA en agua, este análisis se realizó sin columna y utilizando el siguiente gradiente de elución 5/5/50/100/100/5/5% B en 0/1/9 / 9.5 / 11 / 11.5 / 15 minutos. La velocidad de flujo fue de 1 ml / min y la detección a 280 nm.

2.3. MALDI-TOF MS

El análisis se realizó en un espectrómetro de masas Ultraflex III MALDI-TOF (Bruker Daltonics, Bremen, Alemania) en modo reflectrón, utilizando un objetivo de acero pulido MTP384 (BrukerDaltonics), ácido 2,5-dihidroxibenzoico o ácido sinapínico como matriz; Láser: 500 disparos y 25-30% de potencia.

2.4. Purificación de péptidos por RP-SPE

Los péptidos se purificaron utilizando extracción en fase sólida (SPE), en columnas de dos casas comerciales (Silicycle® SiliaPrepTM C18 17%, 5g, 45µm, 60Å y SupelcoTM-18 SPE Tube 17%, 5g, 45µm, 60Å). Las columnas de SPE se activaron antes de usar con 30 mL de metanol, 30 mL de ACN (que contenía TFA al 0,1%) y se equilibraron con 30 ml de agua (que contenían TFA al

0,1%). Se disolvieron hasta 120 mg de péptido en bruto en la menor cantidad de agua posible y se agregaron a la columna. El péptido se eluyó luego mediante un gradiente ascendente de ACN (que contenía TFA al 0,1%), cada fracción tenía un volumen total de 12 mL. Las fracciones recogidas se analizaron por RP-HPLC y MALDI-TOF MS. Las fracciones que contenían el péptido puro se mezclaron y luego se liofilizaron.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los péptidos derivados de diferentes proteínas se sintetizaron mediante SPPS manual utilizando la estrategia Fmoc / tBu (24, 25). Tanto la remoción del grupo Fmoc como la reacción de acoplamiento fueron monitoreadas por la prueba de Kaiser. Las reacciones de acoplamiento se llevaron a cabo utilizando un exceso de reactivos con respecto a los equivalentes de resina y en algunos casos fue necesario repetir estas reacciones hasta que la prueba de Kaiser fuera negativa. Desafortunadamente, a veces las reacciones pueden ser incompletas debido al impedimento estérico y la agregación de la cadena, generando especies no deseadas que pueden dificultar la purificación del producto sintetizado. En SPPS es posible obtener péptidos crudos con varias especies, lo que influye en el rendimiento y la pureza del péptido final.

Aquí, se desarrolló una metodología para la purificación de péptidos sintéticos mediante cromatografía RP-SPE con elución en gradiente. Primero, se determinaron (i) el tiempo de permanencia del sistema de HPLC y (ii) el tiempo muerto de la columna (a un caudal de 2,0 mL / min). Luego, cada péptido en bruto se analizó mediante RP-HPLC, utilizando una columna monolítica C18 (50 × 4,6 mm) y un gradiente de elución de 5/5/50/100/100/5/5% B (TFA 0.05% en ACN) en 0/1/9 / 9.5 / 11 / 11.5 / 15 minutos. El método de purificación se diseñó a partir del perfil cromatográfico del péptido en bruto, por lo que se identificó el pico correspondiente al péptido diana y se determinó el tiempo de retención (t_R), este valor se corrigió (t'_R) restando el tiempo de retardo inicial (t_i= 1.00 minutos), el tiempo muerto de la columna (a =0.36 minutos) y el tiempo de espera de HPLC (t_D = 0.90 minutos; medido como se muestra en la Figura 1). Usando el t'_R y la pendiente del gradiente del procedimiento analítico RP-HPLC, calculamos la concentración del modificador orgánico en la fase móvil necesaria para eluir el péptido (% B_E), a través del tratamiento matemático que se describe a continuación, en el cual parte del Ecuación de línea de tipo y = mx + b, donde m será la pendiente del gradiente yb, el eje de corte que en este caso sería el porcentaje de modificador orgánico en el que comienza el método.

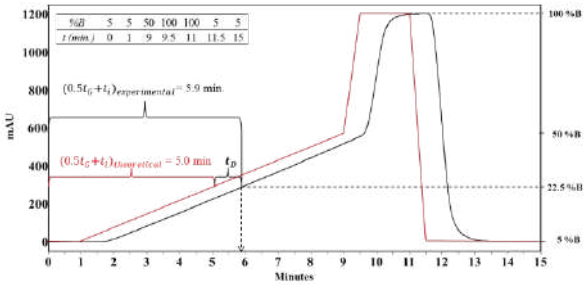


Figura 1.

$$\%B_E = (t_R - t_C) \times \left(\frac{\Delta B}{\Delta t_G}\right) + \%B_i \quad (1)$$

$$t_C = (t_i + t_o + t_D) \quad (2)$$

$$\Delta B = (\%B_f - \%B_i) \quad (3)$$

$$\Delta t_G = (t_{Gf} - t_{Gi}) \quad (4$$

)

Donde,% B_E es lo desconocido que surge para calcular, y corresponde al porcentaje de disolvente orgánico en el que se espera la elución del péptido en la extracción en fase sólida, t_R es el tiempo de retención del perfil cromatográfico del péptido en bruto, t_C es igual a la suma de tiempo de retardo, tiempo muerto y tiempo de permanencia, y finalmente ΔB y ΔtG son el cambio de l% B y el tiempo de gradiente respectivamente.

3.1. Purificación de péptidos sintéticos por SPE

Como modelo, el Péptido 1 (RRWQWRRLLR) se sintetizó por SPPS / Fmoc-tBu y se purificó por SPE como se describe a continuación. Primero, el perfil cromatográfico del péptido en bruto se obtuvo por RP-HPLC (Figura 2), se puede observar un pico principal en tR: 5,10 min, con una pureza cromatográfica del 60%. El análisis de MS mostró que este pico tenía el peso molecular esperado para la secuencia peptídica (los datos no se muestran). Luego, el porcentaje de disolvente B, en el que se eluyó el péptido, se calculó utilizando la ecuación (1) de la siguiente manera:

$$\%B_E = (5.10 - 2.26)min \times \left(\frac{45\ \%B}{8\ min}\right) + 5\%B = 21\%\ B \qquad (5)$$

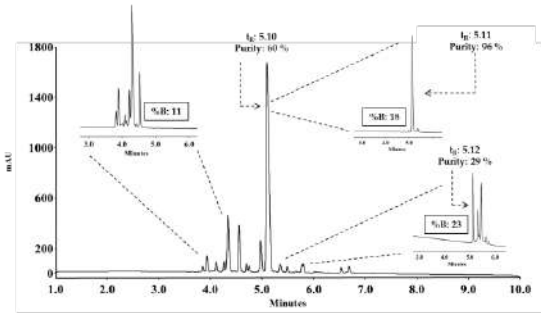


Figura 2.

El análisis por RP-HPLC de las fracciones de purificación de RP-SPE recogidas muestra: (i) La fracción 3 contiene las especies correspondientes a los subproductos hidrófilos que se observan entre cuatro y cinco minutos en el perfil bruto (Figura 2.% B: 11). (ii) La fracción 6 (Figura 2.% B: 18) mostró un pico principal con un t_R de 5.11, que corresponde al péptido deseado, como se puede observar en esta fracción, se alcanza una pureza cromatográfica muy alta (95%) , revelando el gran potencial de esta técnica para la purificación de moléculas peptídicas sintéticas. Finalmente, (iii) la fracción 11 tiene las especies correspondientes a los subproductos más hidrófobos que comienzan a eluirse, y en este perfil todavía aparece el pico que corresponde al péptido diana en una pureza cromatográfica del 23%. Se recogieron y liofilizaron fracciones con purezas superiores al 90%, obteniéndose 19,4 mg de péptido puro.

En nuestro laboratorio, hemos purificado más de 100 péptidos con diferentes propiedades fisicoquímicas utilizando esta metodología basada en RP-SPE y elución en gradiente; nos ha permitido purificar de forma rutinaria hasta 150 mg de péptido en un solo paso, obteniendo productos de alta pureza con excelentes rendimientos.

La RP-SPE es una técnica sumamente versátil, ya que se puede observar en la tabla 2, que es posible purificar una gran diversidad de péptidos con propiedades fisicoquímicas muy variadas. es posible purificar péptidos hidrófilos (péptidos 20 y 26), péptidos hidrófobos (péptido 4), cadenas cortas y largas (péptidos 24 y 9), glicopéptidos (péptidos 11-13) y péptidos con modificaciones químicas (péptidos 3-5). 17 y 18) entre otros. La eficiencia de la purificación y el rendimiento depende de la composición del producto bruto y la pureza y recuperación del

producto final depende de la diferencia en el tiempo de retención entre las impurezas y el péptido.

4. CONCLUSIONES

RP-SPE es un método muy eficaz para la purificación de péptidos. Con este método es posible lograr altas purezas y excelentes rendimientos. En este trabajo se implementó un nuevo modelo matemático, en el que se utilizan diferentes correcciones al tiempo de retención obtenido por RP-HPLC, para predecir el porcentaje de modificador orgánico en el que se eluirá el péptido.

Más de 100 péptidos sintéticos, con diferentes propiedades fisicoquímicas, han sido purificados por esta metodología, incluso diferentes moléculas como los resorcinarenes [29] y los extractos naturales han sido posiblemente purificados por nuestro método, lo que demuestra que es un método muy versátil y que tiene Muchas ventajas sobre otros métodos de purificación en términos de tiempo y costos.

5. REFERENCIAS

[1] Ratnaparkhi M P and C. S. P. Pandya, "Peptides and Proteins in Pharmaceuticals," *Int. J. Curr. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–9, 2011.

[2] D. J. Craik, D. P. Fairlie, S. Liras, and D. Price, "The Future of Peptide-based Drugs," *Chem Biol Drug Des*, vol. 81, pp. 136–147, 2013.

[3] A. Results and S. K. Schagen, "Topical Peptide Treatments with Effective," *Cosmetics*, 2017.

[4] A. Sánchez, A. Vázquez, and L. De Investigación, "Bioactive peptides : A review," *Food Qual. Saf.*, vol. 1, no. January, pp. 29–46, 2018.

[5] M. E. B. Emilio, "Synthetic Antimicrobial Peptides as Agricultural Pesticides for Plant-Disease Control," *Chem. Biodivers.*, vol. 5, pp. 1225–1237, 2008.

[6] A. B. Raffaella D'Alessandro, Daniele Masarone *et al.*, "Natriuretic peptides: molecular biology, pathophysiology and clinical implications for the cardiologist," *Future Cardiol.*, vol. 9(4), pp. 519–534, 2013.

[7] Y. Okada, H. Asama, H. Wakamatsu, K. Chiba, and H. Kamiya, "Hydrophobic Magnetic Nanoparticle Assisted One-Pot Liquid-Phase Peptide Synthesis," *European J. Org. Chem.*, vol. 2017, no. 40, pp. 5961–5965, 2017.

[8] M. Kijewska *et al.*, "Solid-phase synthesis of peptides containing aminoadipic semialdehyde moiety and their cyclisations," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018.

[9] S. Chandrudu, P. Simerska, and I. Toth, "Chemical methods for peptide and protein production," *Molecules*, vol. 18, no. 4, pp. 4373–4388, 2013.

[10] M. I. Aguilar, "Methods in molecular biology, HPLC of Peptides and Proteins, Methods and Protocols, Humana Press Inc., 2004.," *Totowa, NJ*, 2004.

[11] H. L. J. Ren, X.Q. Zheng, X.L. Liu, "Purification and Characterization of Antioxidant Peptide from Sunflower Protein Hydrolysate," *Food Technol. Biotechnol.*, vol. 48, pp. 519–523, 2010.

[12] P. Mak, A. Zdybicka-barabas, P. Suder, and T. Jakubowicz, "Purification and characterization of eight peptides from Galleria mellonella immune hemolymph," vol. 28, pp. 533–546, 2007.

[13] E. V. Pingitore, E. Salvucci, and F. Sesma, "Different strategies for purification of antimicrobial peptides from Lactic Acid

Bacteria (LAB),” no. 4000, pp. 557–568, 2007.

[14] G. A. Riding, Y. Wang, and P. J. Walker, “A Strategy for Purification and Peptide Sequence Analysis of Bovine Ephemeral Fever Virus Structural Proteins,” no. January 1992, 2016.

[15] C. F. Poole, “New trends in solid-phase extraction,” *Trends Anal. Chem.*, vol. 22, no. 6, pp. 362–373, 2003.

[16] M. Hennion, “Solid-phase extraction : method development , sorbents , and coupling with liquid chromatography,” *J. Chromatogr. A*, vol. 856, pp. 3–54, 1999.

[17] C. F. Poole, A. D. Gunatilleka, and R. Sethuraman, “Contributions of theory to method development in solid-phase extraction,” *J. Chromatogr. A*, vol. 885, pp. 17–39, 2000.

[18] T. Herraiz and V. Casal, “Evaluation of solid-phase extraction procedures in peptide analysis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 708, pp. 209–221, 1995.

[19] M. Palmblad and J. S. Vogel, “Quantitation of binding , recovery and desalting efficiency of peptides and proteins in solid phase extraction micropipette tips,” *J. Chromatogr. B*, vol. 814, pp. 309–313, 2005.

[20] E. Kulczykowska, “Solid-phase extraction of arginine vasotocin and isotocin in fish samples and subsequent gradient reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation,” *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, vol. 673, no. 2, pp. 289–293, 1995.

[21] W. Kamysz, M. Okrój, E. Lempicka, T. Ossowski, and J. Lukasiak, “Fast and efficient purification of synthetic peptides by solid-phase extraction,” *Acta Chromatogr.*, no. 14, pp. 180–186, 2004.

[22] T. Herraiz, “Sample preparation and reversed phase-high performance chromatography analysis of food-derived peptides,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 2670, no. 97, 1997.

[23] R. C. Causon and R. D. Mcdowall, “Sample pretreatment techniques for the bioanalysis of peptides,” *J. Control. Release*, vol. 1, pp. 37–48, 1992.

[24] C. F. Vergel Galeano, Z. J. Rivera Monroy, J. E. Rosas Pérez, and J. E. García Castañeda, “Efficient synthesis of peptides with 4-methylpiperidine as Fmoc removal reagent by solid phase synthesis,” *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 58, no. 4, pp. 386–392, 2014.

[25] N. de J. Huertas, Z. J. R. Monroy, R. F. Medina, and J. E. G. Castañeda, “Antimicrobial Activity of Truncated and Polyvalent Peptides Derived from the FKCRRQWQWRMKKGLA Sequence against Escherichia coli ATCC 25922 and Staphylococcus aureus ATCC 25923,” *Molecules*, vol. 22, no. 6, 2017.

[26] and S. K. Frank Steiner, Stefan Lamotte, *The HPLC Expert*. Weinheim, 2016.

[27] J. W. D. Lloyd R. Snyder, Joseph J. Kirkland, *Introduction to the Modern Liquid Chromatography*, Third Edit. New Jersey, 2010.

[28] V. R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. 2010.

[29] A. Castillo-Aguirre, Z. Rivera-Monroy, and M. Maldonado, “Selective o-alkylation of the crown conformer of tetra(4-hydroxyphenyl)calix[4]resorcinarene to the corresponding tetraalkyl ether,” *Molecules*, vol. 22, no. 10, 2017.

OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO PARA EL ANÁLISIS DE PÉPTIDOS SINTÉTICOS POR RP-HPLC EMPLEANDO COLUMNAS Core-Shell

Huertas, Kevin a.[2]; Insuasty, Diego S. [1]; Rivera, Zuly J.[1]; García, Javier E.[2]

[1]Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

[2]Departamento de Farmacia. Facultad de Ciencias. Síntesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 No 26-85, Bogotá D.C. Colombia.

Resumen

En este trabajo se evaluaron dos columnas Core-Shell y se compararon contra una columna empacada y una monolítica por medio de gráficas de van Deemter para el análisis de una molécula pequeña y una molécula grande y también se evaluó el desempeño de estas columnas para la separación de una mezcla de 7 péptidos sintéticos. Se encontró que las columnas Core-Shell tienen mejor eficiencia que la columna empacada para el análisis de una molécula pequeña, mientras que para el análisis de una molécula grande las columnas Core-Shell bajaron en eficiencia bajo un método isocrático. En el análisis de la mezcla de péptidos sintéticos, las columnas Core-Shell mostraron mejor separación que las columnas empacada y monolítica mostrando perfiles cromatográficos con mejor resolución y la aparición de nuevos picos. Se logró optimizar el método para las columnas Core-Shell mediante la ecuación del factor de retención en el gradiente.

Palabras claves: *Columnas Core-Shell, van Deemter, elución por gradiente.*

1. INTRODUCCIÓN

Las columnas Core-Shell consisten en partículas compuestas de un núcleo sólido y un cascarón poroso, ambos compuestos de sílica, estas partículas están empacadas dentro de la columna para el análisis por HPLC [1-3]. La ventaja que ofrecen estas columnas con respecto a las columnas compuestas de partículas completamente porosas está relacionada con la eficiencia, al reducir los términos A, B y C según van Deemter [2,3].

Para el diseño de un método por gradiente y su optimización se puede considerar la ecuación del factor de retención en el gradiente [4]

$$k^* = \frac{0.87 t_G F}{V_m \Delta\phi S}$$

donde: k*: factor de retención en el gradiente. tG: tiempo del gradiente. F: flujo. Vm: volumen muerto. ΔΦ: rango del gradiente. S: constante (dependiente del peso molecular de los analitos)

El análisis de moléculas de alto peso molecular como los péptidos y las proteínas, tienen el inconveniente de presentar tiempos de análisis largos, de hasta 60 min [5] en consecuencia, la necesidad de buscar realizar estos análisis más rápidos ha llevado consigo el diseño de nuevas fases estacionarias para cromatografía líquida, en este trabajo se emplearon columnas Core-Shell para la separación de una mezcla de siete péptidos sintéticos comparando el perfil cromatográfico obtenido con una columna empacada, la optimización del método para las columnas Core-Shell y la realización de gráficas de van Deemter para la comparación de la eficiencia de las columnas Core-Shell respecto a una columna empacada y una columna monolítica para el análisis isocrático de compuestos de bajo y alto peso molecular.

2. METODOLOGÍA

2.1 Columnas/ Instrumental

En este estudio se emplearon 4 columnas:

1. Kromasil EternityXT 5-C18 4.6 x 50 mm (tamaño poro 100 Å)

2. Chromolith HighResolution RP-18e 4.6 x 50 mm (tamaño poro 150 Å)

3. Kromasil EternityShell C18 2.5 µm 2.1 x 50 mm (tamaño poro 100 Å)

4. SunShell C18 2.6 µm 2.1 x 50 mm (tamaño poro 90 Å)

Las columnas 2,3 y 4 fueron columnas nuevas que no fueron usadas en otro estudio o análisis de rutina. Los análisis por HPLC se realizaron en un equipo Agilent Infinity 1260 con detección UV a 210 nm

2.2. van Deemter/Gráficas cinéticas

Para la realización de las curvas de van Deemter y las gráficas cinéticas se prepararon soluciones de ácido benzoico y el péptido RRWQWR de 0,50 mg/mL, cada una con concentración final de $NaNO_3$ 6,8 µg/mL, volumen de inyección de 5,0 µL, se trabajaron eflujos desde 0,1 mL/min hasta 1,6 mL/min, se utilizó un método isocrático con fase móvil 15:85 de ACN-TFA0,05% : H_2O-TFA0,05%, el ancho de los picos se midió a una altura de 4σ.

2.3. Mezcla de péptidos sintéticos

Para el análisis de la mezcla de péptidos sintéticos, se prepararon soluciones stock de 1,0 mg/mL de cada uno de los péptidos puros y se mezclaron en un vial tomando 100 µL de cada solución (excepto en el péptido AAVALLPAVLLALLAP donde se tomaron 200 µL), volumen de inyección fue 5,0 µL para las columnas Core-Shell y 10 µL para las columnas empacada y monolítica, la elución por gradiente se realizó con ACN-TFA 0,05% y H_2O-TFA 0,05%. Los péptidos utilizados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Péptidos analizados organizados por orden de elución

Secuencia	Peso molecular (g/mol)
SPINNTKPHEAR-Ahx-C	1578,8
RRWQWR	986,13
FKCRRWQWRMKKLGA	1993,5
$(RRWQWR)_2$-K-Ahx-C	2298,3
RWQWRWQWR	1486,7
(Fluores)-Ahx-RRWQWR	1457,6
AAVALLPAVLLALLAP	1514,9

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. van Deemter

En las gráfica de van Deemter para la molécula de bajo peso molecular (ácido benzóico, PM 122,1 g/mol) se evidencia un mejor desempeño para las columnas Core-Shell en contraste con la columna empacada, esto debido a las ventajas cinéticas que presentan estas columnas; sin embargo, la columna monolítica presentó un mejor desempeño que la columnas Core-Shell, ya que se obtuvo un mínimo menor que en las Core-Shell y se obtuvo una transferencia de masa más efectiva al tener menor pendiente en la zona de la curva dominada mayoritariamente por el término C. Este resultado muestra que, a pesar de que las columnas Core-Shell sí presentan una mejora en eficiencia para una molécula pequeña respecto a la columna empacada, la columna monolítica tiene aún mejor eficiencia para el análisis de este tipo de moléculas en un método isocrático.

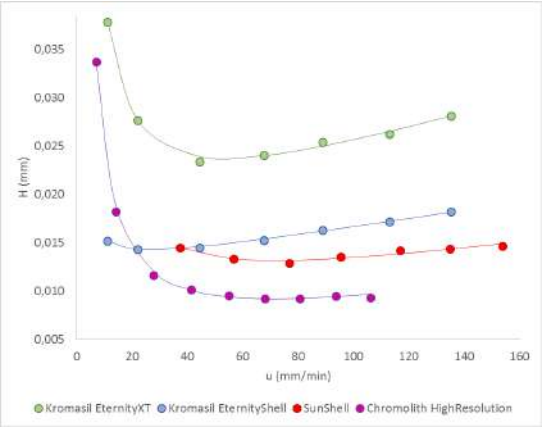


Figura 1. Gráfica de van Deemter para el ácido benzóico

Por otro lado, en el análisis de la molécula grande (péptido RRWQWR, PM 986,1 g/mol) se obtuvo un mejor desempeño en las columnas empacada y monolítica respecto a las columnas Core-Shell, esto está directamente relacionado con el hecho de que en las columnas Core-Shell se tiene menos fase estacionaria disponible con respecto a las columnas empacada y monolítica, lo cual disminuye la eficiencia para el análisis de esta molécula grande en un método isocrático; la columna monolítica mostró tener el mejor desempeño, ya que cuenta con un tamaño de poro más grande que le permite a este analito de alto peso molecular tener mejor interacción con la fase estacionaria, aumentando así la eficiencia.

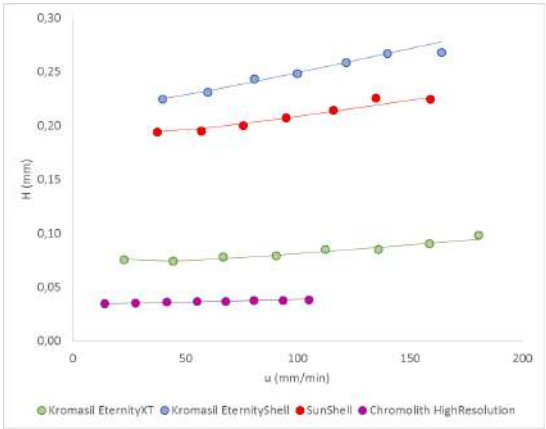


Figura 2. Gráfica de van Deemter para el Péptido RRWQWR

3.2. Gráficas cinéticas

En estas gráficas se muestra el desempeño que tendrían las columnas si se llevase a cabo el análisis en la presión máxima del equipo utilizado (400 bar) para el análisis del ácido benzoico las columnas empleadas muestran un desempeño cinético similar, mientras que para el péptido RRWQWR las columnas Core-Shell muestran cinética diferente que las columnas empacada y monolítica, las razones de esto son análogas a lo discutido anteriormente para las gráficas de van Deemter de esta molécula.

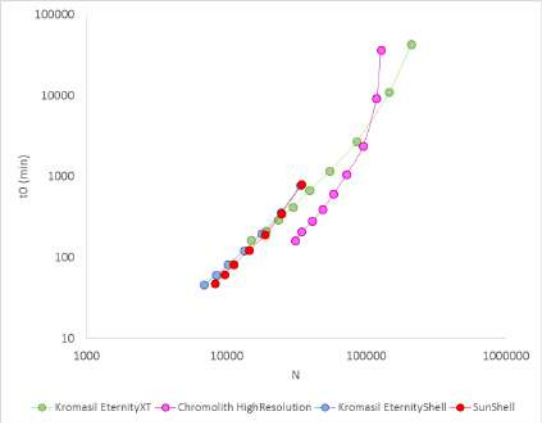


Figura 3. Gráfica cinética para el ácido benzoico

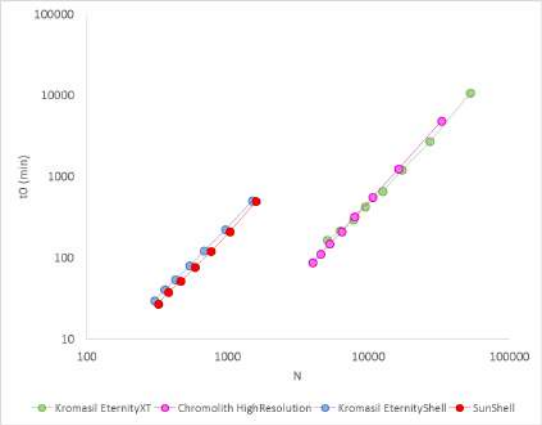


Figura 4. Gráfica cinética para el péptido RRWQWR

3.2. Análisis de mezcla de péptidos

A partir de un método tomado como base para el análisis de péptidos en las columnas empacada y monolítica (método 1) utilizado en el grupo de investigación de Sintesis y Aplicación de Moléculas Peptídicas (SAMP). Se diseñaron los métodos para las columnas Core-Shell a partir de la ecuación del factor de retención en el gradiente (métodos 2,3 y 4), reduciendo el término t_GF a la mitad para adaptarlo en estas columnas, los métodos diseñados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Métodos diseñados para el análisis de la mezcla de péptidos

Método	F (ml/min)	Δφ	t_G (min)	t_GF
1	2.0	0.65	11.5	23.0
2	0,3	0,65	38,3	11,5
3	0,4	0,65	28,7	11,5
4	0,5	0,65	23,0	11,5

Manteniendo el término t_GF en cada uno de los nuevos métodos se pretende mantener el perfil cromatográfico similar buscando reducir el tiempo de análisis al aumentar el flujo. Los resultados para los métodos tomados como base se muestran en la figura 5 A y B

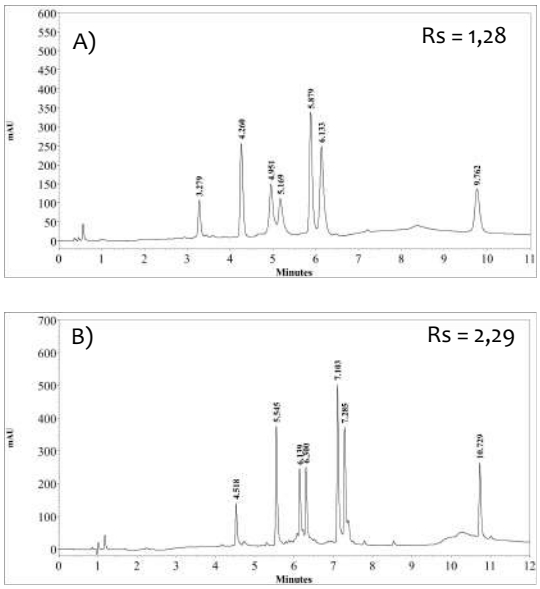


Figura 5. Perfiles cromatográficos obtenidos del análisis de la mezcla de péptidos sintéticos utilizando el método 1 para las columnas A) Kromasil EternityXT, B) Chromolith HighResolution

Estos resultados obtenidos para esta mezcla se compararon contra las columnas Core-

Shell, los resultados se muestran en la figura 6.

En estos resultados se muestra claramente la mejora en resolución utilizando columnas Core-Shell con respecto a las columnas empacada y monolítica, en especial con la aparición de nuevos picos que no eran observables en estas columnas, la utilización de la ecuación del factor de retención en el gradiente permitió satisfactoriamente pasar de un método a otro manteniendo el perfil cromatográfico similar y reduciendo el tiempo de análisis de 30 min (método 2) a 20 min (método 4). Entre las Columnas Core-Shell, la que mostró tener mejor desempeño fue la columna Sunshell, la cual mostró mejor resolución respecto a la columna Kromasil EternityShell

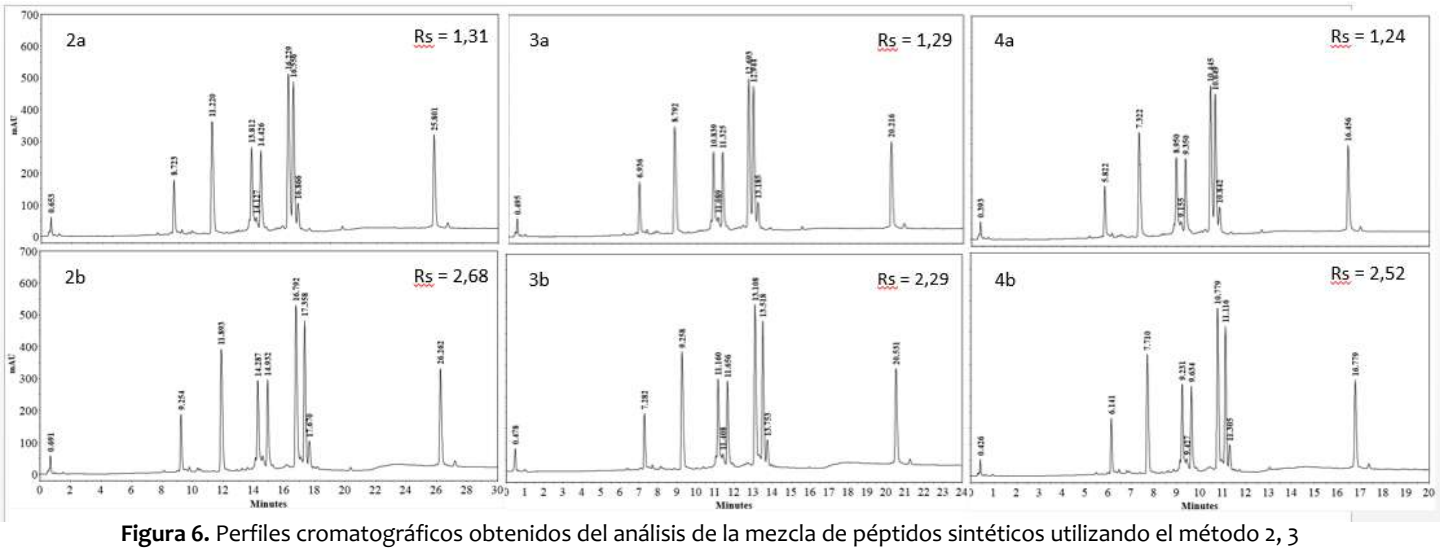


Figura 6. Perfiles cromatográficos obtenidos del análisis de la mezcla de péptidos sintéticos utilizando el método 2, 3 y 4 para las columnas **a)** Kromasil EternityShell, **b)** Sunshell

4. CONCLUSIONES

Las columnas Core-Shell mostraron mejor eficiencia según van Deemter para en análisis de una molécula pequeña (ácido Benzóico) respecto a una columna empacada, aunque para el análisis de una molécula grande (péptido RRWQWR) mostraron una eficiencia menor respecto a la empacada, en ambos casos la columna monolítica tuvo la mejor eficiencia para ambas moléculas. En el análisis de una mezcla de péptidos sintéticos las columnas Core-Shell mostraron mejor separación que las columnas empacada y monolítica al mostrar mejor resolución y la aparición de nuevos picos en el perfil cromatográfico que no se observaban usando columna empacada o monolítica.

5. REREFENCIAS

(1) Destefano, Joseph J., et al. Performance characteristics of new superficially porous particles. *Journal of Chromatography A*, 2012, vol. 1258, p. 76-83.

(2) González-Ruiz, V., Olives, A. I., & Martín, M. A. Core-shell particles lead the way to renewing high-performance liquid chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2015, 64, 17-28.

(3) Oláh, E., Fekete, S., Fekete, J., Ganzler, K., Comparative study of new shell-type, sub-2 µm fully porous and monolith stationary phases, focusing on mass-transfer resistance. *Journal of Chromatography A*, 2010, vol. 1217, no 23, p. 3642-3653.

(4) L. Snyder, J. Kirkland y J. Dolan J. Introduction to modern liquid chromatography. tercera edición. John Wiley & Sons. England (2010)

(5) Aguilar, M. I. (2004). HPLC of Peptides and Proteins. In *HPLC of Peptides and Proteins* (pp. 3-8). Springer, Totowa, NJ.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE $BiMM'O_4$ (M = Cu y Ni; M´= La o Hg).

Martínez Gil José Manuel, Mercado Páez Jessica, Torres Cuervo Karilin, Sandoval Luis Ernesto, Sánchez Catalán Fredys.

RESUMEN

El desarrollo de este trabajo se realizó con el fin de estudiar las condiciones apropiadas para la síntesis de dos compuestos tipo espinela: $Bi(CuNiLa)_2O_4$ y $Bi(CuNiHg)_2O_4$, utilizando el método de coprecipitación, variando condiciones como el pH (7, 10 y 12) y la presencia del catión mercurio por el lantano. Los compuestos obtenidos se calcinaron de acuerdo al Análisis Termogravimétrico acoplado a Calorimetría Diferencial de Barrido (TG-DSC) y se caracterizaron por medio de Infrarrojo (IR),se les determinó la estructura cristalina mediante Difracción de Rayos-x (DR-X).

PALABRAS CALVES: Síntesis, caracterización, espinelas, coprecipitación, TG-DSC, IR, DRX.

ABSTRACT

The development of this work was carried out to study appropriate for the synthesis of two spinel-type compounds conditions: $Bi(CuNiLa)_2O_4$ and $Bi(CuNiHg)_2O_4$, using the coprecipitation method, varying conditions such as pH (7, 10 and 12) and the presence of mercury cation by the lanthanum. The compounds obtained were calcined according to the thermogravimetric analysis coupled with differential scanning calorimetry (TG-DSC) and were characterized by infrared (IR), were determined the crystal structure by X-ray (DR-X).

KEY WORKS: Synthesis, characterization, spinels, coprecipitation, TG-DSC, IR, XRD.

UN ACERCAMIENTO TEÓRICO A LA FORMACIÓN DE DÍMEROS DE PIRIMIDINA CICLOBUTANO (CPDs) EN ADN INDUCIDO POR LUZ ULTRAVIOLETA.

Rada, Kevin[1]; Torres, Jesús[2]; Parga, Carlos[3]; Moreno, Alberto[4].

[1]programa de química, facultad de ciencias básicas, genética y bioquímica, universidad del Atlántico, Colombia, krada@mail.uniatlantico.edu.co

[2]programa de química, facultad de ciencias básicas, genética y bioquímica, universidad del Atlántico, Colombia, jdavidtorres@mail.uniatlantico.edu.co

[3]programa de química, facultad de ciencias básicas, genética y bioquímica, universidad del Atlántico, Colombia, carlosparga@dcc.uniatlantico.edu.co

[4]programa de biología, facultad de ciencias básicas, genética y bioquímica, universidad del Atlántico, Colombia, albertomoreno@mail.uniatlantico.edu.co

Resumen

La mutación en pirimidinas adyacentes es producida por la incidencia de luz ultra violeta a varias escalas nanométricas como la UVB (315 – 280) nm, UVC (280-180) nm, causando a su vez daños permanentes en el material genético de los seres humanos. Este trabajo se basa en el estudio de formación de dímeros de pirimidinas ciclobutano (CPDs) inducidos por radiación uv encontrados en células humanas, sus mecanismos de formación, estudios in vitro, tiempos de exposición para la formación de dicha mutación, y caracterización de los productos a obtener, de esta forma contrastándolo con los modelos mecanísticos propuestos.

PALABRAS CLAVES: Mutación, (CPDs), Luz UVB, Luz UVC.

1. Introducción

La luz ultravioleta (UV) tiene fuertes efectos genotóxicos sobre el ADN, induce mutaciones y, en el peor de los casos, causa el desarrollo de tumores. La principal fuente natural de UV es el sol, y se sabe que la UV solar es una de las principales causas de los cánceres de piel en humanos [1,2]. La UV se ha clasificado en tres bandas según la longitud de onda: UVA (320–400 nm), UVB (290–320 nm) y UVC (<290 nm). El componente UV de la luz solar que llega a la superficie de la tierra (luz diurna UV) consiste en UVA y UVB (290–400 nm), cuya parte de UVB muestra un fuerte efecto carcinogénico en la piel [1,3], mientras que cierta participación de los UVA También se ha sugerido una porción en la carcinogénesis de la piel [4-6]. En éste trabajo, caracterizamos las mutaciones inducidas por UV en términos del daño causante del ADN y las longitudes de onda UV, y mostramos la última descripción general del mecanismo de la mutagénesis UV basada en el progreso reciente en el conocimiento molecular del bypass del daño del ADN.

La primera etapa de la carcinogénesis inducida por la luz solar ocurre cuando los fotones de la radiación UVB inducen la generación de fotoproductos del ADN. El doble enlace 5-6 de las pirimidinas (timina y citosina) tiende a absorber los rayos UVB y los UVC, lo que hace que la unión se rompa [7]. Si se trata de dos pirimidinas adyacentes, los enlaces abiertos se entrecruzarán; la creación de dos enlaces únicos 5-5 y 6-6 resulta en un dímero de pirimidina tipo ciclobutano (FIg 1). La combinación más frecuente es la de TT, si bien también se generan dímeros tipo ciclobutano de TC y de CC. Un solo enlace entre la posición 6 de una pirimidina y el grupo exocíclico de la otra genera, en cambio, un fotoproducto de 6-4 pirimidina-pirimidona [8]. Tanto en este último como en el anterior distorsionan la hélice del ADN y son reconocidos por las enzimas reparadoras de ADN.

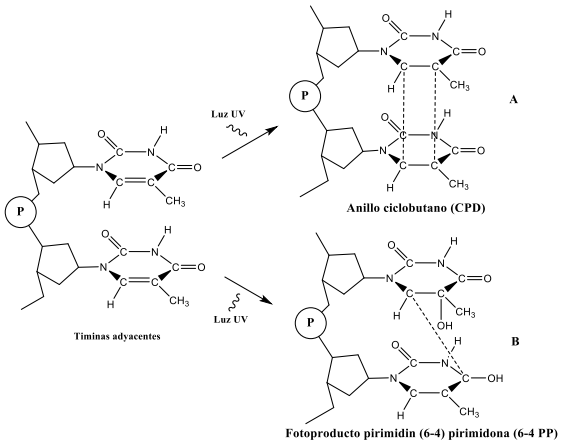


Figura 1. Formación de dímeros de timinas inducido por luz ultravioleta. A) Dímero cis-syn ciclobutano (CPD). B) Fotoproducto pirimidina (6-4) pirimidona (PP).

La radiación ultravioleta produce una impronta o "firma" característica cuando interactúa con el ADN, que permanece en el tumor aun décadas después. Esta firma se ha usado para responder muchas preguntas acerca del origen del cáncer. Un fotoproducto 6-4 o dímero de tipo ciclobutano puede conducir a una mutación de dos formas (fig 1).

Al copiar la lesión durante la replicación de ADN, la ADN polimerasa puede interpretar la citosina dañada como una timina e insertar una adenina como complementaria. En la etapa siguiente de la replicación, la polimerasa inserta, de manera correcta, una timina como complementaria de icha adenina, obteniendo como resultado una sustitución C – T. A pesar de que el dímero pirimidina de tipo ciclobutano TT es el fotoproducto más frecuente y mejor conocido, las timinas no son mutagénicas dado que el gen XPV codifica una polimerasa especial (Pol eta) que agrega adeninas complementarias a un dímero de tipo ciclobutano conformado por timinas [9, 10]. Una alternativa es que surja una mutación porque los dímeros de tipo ciclobutano aceleran la desaminación de sus citosinas a uracilo (o de 5-metilcitosina a timina), lo que conduce a una sustitución C—T; en este caso, no hay errores de la polimerasa involucrados [11]. En cualquiera de los casos, las mutaciones C-T sólo ocurren cuando citosina se ubica junto a una timina o a otra citosina, ya que los fotoproductos UV más importantes ligan pirimidinas adyacentes. Si la mutación se da en dos citosinas adyacentes, el resultado será CC—TT. Este patrón distintivo de mutación C---T en que la C yace junto a otra pirimidina, incluida CC—TT, es característico de la radiación ultravioleta y se denomina mutación distintiva por radiación UV [12, 13].

2. METODOLOGÍA

La metodología establecida, para dar cumplimiento a los objetivos propuestos, se

ha denominado "mutagenicidad por UV", la cual se realizará de la siguiente manera:

2.1. Extracción de células leucocitos. En ésta extracción se quiere obtener ADN protegido por la célula, solo basta con extraer anticuerpos provenientes de la sangre humana periférica, ya que en esta se encuentra un material rico en leucocitos (glóbulos blancos). Los glóbulos rojos (eritrocitos o hematíes) carecen de núcleo.

El aislamiento puede hacerse por método "cámara de separación celular", donde los reactivos empleados serán: sangre periférica (3mL), EDTA al 10% (0,2 mL), solución ficoll-hypaque (1,3 mL).

2.2. Extracción de ADN nuclear. Éste método busca aislar ADN del núcleo celular en eucariotas, algunos métodos son:

Método Fenol-Cloroformo: Es una técnica de extracción líquido-líquido y se basa en separación de fases por centrifugación. Es una técnica lenta y sus reactivos son muy peligrosos.

2.3. Método SALTING OUT (precipitación salina): Utiliza la baja solubilidad en soluciones acuosas, donde es clave la alta fuerza iónica.

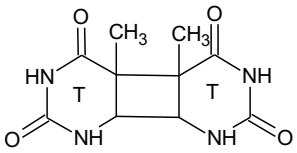
2.4. Método Chelex 100: Esta resina quelante ha sido utilizada para la extracción de ADN de diferentes tejidos para su uso con la PCR. Estos procedimientos son simples, rápidos y no requieren múltiples pasos. Su principal desventaja es; se obtienen moléculas muy pequeñas, lo cual conlleva a la posterior aplicación de la PCR (reacción en cadena de la polimerasa).

De los métodos anteriormente mencionados, es conveniente trabajar con los dos últimos, ya que no son tan tediosos y económicamente son más asequibles.

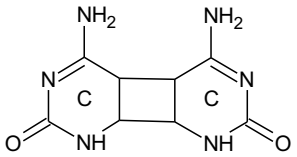
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS ESPERADOS. Como resultado de la ejecución de este trabajo se espera obtener; una clara ruta del proceso de formación de los dímeros de pirimidinas. Una vez propuesto los mecanismos, se pasaría a la parte experimental, donde es crucial los tiempos de exposición en los cuales se producen dichas mutaciones. Se espera que en el ADN protegido, la mutación sea más tardía que en los ADN extraídos.

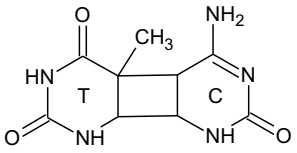
3.2. IMPACTOS POTENCIALES. Este trabajo es de suma importancia no sólo a nivel personal, donde se fortalecen conocimientos y aptitudes académicas, sino también a nivel institucional y social, donde se dan a conocer trabajos que invitan a la comunidad a encaminar el hilo de las ciencias bioquímicas y su gran variedad de aplicaciones.



Timina-Timina



Citosina-Citosina



Timina-Citosina

Figura 2. Tres formas de dímeros de pirimidinas ciclubutano.

Es una gran oportunidad para enriquecer la literatura acerca de la formación de dímeros de pirimidinas, mostrar sus mecanismos de acción y la actividad dermatológica implicada.

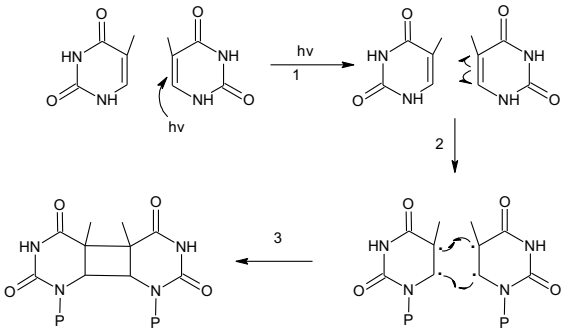
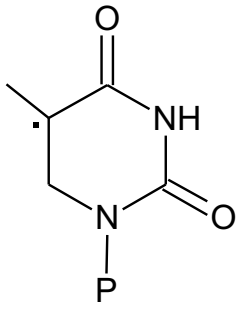


Figura 3. Mecanísmo radicalario de la formación de dímeros de timinas adyacentes.

La razón de por qué se produce la formación del dímero de Timina – Timina con mayor frecuencia, se encuentra en la estabilidad que produce el radical en el carbono 5, debido a la presencia del grupo metilo $-CH_3$, el cual, por efecto inductivo, brinda una posición terciaria.



$$R_3C^{\cdot} > R_2C^{\cdot}H >> RC^{\cdot}H_2$$

$$R_3C^{+} > R_2C^{+}H >> RC^{+}H_2$$

Figura 4. Estabilidad de la especie radicalaria.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se recomienda en la parte teórica, donde se quiere dar la explicación a los mecanismos de formación del dímero de pirimidina ciclobutano (figura 1), estudiar las vías energéticas que dan lugar a la activación del doble enlace (5-6) de la pirimidina y la competencia con el grupo carboxilo de la amida correspondiente a la misma; estudiar las posibles interacciones vía cicloadición concertada vs reacciones radicalarias que brindan este tipo de mecanismos.

Respuestas a estudios IR y qué tipos de instrumentos son empleados.

5. REFERENCIAS

[1]. Setlow RB (1974) The wavelengths in sunlight effective in producing skin cancer: a theoretical analysis. Proc Natl Acad Sci USA 71: 3363–3366.

[2]. Brash DE, et al (1991) A role for sunlight in skin cancer: UV-induced p53 mutations in squamous cell carcinoma. Proc Natl Acad Sci USA 88: 10124–10128.

[3]. De Gruijl FR and Van der Leun JC (1994) Estimate the wavelength dependency of ultraviolet carcinogenesis in humans and its relevance to the risk assessment of a stratospheric ozone depletion. Health Phys 67: 319–325.

[4]. Setlow RB, et al (1993) Wavelengths effective in induction of malignant melanoma. Proc Natl Acad Sci USA 90: 6666–6670.

[5]. De Gruijl FR (1999) Skin cancer and solar UV radiation. Eur J Cancer 35: 2003–2009.

[6]. De Gruijl FR (2000) Photocarcinogenesis: UVA vs UVB. Methods Enzymol 319: 359–366.

[7]. Hussein MR: Ultraviolet radiation and skin cáncer: Molecular mechanisms, J Cutan Pathol 32:191, 2005.

[8]. Grujil FR, Ananthaswamy HN: Biological effects of ultraviolet radiation. Mut RES 571 (special issue), 2006.

[9]. DOUKI T, COURT M, SAUVAIGO S, ODIN F, CADET J (2000), Formation of the main UV induced thymine dimeric lesions within isolated and cellular DNA as measured by high performance liquid chromatographytandem mass spectrometry. J Biol Chem. 275(16): 11678-11685.

[10]. DOUKI, T, REYNAUD-ANGELIN A, CADET J, SAGE E (2003), Bipyrimidine photoproducts rather than oxidative lesions are the main type of DNA damage involved in the genotoxic effect of solar UVA radiation. Biochemistry 42: 9221-9226.

[11]. JIANG Y, KE C, MIECZKOWSKI P A, MARSZALEK P E (2007), Detecting ultraviolet damage in single DNA molecules by atomic force microscopy. Biophysical Journal 93: 1758-1767.

[12]. KRAEMER K H (1997), Sunlight and skin cancer: Another link revealed. Proc. Natl. Acad. Sci. 94: 11-14.

[13]. KULUNCSICS Z, PERDIZ D, BRULAY E, MUEL B, SAGE E (1999), Wavelength dependence of ultraviolet-induced DNA damage distribution: involvement of direct or indirect mechanisms and possible artefacts. J. Photochem. Photobiol. B: Biol. 49: 71-80.

ESTADO ACTUAL DE LOS ARTEFACTOS METÁLICOS QUE DATAN DE LA COLONIA EN LA FORTIFICACIÓN DEL ÁNGEL DE SAN RAFAEL USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN

Ruiz Loris; Vergara Cristam, Barbosa Aida Liliana

Programa de química. Facultad de ciencias exactas y naturales. Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales. (LICATUC). Universidad de Cartagena. Colombia.
abarbosal@unicartagena.edu.co

Resumen

Las fases predominantes relacionadas con la corrosión de artefactos metálicos, suelen ser oxihidroxidos de hierro tipo goetita , lepidocrocita , akaganeita y ferrihidrita y óxidos de hierro tipo hematita y magnetita. La presencia de estas fases permite predecir el estado de corrosión de las piezas de importancia histórica y como realizar una mejor limpieza de la superficie para su conservación. Ensayos de espectroscopia Raman, fueron empleados con el fin de determinar el grado de deterioro de los cañones de la batería del ángel san Rafael y el estado en actual en el que se encuentran.

Palabras clave: corrosión, metales, oxidación, reacción.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es considerada como un fenómeno espontaneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre, aunque el término es mayormente empleado para referirse al ataque que sufren los metales. Si bien es cierto que posee muchas definiciones, es común describirla como una oxidación acelerada y continua a través del tiempo que desgasta o deteriora los materiales debido a una reacción química o electroquímica con el medio ambiente cuyos efectos en general producen alteraciones de las propiedades en los materiales implicados, que además pueden venir acompañados de una pérdida de los mismos

En un complejo industrial más del 70% de los materiales constructivos son metales y dependiendo de las características y usos de dicha locación la mayoría de los metales utilizados son aceros al carbono, es decir, se trata de materiales ferrosos de baja aleación y muy susceptibles al ataque por corrosión debido a la interacción con las diferentes atmósferas predominantes o simplemente por su tendencia a reaccionar con el oxígeno del medio ambiente. Este tipo de reacciones genera un proceso destructivo de carácter

continuo y dependiendo de las condiciones de exposición puede ser muy acelerado. Este fenómeno que todos conocemos como corrosión genera pérdidas por miles de millones de dólares en todo el mundo. Son muy pocos los países y entidades gubernamentales o privadas que dedican tiempo y recursos al control del fenómeno de la corrosión, sin embargo, los desembolsos de dinero para preservar sus equipos e instalaciones son muy considerables. [1]

El clima tropical-húmedo es uno de los que afecta mayormente a la preservación de diversas piezas con valor histórico, incluidas entre éstas, las piezas metálicas. Al tratarse de una Ciudad Capital y puerto, la cercanía con el mar hacen de la ciudad de Cartagena un lugar en donde los mecanismos de degradación ocurren de manera más rápida que en otros lugares, situación que nos ha orillado a crear una conciencia colectiva sobre las acciones que debemos realizar en pro de la conservación del patrimonio cultural tangible que posee la ciudad. [2] En el ámbito de la conservación cada vez se hace más evidente la necesidad de recurrir a ramas científicas para entender aspectos sobre técnicas de elaboración de los bienes culturales y mecanismos de degradación para así poder proponer métodos de preservación idóneos para cada tipo de material de acuerdo a su condiciones de contexto, exhibición o almacenamiento dependiendo de cuál sea su caso y dependiendo también de la naturaleza del material del que este compuesto el bien.

2. METODOLOGÍA

2.1 Seleccion del area de estudio y muestreo

Las muestras fueron recolectadas de Los artefactos arqueológicos en la batería del Ángel san Rafael, ubicada en la isla "tierra bomba", (fig. 1) en la zona norte de la Bahía de Cartagena-Colombia.

Fig 1. Localizacion de la bateria del angel san rafael en la isla tierra bomba cartagena colombia,Latitud :10° 32 ‘911 N y Longitud: 75° 58 ‘037 O

Las muestras fueron tomadas de los ocho ejemplares de artillería metálica, codificados como C1 a C8, (fig. 2). Tales muestras se extrajeron de 4 secciones diferentes, la cola (zona amarilla), el medio (zona azul), la punta y el interior (zona blanca), (fig. 3).

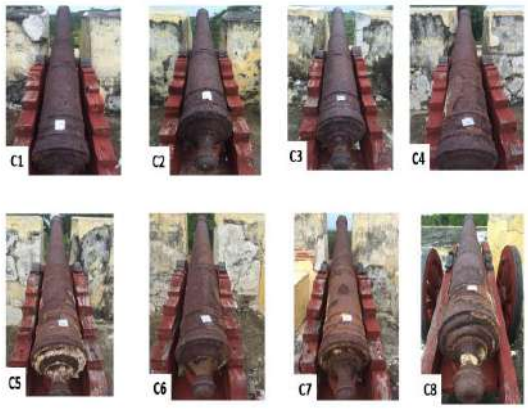


Fig. 2 Piezas de artilleria C1-C8 ubicadas en la bateria del Angel San Rafael

Fig. 2 áreas de muestreo en cada una de las piezas de artillería.

Cada cañon fue estudiando con equipo de espectroscopía Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, modelo Labram HR de alta resolución, en la zona del medio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al realizar una inspección visual detallada sobre los artefactos de artillería, podemos decir que en cada uno de ellos era evidente en la superficie efectos de la corrosión descamados, como se puede observar en la (Fig. 3). Las picaduras eran notables en todas las piezas desde la C1 a la C8, por intemperismo, se observó manchas de color naranja en diversas zonas del cuerpo de los cañones, sobre todo desde el cañón c4 hasta el c8, lo cual corresponde a un mayor avance de la corrosión en toda su extensión, esto posiblemente debido a la posición en la cual se encuentran ubicados en la batería del ángel San Rafael. Todos los ejemplares se encuentran en igual exposición del sol y es de resaltar que los cañones se hallan apuntando con ángulo de inclinación aproximado de 45°, excepto por el c8 que entre otras cosas aparte de ser el cañón con mayor tamaño de todos está en una posición con un ángulo de alrededor de 90°. Todas las piezas de la batería de San Rafael, presentaron reducciones en el % de Fe superiores al 20%, mostrando daño estructural y desgaste a la abrasión. Las muestras C1 43.18 de Fe%, C3 con 49.12%, C8 con 51.76 % fueron las más afectadas, mostrando en la boca del cañón por dentro, grietas de diferentes tamaños en la matriz metálica y pérdida total o parcial del material, las piezas C4, C5, C6 y C7 presentaron valores de Fe de 54.83% ,54.74%,52,43% y 54.49%, siendo menos afectados por la descamación.

La pieza que menor desgaste y perdida por corrosión fue C2 con un 62.94%. Las zonas estudiadas de cada pieza mostraron diferencias de composición de los óxidos ferrosos, indicando mayor o menor grado de afectación frente a la corrosión, los espectros raman se presentan para cada una de las zonas por separado. Los sustratos metálicos de cada pieza fueron heterogéneos con cambios en composición de hierro y estructurales.

Artefacto metálico C1

Este se encuentra en el extremo de la batería, cara al cielo y le impacta de mayor forma los vientos, se observa mayor riqueza en la fase akaganeita y maghemita en el cuerpo central del artefacto parte (a) espectro Raman fig 4, relacionado con tasas de corrosión altas, debido a una contaminación elevada de cloruros.(3-4)

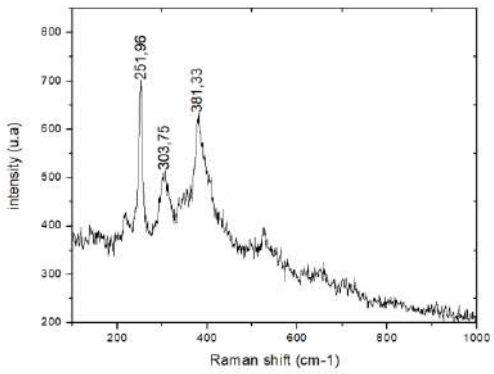


Fig. 4 Espectroscopia Raman c1

Artefacto metálico C2

Su localización es al lado del artefacto metálico C1, el perfil de los espectros raman muestra claras diferencias entre ellos, en la parte central del artefacto (a) espectro Raman fig 5 fueron observadas la fase akaganeita y goetita a mayor profundidad, mientras que superficialmente se encontró lepidocrocita. (3-4)

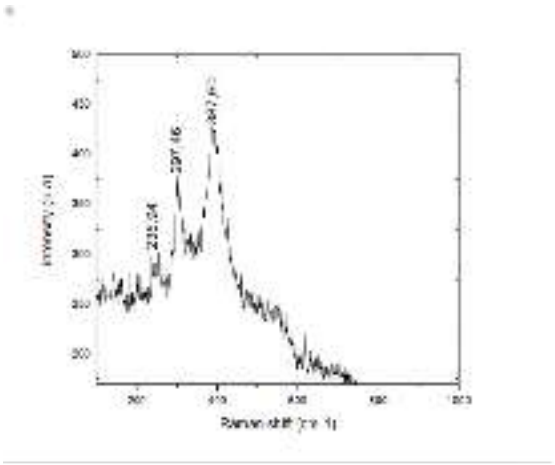


Fig. 5 Espectroscopia Raman c2

Artefacto metálico C3

La influencia de los vientos que son fuentes de cloruro hace que tanto el centro de la pieza, parte espectro Raman fig 6 ,la cabeza zona b, fig 6 fueron ricas en la fase Akaganeita y lepidocrocita principalmente. (3-4)

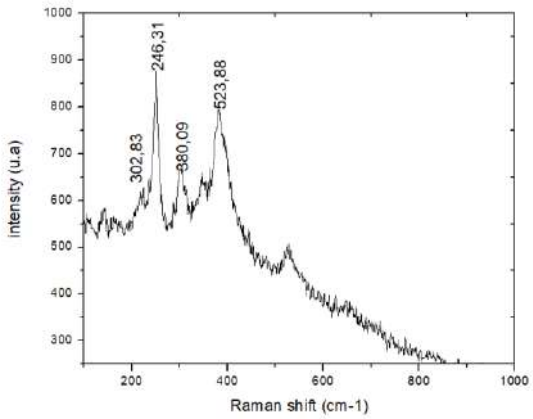


Fig. 6 Espectroscopia Raman c3

Artefacto metálico C4

Ubicado en el centro de la batería, menos expuesto a concentraciones de cloruro mayores que C1 al C3, el centro de la pieza, parte a , espectro Raman fig 7 ,la cabeza zona b, fig 7 fueron ricas en la fase lepidocrocita, goetita y maghemita. (3-4)

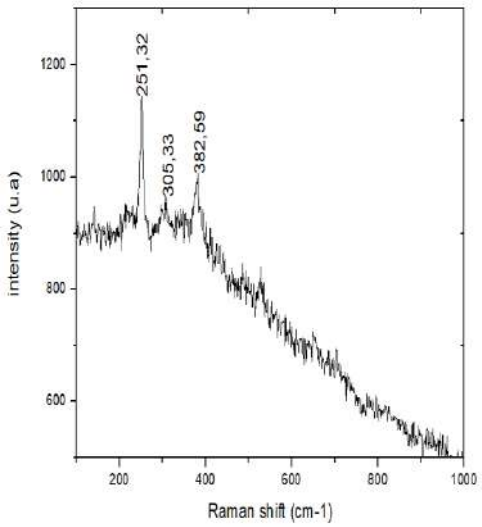


Fig. 7 Espectroscopia Raman c4

Artefacto metálico C5

Ubicado en el lado izquierdo de C4 cara al cielo, menos expuesto a concentraciones de cloruro, el centro de la pieza, parte a, espectro Raman fig, la cabeza zona b, fig8 y la punta del artefacto, zona c, fig 8, fueron ricas en la fase lepidocrocita, goetita y maghemita. (3-4)

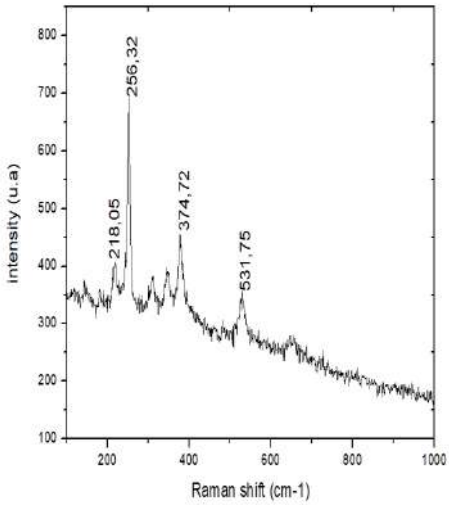


fig. 8 Espectroscopia Raman C5

Artefacto metálico C6

Las piezas ubicadas en los extremos de la batería poseen mayor cercanía al mar y una contaminación alta en cloruros, que favorece la obtención de fases tipo akaganeita y maghemita, tanto el centro de la pieza, parte a, espectro Raman fig 9, la cabeza zona b, fig9 fueron ricas en lepidocrocita, goetita mostrando un avanzado grado de corrosión. (3-4)

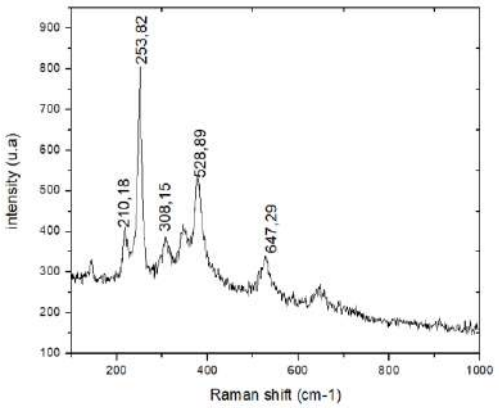


Fig. 9 Espectroscopia Raman c6

Artefacto metálico C7

Ubicado con la cara al cielo y en el extremo izquierdo de la batería con la radiación solar completa sobre el cuerpo del artefacto, presento en la parte central, zona a, espectro Raman fig 10 una señal ancha correspondiente a la fase maghemita y no se descarta que este hematita. (3-4)

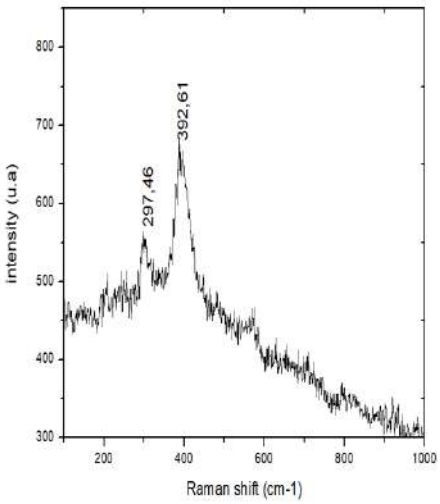


fig. 10 Espectroscopia Raman c7

Artefacto metálico C8

Ubicado en el extremo de la batería y cara al cielo, presento un perfil de espectro raman semejante a los artefactos C4 y C5. Las zonas estudiadas a, b y c espectro Raman fig 11, muestran compuestos cristalinos correspondientes a un herrmbe no adherente. Con presencia de lepidocrocita, goetita, akaganeita, en el centro de la pieza se destacan las señales correspondientes a 298.3 cm^{-1} relacionada con hematita (Fe_2O_3) y 561.5 cm^{-1} estaría la vibración de Fe-O de la fase magnetita (Fe_3O_4). (3-4)

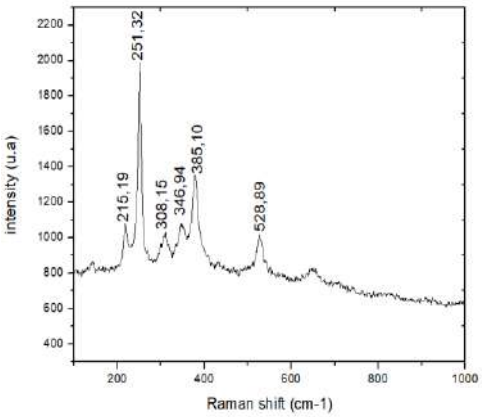


fig. 11 Espectroscopia Raman c8

4. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

En todas las muestras se apreció numerosas fracturas que poseían elementos exógenos como silice, cloruro y residuos de calcita. Las principales fases del hierro se identificaron fueron: lepidocrocita γ-FeOOH con bandas en 219 cm-1, 252 cm-1 y 650 cm^{-1}, para goethite(-

FeOOH) a 300 cm^{-1}, para akaganeite -FeOOH en 386 cm^{-1}; a 314 cm^{-1} y 722 cm^{-1}, ferroxita bandas en a 703.1 cm^{-1}, oxidos no estequiometricos tipo $Fe_{3-x}O_4$ se usaron bandas en 532 cm^{-1} y a 667 cm^{-1}, la señal reporta en la banda situada a unos 380 cm-1 no puede utilizarse como criterio para la identificación de ninguna fase, porque es una superposición de las bandas más fuertes de goethita y FeOOH, y también a las siguientes bandas más fuertes de γ-FeOOH Magnetita no estequiométrica ($Fe_{3-x}O_4$), magnética y supermagnetica goetita (α-FeOOH), lepidocrocita (γ-FeOOH) y akaganeita (β-FeOOH).

5. AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Cartagena por el plan de sostenibilidad 2015-2018. Al master Jairo Mercado por sus aportes en espectroscopia.

6. REFERENCIAS

[1] QUILLIAM, C. La corrosión y el mantenimiento industrial. Universidad libre. p. 2. 2015

[2] Schwertmann, U.; Taylor, R. M.; Clays & Clay Minerals. 1972, 20, 151

[3] Naono, H.; Nakai, K. J. Colloid Interface Science. 1989, 518 [4] D. Neff et al. / Corrosion Science 47 (2005) 515–535.

QUÍMICA VERDE EN PROCESOS DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN

Jaramillo-Echeverry, Lina María[1*]; García-Alzate, Luz [2]; Serna-Jimenez, Johanna [3]; Muñoz-Carvajal, Viviana [4]

[1, 2, 4]Programa Ingeniería Geográfica y Ambiental. Facultad de Ingenierías. Grupo de Investigación Gerencia de la Tierra. Universidad La Gran Colombia sede Armenia-Colombia.

[3] Programa Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingenierías. Grupo de Investigación GIDA. Universidad La Gran Colombia sede Armenia-Colombia.

*jaramilloelinamaria@miugca.edu.co

Resumen

La química verde es una alternativa para el desarrollo sostenible; con base en doce principios: la prevención de desechos, reactivos y productos químicos más seguros, síntesis químicas menos peligrosas, uso de materias primas renovables, uso de catalizadores, poco uso de los derivados químicos, economía atómica, solventes y condiciones de reacción más seguros, aumento en rendimiento energético, productos químicos para degradar uso posterior, tiempo real para prevenir la contaminación, minimizar el potencial de accidentes. El objetivo de esta investigación es la articulación de estos doce principios de química verde con nuevas herramientas en el manejo integral de los residuos químicos. Los resultados obtenidos de los años 2014 al 2018, lograron una disminución de los residuos que se generan en las actividades de docencia e investigación de los laboratorios de la facultad de Ingenierías, según la clasificación del decreto 4741 del 2005: 80 % de residuos de las corrientes de alta peligrosidad como son Y6, Y14, Y21, Y29, Y41, 50 % de media peligrosidad, correspondientes a Y12, Y22; Y31, Y40 del 30 % de baja peligrosidad Y18, Y34, Y35; esto, pese al aumento del 40% de las prácticas realizadas en los últimos años. En consecuencia, la aplicación de la Química Verde y la herramienta de "prácticas académicas Verdes" permite disminuir el uso de reactivos que posteriormente se convertirán en residuos peligrosos y sustituirlos por menos tóxicos y de no ser posible, minimizar el volumen de la generación del residuo peligroso, en procesos de docencia e investigación y posterior uso de la metodología a nivel industrial.

Palabras claves: Laboratorios universitarios; Química verde; Residuos peligrosos; Sostenibilidad universitaria.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la participación de los profesionales en Química ha permito avances importantes para la humanidad en productos farmacéuticos, biotecnológicos, nuevos materiales, entre otros; siendo responsables de una de las peores contaminaciones ambientales [1].

Desde el año 1998 se ha generado la tendencia de Química Verde, propuesta originalmente por Anastas y Warner [2], donde se plantean los 12 principios sobre este tema siendo: prevenir desechos, diseñar reactivos y productos químicos más seguros, diseñar síntesis químicas menos peligrosas, utilizar materias primas renovables, utilizar catalizadores, evitar los derivados químicos,

maximizar la economía atómica, utilizar solventes y condiciones de reacción más seguros, aumentar el rendimiento energético, diseñar los productos químicos y los productos para degradar uso posterior, analizar en tiempo real para prevenir la contaminación y minimizar el potencial de accidentes.

Desde esta perspectiva es necesario considerar las acciones realizadas en los laboratorios de docencia e investigación universitaria de la Universidad la Gran Colombia sede Armenia, con la finalidad de realizar una propuesta ambiental en la evaluación y manejo integral de los residuos peligrosos generados en los laboratorios bajo la denominación de ¨Prácticas Académicas Verdes¨; Es así como se articula la determinación del impacto ambiental, las condiciones particulares para un manejo integral y disposición final de los residuos peligrosos e innovación en los procedimientos y protocolos que permiten predecir, valorar, mitigar, identificar, y corregir los efectos que puedan perturbar el medio ambiente y la calidad de vida en el área de influencia directa e indirecta de los laboratorios, generando valor agregado en el fomento de cultura ambiental clave en la formación ingenieril de las generaciones futuras.

2. Aporte de Química Verde en los procesos de Docencia e investigación

2.1 Gestión de los residuos de los laboratorios:

La gestión de los residuos químicos generados en las prácticas académicas de las Universidades, ha sido estudio en Europa, Estados Unidos y Latinoamérica, pero en Colombia aún no ha sido explorada, dada la variedad en la gestión de residuos, tratamientos, culturalización de los involucrados y la poca normativa local para laboratorios universitarios [3]. Este panorama tan diverso de los residuos químicos, conlleva a reflexionar sobre las acciones o actividades que se realizan en los laboratorios académicos y las posibles alteraciones desfavorables o favorables en aspectos ambientales como son agua, aire, suelo y ecosistemas, que puedan causar.

El auge de las prácticas verdes en los diferentes ámbitos del consumismo, proyectan a los entes educativos a formular programas que contribuyan a mejorar la gestión ambiental del planeta, minimizar el uso de recursos naturales y materiales tóxicos y disminuir emisiones de desechos peligrosos.

Sin embargo, en los sectores productivos y educativos del país no es una prioridad disminuir la generación de Residuos Peligrosos (RESPEL) y el consumo consciente de productos químicos, como es el caso del desarrollo de las prácticas de los laboratorios que realizan las universidades en la formación de profesionales, los temas de RESPEL, practicas verdes, química verde, entre otras se enfocan de manera teórica y en la mayoría de casos en el plan de gestión de residuos peligrosos institucionales, sin ser estas temáticas bases sólidas en la formación de los futuros profesionales.
Según la Corporación Autónoma Regional del Quindío en la Clasificación de los establecimientos potencialmente generadores de residuos peligrosos en el departamento en año 2007, se infiere que un 1,77 % de los residuos peligrosos corresponde a los generados por los colegios de educación media, sin tener en cuenta en el estudio los laboratorios de las instituciones académicas de nivel superior [6]. Los residuos generados en los entes educativos se caracterizan por ser mezclas o productos de reacciones desconocidas, que no permiten separación y en algunos casos tratamientos físicos o químicos, de la misma manera se desconocen las potencialidades de reutilización y aprovechamiento,

desconocimiento de técnicas cuantitativas y cualitativas, sumado a esto la gran variedad de prácticas que se desarrollan en diferentes temáticas docentes e investigativas.

La gestión de los RESPEL, en la universidad La Gran Colombia sede Armenia, se cimienta en una herramienta mixta: cualitativa: código de color y semicuantitativa: uso de una escala numérica tipo Likert, estos índices evalúan el acercamiento de la práctica amigable con el medio ambiente (verde) y la construcción de una química cuyo objetivo es aproximarse a la sostenibilidad [4].

2.2. Desarrollo de la Química Verde en las prácticas de docencia e investigación

El proceso se desarrolló en cuatro etapas: Identificación, evaluación y valoración del Impacto Ambiental; Programa de Gestión Integral de Residuos Peligrosos; Programa de prácticas Sostenibles; Educación ambiental [5]. En este caso nos centraremos en la segunda etapa, específicamente en la generación de residuos peligrosos.

El programa de Gestión integral de residuos peligrosos fue ajustado a la metodología propuesta en el año 2015 "Prácticas Académica Verdes" con los principios de química verdes y se logró una disminución del 80 % de residuos de las corrientes de alta peligrosidad como son Y6, Y14, Y21, Y29, Y41; Disminución del 50 % de media peligrosidad, correspondientes a Y12, Y22; Y31, Y40 ; y Disminución del 30 % de baja peligrosidad Y18, Y34, Y35 según la clasificación del decreto 4741 del 2005 [7] (Figura 1), disminuciones significativas de los RESPEL en los procesos de docencia e investigación dado el incremento de las prácticas desarrolladas en la facultad como se ve en la Figura 2.

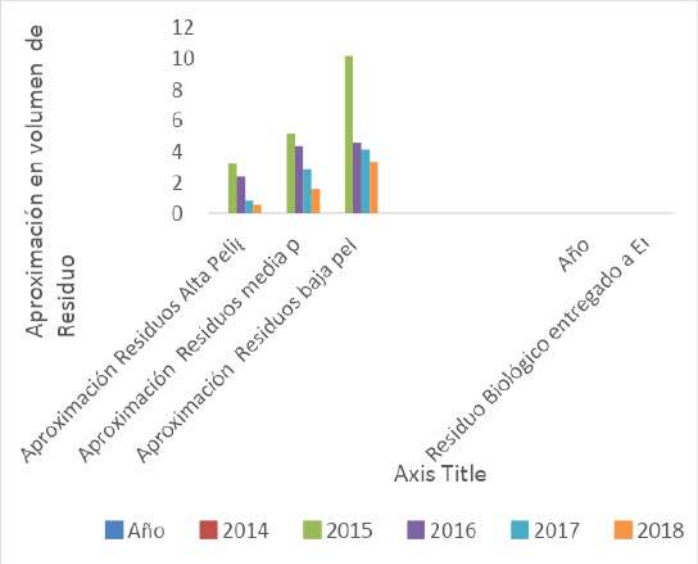


Figura 1. Disminución en la Generación de RESPEL Químicos 2014-2018. Fuente: Estadísticas Laboratorio facultad de Ingenierías UGCA, 2018.

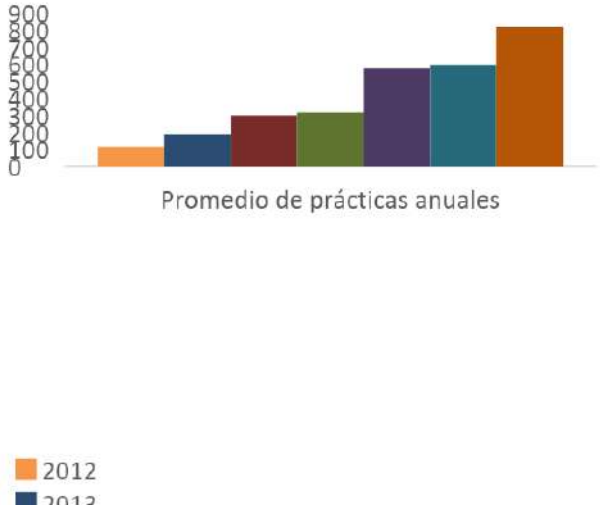


Figura 2. Crecimiento de las Prácticas Laboratorios Facultad de Ingenierías años 2012-2018.Fuente: Estadísticas Laboratorio facultad de Ingenierías UGCA, 2018

La aplicación de los principios de la Química Verde articulado a la herramienta de Prácticas Académicas Verdes es un vehículo a través del cual se logró efectivamente incorporar los valores de la protección ambiental,

desarrollar las investigaciones e incrementar la credibilidad y confianza en las alternativas de los diferentes sistemas a implementar en la gestión de los RESPEL.

Se ha formado de una masa crítica capacitada para el abordaje de la problemática vinculada con los residuos o desechos peligrosos aproximadamente 542 estudiantes de ingeniería han tenido contacto con el protocolo durante estos años.

Adicionalmente, la participación del 100 % de los docentes, administrativos y estudiantes que usan el laboratorio facilitan los procesos de comprensión por parte de la ciudadanía acerca de las alternativas de gestión de los Respel y la importancia de la minimización en la generación de residuos químicos y la importancia de Química Verde en los diferentes procesos.

CONCLUSIÓN

La aplicación de las prácticas académicas verdes y los doce principios de la química verde, permitieron una disminución del 80 % de residuos de las corrientes de alta peligrosidad como son Y6, Y14, Y21, Y29, Y41, disminución del 50 % de media peligrosidad, correspondientes a Y12, Y22; Y31, Y40 y disminución del 30 % de baja peligrosidad Y18, Y34, Y35 de acuerdo a la normatividad RESPEL del país, demostrando que es posible disminuir el uso de reactivos que posteriormente se convertirán en residuos peligrosos y sustituirlos por menos tóxicos y de no ser posible, minimizar el volumen de la generación del residuo peligroso.

La formación ingenieril con conciencia en procesos verdes, permitirá trasferir al sector industrial, productivo o de servicios la aplicación y la articulación de diferentes metodologías que conlleven al desarrollo sostenible de las organizaciones.

REFERENCIAS

[1] J. Kovac, "Códigos de ética de la American Chemical Society: pasado, presente y futuro", *HYLE Rev. Int. Filos. dela Química*, vol. 24, pp. 79–95, 2018.

[2] P. T. Anastas y J. C. Warner, *Green chemistry : theory and practice*. Oxford University Press, 1998.

[3] L. M. Bertini, "UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTIN Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental", pp. 1–192, 2009.

[4] L. M. Jaramillo Echeverry y L. María, "Propuesta ambiental para la evaluación y manejo integral de los residuos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad de Gran Colombia Seccional Armenia", dic. 2015.

[5] L. M. Jaramillo Echeverry y L. María, "Propuesta ambiental para la evaluación y manejo integral de los residuos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad de Gran Colombia Seccional Armenia", dic. 2015.

[6] Corporación Autónoma Regional del Quindio CRQ. , Plan Departamental para la Gestión Iintegral de Residuos Peligrosos Quindío 2010 – 2013., Armenia: CRQ, 2010.

[7] MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL , DECRETO 4741 , Diario Oficial No. 46.137, Bogotá: República de Colombia, 30 de Diciembre de 2005.

Química:
Avances y Perspectivas

En esta obra se dan a conocer los últimos avances en la química y su relación con otras áreas del saber como la biología y la física; a través de las investigaciones desarrolladas por grupos de investigación de Colombia y países de la región; presentados en el marco del II Congreso Internacional de Química del Caribe.

En los diferentes trabajos aquí presentados, se explora la situación actual de la química y los retos que enfrentará en el futuro: nuevas formas de energía, medio ambiente, nuevos materiales, desarrollos tecnológicos, recursos hídricos, contaminación ambiental, alimentos.

Casa Científica
CAS® A DIVISION OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
Quimifex S.A.S.
CROWNE PLAZA HOTELS & RESORTS
AVÁNTIKA Lab & Process
DISPROQUIN S.A.S. Productos Químicos
Equipos y Laboratorio DE COLOMBIA
khymós Tenemos mucha Química

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
Universidad del Atlántico PROGRAMA DE QUÍMICA
Universidad del Atlántico
Grupo de Investigación Ciencia, Educación y Tecnología CETIC