UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

Memorias Científicas del

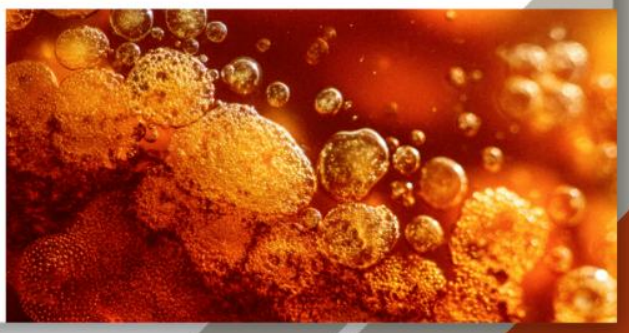
I CONGRESO INTERNACIONAL

De Ciencias Puras y Naturales (CI-FCPN)

19, 20 Y 21 de mayo del 2026







Área de Química

LA PAZ – BOLIVIA
2026

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
MEMORIAS CIENTÍFICAS DEL I CONGRESO INTERNACIONAL DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES (CI-FCPN)
- ÁREA DE QUÍMICA -

REGISTRO:

ISBN: 978-9917-0-7793-0

DEPOSITO LEGAL: 4-4-35-2026-PO

DIRECCIÓN: Av. Villazón No. 1995, Monoblock Central de la UMSA – Edif. Antiguo

EDICIÓN: PRIMERA

EQUIPO TÉCNICO:

Diagramación:

- M.Sc. Augusto Cesar Lunasco Cusi
- M.Sc. Wilson Felipe Alarcon quispe
- Univ. Efrain Hugo Chipana Tito
- Univ. Jose Andres Aruquipa Coca
- Univ. Alejandra belen huanca cazas

Diseño de cubierta: Univ. Alejandra belen huanca cazas

Todos los derechos reservados.

Está prohibida cualquier reproducción y/o difusión total o parcial de este libro, en cualquier forma, por medios mecánicos, electrónicos, inclusive por fotocopias grabación magnetofónica y cualquier sistema de almacenamiento de información. penado por la ley de acuerdo a disposiciones en vigencia (derechos de autor, ley nro. 1322 del 13 de abril de 1992). Salvo consentimiento del autor.

La Paz – Bolivia

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

PH.D. MARÍA EUGENIA GARCÍA MORENO
RECTORA

DR. TITO ESTÉVEZ MARTINI
VICERRECTOR

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

M.SC. ALDO RAMIRO VALDEZ ALVARADO
DECANO

PH.D. ADRIANA MIRIAM MALLEA MORALES
VICEDECANA

COMITÉ CIENTÍFICO (CI – FCPN)

PH.D. ADRIANA MIRIAM MALLEA MORALES	COORDINACIÓN GENERAL
DR. PORFIRIO SUÑAGUA SALGADO	PRESIDENTE DEL COMITÉ CIENTÍFICO – CARRERA DE MATEMÁTICA
M.SC. WINDER ANDRES CANEZO GOMEZ	CARRERA DE BIOLOGÍA
LIC. RAQUEL CHAMA RODRIGUEZ	CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS
PH.D. EVARISTO MAMANI CARLO	CARRERA DE FÍSICA
PH.D. REYNALDO JAVIER ZEBALLOS DAZA	CARRERA DE INFORMÁTICA
PH.D. MOISES MARTIN SILVA CHOQUE	CARRERA DE INFORMÁTICA
M.SC. FERNANDO ODAY RIVERO SUGUIURA	CARRERA DE ESTADÍSTICA
M.SC. AUGUSTO CESAR LUNASCO CUSI	UNIDAD FACULTATIVA DE FOMENTO A LA INVESTIGACIÓN - UFFI
M.SC. WILSON FELIPE ALARCON QUISPE	UNIDAD DE GESTIÓN E INNOVACIÓN DEL DESARROLLO ACADÉMICO - UGIDA

INDICE

Presentación 1

CONFERENCIAS MAGISTRALES Y PLENARIAS 3

DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA Y DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS ESENCIALES Y TÓXICOS EN SUELOS AGRÍCOLAS DEL MUNICIPIO DE COLQUENCHA DEL ALTIPLANO BOLIVIANO 4

(Plenaria) 4

M. Sc. ROMEL EMIL ARUQUIPA BUITRE 4

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL DOPAJE POR SUSTITUCIÓN Y EFECTOS DE CAPA CERRADA EN BIVO: UN ENFOQUE DE DISEÑO RACIONAL MEDIANTE DFT 15

(Plenaria) 15

SIDESARROLLO Y VALORACIÓN DE SUELOS DE CULTIVO SECTOR BENI-LA PAZ A PARTIR DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN DE FOSFORO 32

(Plenaria) 32

DETECCIÓN TEMPRANA DE MILDIU (*PERONOSPORA VARIABILIS*) EN QUINUA (*CHENOPODIUM QUINOA*) 54

(Plenaria) 54

Lic. CLAURE MOLLO MICAELA REYNA 54

VALORIZACION DE RESIDUOS DEL MUTÚN PARA SÍNTESIS DE NANOOXIDOS DE HIERRO Y APLICACIÓN EN ADSORCIÓN DE Cd^{2+} EN AGUAS Y FILTROS CERÁMICOS DE BAJO COSTO 69

(Plenaria) 69

M. Sc. FLORES HUANCA XENIA NICOLINA 69

OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS A PARTIR DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA VENDIMIA (SEMILLAS DE UVA CABERNET) 102

(Plenaria) 102

Ing. HUANCA ALAVI VIVIANA 102

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDONES EXTRAÍDOS DE DIFERENTES TUBÉRCULOS DEL DEPARTAMENTO DE LA PAZ 129

(Plenaria) 129

M. Sc. HUANCA LOPEZ SUSANA 129

NUEVA RUTA DE SÍNTESIS ATRANO/HIDRO-SOLVOTERMAL PARA EL CONTROL DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA DE $Li_4Ti_5O_{12}$ A TRAVÉS DEL USO DE TOHAC's 150

(Plenaria) 150

M. Sc. POZADAS ZAMBRANA LUZ JIMENA 150

POTENCIAL BIOPESTICIDA CONTRA PLAGAS DEL CULTIVO DE OREGANO A PARTIR DE RESIDUOS DE QUINUA Y PLANTAS NATIVAS DEL ALTIPLANO BOLIVIANO 173
(Plenaria).....173
Lic. Santos León Quispe Achu.....173
EFECTO DE FACTORES BIÓTICOS Y ABIÓTICOS EN LA PRODUCCIÓN DE FLAVONOIDES TOTALES, LUTEOLLINA Y ACACETINA, EN BACCHARIS LATIFOLIA.....181
(Plenaria).....181
M. Sc. Silvia E. Ramos Paredes.....181
CUANTIFICACIÓN DE LUTEOLINA EN CÁSCARAS DE MANÍ (ARACHIS HYPOGAEA) EN CULTIVARES DE BOLIVIA.....191
(Plenaria).....191
M. Sc. ANGELA JHAMILKA SAN MARTÍN ORTIZ.....191
ESTUDIO FITOQUÍMICO Y DE CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE *BACCHARIS BOLIVIENSIS* 207
(Plenaria).....207
M.Sc. PATRICIA YAQUELIN SUXO TUTILA.....207
EVALUACIÓN HIDROQUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN LA MICROCUENCA ICHALAYA Y SU IMPACTO EN EL DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA REGIÓN DE CARABUCO.....213
(Plenaria).....213
Dra. SULEMA NIEVES VALDEZ CASTRO.....213
COMUNICACIONES CIENTÍFICAS.....233
EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DEL BIOETANOL EN LA PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE ETILENO.....234
(Comunicación).....234
M.Sc. BRAYAN ANDRÉS CANCARI MAMANI.....234
POTENCIAL FOTOPROTECTOR DE DOS TOLAS DEL GENERO *PARASTREPHIA* DEL ALTIPLANO BOLIVIANO 248
(Comunicación).....248
Lic. ERIK CLAVIJO SANTIAGO TARQUI.....248
REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA – EVALUANDO EL POTENCIAL DE DISTINTAS MATERIAS PRIMAS 255
(Comunicación).....255
M.Sc. RONALD MAURICIO LARA PRADO.....255

POTENCIAL TÉCNICO-ECONÓMICO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CARMÍNICO EN LA REGIÓN DE RÍO ABAJO: UNA ALTERNATIVA BIOTECNOLÓGICA BASADA EN EL APROVECHAMIENTO DE *OPUNTIA FICUS-INDICA* 262

(Comunicación) 262

Lic. ANGEL MALDONADO MONTAÑO 262

FUNCIONALIDAD DE LÍPIDOS Y COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DE ORIGEN VEGETAL COMO COMPLEMENTO POTENCIAL PARA FORTALECER LA NUTRICIÓN EN LA ACUICULTURA BOLIVIANA 268

(Comunicación) 268

Lic. MIRANDA FLORES DANIELA BEATRIZ 268

POSTER CIENTÍFICO 278

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN LA Parastrephia quadrangularis 279

(Poster) 279

MAGNELY ARIAS ILARI 279

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGAS RICO EN METANO MEDIANTE ELECTRODIGESTIÓN ANAEROBIA EMPLEANDO CÁSCARA DE NARANJA COMO SUSTRATO 291

(Poster) 291

Egr. LIMBERTH EDDY ARUQUIPA COCA 291

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS ÓPTIMOS PARA MÁXIMA EFICIENCIA DE B-1,3-1,4-GLUCANASA RECOMBINANTE EN LA DEGRADACIÓN DE B-GLUCANOS DE AVENA (AVENA SATIVA) 296

(Poster) 296

Lic. MARÍA FERNANDA CÁCERES CRUZ 296

MOLECULAR DOCKING ANALYSIS OF 1,8-CINEOLE WITH SARS-COV-2 MAIN PROTEASE MPRO AND MACRODOMAIN MACI: INSIGHTS INTO POTENTIAL WEAK INTERACTIONS 301

(Poster) 301

Ph. D. VÍCTOR HUGO CAVERO-OLGUIN 301

SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Cu/MgO-Al2O3 PARA LA DESHIDROGENACION DE BIOETANOL (Poster) 323

Egr. VÍCTOR ALFREDO CHAVEZ HERRERA 323

CALIDAD HIDROQUÍMICA DE AGUAS DE CONSUMO EN LOS MUNICIPIOS DE CURAHUARA DE CARANGAS Y TURCO DEL DEPARTAMENTO DE ORURO 331

(Poster) 331

Lic. NANCY CHAVEZ PACO..... 331

INVESTIGACIÓN DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN ACEITES COMESTIBLES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 339

(Poster) 339

NATALIE NICOLE ESCOBAR FLORES.....339

POTENCIAL DE LA ARCILLA PHASA COMO SOPORTE CATALÍTICO: EVALUACIÓN TEXTURAL PRELIMINAR (Poster).....343

Ing. IVAN GABRIEL LARICO LOAYZA 343

OBTENCIÓN DE ZEOLITAS TIPO LTA MODIFICADAS CON MG A PARTIR DE ARCILLAS DE MICAYA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO CONSTITUYENTE DE DETERGENTES (Poster) 348

CARLA MIRELLA LARUTA MACO CHAPI 348

HIDROQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA EMPLEADA PARA EL CONSUMO HUMANO EN LA CUENCA BAJA DEL RÍO LAUCA 353

(Poster) 353

Lic. LEONOR NINA MOLLISACA.....353

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE LITIO TITANIO ($LI_4TI_5O_{12}$) MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI (RUTA CITRATO).....359

(Poster) 359

Lic. SAÚL BENJAMIN PAYE FERRANO.....359

Presentación

Con gran satisfacción presentamos las Memorias Científicas del I Congreso Internacional de Ciencias Puras y Naturales (CI-FCPN), publicación que reúne y preserva una selección de los trabajos de investigación presentados durante las jornadas académicas desarrolladas los días 19, 20 y 21 de mayo, en el marco de este importante encuentro científico organizado por la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés (FCPN–UMSA).

El I Congreso Internacional de Ciencias Puras y Naturales (CI-FCPN) se constituyó en un espacio de encuentro, intercambio y difusión del conocimiento científico, congregando a investigadores, docentes, profesionales y estudiantes en torno a las principales problemáticas, avances y perspectivas de las ciencias puras, la tecnología y la innovación, su desarrollo permitió fortalecer el diálogo académico y científico, generando un escenario propicio para la presentación de resultados de investigación y el establecimiento de vínculos entre diferentes comunidades académicas.

Las presentes memorias constituyen un registro documental de la producción científica presentada durante el Congreso, organizada en las áreas de Biología, Estadística, Física, Informática, Matemáticas y Química, cada una de estas áreas representa un componente fundamental del quehacer científico de la Facultad y, al mismo tiempo, refleja la diversidad de enfoques, metodologías, problemas de investigación y resultados que caracterizan a las ciencias puras y sus aplicaciones.

La recopilación de estos trabajos tiene como propósito fundamental preservar, sistematizar y difundir el conocimiento científico generado y socializado durante el evento, proporcionando a investigadores, docentes, estudiantes y demás miembros de la comunidad académica una fuente de consulta que permita conocer las investigaciones presentadas y favorecer su posterior análisis, discusión y aprovechamiento académico.

La publicación de estas memorias adquiere, además, especial relevancia como instrumento de memoria institucional, puesto que documenta una experiencia académica y científica que contribuye al fortalecimiento de la investigación y la innovación en la Facultad de Ciencias Puras y Naturales, en este sentido, la memoria trasciende la función de recopilar trabajos científicos y se constituye en un testimonio del compromiso institucional con la generación, difusión y transferencia del conocimiento.

El desarrollo del Congreso fue posible gracias a la participación y colaboración de investigadores, docentes, estudiantes, autoridades universitarias, personal administrativo y equipos de apoyo, cuyo esfuerzo conjunto permitió llevar adelante las actividades académicas y científicas programadas, a todos ellos expresamos

nuestro reconocimiento por su contribución al fortalecimiento de este espacio de intercambio científico.

De manera particular, esta publicación representa una oportunidad para visibilizar el trabajo de los investigadores y jóvenes científicos, reconociendo el valor de sus aportes y promoviendo una cultura académica orientada hacia la investigación, la innovación, la colaboración interdisciplinaria y la comunicación científica.

Asimismo, estas memorias constituyen una base para proyectar futuras iniciativas académicas y científicas, favoreciendo la continuidad de espacios de encuentro entre investigadores de diferentes disciplinas e instituciones, la generación y difusión sistemática de este tipo de productos contribuye a consolidar una comunidad científica activa y comprometida con los desafíos contemporáneos de la ciencia, la tecnología y la innovación.

Invitamos a la comunidad universitaria, científica y académica a consultar estas memorias como una expresión del trabajo investigativo desarrollado en las diferentes áreas de las Ciencias Puras y Naturales, esperamos que los trabajos aquí reunidos sirvan como fuente de referencia, inspiración y punto de partida para nuevas investigaciones, colaboraciones y propuestas que contribuyan al desarrollo científico y tecnológico de nuestra sociedad.

Finalmente, expresamos nuestro reconocimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización del I Congreso Internacional de Ciencias Puras y Naturales (CI-FCPN) y la posterior consolidación de esta publicación, la presente memoria representa no solo el resultado de un encuentro científico, sino también el compromiso permanente de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales con la excelencia académica, la investigación y la construcción colectiva del conocimiento.

COMITÉ ORGANIZADOR

CONFERENCIAS MAGISTRALES Y PLENARIAS

DISTRIBUCIÓN GEOQUÍMICA Y DISPONIBILIDAD DE ELEMENTOS ESENCIALES Y TÓXICOS EN SUELOS AGRÍCOLAS DEL MUNICIPIO DE COLQUENCHA DEL ALTIPLANO BOLIVIANO

(Plenaria)

M. Sc. ROMEL EMIL ARUQUIPA BUITRE
raruquipab@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Romel Aruquipa es Magíster en Ciencias Químicas por la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). Actualmente, se desempeña como investigador en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la misma casa de estudios, especializándose en las áreas de Química Ambiental e Hidroquímica.

Inició su trayectoria científica colaborando en diversos proyectos del IIQ durante su formación. Desarrolló su tesis de licenciatura en los laboratorios del Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN, actualmente ABEN). Su formación especializada incluye cursos internacionales en Radioquímica realizados en Buenos Aires y Montevideo, así como estudios en Fluorescencia de Rayos X en la Ciudad de México.

Resumen

Se evaluó la distribución geoquímica y la disponibilidad de elementos esenciales como el hierro (Fe), manganeso (Mn), cobre (Cu), zinc (Zn) y potencialmente tóxicos como (As), cadmio (Cd), plomo (Pb) en suelos agrícolas de Colquencha, La Paz. Se aplicó un procedimiento de extracción secuencial BCR (Community Bureau of Reference) a muestras de suelo recolectadas hasta una profundidad de 174 cm. La eficiencia del método se validó comparando la suma de las fracciones intercambiable (F1), reducible (F2), oxidable (F3) y residual (FR) realizado mediante digestión ácida de ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl). La distribución y movilidad de los elementos estuvieron influenciadas por factores geoquímicos y geoespaciales, así

como por las propiedades fisicoquímicas del suelo. Las fracciones predominantes para cada elemento fueron las siguientes:

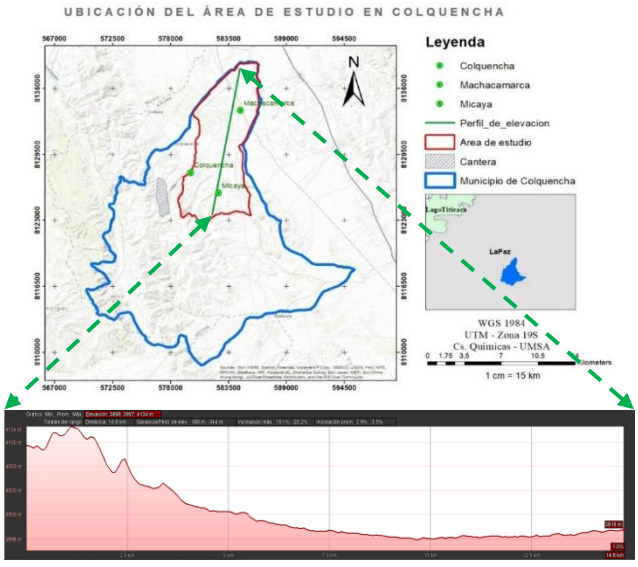
Elementos Esenciales (EE)	Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT)
Mn: FR > F2 > F1 > F3	As: FR > F2 > F3 > F1
Fe: FR > F2 > F3 > F1	Cd: FR > F2 > F1 > F3
Cu: FR > F2 > F3 ≈ F1	Pb: FR > F2 > F3 > F1
Zn: FR > F2 > F1 > F3	

Se identificó como principales factores de movilidad al Mn en las capas superficiales, al Cu en profundidades intermedias y al Cd en las profundidades mayores.

Área de estudio

El área de estudio se encuentra dentro del municipio de Colquencha que está ubicado al sur del departamento de La Paz, en la provincia Aroma (Figura 1), en la zona 19, con una altitud promedio de 3.890 m s.n.m., con una superficie de 311 km^2. Históricamente, el asentamiento poblacional ha estado vinculado a la explotación de piedra caliza, lo que dio origen a los centros urbanos de Colquencha y Marquirivi.

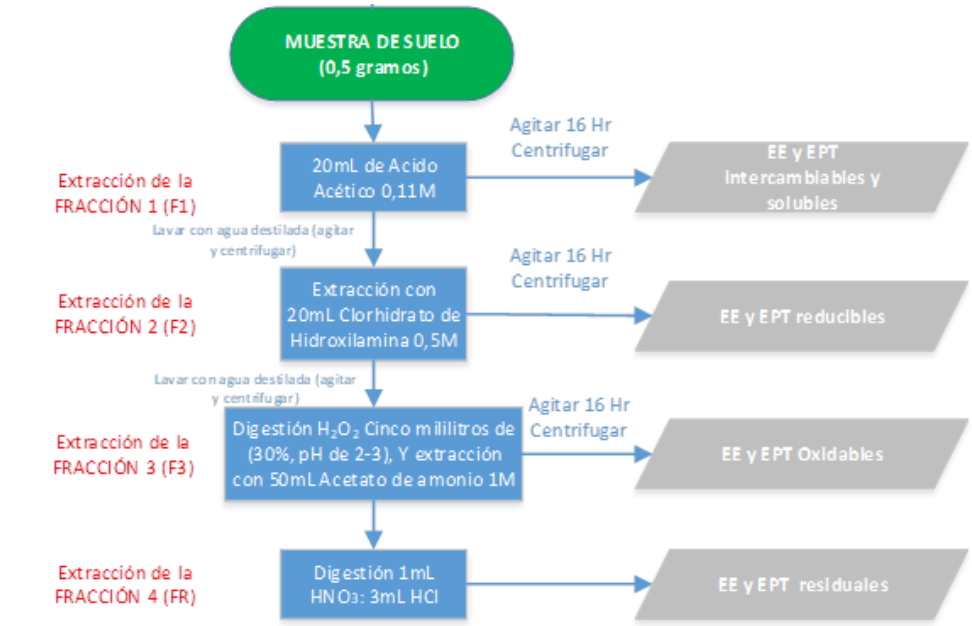
Figura No 1. Ubicación de la zona de estudio (polígono rojo), dentro del municipio de Colquencha (polígono azul), en relación al perfil de elevación (línea verde).



Extracción secuencial de los suelos

La metodología utilizada para analizar la especiación y estabilidad geoquímica de los EE y EPT en los suelos agrícolas se basó en el método BCR de extracción secuencial desarrollado y estandarizado por la Community Bureau of Reference (BCR). Este método clasifica los metales en fracciones solubles en ácido/intercambiables (Fracción 1, F1), reducibles (Fracción 2, F2), oxidables (Fracción 3, F3), una fracción residual (FR) Este protocolo fue adaptado en cuanto a concentraciones, pH y volúmenes de reactivos, y se complementó con un análisis pseudo total tras una digestión con agua regia formada con ácido nítrico (HNO_3)/ácido clorhídrico (HCl) para comparar resultados (Figura 2), con el fin de evaluar tanto el contenido total como la movilidad potencial de EE y EPT, considerando su disponibilidad bajo posibles cambios en condiciones ambientales como la acidez y el potencial redox.

Figura No 2. Descripción de la extracción secuencial BCR de cuatro pasos y digestión directa de la muestra



.

Análisis por Extracción secuencial BCR de EE y EPT

En la Tabla 4, se puede observar la distribución general de los EE en el área de estudio, en los suelos superficiales, La distribución de Mn esta principalmente en las fracciones reducible (Mn-F2) y residual (Mn-FR), con promedios de 490,9 mg/kg (37,6 %) y 466,4 mg/kg (38,8 %), respectivamente. La fracción intercambiable (Mn-F1),

que representa la forma más disponible, es menor pero más alta en suelos superficiales (214,0 mg/kg, 17,0 %) que en otras profundidades. Esto indica que, en la superficie, hay mayor presencia de Mn potencialmente disponible, aunque la mayoría sigue siendo no móvil y estable, adsorbida en óxidos. Las concentraciones de Fe en los perfiles muestran cantidades diferentes (Figura 3c); sin embargo, las proporciones en % son similares (Figura 3d). Las cantidades de Fe en suelos superficiales, se encuentra principalmente en las fracciones residual (Fe-FR) y reducible (Fe-F2), con concentraciones superiores a 20 g/kg (Tabla 1). La fracción intercambiable (Fe-F1), que representa la forma más disponible, es muy baja con un promedio aproximado de 51,2 mg/kg, que representa menos del 0,06% del Fe total. Esto indica que el Fe superficial está mayormente en formas no disponibles, estables y asociadas a óxidos.

Las concentraciones de Mn-F2 y Fe-F2, y relacionado con las bajas concentraciones en relación a la MO reportado por Muñoz en 2015, y al ser un ambiente semiárido, podría indicar que no existe una reducción natural de Mn y Fe, por lo tanto, una baja disponibilidad de Mn-F2 y Fe-F2.

En el área de estudio, las concentraciones totales de Cu presentan un rango de 7,2 a 31,9 mg/kg, de la distribución por fracciones, se evidencia que el Cu intercambiable (Cu-F1) alcanza un promedio de 1,5 mg/kg en el nivel superficial, con su máxima concentración en la calicata CM4. Las fracciones reducible (Cu-F1) y oxidable (Cu-F3) mantienen concentraciones del mismo orden (1,5 y 1,8 mg/kg respectivamente); las proporciones de Cu-F3 son similares en todas las muestras; además, que presentan una menor DE (Tabla 1 y Figura 3f), esto podría presentar una estabilidad o poca disponibilidad de Cu-F3. La fracción residual (Cu-FR) es dominante, representando ≥50% del total, con un promedio de 5,6 mg/kg en superficie y valores máximos de 20,8 mg/kg en muestras arcillosas como CC2-4. La movilidad del Cu-F1 está limitada por su adsorción en arcillas e intercambio con calcio, esto debido a que ambos son cationes divalentes.

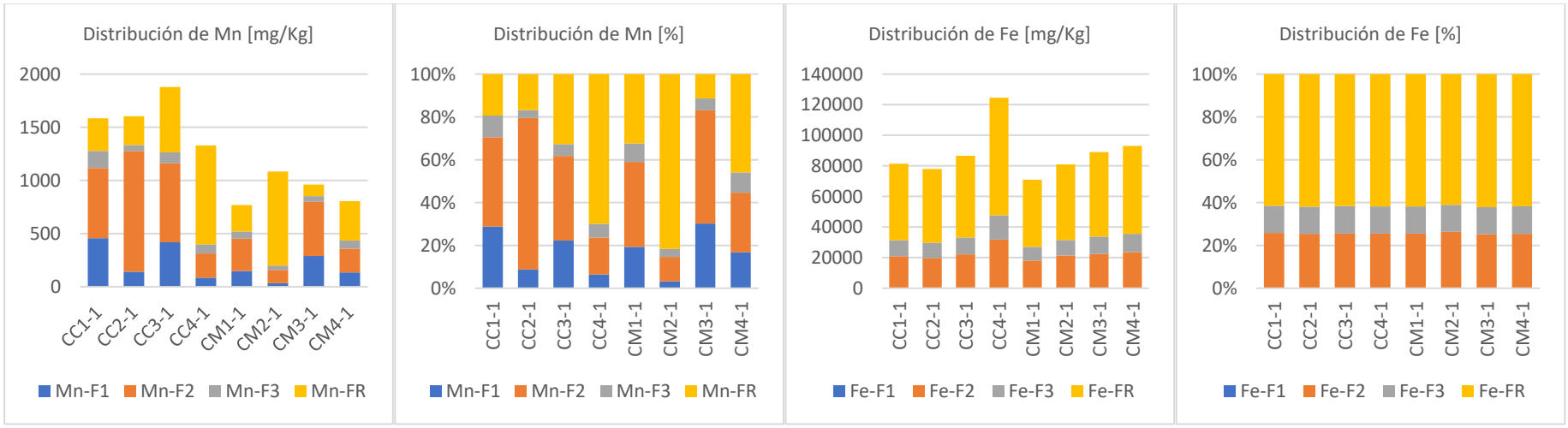
Tabla No 1. Resumen estadístico de las concentraciones y proporciones de la distribución de los EE y su disponibilidad según el método BCR

Fracción		Promedio		Máximo		Mínimo		DE
		[mg/kg]	%	[mg/kg]	%	[mg/kg]	%	
(Mn-F1)	F. Intercambiable	214,0	17,0	456,9	30,6	34,95	3,17	156,42
(Mn -F2)	F. Reducible	490,9	37,6	1135,5	70,8	123,60	11,37	341,62
(Mn -F3)	F. Oxidable	80,4	6,6	159,3	10,1	41,02	3,61	37,37
(Mn - FR)	F. Residual	466,4	38,8	928,5	81,6	109,10	11,32	306,65
(Fe-F1)	F. Intercambiable	51,2	0,06	73,3	0,09	42,03	0,05	9,63
(Fe -F2)	F. Reducible	22493,3	27,6	31763,6	39,0	18046,2	22,18	4113,85
(Fe -F3)	F. Oxidable	11212,4	13,8	15821,3	19,4	9039,20	11,11	2067,08
(Fe -FR)	F. Residual	54299,9	66,7	76903,8	94,5	43794,9	53,82	10085,2
(Cu-F1)	F. Intercambiable	1,5	12,0	3,7	26,4	0,79	7,09	1,05
(Cu -F2)	F. Reducible	4,2	32,0	8,3	51,8	1,96	16,66	2,15
(Cu -F3)	F. Oxidable	1,8	14,2	3,2	22,7	1,16	9,50	0,65
(Cu -FR)	F. Residual	5,2	41.8	7,3	62,0	2,97	21,31	1,51
(Zn-F1)	F. Intercambiable	4,4	2,5	7,8	4,5	2,33	1,11	1,97
(Zn -F2)	F. Reducible	7,0	4,0	11,3	5,9	4,40	2,53	2,08
(Zn -F3)	F. Oxidable	2,9	1,6	4,7	2,7	1,01	0,74	1,25
(Zn -FR)	F. Residual	165,4	91,9	201,3	95,4	134,25	89,23	23,43

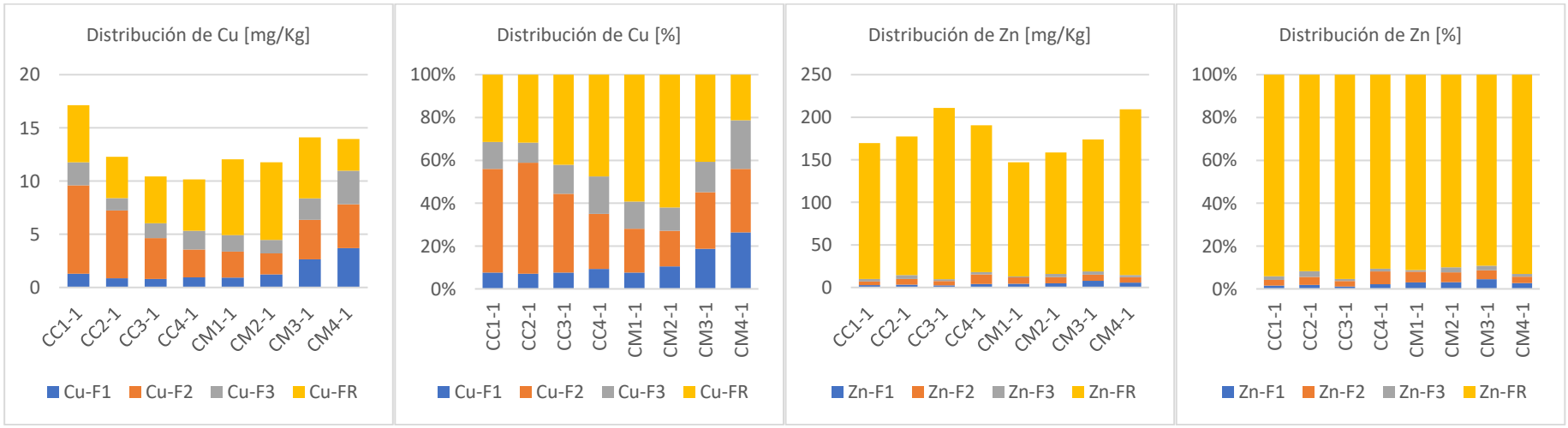
La distribución de Zn presenta concentraciones totales entre 36,6 y 263,9 mg/kg; su fracción intercambiable (Zn-F1) aumenta con la profundidad (Tabla 1) (4,4 mg/kg en superficie), la reducible (Zn-F2) muestra valores similares en niveles superficial y medio (11,2 mg/kg en CC4-1), y la oxidable (Zn-F3) presenta bajas concentraciones (2,9 mg/kg en superficie).

La fracción residual (Zn-FR) es claramente dominante (>71%), alcanzando 165,4 mg/kg en el nivel superficial. Se observa que mientras el Zn-FR predomina especialmente en superficie y en la mayoría de las muestras (Figura 3g y 3h), las fracciones Zn-F1 y Zn-F2 incrementan su movilidad con la profundidad. Los principales factores que influyen en esta distribución son la textura arcillosa, la presencia de óxidos/hidróxidos de Fe/Mn/Al y la MO. La importancia de que los EE sean considerados micronutrientes radica en su disponibilidad para el desarrollo y crecimiento de las plantas de cultivo, así como en los problemas de deficiencia o contaminación asociados a su concentración en los suelos agrícolas[4]. Desde este punto de vista, se puede clasificar que el Zn, en su mayor proporción, no se encuentra disponible, ya que presenta una elevada presencia en la FR en comparación con las demás fracciones obtenidas en la extracción secuencial (Figura 3h). De manera similar, aunque en menor medida, se observan altas concentraciones de Fe en la fracción residual y bajas concentraciones en la fracción intercambiable (Figura 3d). En el caso del Cu y Mn, las fracciones

potencialmente disponibles dependen principalmente de condiciones oxidantes y reductoras, y en menor medida de la fracción intercambiable (Figuras 3b y 3f). En conjunto, estos resultados sugieren que, para estos suelos agrícolas, podría existir una probable deficiencia de EE.



4a. 4b. 4c. 4d.



4e. 4f. 4g. 4h.

Figura No 1. Distribución de las fracciones BCR de los EE de los perfiles. 4a y 4b) muestran la distribución en concentraciones y las proporciones en porcentaje de Mn. 4c y 4d) muestran de Fe. 4e y 4f) de Cu, y 4g y 4h) de Zn

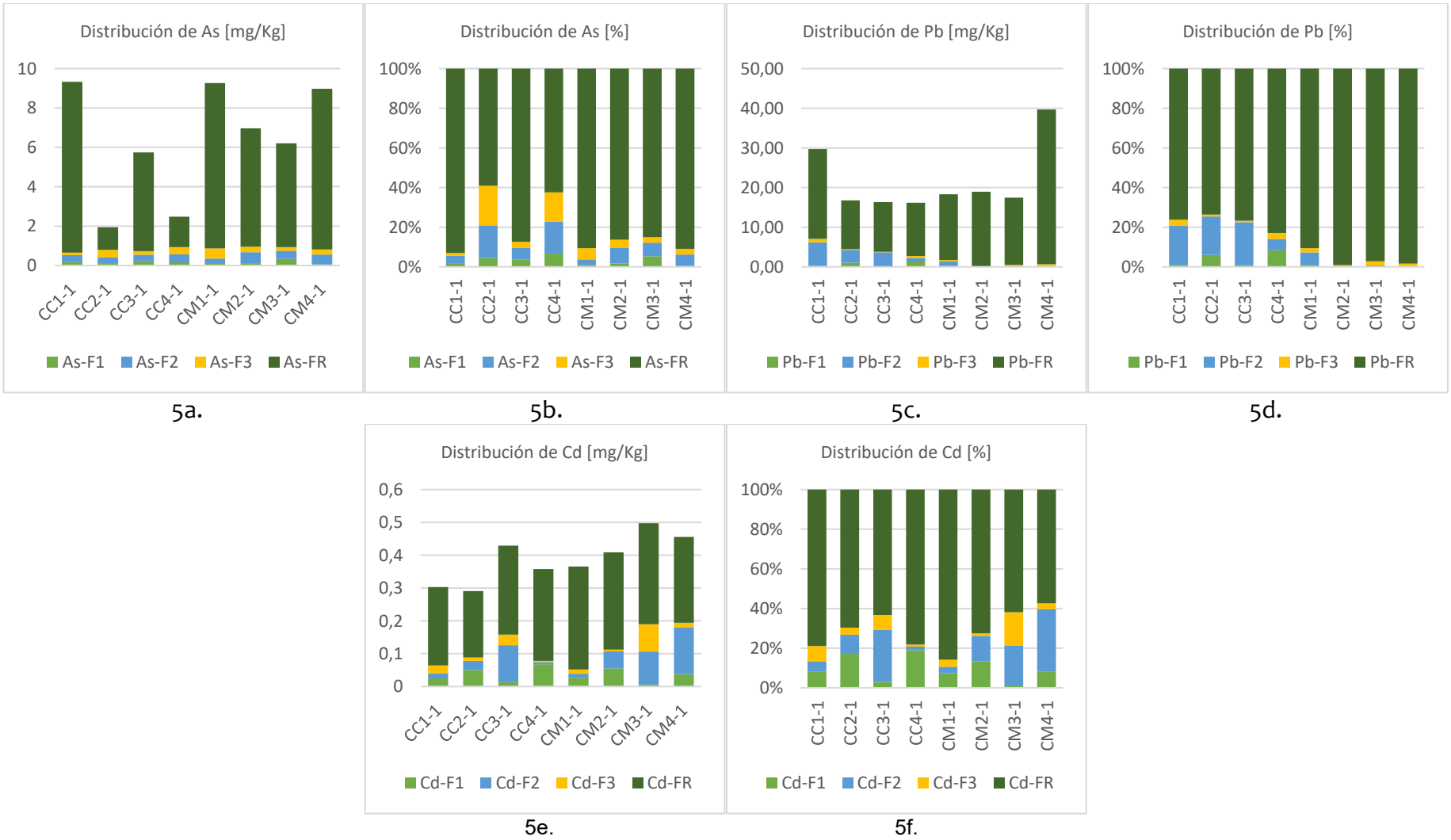


Figura No 2 Distribución de las concentraciones de los EPT de los perfiles. 5a y 5b) indica la distribución en concentraciones y proporción de As. 5c y 5d) de Pb. 5e y 5f) de Cd.

Las concentraciones de EPT en las muestras de suelos se puede apreciar en la Tabla 2, el As presenta concentraciones totales entre 1,7 y 17,5 mg/kg, predominando la fracción residual (As-FR) con un promedio de 5,5 mg/kg, mientras que las fracciones intercambiable (As-F1) y reducible (As-F2) muestran valores bajos (As-F2 en CC2-1: 0,32 mg/kg). El Cd registra concentraciones totales bajas (0,2–0,5 mg/kg), con predominio de la fracción residual (Cd-FR). Los promedios y DE similares sugieren la existencia de un equilibro entre Cd-F1 y Cd-F2. Las concentraciones de Pb oscilan entre 12,9 y 44,0 mg/kg, siendo casi inmóvil (95% Pb-FR), aunque con concentraciones moderadas de Pb-F2 (oxidables) en superficie (CC1-1: 5,88 mg/kg). La movilidad de estos metales está controlada por su adsorción por óxidos de Fe/Al/Mn, MO y probable formación de complejos de esfera interno.

Tabla No 2. Resumen estadístico de las concentraciones y proporciones de la distribución de los EPT y su disponibilidad según el método BCR

Fracción	**Promedio**		**Máximo**		**Mínimo**		**DE**
	[mg/kg]	**%**	**[mg/kg]**	**%**	**[mg/kg]**	**%**	
(As-F1) F. Intercambiable	0,15	3,24	0,33	6,65	0,05	0,60	0,09
(As-F2) F. Reducible	0,40	8,29	0,57	16,54	0,26	2,81	0,09
(As-F3) F. Oxidable	0,28	6,76	0,52	19,88	0,12	1,28	0,09
(As-FR) F. Residual	5,53	81,79	8,67	93,02	1,15	59,15	2,88
(Cd-F1) F. Intercambiable	0,04	13,77	0,07	26,71	0,01	2,44	7,22
(Cd -F2) F. Reducible	0,03	11,81	0,07	27,83	0,001	1,23	7,53
(Cd -F3) F. Oxidable	0,02	8,12	0,03	10,24	0,01	4,74	2,31
(Cd -FR) F. Residual	0,22	85,14	0,25	98,42	0,16	63,55	7,02

(Pb-F1) F. Intercambiable	0,39	2,18	1,34	8,31	0,02	0,09	0,50
(Pb -F2) F. Reducible	1,87	9,22	5,88	21,66	0,02	0,09	2,14
(Pb -F3) F. Oxidable	0,39	1,84	0,90	3,01	0,13	0,67	0,26
(Pb -FR) F. Residual	19,03	86,83	39,02	99,12	12,35	73,64	8,80

CONCLUSIONES

La distribución de EE y EPT en los suelos varía según factores fisiográficos geomorfológicos y edafológicos, siendo menor en suelos arenosos por su baja capacidad de retención. El sistema de rotación de cultivos (aynokas) influye principalmente en propiedades fisicoquímicas como la materia orgánica y la conductividad eléctrica, sin afectar significativamente a los micronutrientes.

Los EE más abundantes son Fe y Mn; mientras, entre los EPT destacaron el Pb y As, aunque en niveles normales según estándares de calidad ambiental del Perú. Las muestras se distribuyen en colinas y llanuras con gran heterogeneidad edafológica y geomorfológica para los EE y EPT. Por el contrario, no hay variabilidad significativa entre las muestras de colinas y llanuras, de acuerdo al pH, CE, acidez, MO y P, demostrando homogeneidad por estratos en los suelos de esta región. La fertilidad de los suelos agrícolas en estudio, depende más de sus características fisicoquímicas que de la disponibilidad de EE, sobre todo con fracciones disponibles de Cu y Mn. Por otro lado, la mayor cantidad de EPT se encuentran en las fracciones residuales, dentro de un contexto influido por la topografía y la rotación de cultivos. A pesar de la intensa actividad antrópica en la zona de estudio, como la explotación de piedra caliza y arcilla en Micaya.

RECONOCIMIENTOS

Los autores expresan su profundo agradecimiento a Sulema Nieves Valdez Castro y María Isabel Chambi Tapia por su valioso apoyo. Asimismo, se agradece al programa ASDI- Suecia, subprograma Hidrogeología & Biogeoquímica Agua/Suelo

(UMSA/ASDI TB-BRC 54100087), por el soporte financiero. Así como el soporte tecnológico brindado por los proyectos con financiamiento internacional OIEA "Developing Integral Management of Water Resources in the South Lipez Province Using Isotope Hydrology, BOL 7005" y "Evaluating the impact of heavy metals and other pollutants on soils contaminated by anthropogenic activities and natural origin, ARCAL RLA 5089" y proyectos con financiamiento nacional "Caracterización del recurso suelo agrícola y agua para consumo humano/riego del municipio de Colquencha" y Diagnostico de la Calidad de Agua potable de la Ciudad de La Paz.

ESTUDIO COMPUTACIONAL DEL DOPAJE POR SUSTITUCIÓN Y EFECTOS DE CAPA CERRADA EN BIVO: UN ENFOQUE DE DISEÑO RACIONAL MEDIANTE DFT

(Plenaria)

CARDENAS T. EDGAR V.

evcardenas@umsa.bo

Semblanza:

Ph.D. en Tecnología Química por la Universidad Tecnológica de Luleå (2019) y Licenciado en Ciencias Químicas por la UMSA (2012). Docente Titular e investigador en el Instituto de Investigaciones Químicas de la FCPN. Experto en ciencia de materiales —catalizadores, adsorbentes y materiales electroactivos—, su trabajo se orienta a la química computacional aplicada a la química verde. Emplea simulaciones para estudiar propiedades de los materiales e identificar candidatos potenciales para hidrógeno verde. Su labor académica utiliza el modelado teórico para el descubrimiento de materiales sostenibles, permitiendo una exploración científica eficiente que contribuye al ahorro de recursos y tiempo de experimentación.

Resumen

El diseño racional de materiales mediante métodos computacionales permite optimizar la eficiencia de los semiconductores antes de su síntesis experimental. En este trabajo, se investigó la estructura electrónica del vanadato de bismuto $BiVO_4$ mediante la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT) incorporando la corrección de Hubbard (U). Se determinó que el funcional GGA-PBE subestima el band gap del $BiVO_4$ prístino a un valor de 2.14 eV, mientras que el valor experimental es de 2.4 eV. El uso de la corrección de Hubbard sobre el orbital 3d del vanadio con valores de $U_{V\text{-}3d}$ = 3.5 y $U_{V\text{-}3d}$ = 5.0 eV, provoca el aumento del band

gap a 2.24 eV y 2.39 eV, respectivamente, recuperando la concordancia con el valor experimental del $BiVO_4$. Posteriormente, se evaluó el impacto del dopaje sustitucional de azufre (S) en concentraciones del 6.25% y 12.5%. Los resultados revelan que el azufre introduce estados S-3p que elevan el máximo de la banda de valencia, reduciendo el gap hasta 1.71 y 0.42 eV respectivamente. El azufre en altas concentraciones forma una banda de impurezas, ocasionando la reducción del band gap. Este estudio valida la metodología DFT+U como una alternativa eficiente para la ingeniería de bandas en semiconductores complejos.

Palabras clave: DFT, Dopaje, $BiVO_4$, Corrección de Hubbard, banda prohibida

Introducción

La búsqueda de alternativas energéticas sostenibles ha posicionado a la fotocatálisis usando semiconductores como una de las rutas más prometedoras para la producción de hidrógeno verde y la degradación de contaminantes orgánicos (1–3). En este contexto, el vanadato de bismuto ($BiVO_4$), específicamente en su fase monoclínica tipo scheelita, ha emergido como un candidato líder debido a su estabilidad química, baja toxicidad y, fundamentalmente, su capacidad de absorción en el espectro de luz visible (4,5). Sin embargo, a pesar de su potencial teórico, la eficiencia del $BiVO_4$ en aplicaciones como la descomposición del agua sigue limitada por una lenta cinética de transferencia de carga y una recombinación prematura de los pares electrón-hueco (6).

Antes de emprender costosos y prolongados esfuerzos en el laboratorio, resulta imperativo comprender a fondo las propiedades electrónicas del material. El conocimiento preciso de la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS) y las hibridaciones orbitales permite predecir el comportamiento de los portadores de carga bajo iluminación. En la actualidad, es posible diseñar estructuras con propiedades optimizadas mediante el diseño racional de materiales, una metodología que utiliza la simulación computacional para explorar modificaciones químicas como el dopaje por sustitución, generación de defectos y otros que mejoren la respuesta fotocatalítica antes de su obtención experimental (7,8).

Desde la perspectiva de la teoría de la funcional de la densidad (DFT), la descripción precisa de la estructura electrónica del $BiVO_4$ representa un desafío significativo. Los funcionales tradicionales basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA), como el PBE (9), tienden a subestimar sistemáticamente el ancho de banda prohibido (*band gap*). Esta deficiencia técnica surge de la incapacidad de estos funcionales para corregir el error de auto-interacción electrónica (10), lo cual es particularmente crítico en sistemas con electrones localizados en orbitales d y f. Para el $BiVO_4$, donde el mínimo de la banda de conducción está dominado por estados V 3d (11), esta subestimación puede derivar en interpretaciones erróneas sobre la capacidad de absorción óptica del material.

Si bien los funcionales híbridos como el HSE06 ofrecen una corrección superior del *band gap*, su demanda de recursos computacionales es prohibitiva para sistemas complejos o superceldas de gran tamaño necesarias para estudiar el dopaje. En escenarios de recursos limitados, el método DFT+U emerge como una alternativa viable y eficiente. Al incorporar un término de Hubbard (U), esta metodología penaliza la ocupación parcial de los orbitales localizados, logrando una descripción de la estructura electrónica que guarda una estrecha concordancia con los valores experimentales (12,13).

Un aspecto fundamental del estudio de bandas en este material es el rol de los efectos de capa cerrada del bismuto. La literatura señala que la hibridación entre los orbitales Bi 6s y O 2p eleva el máximo de la banda de valencia, reduciendo el gap y favoreciendo la movilidad de los huecos (8).

El empleo de métodos computacionales constituye un recurso de gran capacidad para el descubrimiento de nuevos materiales, así como para la predicción de sus propiedades y aplicaciones específicas. No obstante, el diseño de estos nuevos materiales no solo debe atender a la respuesta electrónica, sino también a la estabilidad del cristal. Como sugieren estudios sobre la termodinámica de defectos y modelos de ocupación (14), la distribución de los dopantes en la red y el

emparejamiento equilibrado de los mismos son factores determinantes para la viabilidad de las fases sintetizadas.

Bajo este enfoque, el presente trabajo, explora cómo la sustitución aniónica de oxígeno por azufre modifica este delicado equilibrio electrónico se propone evaluar sistemáticamente el impacto de la corrección de Hubbard y la concentración de dopaje por azufre. A través de este análisis, buscamos proporcionar una hoja de ruta teórica que facilite la creación de materiales con propiedades optoelectrónicas superiores para aplicaciones en energía limpia.

Metodología

Las optimizaciones estructurales, densidad de estados (DOS) y simulaciones de bandas fueron obtenidas utilizando la teoría de la densidad funcional (DFT) en *Quantum ESPRESSO v 7.5* (15–17) y los modelos estructurales fueron realizados usando *VESTA v 3.5.8* (18). Se usaron funcionales de intercambio-correlación de gradiente generalizado (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (9) con pseudo potenciales "*Ultrasoft Pseudo Potentials (USSP)*" de la librería SSSP *PBE precision v1.3.0* (19). Un análisis inicial se realizó sin correcciones de Hubbard. Posteriormente se incorporaron correcciones de Hubbard (U) para los orbitales 3d del Vanadio con valores de 3.5 y 5 eV con fines comparativos. La estructura inicial de la celda unitaria de $BiVO_4$ con estructura tipo scheelita monoclinica (clinobisvanita) con grupo espacial C2/c (15) compuesta por 24 átomos, con parámetros de red a = 7.2076 Å, b = 11.4848 Å, c = 5.0954 Å, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 134.9812°$, obtenida de la *Crystallography Open Database* (COD) (20). A partir de esta geometría, se realizaron los cálculos de optimización estructural, densidad de estados (DOS) y estructura de bandas, las propiedades electrónicas se calcularon con una malla Monkhorst-Pack de "puntos-K" de 4x4x4 con un corte de energía de 45 Ry, densidad de carga de 450 Ry. El dopaje con azufre se modeló en una supercelda de 24 átomos mediante dos niveles de sustitución: un ~6% (1S) y un ~12% (2S). En el caso del 12%, los átomos de azufre se posicionaron de forma coordinada

al mismo átomo de vanadio para simular un entorno altamente saturado en el tetraedro VO_4.

Resultados y discusión

Optimización estructural

La estructura convencional de la celda unidad del $BiVO_4$ tipo clinobisvanita se muestra en la Figura 3.

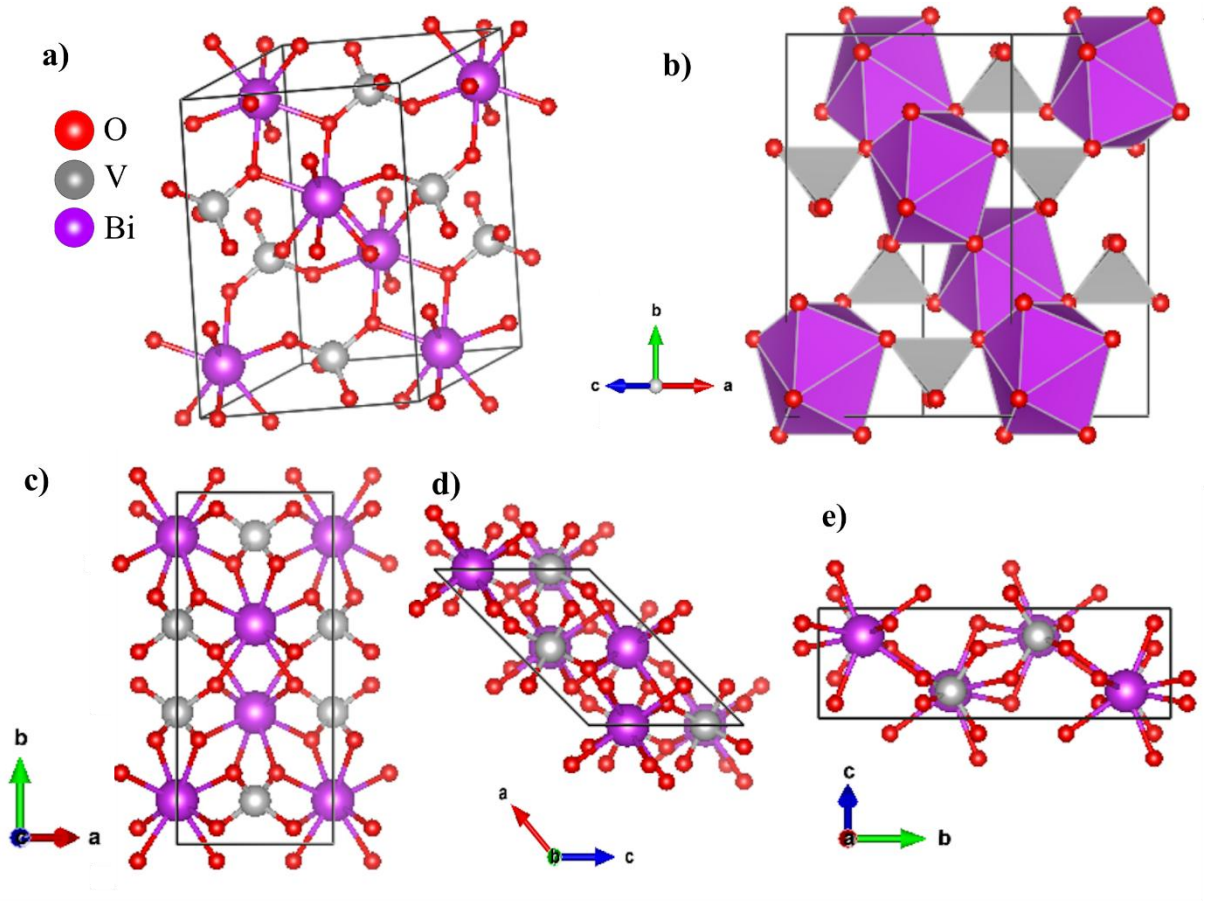


Figura 3. a) Estructura cristalina del $BiVO_4$ tipo clinobisvanita. b) Estructura poliedral del $BiVO_4$ (tetraedros de VO_4 en plomo, dodecaedros de BiO_8 en purpura). c) Vista desde el eje c. d) Vista desde el eje b. e) Vista desde el eje a.

La optimización estructural toma como configuración inicial la estructura del $BiVO_4$ obtenida de la base de datos del COD. La optimización de la celda inicial se realiza

mediante una" relajación" por el método de DFT en *Quantum espresso, utilizando pseudopotenciales USPP,* los cambios en los parámetros de red y ángulos de la celda unidad se muestran en la Tabla 1. Al contrastar estos valores con estudios previos que emplean el método de ondas planas (PAW) y pseudopotenciales ultrasuaves (USSP), se verifica que los datos obtenidos tienen consistencia con los datos observados en la literatura, validando así el procedimiento de optimización realizado.

Tabla 1. Parámetros estructurales de la celda unidad de $BiVO_4$ optimizada comparados con la celda inicial y cálculos realizados usando ondas planas (PAW)

	a (Å)	**b** (Å)	**c** (Å)	**α = γ**	**β**
Estructura inicial [a]	7.2076	11.4848	5.0954	90	134.9812
Estructura optimizada en este trabajo (USSP)	7.3379	11.7477	5.1774	90	134.8770
Calculo con PAW [b]	7.299	11.769	5.145	90	134.26
Calculo con USSP[c]	7.330	11.811	5.149	90	134.227

[a] ref (7); [b] ref (8); [c] ref (7)

Propiedades electrónicas del $BiVO_4$ puro sin corrección de Hubbard ($U_{V\text{-}3d} = 0$)

La Figura 4 muestra la estructura de bandas, el DOS total, y pDOS para los orbitales 6s y 6p del Bismuto, 3d del Vanadio y 2p del Oxígeno, calculados utilizando los

parámetros de red y las posiciones atómicas obtenidas del paso de optimización de estructura del $BiVO_4$ utilizando el funcional GGA-PBE puro es decir sin corrección de Hubbard ($U_{V\text{-}3d}$ = 0).

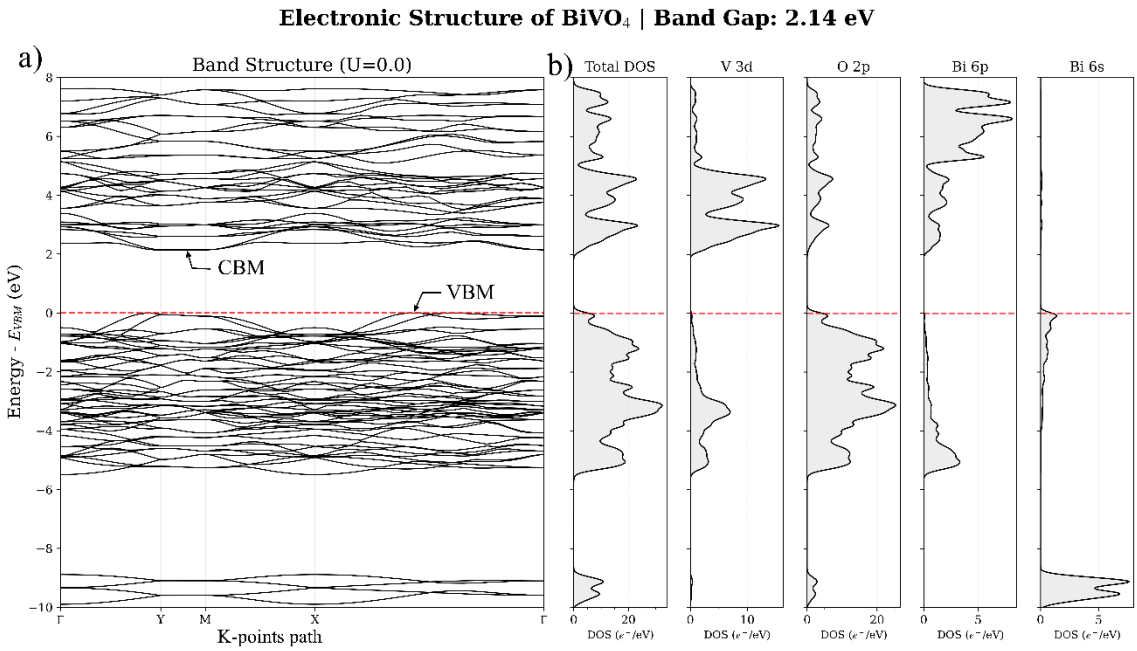


Figura 4. Propiedades electronicas calculadas para la estructura optimizada del $BiVO_4$ sin correccion de Hubbard (U V-3d = 0). a) Estructura de bandas. b) Densidad de estados total (DOS) y su proyeccion orbital (pDOS).

La banda prohibida (band gap) estimada es de 2.14 eV (Figura 4a), resultando en una subestimación respecto al valor experimental de 2.4 eV. Esto se debe a la subestimación intrínseca de los funcionales de intercambio GGA-PBE (9,10). Los puntos K correspondientes al máximo de la banda de valencia (VBM) y el mínimo de la banda de conducción (CBM) aparecen localizados en diferentes posiciones, donde la VBM se encuentra entre los puntos XΓ y la CBM entre los puntos YM, resultando en un band gap indirecto, lo cual está en concordancia con la literatura (8,11,21). El análisis de la densidad de estados (DOS), su proyección orbital (pDOS) (Figura 4b) revela que en la VBM predomina la contribución hibrida del orbital 2p del oxígeno, en y el orbital 6p del Bi que concuerda de manera adecuada con trabajos previos(5,8). Adicionalmente, se puede observar el orbital 3d del vanadio

predomina en la región del CBM adicionalmente estos orbitales se encuentran desdoblados en 2 partes debido al campo cristalino tetraédrico (orbitales $3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$ ~2 a 3 eV y orbitales $3d_{xy}, 3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ ~ 3 a 5 eV) (5,7). La desviación en el band gap inicial estimado resalta la necesidad de incorporar correcciones de Hubbard para mejorar la descripción de la correlación electrónica en los centros de vanadio.

$BiVO_4$ puro con corrección de Hubbard ($U_{V\text{-}3d}$ = 3.5)

Dados los resultados analizados en la sección anterior, se procedió a realizar un nuevo cálculo incorporando la corrección de Hubbard para los orbital 3d del Vanadio. Se empleó un valor de $U_{V\text{-}3d}$ = 3.5, fundamentados en reportes previos de la literatura (10,22). La Figura 5 presenta el DOS, pDOS y estructura de bandas estimados luego de la aplicación de la corrección de Hubbard. El band gap obtenido es de 2.24 eV, lo cual representa una mejora significativa en la concordancia con el valor experimental de 2.4 eV. Cabe destacar que la topología de las bandas se mantiene, preservando el carácter indirecto de la transición electrónica. Asimismo, la pDOS revela una descripción más precisa de las hibridaciones: se observa una corrección en la localización de los estados V 3d en la banda de conducción y de los estados O 2p en la banda de valencia, mitigando la deslocalización artificial característica del funcional PBE. En consecuencia, la metodología DFT+U permite corregir parcialmente la subestimación del funcional sin incrementar sustancialmente el costo computacional. No obstante, con el objetivo de optimizar la precisión de la brecha energética, se exploró a continuación un incremento adicional en el parámetro U.

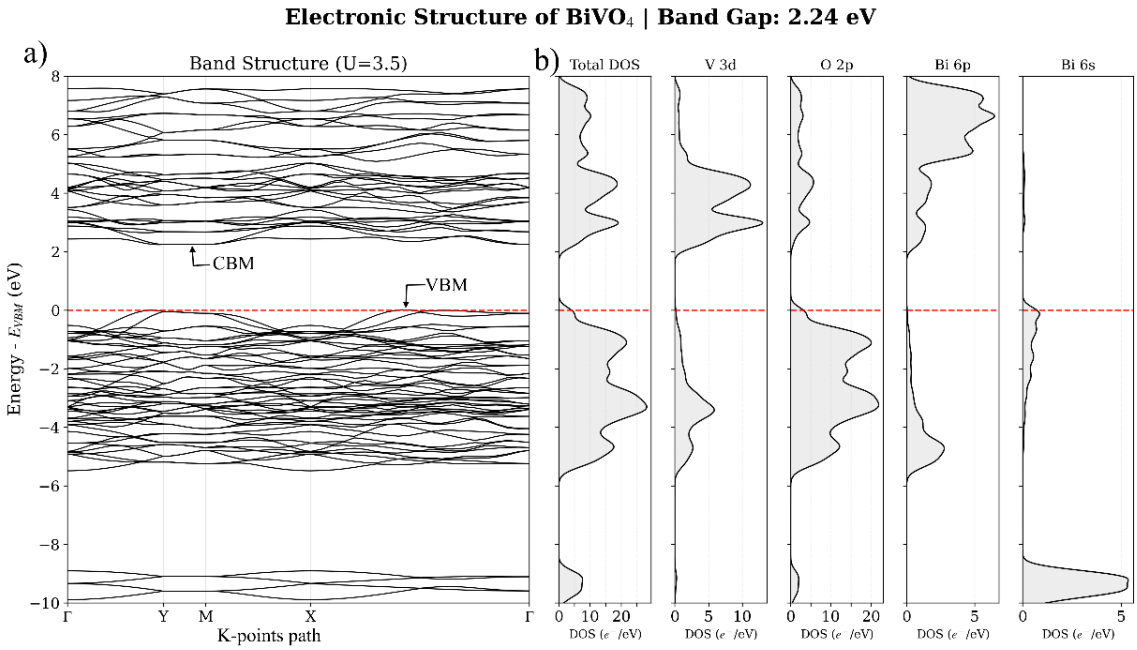


Figura 5. Propiedades electronicas calculadas para la estructura optimizada del $BiVO_4$ con correccion de Hubbard (U V-3d = 3.5) a) Estructura de bandas. b) Densidad de estados total (DOS) y su proyeccion orbital (pDOS).

$BiVO_4$ puro con corrección de Hubbard ($U_{V\text{-}3d}$ = 5.0)

Al incrementar el parámetro de Hubbard a $U_{V\text{-}3d}$ = 5.0 eV e band gap calculado alcanza los 2.39 eV (Figura 6). Este valor presenta una correlación excelente con el valor experimental de 2.4 eV, validando la eficacia del procedimiento utilizado para describir los estados fuertemente localizados del Vanadio en el sistema.

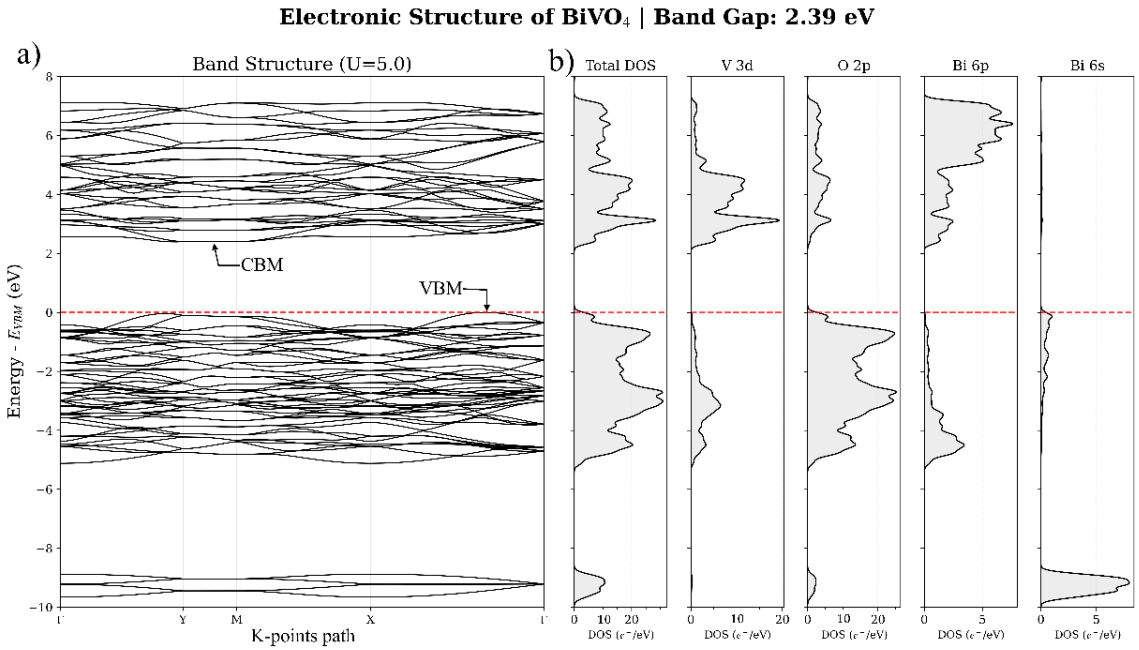


Figura 6 Propiedades electronicas calculadas para la estructura optimizada del $BiVO_4$ con correccion de Hubbard (U V-3d = 5.0). a) Estructura de bandas. b) Densidad de estados total (DOS) y su proyeccion orbital (pDOS).

La Figura 6 muestra la BE, DOS y PDOS calculados usando la corrección de Hubbard con U = 5.0 eV. La estructura de bandas confirma el band indirecto, con la VBM en el punto de alta simetría X (con un ligero desplazamiento hacia el punto Γ) y la CBM entre los puntos MX. El análisis de la pDOS (Figura 6b) muestra una separación más definida entre los niveles energéticos: los estados V 3d en la banda de conducción se han desplazado hacia energías superiores, mientras que la hibridación de los orbitales O 2p y Bi 6s en la banda de valencia se mantiene como la característica dominante cerca del nivel de Fermi. Esta descripción robusta de la densidad de estados proyectada es fundamental para comprender las propiedades de transporte de carga y la eficiencia fotocatalítica del material. Adicionalmente, los resultados obtenidos muestran que el análisis computacional es fiable para predecirlas propiedades de los materiales, y así evaluar la factibilidad de obtener el misom en el laboratorio para alguna aplicación especifica.

$BiVO_4$ dopado con ~6% de azufre ($U_{V\text{-}3d}$ = 5.0)

La sustitución de un átomo de oxígeno por azufre induce una modificación sustancial en la respuesta electrónica del sistema, como se ilustra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. Con una corrección $U_{V\text{-}3d}$ = 5.0, el band gap se reduce a 1.71 eV, lo cual representa un desplazamiento hacia el rojo, ideal para mejorar la absorción en el espectro visible.

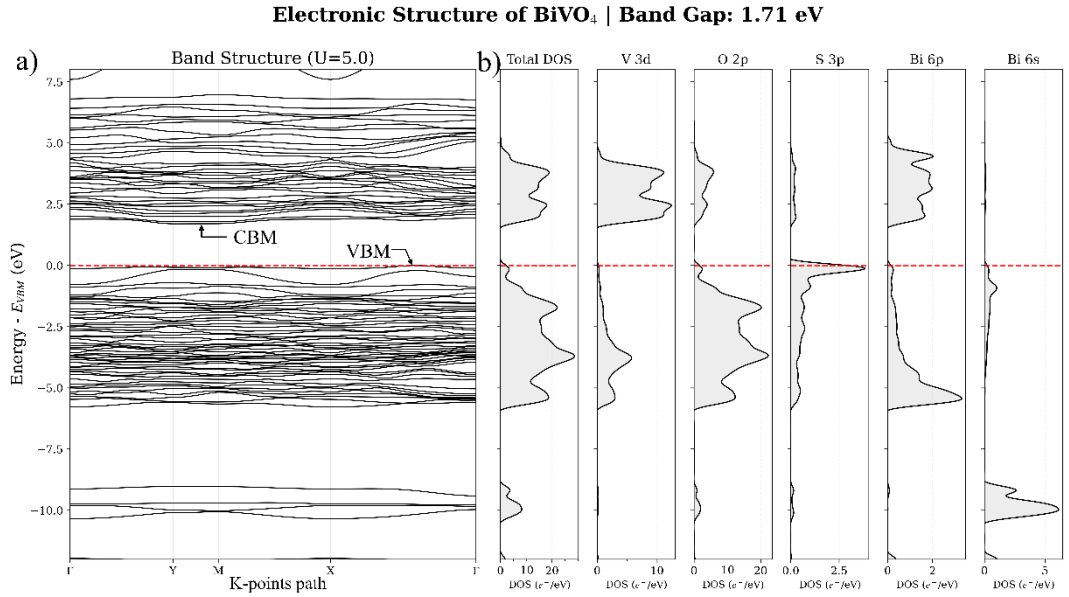


Figura 7Propiedades electronicas calculadas para la estructura optimizada del $BiVO_4$ con correccion de Hubbard (U V-3d = 5.0) a) Estructura de bandas. b) Densidad de estados total (DOS) y su proyeccion orbital (pDOS)

El valor obtenido es consistente con el trabajo de Cooper et. al. quienes realizan un dopaje de alrededor de 8%, obteniendo un band gap de 1.59 eV (7). El análisis de la pDOS revela que esta contracción de la brecha energética es producto de la aparición de estados S 3p situados por encima de la banda de valencia original del $BiVO_4$. Estos estados de impureza se hibridan con los orbitales O 2p, desplazando el VBM hacia niveles de mayor energía, mientras que la base de la banda de conducción conserva su carácter V 3d (14,22). Este comportamiento sugiere que el dopaje con azufre es una estrategia efectiva para estrechar el *gap* sin alterar drásticamente la naturaleza de los estados de conducción.

$BiVO_4$ dopado con ~12% de azufre ($U_{V\text{-}3d}$= 5.0)

Finalmente, para evaluar el impacto de un dopaje con azufre más agresivo, se duplicó el porcentaje de sustitución dentro de la celda unitaria del $BiVO_4$. Los resultados se muestran en la Figura 8. En el modelo considerado, dos átomos de S sustituyen oxígenos coordinados al mismo V, generando un entorno VO_4S_2 que se repite periódicamente. Al incrementar la concentración de dopaje de azufre y generar el entorno antes mencionado, se observa una transición drástica en el régimen electrónico del material, induce una fuerte hibridación S-3p/O-2p en el borde de valencia, elevando significativamente el VBM y reduciendo el *band gap* a un valor de 0.42 eV (Figura 8a). Este fenómeno se atribuye a la formación de una banda de impurezas de carácter S 3p altamente deslocalizada que se extiende desde la banda de valencia original hacia el mínimo de la banda de conducción. El análisis de la pDOS confirma que la densidad de estados en las cercanías del nivel de Fermi está dominada por el azufre, lo que sugiere un comportamiento semiconductor de gap estrecho con potenciales propiedades de absorción en el infrarrojo cercano (NIR).

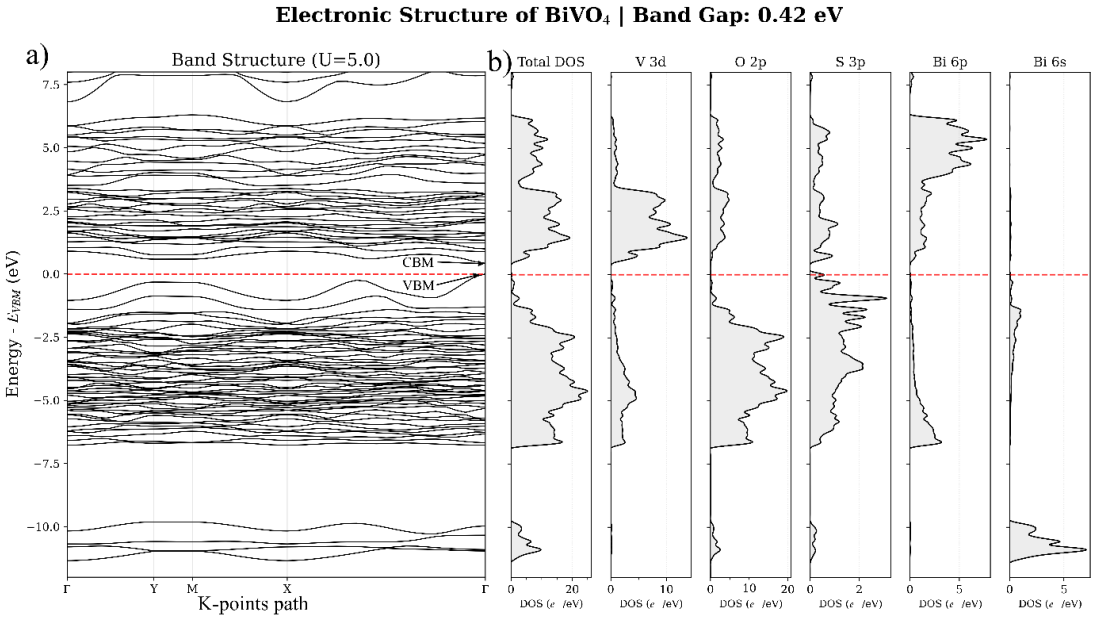


Figura 8 Propiedades electrónicas calculadas para la estructura optimizada del BiVO4 con corrección de Hubbard (U V-3d = 5.0). a) Estructura de bandas. b) Densidad de estados total (DOS) y su proyeccion orbital (pDOS).

La DOS proyectada muestra que los estados cercanos al VBM tienen una contribución dominante de S-3p y O-2p, mientras que el CBM permanece principalmente asociado a V-3d. Hasta donde conocemos no existen estudios con sustituciones tan agresivas como se muestran en este trabajo. No obstante, la viabilidad de estas configuraciones de alta concentración requiere un análisis riguroso de estabilidad termodinámica. En este sentido, estudios previos como el de Lamers et al. (14) han evaluado diversos modelos de ocupación para el azufre, incluyendo distribuciones lineales, rodeando al Bi o al V, así como arreglos aleatorios. Según sus hallazgos, las configuraciones que presentan un emparejamiento equilibrado (*well-balanced pairing*) resultan ser las más estables energéticamente. Por lo tanto, los resultados presentados en este trabajo para el dopaje al 12.5% deben interpretarse bajo la premisa de que la estabilidad del sistema depende críticamente del ordenamiento local de los aniones sustituyentes. En contraste, Gofurov et al. reportan una reducción del band gap hasta ~1.54 eV para un dopaje de ~8%, asociado a configuraciones más distribuidas de S. Nuestro resultado puede interpretarse como un límite superior del efecto del S sobre el band gap, correspondiente a un entorno local altamente sulfurado.

Conclusiones

Los resultados confirman que el análisis computacional es una herramienta fiable para predecir las propiedades del $BiVO_4$, permitiendo evaluar su viabilidad en laboratorio para aplicaciones fotocatalíticas antes de su síntesis. Este estudio confirmó que la aproximación estándar GGA-PBE resulta insuficiente para describir la brecha energética del $BiVO_4$ debido a la subestimación de la correlación electrónica en los orbitales V-3d, validando la implementación del esquema DFT+U con un valor de U = 5.0 eV como una base teórica robusta para reproducir el *band gap* experimental de 2.4 eV. La sustitución de oxígeno por azufre demostró ser una

estrategia eficaz para la sintonización de la brecha energética, observándose una reducción proporcional a la concentración de dopante que transita desde los 2.39 eV para el $BiVO_4$ prístino, hasta un gap estrecho de 0.42 eV para una sustitución del 12.5%. El análisis de la densidad de estados proyectada (pDOS) reveló que este estrechamiento es consecuencia directa de la emergencia de estados S-3p menos electronegativos que, en altas concentraciones, se deslocalizan formando una banda de impurezas que altera la naturaleza de la transición electrónica. Asimismo, se ratificó la importancia de la hibridación Bi 6s - O 2p en la banda de valencia, la cual se mantiene activa para favorecer el transporte de carga incluso ante la presencia de azufre. En conjunto, estos hallazgos subrayan que el dopaje aniónico permite extender el rango de absorción del $BiVO_4$ hacia el espectro visible e infrarrojo cercano, proporcionando una hoja de ruta en el diseño racional de nuevos materiales con eficiencia mejorada para la conversión de energía solar.

Referencias bibliográficas

1. Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. TiO 2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. Jpn J Appl Phys. 1 de diciembre de 2005;44(12R):8269. doi:10.1143/JJAP.44.8269

2. Hassan Q, Tabar VS, Sameen AZ, Salman HM, Jaszczur M. A review of green hydrogen production based on solar energy; techniques and methods. Energy Harvesting and Systems. 29 de enero de 2024;11(1):20220134. doi:10.1515/ehs-2022-0134

3. Trinh DTT, Khanitchaidecha W, Channei D, Nakaruk A. Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate. Res Chem Intermed. octubre de 2019;45(10):5217-59. doi:10.1007/s11164-019-03912-2

4. Praxmair J, Creazzo F, Tang D, Zalesak J, Hörndl J, Luber S, et al. Hydrothermally Synthesized BiVO4 : The Role of KCl as Additive for Improved Photoelectrochemical and Photocatalytic Oxygen Evolution Activity. ChemElectroChem. 5 de noviembre de 2025;12(22):e202500280. doi:10.1002/celc.202500280

5. Kudo A, Omori K, Kato H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. J Am Chem Soc. 1 de diciembre de 1999;121(49):11459-67. doi:10.1021/ja992541y

6. Nguyen BD, Choi IH, Kim JY. Strategies for Enhancing BiVO4 Photoanodes for PEC Water Splitting: A State-of-the-Art Review. Nanomaterials. 30 de septiembre de 2025;15(19):1494. doi:10.3390/nano15191494

7. Cooper JK, Gul S, Toma FM, Chen L, Glans PA, Guo J, et al. Electronic Structure of Monoclinic BiVO4. Chem Mater. 23 de septiembre de 2014;26(18):5365-73. doi:10.1021/cm5025074

8. Walsh A, Yan Y, Huda MN, Al-Jassim MM, Wei SH. Band Edge Electronic Structure of BiVO4 : Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. Chem Mater. 10 de febrero de 2009;21(3):547-51. doi:10.1021/cm802894z

9. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys Rev Lett. 28 de octubre de 1996;77(18):3865-8. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865

10. Moore GC, Horton MK, Linscott E, Ganose AM, Siron M, O'Regan DD, et al. High-throughput determination of Hubbard U and Hund J values for transition metal oxides via the linear response formalism. Phys Rev Materials. 29 de enero de 2024;8(1):014409. doi:10.1103/PhysRevMaterials.8.014409

11. Zhao Z, Li Z, Zou Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO4. Phys Chem Chem Phys. 2011;13(10):4746. doi:10.1039/c0cp01871f

12. Anisimov VI, Zaanen J, Andersen OK. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. Phys Rev B. 15 de julio de 1991;44(3):943-54. doi:10.1103/PhysRevB.44.943

13. Dudarev SL, Botton GA, Savrasov SY, Humphreys CJ, Sutton AP. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. Phys Rev B. 15 de enero de 1998;57(3):1505-9. doi:10.1103/PhysRevB.57.1505

14. Lamers M, Li W, Favaro M, Starr DE, Friedrich D, Lardhi S, et al. Enhanced Carrier Transport and Bandgap Reduction in Sulfur-Modified BiVO4 Photoanodes. Chem Mater. 11 de diciembre de 2018;30(23):8630-8. doi:10.1021/acs.chemmater.8b03859

15. Giannozzi P. Quantum ESPRESSO [FORTRAN]. Quantum ESPRESSO Foundation; 2026 [citado 1 de abril de 2026]. Disponible en: https://www.quantum-espresso.org/

16. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. J Phys: Condens Matter. 30 de septiembre de 2009;21(39):395502. doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502

17. Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Buongiorno Nardelli M, Calandra M, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. J Phys: Condens Matter. 22 de noviembre de 2017;29(46):465901. doi:10.1088/1361-648X/aa8f79

18. Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J Appl Crystallogr. 1 de diciembre de 2011;44(6):1272-6. doi:10.1107/S0021889811038970

19. Prandini G, Marrazzo A, Castelli IE, Mounet N, Marzari N. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. npj Comput Mater. 6 de diciembre de 2018;4(1):72. doi:10.1038/s41524-018-0127-2

20. Vaitkus A, Merkys A, Sander T, Quirós M, Thiessen PA, Bolton EE, et al. A workflow for deriving chemical entities from crystallographic data and its application to the Crystallography Open Database. J Cheminform. 19 de diciembre de 2023;15(1):123. doi:10.1186/s13321-023-00780-2

21. Kweon KE, Hwang GS. Hybrid density functional study of the structural, bonding, and electronic properties of bismuth vanadate. Phys Rev B. 25 de octubre de 2012;86(16):165209. doi:10.1103/PhysRevB.86.165209

22. Govindaraju GV, Morbec JM, Galli GA, Choi KS. Experimental and Computational Investigation of Lanthanide Ion Doping on BiVO4 Photoanodes for

Solar Water Splitting. J Phys Chem C. 30 de agosto de 2018;122(34):19416-24. doi:10.1021/acs.jpcc.8b05503

SIDESARROLLO Y VALORACIÓN DE SUELOS DE CULTIVO SECTOR BENI-LA PAZ A PARTIR DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE ADSORCIÓN DE FOSFORO

(Plenaria)

Dr. VALERIO CHOQUE FLORES

valeriorenechoqueflores@gmail.com

Semblanza:

Valerio René Choque Flores, recibió la licenciatura en Ciencias Químicas en la (UMSA) La Paz- Bolivia en la Carrera de Ciencias Químicas el año 2004. Trabajo como investigador principal en proyectos relacionados con materiales no metálicos el cual público artículos a nivel nacional e internacional. Tuvo estancias en grupos de investigación del exterior: Valencia-España y Estrasburgo-Francia en el campo de catálisis. Realizo el Master Avanzado (2009) para culminar con el doctorado en la Universitat de Barcelona (2010), Barcelona- España con el tema de la oxidación parcial de metano. Actualmente el Doctor Choque se centran en la investigación y valoración de suelos de cultivo tropical.

Resumen

En el presente trabajo, se desarrolló y valorizó los suelos de cultivo del departamento del Beni y La Paz a partir de la determinación de la capacidad máxima de adsorción de fosforo en solución mediante los distintos modelos de isotermas de adsorción. En una primera etapa, la valoración de los suelos de cultivo, se realizó, mediante la caracterizaron de: la textura del suelo, el % de materia orgánica y carbono orgánico y pH. Asimismo, se identificó por difracción de Rayos X las fases presentes. En una segunda parte, el desarrollo de los suelos de cultivo se obtuvo a partir de resultados de la adsorción de fósforo, la cual obedecen a un modelo tipo L, según la clasificación de Giles; cuyos resultados

luego de la regresión lineal, se asimila a un comportamiento del tipo Langmuir con capacidades máxima de adsorción de las muestras (M4), (MC), (MG) y (MN) de 0,0768, 11,06, 1,228, y 22,88 mg P/ g suelo respectivamente. Estos resultados, permiten la aplicación en un futuro a plantaciones de: frejol, tomate, lechuga, etc. de un suelo de cultivo para darle una sostenibilidad, donde la capacidad máxima de adsorción permitirá calcular la cantidad de fósforo que deba adicionarse.
Palabras clave: Valoración, suelo, desarrollo sostenible, Fosforo, adsorción.

Introducción

Los suelos constituyen un recurso natural esencial que proporciona los nutrientes necesarios para el crecimiento y desarrollo de las plantas, siendo su aplicación en cultivos de gran relevancia, por lo que valorizarlos, es muy importante. Por otro lado, en el suelo existen macronutrientes que se presentan en forma iónica; cuya presencia trae beneficios a las plantas y su deficiencia genera consecuencias negativas [1-3]. Considerando el beneficio de la planta, los nutrientes principales que necesita la planta, se asocian a los elementos nitrógeno, fósforo y potasio (NPK). De todos ellos, llama la atención el fósforo, siendo un nutriente esencial que posee una amplia variedad de funciones en el organismo animal y ha sido estudiado por mucho tiempo. En los últimos años, el fósforo ha recibido particular interés siendo un nutrimento esencial y factor del crecimiento de las plantas en suelos con contenido bajo de este elemento y que pueden ser fertilizados con abonos fosfatados o estiércol animal [4]. De acuerdo a resultados agronómicos, la cantidad total de P en la capa arable del suelo puede oscilar entre 0,2 y 5,0 mg g^{-1} [5], pero sólo menos de 1 % está disponible para la planta. El fósforo tiende a formar compuestos débilmente solubles con cationes mono y divalentes, lo que limita su disponibilidad para las plantas. Por esta razón, la cantidad de fósforo de la solución suelo es muy pequeña. Las plantas que crecen en el suelo, absorben esta pequeña cantidad de la solución suelo, que a su vez se encuentra en equilibrio con el fósforo de la fase sólida. Así, cada una de las formas químicas del suelo contribuye de manera distinta a enriquecer el fósforo disponible para el cultivo.

Dado que el fósforo del suelo está estrechamente relacionado con el pH, se realizó una simulación de las especies presentes utilizando el programa MEDUSA, donde en la Figura Nro. 1, se muestra el diagrama de fases del pH en función de la fracción de especies presentes en solución.

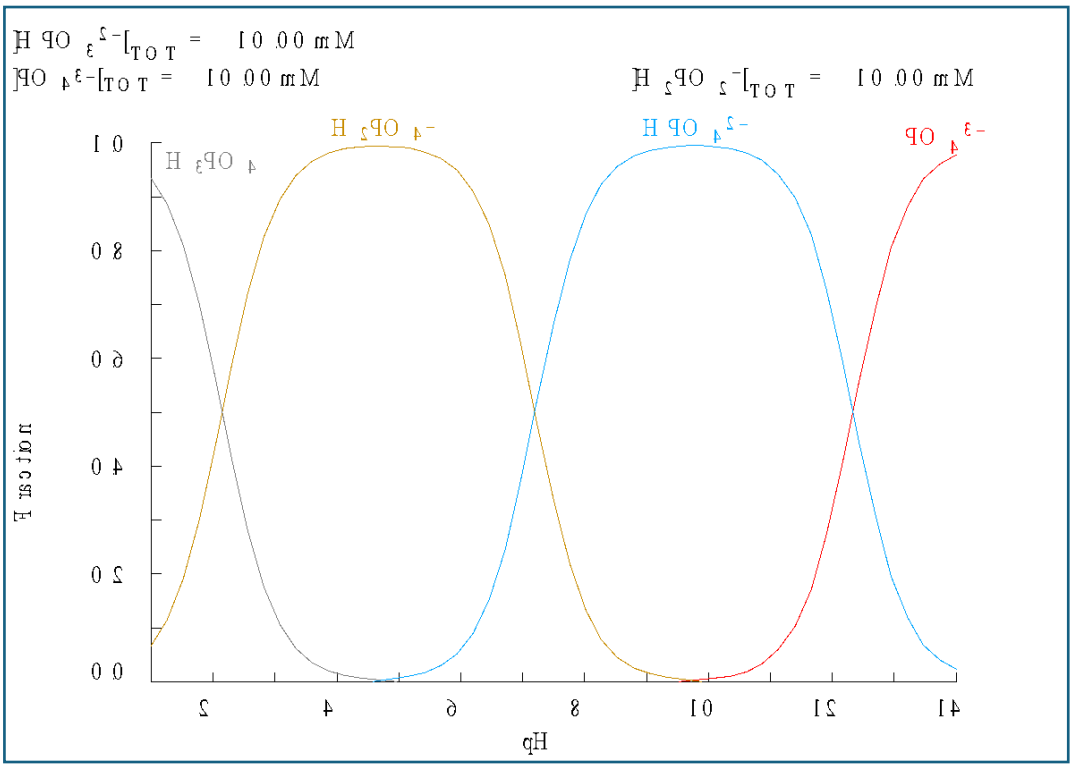


Figura Nro 1. Diagrama de fasese(especies) en función del pH de las especies de fósforo presentes

Se puede observar en la figura Nro.1, el cambio de especies en función del pH, donde se destaca que a un pH ácido, se favorece la formación de las especies H_3PO_4 y $H_2PO_4^-$, y a un pH básico se favorece la formación de las especies HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}. Los procesos como la desorción, solubilización o mineralización permiten que la planta tenga formas aprovechables de P ($H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}), aunque son escasas en la mayoría de los suelos a pesar del contenido alto de P total [6]. El P es indispensable en el metabolismo de las plantas [7].

Cuando la concentración de P es baja en la solución del suelo dominan las reacciones de adsorción y cuando es alta la precipitación puede tener lugar [8]. Como la concentración de fósforo debe ser baja para favorecer los procesos de

adsorción en suelos, este es un fenómeno superficial. Los datos de adsorción en suelos, comúnmente son representados por isotermas de adsorción, en las cuales un gráfico relaciona la cantidad de adsorbato retenida por un sólido como una función de la concentración de adsorbato en solución que está en equilibrio con ese sólido. La forma de la línea de la isoterma sugiere (pero no confirma) información acerca de la interacción adsorbato-adsorbente. Con este fin, las isotermas han sido clasificadas en 4 tipos diagramados como se muestra en la Figura Nro 2.

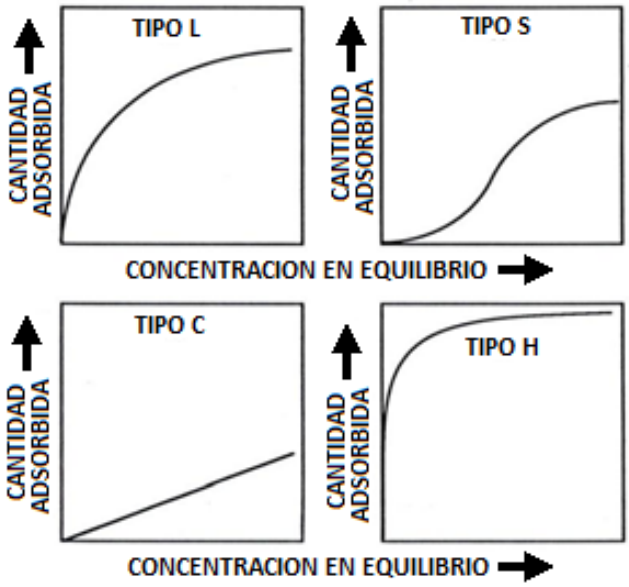


Figura Nro 2. Clasificación de isotermas de adsorción [9]

Donde:

1. Isoterma del Tipo L (Langmuir), refleja una relativa alta afinidad entre el adsorbato y adsorbente, y usualmente indica quimisorción.

2. Isoterma tipo S, sugiere una —adsorción cooperativall, la cual opera si la interacción adsorbato-adsorbente es más fuerte que la interacción adsorbente-adsorbato. Esta condición favorece la agrupación de moléculas de adsorbato en la superficie porque se enlazan más fuerte con otros que con la superficie.

3. Isoterma tipo C, (Partición constante), sugiere una afinidad relativa constante de las moléculas del adsorbato por el adsorbente, es usualmente observada solo

en bajos rangos de adsorción. La desviación de la isoterma lineal es común a altos niveles de adsorción. No obstante, muchos compuestos orgánicos populares de interés en suelos son totalmente adsorbidos a bajas concentraciones; la isoterma lineal de tipo C es a menudo una descripción razonable del comportamiento de adsorción.

4. Isoterma de tipo H, indica una interacción muy fuerte adsorbato-adsorbente (Quimisorción), siendo un caso extremo del caso tipo L. A menudo, no se encuentran estas isotermas para moléculas orgánicas; porque pocas de ellas, forman enlaces iónicos o covalentes fuertes con los coloides de los suelos.

La adsorción de iones del tipo: Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} fueron ampliamente estudiados [10-15]. Asimismo, el grupo de investigación realizó con éxito un estudio de adsorción de Mg^{2+} en un suelo de cultivo [16]. Y, por otro lado, si bien la adsorción de fósforo está ampliamente estudiada en especial en plantaciones de café [17] y tierras oscuras de china [18] hay poca información de adsorción de fósforo en suelos de cultivo agrícolas, donde el desarrollo sostenible del suelo, depende de la capacidad máxima de adsorción de fosforo cuyo valor numérico permite tener información de la valoración del suelo respecto a la cantidad de fosforo que puede adsorber el suelo.

En el presente trabajo, se desarrollaron y valorizaron los suelos de cultivo del departamento del Beni y La Paz a partir de la determinación de la capacidad máxima de adsorción de fosforo en solución mediante los distintos modelos de isotermas de adsorción con el fin de darle un desarrollo sostenible.

Metodología experimental

Se seleccionaron cuatro muestras de suelo las cuales provienen de dos localidades que son: una muestra de suelo chaqueada (M4) de la localidad de Yucumo que pertenece al municipio de San Borja del departamento del Beni y tres muestras de la localidad de Palos Blancos del municipio de Palos Blancos del departamento de La Paz, las cuales, se tomaron de distintos tipos de plantaciones de frutales, y se asignaron como: Muestra de Cacao (MC), muestra de Guineo (MG) y muestra de

naranja (MN). Las cuatro muestras de suelo fueron secadas a temperatura ambiente y homogenizadas, para luego ser tamizadas en malla de tamaño 0,02mm y secadas al sol todo el día y luego secadas en una estufa a 50°C toda la noche, para luego ser guardadas para su respectiva caracterización.

Se aplicaron métodos estandarizados de laboratorio (Bouyoucos, Walkley & Black), técnicas instrumentales (DRX, FRX, espectrofotometría UV-Vis) y análisis estadístico de modelos matemáticos de isotermas, con el fin de identificar el modelo que mejor describe el comportamiento de adsorción del fósforo donde la isoterma de Langmuir resultó ser el predominante. La textura de suelo y el % de materia orgánica y carbono orgánico se realizó en los Laboratorios de Calidad Ambiental (LCA). En el primer caso, se usó el método hidrómetrico de Bouyoucos, para proceder a la medida de los resultados. Para él % de materia orgánica y carbono orgánico se utilizó el método propuesto por Walkley & Black (1934) que consiste en la oxidación húmeda de la muestra de suelo con dicromato de potasio en medio ácido. En segunda instancia, el dicromato residual es luego titulado con sal ferrosa. La lectura del pH y la conductividad iónica del suelo se determinó en un pHmetro marca DENVER INSTRUMENT UB-10 UltraBASIC. El análisis mineralógico del suelo de cultivo de fases sólidas cristalinas se realizó en un equipo de Difracción (DRX), PanAnalytical Expert Plus con tubo generador de Rayos X de Cu (cobre) y filtro de Ni, dando radiación K alfa del Cu con longitud de onda de 1.54178 Å, bajo las condiciones de operación: Radiación a 40 Kv. y 40mA., rango de registro de 3° a 60°, detección con XCELERATOR de 125 canales.

Para el estudio de los procesos de adsorción se siguió de la siguiente manera: se pesó 2,0 g de suelo en distintos recipientes y se añadió 20 ml de soluciones preparadas de fósforo a partir de fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4) (99,9%SIGMA) a distintas concentraciones que van desde 1 ppm hasta 50 ppm. Estas muestras se dejaron interaccionar durante 10 días a 25°C, para luego realizar las diluciones respectivas y caracterizarlas mediante un equipo de espectrofotometría marca PERKIN ELMER a 840 nm usando el método del ácido

ascórbico a partir de la formación de un complejo coloreado del fosforo con hepamolibdato de amonio realizándose las lecturas por triplicado. Con los resultados obtenidos se construyó las respectivas isotermas de adsorción según el comportamiento lineal;

FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$logq_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F$
LANGMUIR	$q_e = \frac{q_o \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o \cdot K_F}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_o}$
TEMKIN	$q_e = A \cdot ln\,(B \cdot C_e)$	$q_e = A \cdot lnC_e + A \cdot lnB$

Tabla 1. Ecuaciones usadas para el comportamiento del proceso de adsorción

Resultados obtenidos

Los resultados del análisis de textura y % de materia orgánica y carbono orgánico de los suelos de cultivo se muestran en la tabla 2.

MUESTRA	**TECNICA**		**VALOR**	**Desviación estándar**
SUELO (M4) Yucumo	TEXTURA /(%)	Arena	85,00	5,65
		Limo	7,00	3,00
		Arcilla	9,00	0,00
		Clase textual	Arenoso	

	MATERIA ORGANICA Y CARBONO ORGANICO / (%)		1,37	0,01
	AREA SUPERFICIAL (m^2/g)		7,17	0,12
SUELO (MC)	TEXTURA /(%)	Arena	32	2,5
		Limo	21	1,1
		Arcilla	47	1,1
		textual	arcilloso	
	MATERIA ORGANICA Y CARBONO ORGANICO / (%)		1,7	0,1
SUELO	TEXTURA /(%)	Arena	18	2,5
		Limo	27	1,1
		Arcilla	55	1,1

(MG)		textual	arcilloso	
	MATERIA ORGANICA Y CARBONO ORGANICO / (%)		1,1	0,1
SUELO (MN)	TEXTURA / (%)	Arena	13	2,5
		Limo	16	1,1
		Arcilla	71	1,1
		textual	arcilloso	
	MATERIA ORGANICA Y CARBONO ORGANICO / (%)		1,2	0,1

Tabla 2. Resumen de los resultados de caracterización de los suelos de cultivo de: yucumo-Beni y Palos Blanco- La Paz.

De acuerdo a la tabla 2, la textura del suelo de yucumo-Beni (M4) es del tipo arenoso la cual se relaciona con la presencia de cuarzo. Por otro lado, hay presencia de materia orgánica en un 1,37 %. En el caso de los suelos de cultivo de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), los resultados indican que la textura del suelo es arcillosa la cual representa un 57,6% en promedio. Esto se asocia a la presencia de algún material arcilloso del tipo sillico-aluminato identificado por DRX. El % de materia orgánica es del 1,3% la cual se asocia a la mayor presencia de Quarzo en las

muestras de acuerdo a los resultados de DRX. La medida de los resultados del pH de los suelos de cultivo, se muestran a continuación en la tabla 3.

MUESTRA	**pH**	**Característica**	**Conductividad**
Yucumo-Beni (M4)	7,5	Neutro	-
MC	6,6	Neutro	45
MG	5,6	Ácido	42
MN	5,3	Ácido	20

Tabla 3. Resumen de los resultados de pH de los suelos de cultivo

Se puede observar que las muestras MG y MN son acidas, que se puede asocia a la acidez de los frutos de guineo y en especial la naranja dado que el ácido cítrico es su composición principal presente en la fruta de naranja que, durante el fenómeno de putrefacción de la fruta, esta se deposita en los suelos haciendo que estos sean ácidos. En la Figura Nro. 3, usando el programa MEDUSA, se muestra el cálculo teórico del diagrama de fases de la presencia de especies de fósforo en solución considerando una concentración de las especies de fósforo aproximada de 0,001M respecto al pH.

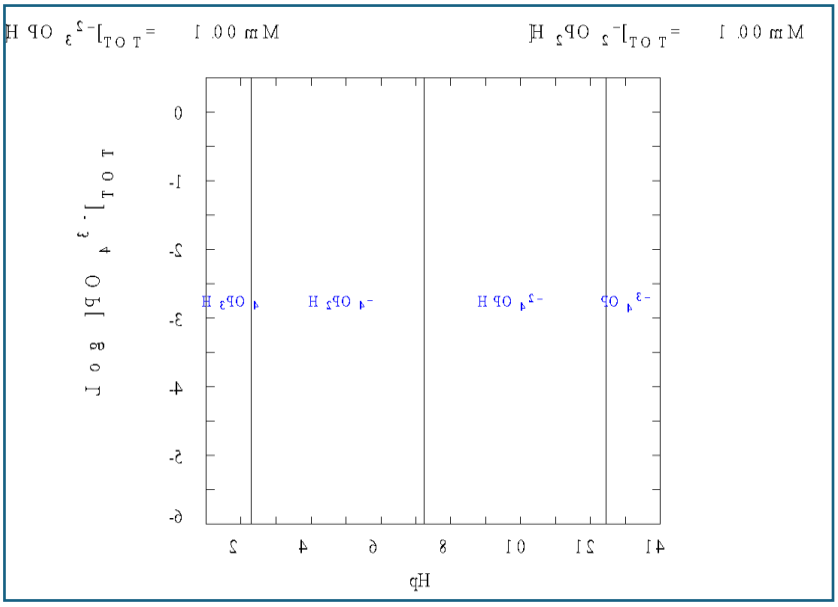


Figura Nro 3. Diagrama de fases de las especies de fósforo (forma foasfatos) presentes en solución respecto al pH calculado mediante el programa MEDUSA.

Tomando en cuenta la Figura Nro. 3, las muestras de suelo de cacao (MC), si bien se aproximan a 7, hay presencia de distintas especies, en este caso, la muestra de cacao (MC), hay la presencia de la especie mayoritaria de $H_2PO_4^-$ a un pH de 6,6, lo cual estaría de acuerdo con el diagrama de fases teórico del fósforo. En el caso de la muestra (M4), hay una transformación de la especie $H_2PO_4^-$ hacia HPO_4^{2-} , de acuerdo a la siguiente reacción química:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

Esto se debe al pH de la muestra (M4) en un valor de 7,5, siendo el medio básico lo cual favorece la anterior reacción química. En el caso de los suelos; MC de cacao y la de yucumo: el valor entre 6,6 y 7,5 se puede considerar con una tendencia neutra.

Los resultados de difracción de rayos X, se puede resumir en la tabla 4.

MUESTRA	**% FASE PRINCIPAL**	**Señal principal 2 Theta / °**	**OTRAS FASES PRESENTES**	
(M4)	SiO_2 / 95%	26,7	Moscovita $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$ / 5%	
(MC)	SiO_2 / 80%	26,6	$NaCa_2(AlSi_2O_{10})(OH)$ Fe_2O_3	10%
(MG)	SiO_2 / 80%	26,6		
(MN)	SiO_2 / 80%	26,6		

Tabla 4. Resumen de los resultados de difracción de rayos X de los suelos de cultivo

En la muestra de Yucumo (M4), el pico máximo a 26,7° se le asigna al dióxido de silicio cristalino (ficha ASTM 01-085-0797) que representa un 95%. Asimismo, aparece un pico pequeño a 27,5° la cual se asigna a la fase del tipo moskovita siendo un tipo de arcilla que obedece a la siguiente formula $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$ que representa un 5% (ficha ASTM 00-034-0180). En el caso de las muestras de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), el pico a máximo a 26,6° se le asigna al dióxido de silicio cristalino (ficha ASTM 01-085-0797) que representa un 80%. Asimismo, aparece un pico pequeño a 6,1° la cual se asigna a la fase del tipo montmorillonita, la cual representa un 10% siendo un tipo de arcilla que obedece a la siguiente formula $NaCa_2(AlSi_2O_{10})(OH)$ (ficha ASTM 00-034-0180). Por otro lado, los picos a 19,7° y 34,9° se asocian a señales correspondientes al Oxido férrico Fe_2O_3 (ficha ASTM 01-079-1741). Por otro lado, las muestras que provienen del sector de palos blancos, son coloridas de color naranja, la cual se asocia a la presencia del oxido férrico. Los

resultados de la adsorción de fósforo de las muestras de suelo de cultivo, en función del tiempo se muestra en la Figura Nro. 4 :

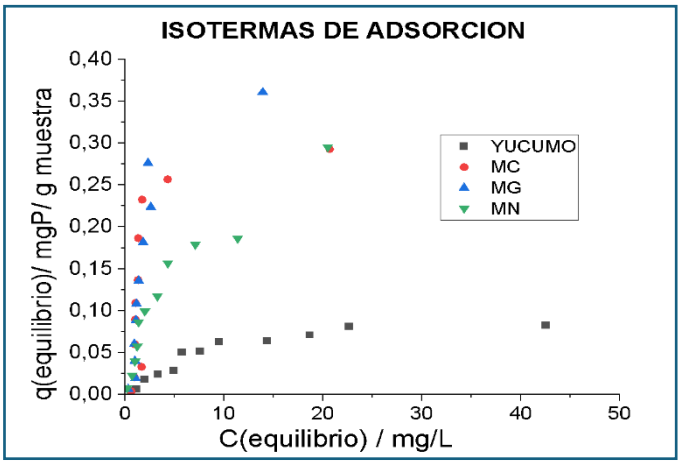


Figura 4. Isotermas de adsorción de fósforo de las muestras de suelo de cultivo

Se puede observar que las isotermas de la Figura Nro. 4, obedecen a un modelo del tipo L; según la clasificación de Giles, que es el tipo más común de las isotermas en fase líquida [19-20]. Por otro lado, se observa un incremento de la concentración en equilibrio especialmente de las muestras de suelo de cultivo de Palos Blancos. Esto puede relacionarse con una fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato, en este caso el fósforo en fase acuosa como fosfato diácido y la estructura del suelo, que contiene la fase de Fe_2O_3 por los resultados de DRX, donde los sitios de adsorción Fe/óxidos de aluminio, se asocian con este proceso [18] .

El análisis de regresión lineal se realizó con el programa SIGMAPLOT 12.0. Los resultados del comportamiento de adsorción, se muestran en la Tabla 5:

MUESTRA	**MODELO**	**ECUACION**	$y = mx + b$	**REGRESION LINEAL**
SUELO YUCUMO	FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$logq_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F$	m = 0,7243 b = -2,0432 r =0,9577
	LANGMUIR	$q_e = \frac{q_o \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o \cdot K_F}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_o}$	m = 99,504 b = 13,013 r =0,9601
	TEMKIN	$q_e = A \cdot ln\,(B \cdot C_e)$	$q_e = A \cdot lnC_e + A \cdot lnB$	m = 7,5243 b = -2,2064 r =0,8282
SUELO MC	FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$logq_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F$	m = 0,8635 b = -1,3544 r =0,443

	LANGMUIR	$q_e = \frac{q_o \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o \cdot K_F}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_o}$	m = 23,939 b = 0,0956 r =0,9458
	TEMKIN	$q_e = A \cdot ln\,(B \cdot C_e)$	$q_e = A \cdot lnC_e + A \cdot lnB$	m = 0,0808 b = 0,0904 r =0,6829
SUELO **MG**	FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$logq_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F$	m = 1,104 b = -1,281 r =0,82
	LANGMUIR	$q_e = \frac{q_o \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o \cdot K_F}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_o}$	m = 18,933 b = 0,8144 r =0,943
	TEMKIN	$q_e = A \cdot ln\,(B \cdot C_e)$	$q_e = A \cdot lnC_e + A \cdot lnB$	m = 0,1148 b = 0,0866 r =0,916

SUELO **MN**	FREUNDLICH	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$logq_e = \frac{1}{n} logC_e + logK_F$	m = 0,8746 b = -0,444 r =0,895
	LANGMUIR	$q_e = \frac{q_o \cdot K_F \cdot C_e}{1 + K_F \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_o \cdot K_F}\left(\frac{1}{C_e}\right) + \frac{1}{q_o}$	m = 28,357 b = 0,0437 r =0,9977
	TEMKIN	$q_e = A \cdot ln\,(B \cdot C_e)$	$q_e = A \cdot lnC_e + A \cdot lnB$	m = 0,0773 b = 0,0311 r =0,979

Donde: q_e= cantidad de P adsorbido/g muestra (mg P/g suelo)

C_e = Concentración en equilibrio / (ppm)

q_o = capacidad máxima de adsorción (mg P/g suelo)

K_F= constante de equilibrio

Tabla 5. Resultados de la regresión lineal a diferentes modelos de la muestra de suelo

De acuerdo a los resultados de la Tabla 5, el comportamiento de la adsorción de fósforo obedece a un modelo del tipo Langmuir, cuyo factor de correlación se aproxima a uno. Esto es debido a que el número de centros activos disponibles en la monocapa para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor. Esto se

produce hasta alcanzar una meseta cuando el sólido ya no puede retener más adsorbato. A partir de estos resultados, se pudo calcular los valores de la capacidad máxima de adsorción, la constante de equilibrio, y el valor de ΔG, la cual se muestra en la Tabla 6:

MUESTRA	**ECUACION LINEALIZADA** $y = mx + b$	**q_e / (mgP/g suelo)**	**K_F**	**ΔG adsorción KJ/mol**
Yucumo (M4)	$\frac{1}{q_e} = 99{,}5\left(\frac{1}{C_e}\right) + 13{,}01$	0,0768	7,67	-5,05
(MC)	$\frac{1}{q_e} = 23{,}94\left(\frac{1}{C_e}\right) + 0{,}096$	11,06	2,288	-2,05
(MG)	$\frac{1}{q_e} = 18{,}93\left(\frac{1}{C_e}\right) + 0{,}814$	1,228	15,42	-6,78
(MN)	$\frac{1}{q_e} = 28{,}357\left(\frac{1}{C_e}\right) + 0{,}0437$	22,88	1,24	-0,53

Tabla 6. Valores de q_o, K_F y ΔG a distintos tipos de suelo de cultivo

Los resultados indican que la capacidad máxima de adsorción del suelo de cultivo de yucumo (M4) cuyo valor es de 0,0768 mgP/g suelo, resulta ser menor con respecto a los suelos de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), lo cual se sugiere una relación de interacción del tipo London [21] de la especie formada HPO_4^{2-} a partir de la presencia del $H_2PO_4^-$ en medio básico (pH=7,5) en solución de acuerdo a los resultados del pH y el diagrama de fases del fósforo de la Figura Nro.3 con la presencia de la fase cristalina definida del tipo SiO_2 (95%), identificada por DRX.

En el caso de las muestras de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), la muestra (MN) posee una mayor capacidad de adsorción máxima de 22,88 mgP/ g suelo, lo cual se asocia a la acidez que poseen los frutos de guineo y en especial la naranja dado que el ácido cítrico es su composición principal presente en la fruta de naranja que, durante el fenómeno de putrefacción de la fruta, esta se deposita en los suelos haciendo que estos se vuelvan ácidos favoreciendo la formación de la especie $H_2PO_4^-$ de acuerdo al diagrama de fases de la Figura Nro. 3.

Los resultados de la adsorción de fósforo por gramo de suelo de cultivo, permiten aplicarse en un futuro a las plantaciones de: frejol, tomate, lechuga, etc. de un suelo de cultivo, donde la capacidad máxima de adsorción permitirá calcular la cantidad de fósforo que deba adicionarse. El valor de ΔG de adsorción indica valores negativos lo cual permite la espontaneidad del proceso de adsorción.

Asimismo, los valores de la capacidad de adsorción de las muestras (MC), (MG) y (MN) obtenidos, se encuentran fuera del rango superior a los encontrados y reportados por: Yang et al. (2019) cuyo valor de la capacidad máxima de adsorción de fosforo en suelos negros se encuentra entre 0,061-0,0805 mgP/g suelo negro [18] y de los resultados de Diaz Poveda et al en suelos de plantación de café en un valor entre 0,026-3,3 mg P /g suelo de café [22] . Estos resultados de capacidad de adsorción de fosforo en suelos de cultivo de palos blancos, se relacionan con la presencia de fase arcillosas del tipo montmorillonita y la fase oxido ferrico Fe_2O_3 superficial identificadas por DRX y de la acidez del suelo de acuerdo a los

resultados del pH, la cual es característica para suelos ácidos tropicales, lo que sugiere un comportamiento químico similar de los compuestos férricos y silíceos en las condiciones locales. En el caso del suelo de yucumo, el valor obtenido de 0,0768 mgP /g suelo, esta dentro del rango que indican Yang et al y Diaz Poveda et al, la cual se asocia con la presencia de la fase no arcillosa del tipo moscovita.

Discusión y conclusión

- Las isotermas de adsorción, obedecen a un modelo del tipo L; según la clasificación de Giles, que es el tipo más común de las isotermas en fase líquida. Por otro lado, se puede observar un incremento de la concentración en equilibrio especialmente de las muestras de suelo de cultivo de Palos Blancos lo que sugiere un incremento de la adsorción de fósforo en estas muestras (MC, MG, MN) en comparación de la muestra de suelo de Yucumo (M4). Esto podría relacionarse con una fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato, en este caso el fósforo en fase acuosa como fosfato diácido y la estructura del suelo, que, en su mayoría, contiene la fase de Fe_2O_3 según los resultados de DRX.
- El comportamiento de la adsorción de fósforo obedece a un modelo del tipo Langmuir, cuyo factor de correlación se aproxima a uno. Esto es debido a que el número de centros activos disponibles en la monocapa para la adsorción de nuevas moléculas es cada vez menor. Esto se produce hasta alcanzar una meseta cuando el sólido ya no puede retener más adsorbato.
- La valoración de la textura del suelo de yucumo-Beni (M4) es del tipo arenoso la cual se relaciona con la presencia de cuarzo SiO_2 en un 95%. Por otro lado, hay presencia de materia orgánica en un 1,37 %. En el caso de la valoración de los suelos de cultivo de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), los resultados indican que la textura del suelo es arcillosa la cual representa un 57,6% en promedio. Esto se asocia a la presencia de algún material arcilloso del tipo sillico-aluminato identificado por DRX.
- En el caso de la muestra (M4), hay una transformación de la especie $H_2PO_4^-$ hacia HPO_4^{2-} , de acuerdo a la siguiente reacción química:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$$

Esto se debe al pH de la muestra (M4) en un valor de 7,5, siendo el medio básico lo cual favorece la anterior reacción química.

- Los resultados del desarrollo sostenible de los suelos, indican que la capacidad máxima de adsorción del suelo de cultivo de yucumo (M4) cuyo valor es de 0,0768 mgP/g suelo, resulta ser menor con respecto a los suelos de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), lo cual se sugiere una relación de interacción del tipo london de la especie formada HPO_4^{2-} a partir de la presencia del $H_2PO_4^-$ en medio básico (pH=7,5) en solución de acuerdo a los resultados del pH y el diagrama de fases del fósforo con la presencia de la fase cristalina definida del tipo SiO_2 (95%), identificada por DRX.
- En el caso de las muestras de Palos Blancos (MC), (MG) y (MN), la muestra (MN) posee una mayor capacidad de adsorción máxima de 22,88 mgP/ g suelo, lo cual se asocia a la acidez que poseen los frutos de guineo y en especial la naranja dado que el ácido cítrico es su composición principal presente en la fruta de naranja que, durante el fenómeno de putrefacción de la fruta, esta se deposita en los suelos haciendo que estos se vuelvan ácidos favoreciendo la formación de la especie $H_2PO_4^-$ de acuerdo al diagrama de fases del fósforo.
- El desarrollo sostenible de los resultados de la adsorbido de los mg de fósforo por cada gramo del suelo de cultivo, permiten aplicarse en un futuro a las plantaciones de: frejol, tomate, lechuga, etc. de un suelo de cultivo, donde la capacidad máxima de adsorción permitirá calcular la cantidad de fósforo que deba adicionarse.
- El proceso de adsorción de fósforo en los suelos estudiados se ajusta al modelo de Langmuir, indicando una monocapa con alta correlación lineal.
- Estos resultados pueden contribuir al diseño de estrategias de fertilización fosfatada en cultivos agrícolas del altiplano y trópico boliviano.

Referencias bibliográficas

1. A. Bernal-Fundora, A. Hernández-Jiménez, P. González-Cañizares, A. Cabrera-Rodríguez, CULTIVOS TROPICALES, 2019, vol. 40, no. 3 **(2019)** 5
2. M. Ross, *REVISTA PALMAS* - Vol. 25 No. Especial, **(2004)** Tomo II
3. Gliessman SR. 2000. *Agroecology: Ecological Processes en sustainable agriculture*, Lewis Publishers, USA **(2000)**, 357
4. Szogi, A. A., P. J. Bauer, M. B. Vanotti. 2012. *Journal Soils Sediments,* **(2012)** 12, 334
5. Brady, N. C., R.R. Weil, *Elements of the Nature and Properties of Soils*, **(2009)**, Prentice Hall, Inc. New Jersey, USA. 614 p.
6. Turner, B. L., E. Frossard, A. Oberson. *Enhancing phosphorus availability in low-fertility soils. In: Uphoff, N. (ed). Biological Aproaches to Sustainable Soil Systems.* **(2006)**, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. pp: 191.
7. Hernández-Leal, T. I., G. Carrión, G. Heredia. 2011. *In vitro phosphate solubilization by a strain of Paecilomyces lilacinus (Thom) Samson. Agrociencia* **(2011)** 45, 881.
8. Afif, E. *Dinámica del fósforo en suelos calcáreos de áreas mediterráneas: trabajo experimental. Servicio de publicaciones de la Universidad de Oviedo. Oviedo, España*. **(2005)**, 110 p.
9. QwCharles H. Giles, David Smith and Alan Huitson, *Journal of Colloid and Interface Science*, **(1974)**, 47, 775.
10. H. S. Y. Akrawi , M. A. Al-Obaidi , Ch. H. Abdulrahman, *Earth and Environmental Science* **(2021)** 761.
11. F. Prieto García, A. Gordillo Martínez, *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, superficies y vacío* **(2006)** 9.
12. S. Hussain, *Polish Journal of Environment Studies* Vol. 25, No. 5 **(2016)**, 1947-1953
13. M. S. U. Rehman et al, *Chemical Engineering Journal*, 228 **(2013)** 54
14. G. Diaz, F. Sanchez, L. Tarquino, G. Vasconez, *Ciencia y Tecnologia*, 3 **(2009)** 1.

15. J. Ippolito, D. Tarkalson, G. Lehrsch, *Soil Science*, 176 **(2011)** 136.
16. V. Choque Flores, H. Castañeta, C. Ajpi, M. Blanco, *Revista Boliviana de Química* **(2023)** 40 61 https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.3.1
17. R. Patiño, W. Barragan, O. Vergara, L. Maza, *Revista Colombiana Cientifica Animal* **(2012)**, 4(2) 473
18. X. Yang, X. Chen, X. Yang, *Soil & Tillage Research* **(2019)** 187, 85–91. https://doi.org/10.1016/j.still.2018.11.016
19. C. H. Giles, *Studies in adsorption, Journal Chemical Society* **(1960)** 59
20. F. Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids. San Diego, Academic Press*. **(1999)** 19
21. Mitzy, Josefina Lopez, Lopez, "Enlaces quimicos, fuerzas intermoleculares y su relación con ciencias de la tierra", Tesis de grado noviembre **(2017)**, Mexico.
22. V. Díaz Poveda, S. Sadeghian Khalajabadi, *Centro nacional de investigaciones del café CENICAFE*, **(2018)**, 69 (2), 7

DETECCIÓN TEMPRANA DE MILDIU (*PERONOSPORA VARIABILIS*) EN QUINUA (*CHENOPODIUM QUINOA*)

(Plenaria)

Lic. CLAURE MOLLO MICAELA REYNA
mclaurem@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA), donde obtuvo el primer puesto de su promoción 2024. Actualmente cursa el Máster en Química de Alimentos y es becaria de Investigación del Subprograma de Técnicas de Biocontrol y Proteínas destinadas a mejorar la Productividad Agrícola, de la Agencia Sueca de Cooperación para el Desarrollo Internacional (ASDI). Cuenta con amplia experiencia en investigación científica desarrollada en el Laboratorio de Genética Molecular de la UMSA, en el marco del proyecto SATREPS, donde ha trabajado en la evaluación química y biológica de recursos naturales del altiplano boliviano. Su tesis de licenciatura se centró en la detección temprana de Mildiu velloso en quinua. Ha participado como expositora en congresos nacionales e internacionales y ha sido reconocida en múltiples ocasiones por su desempeño académico.

Resumen

La quinua (*Chenopodium quinoa*) es un cultivo estratégico por su alto valor nutricional; sin embargo, su producción en Bolivia se ve afectada por el mildiu causado por *Peronospora variabilis*, patógeno capaz de provocar pérdidas severas en condiciones favorables. La detección temprana de esta enfermedad puede realizarse tanto en follaje de plantas en crecimiento como en semillas antes de su comercialización o siembra. El presente estudio evaluó métodos de detección temprana mediante dos enfoques complementarios: detección colorimétrica y espectrofotométrica en follaje, y detección molecular en semillas. En hojas de

quinua se analizaron parámetros colorimétricos RGB y compuestos determinados por espectrofotometría, incluyendo clorofilas a y b, carotenoides, fenoles y betalaínas. Los resultados permitieron identificar indicadores significativos ($p < 0,05$) asociados a la infección por mildiu en las variedades Pandela y Kurmi. Las clorofilas, carotenoides y componentes R y G del modelo RGB detectaron alteraciones desde el primer día de infección, evidenciando cambios fisiológicos previos a la aparición de síntomas visibles y confirmando su potencial como indicadores de detección temprana. Adicionalmente, se estandarizó una metodología de detección molecular mediante PCR para identificar *P. variabilis* en semillas a través de la amplificación de los marcadores COX y TUB. Se confirmó la presencia del patógeno en semillas provenientes de comunidades quinueras de Oruro y en semillas sometidas a tratamientos fitosanitarios convencionales, mientras que no se detectó en muestras de Cochabamba. Los resultados evidencian que los tratamientos habituales reducen, pero no eliminan completamente el patógeno. En conjunto, estos hallazgos resaltan la utilidad de integrar herramientas accesibles y moleculares para fortalecer la detección temprana y el manejo fitosanitario del mildiu en quinua.

Palabras clave: Colorimetría, Espectrofotometría, Betalaínas, Esporas, Fitosanitario.

Introducción

La quinua (*Chenopodium quinoa*) es un cultivo originario de los alrededores del Lago Titicaca, en Bolivia y Perú, reconocido a nivel mundial por su excepcional valor nutricional y su alta capacidad de adaptación a diversas condiciones agroecológicas. Su contenido balanceado de aminoácidos esenciales, cercano a los estándares establecidos por la FAO, ha impulsado su expansión a más de 70 países, consolidándola como un cultivo estratégico para la seguridad alimentaria global. Este fenómeno, conocido como el "boom de la quinua", ha generado un impacto económico significativo en toda la cadena productiva. Sin embargo, la expansión hacia nuevos entornos también ha favorecido la aparición y diseminación de enfermedades, siendo el mildiu de la quinua, causado por

Peronospora variabilis, uno de los principales factores limitantes de la producción (Blajos et al., 2014; Colque-Little et al., 2021; Plata & Gandarillas, 2014).

El mildiu puede provocar pérdidas de rendimiento de hasta el 100% bajo condiciones favorables, afectando tanto a variedades resistentes como susceptibles. Entre los síntomas más característicos se encuentran el amarillamiento foliar, la esporulación en hojas, la reducción de la capacidad fotosintética, defoliación y enanismo. Estas alteraciones sugieren cambios en la concentración de pigmentos fotosintéticos y en la coloración de las hojas, lo que abre la posibilidad de utilizar herramientas como la colorimetría portátil para la detección temprana del patógeno, incluso antes de la aparición de síntomas visibles. Asimismo, las plantas responden al estrés biótico mediante la síntesis de metabolitos secundarios, como compuestos fenólicos, betalaínas y carotenoides, los cuales cumplen funciones antioxidantes y de defensa, y pueden ser cuantificados mediante espectrofotometría UV-Vis como indicadores de infección (Abderrahim et al., 2015; Gabriel et al., 2012; Leon Ttacca et al., 2022; Qian et al., 2023; Zárate-Martínez et al., 2021).

Además de la infección foliar, *P. variabilis* puede transmitirse a través de las semillas, lo que representa un riesgo adicional para la diseminación del patógeno entre regiones productoras. En este contexto, la detección molecular mediante PCR constituye una herramienta sensible y específica para identificar la presencia del patógeno en semillas (Testen et al., 2014). En el presente estudio, se integran ambos enfoques: por un lado, la evaluación de parámetros fisiológicos y bioquímicos en hojas como indicadores de detección temprana; y por otro, la estandarización de un método de detección en semillas mediante PCR, incluyendo la evaluación de pretratamientos convencionales como el descascarado y el descascarado-lavado. Para ello, se analizaron semillas provenientes de un invernadero de Genética Molecular y de asociaciones productoras de Toledo (Oruro) y Bolívar (Cochabamba).

La integración de metodologías accesibles y moleculares permitirá no solo mejorar la detección temprana del mildiu en diferentes etapas del cultivo, sino también

contribuir al desarrollo de estrategias de manejo fitosanitario más efectivas, orientadas a proteger la productividad y sostenibilidad de la quinua en Bolivia.

Metodología

Infección de Mildiu

El sistema de infección de plantas de quinua con el patógeno Mildiu, fue realizado en base al protocolo de Palma-Encinas (2024). Se desarrollaron los sistemas de infección en un invernadero, con dos áreas separadas, un área de infección y otra de control, con las mismas condiciones ambientales (). El sistema consistía en una bandeja con 45 plantas de quinua con 7 semanas, donde 18 plantas eran quinua variedad sensible (Pandela), 18 plantas quinua variedad resistente (Kurmi) y 9 solo macetas con tierra (figura X). En el área de infección se trabajó con tres sistemas idénticos para su infección, al igual que en el área de control.

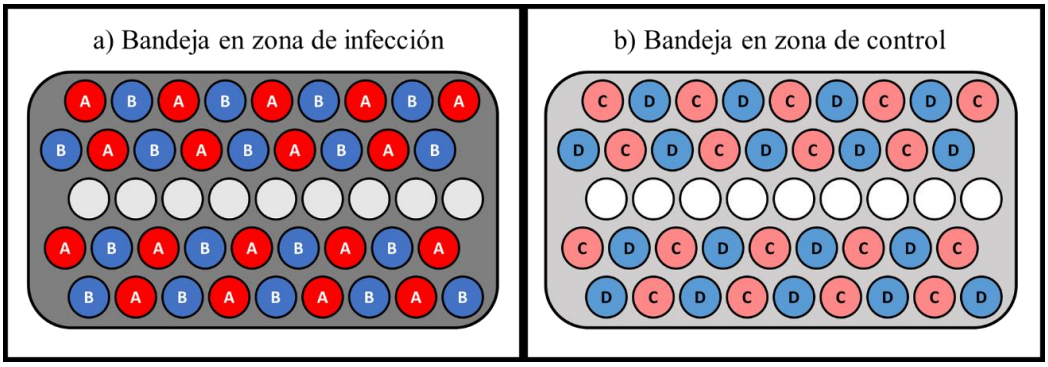


Figura 9. DDistribución de Macetas. a) Bandeja en la zona de infección: círculos rojos=Pandela infectada (A); círculos azules=Kurmi infectada (B); círculos plomos=solo tierra. b) Bandeja en la zona de control: círculos rojos=Pandela control (C); círculos azules=Kurmi control (D); círculos blancos=solo tierra. **Fuente**: EP.

La infección de los sistemas se realizó en base al método descrito por Rollano, *et al.* (2022), con modificaciones. Se asperso el inoculo de esporas de Mildiu disuelta en agua estéril (Milli-Q), a una concentración de 45000 esporangióforos/mL, en los sistemas de la zona de infección y en los sistemas de control solo se asperso agua

estéril (Milli-Q). La infección se realizó a las 20:00 h. momento en que los sistemas se cerraron para aumentar la humedad relativa.

Muestreo y pretratamiento de materia vegetal

El muestreo fue a través del tiempo, durante 6 días después de la infección (dpi). A la misma hora en los días 1, 4, 5 y 6 dpi se recolectaban 3 hojas de cada planta. Las hojas colectadas de cada planta fueron homogeneizadas con nitrógeno líquido y almacenadas a -80°C. Posteriormente, fueron liofilizadas durante 23,5 h. Se dividio la materia vegetal para los distintos análisis.

Detección temprana por Colorimetría en el follaje: Recolección de datos

La recolección de datos de colorimetría del follaje se realizó en paralelo al muestreo vegetal. Mediante un colorímetro portátil (COLOR MUSE) se midió la colorimetría en índice RGB (Adobe RGB) se recopilaron datos de la colorimetría de las hojas posteriormente muestreadas. De cada hoja se tomaron 4 puntos de la hoja para tener datos más representativos. Los datos se recopilaron en una base de datos.

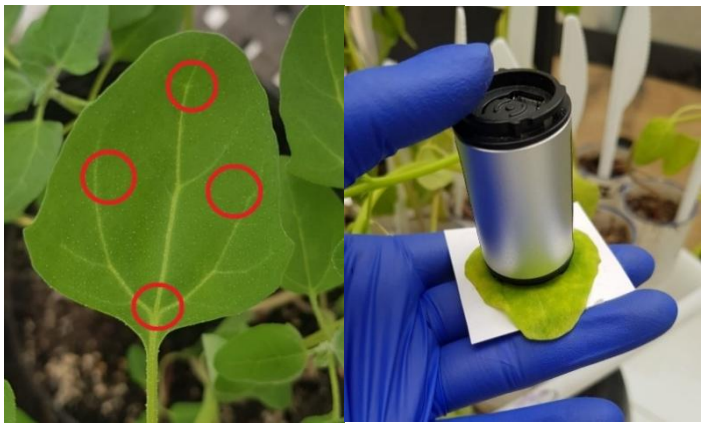


Figura 10. Áreas de la hoja donde se realizó la medición de colorimetría (izquierda). Medición de colorimetría de una hoja de quinua mediante el colorímetro COLOR MUSE (derecha). Fuente: EP.

Detección temprana por Espectrofotometría

- ***Cuantificación de Clorofila-a, Clorofila-b, Clorofila Total y Carotenoides Totales***

Se realizo en base al metodo de Lichtenthaler (1987). De la materia vegetal liofilizada se prepararon extractos metanolicos de 1:0,3. Posteriormente se cuantifico por espectrofotometría las concentraciones de clorofila y carotenoides totales. Se tomaron en cuenta las siguientes longitudes de onda: 652 nm para Clorofila-b, en 665 nm para Clorofila-a, y en 470 nm para Carotenoides.

- ***Cuantificación de Compuestos Fenólicos Totales***

En base a los parámetros descritos por Peñarrieta *et al.*, (2008) se empleó el método de Folin-Cicoalteu. Se trabajo con el extracto metanólico preparado para cuantificación de clorofilas. A 30 µL de extracto metanolico, se añadieron 600 µL del reactivo Folin-Ciocalteu al 10%, y 300 µL de carbonato de sodio al 7,5%. Se cuantifico por espectrofotometría en términos de equivalentes de ácido gálico (GAE) en una longitud de onda de 765 nm. La curva de calibración iba de 10 – 50 ppm.

- ***Cuantificación de Betalaínas***

La cuantificación se realizó en base al protocolo de Kushino (2024). Se realizaron los extractos con la materia vegetal no liofilizada, y con una solución de metanol al 50% con ácido ascórbico (pH 4), en relación con la materia de 1:10. Se cuantifico por espectrofotometría en las longitudes de onda de 538 nm para Betacianinas y en 483 nm para Betaxantinas.

Detección molecular de Mildiu en semillas

Se empleo el método de Testen *et al.,* (2014) para extraer las esporas adheridas de semillas por lavados. Posteriormente, el pellet obtenido después de varios lavados y filtraciones, se llegó a emplear para extracción de ADN. Se empleo el kit Purelink genomic DNA para la extracción de ADN de Mildiu. Se detecto por PCR en punto final y se realizó electroforesis con TUB 200pb. Las semillas analizadas fueron semillas comerciales de 2 comunidades quinueras, semillas lavadas y sin cascara. Como control positivo se emplearon semillas en contacto con el patógeno, y como negativo se emplearon semillas esterilizadas.

Resultados y discusión

Detección colorimétrica y espectrofotométrica

En base a los resultados espectrofotométricos y colorimétricos, se identificaron indicadores de detección de Mildiu mediante la correlación entre los días de infección y los parámetros analizados. Los indicadores significativos ($p < 0,05$) se clasificaron en dos grupos: indicadores de detección temprana (día 1) e indicadores antes de la esporulación. Para la variedad susceptible Pandela, los indicadores se presentan en las tablas 10 y 11, mientras que para la variedad resistente Kurmi se encuentran en las tablas 12 y 13.

Los parámetros capaces de detectar la presencia de Mildiu desde el primer día fueron considerados indicadores de detección temprana, ya que reflejan cambios funcionales antes de la aparición de síntomas visibles, permitiendo identificar el estrés antes de que ocurra un daño significativo en la planta (Moustaka & Moustakas, 2023). La detección visual suele ser tardía, mientras que algunos parámetros, como las clorofilas, responden rápidamente a la infección; incluso se ha reportado que la clorofila-a detectó estrés biótico en tomate apenas 15 minutos después de la inoculación, evidenciando la sensibilidad de estos parámetros para la detección temprana de patógenos.

Tabla2

Indicadores Colorimétricos de detección de Mildiu en Pandela

Parámetro	**Plantas Control**		**Plantas Infectadas**		***p-valor***	**Día**
R	108,43	±2,02	117,75	±5,43	0,0003	4
R	105,99	±3,26	118,81	±7,71	0,0002	5

R	108,76	±6,38	131,75	±5,07	0,0002	6
G	130,93	±2,48	138,81	±5,11	0,0019	4
G	128,05	±4,39	137,52	±6,90	0,003	5
G	131,16	±5,59	147,93	±2,68	0,0002	6
Chl(ug/cm^2)	3,05	±0,27	2,31	±0,45	0,0019	4
Chl(ug/cm^2)	3,49	±0,52	2,34	±0,51	0,0003	5
Chl(ug/cm^2)	3,07	±0,64	1,47	±0,17	0,0002	6

Fuente: *EP.*

Tabla3

Indicadores Espectrofotométricos de detección de Mildiu en Pandela

Parámetro	**Plantas Control**		**Plantas Infectadas**		***p-valor***	**Día**
Chl-a mg/g	1,98	±0,68	3,48	±0,90	0,0021	1
Chl-a mg/g	3,91	±0,45	1,78	±0,30	<0,0001	4
Chl-a mg/g	4,1	±0,80	2,39	±0,45	0,0001	6

Chl-b mg/g	2,05	±0,64	1,02	±0,94	0,0274	1
Chl-b mg/g	0,84	±0,08	2,31	±0,37	0,0001	4
Chl-b mg/g	0,79	±0,17	0,49	±0,14	0,0024	6
Chl a+b mg/g	4,89	±0,96	2,88	±0,57	0,0002	6
Carotenoides mg/g	0,45	±0,26	1,02	±0,36	0,0104	1
Carotenoides mg/g	1,17	±0,11	0,4	±0,10	<0,0001	4
Carotenoides mg/g	1,17	±0,22	0,89	±0,13	0,0079	6
Fenólicos GAE umol/g	1,93	±0,21	2,23	±0,29	0,0289	6
Betalaínas mg/g	1,38	±0,64	2,61	±0,97	0,0228	4
Betalaínas mg/g	1,09	±0,31	1,78	±0,31	0,0022	6

Fuente: *EP.*

Tabla4

Indicadores Colorimétricos de detección de Mildiu en Kurmi

Parámetro	**Plantas Control**		**Plantas Infectadas**		***p-valor***	**Día**
R	107,25	±4,79	118,2	±4,16	0,0003	4
R	106,05	±2,85	121,64	±5,41	0,0002	5
R	104,46	±5,60	137,99	±12,90	0,0002	6
G	124,23	±4,13	130,32	±5,30	0,0148	1
G	129,17	±6,76	140,78	±5,13	0,0006	4
G	128,02	±1,42	140,61	±4,58	0,0002	5
G	126,26	±3,85	153,07	±10,91	0,0003	6
Chl(ug/cm^2)	3,96	±0,59	3,13	±0,69	0,0207	1
Chl(ug/cm^2)	3,45	±0,87	2,08	±0,38	0,0002	4
Chl(ug/cm^2)	3,53	±0,33	2,1	±0,45	0,0002	5
Chl(ug/cm^2)	3,7	±0,67	1,3	±0,61	0,0002	6

Fuente: *EP.*

Tabla5

Indicadores Espectrofotométricos de detección de Mildiu en Kurmi

Parámetro	**Plantas Control**		**Plantas Infectadas**		***p-valor***	**Día**
Chl-a mg/g	3,61	±0,97	1,86	±0,28	0,0012	1
Chl-a mg/g	4,29	±1,02	2,01	±0,83	0,0011	4
Chl-a mg/g	3,87	±0,90	2,55	±0,37	0,0068	5
Chl-a mg/g	4,19	±0,59	1,9	±0,66	<0,0001	6
Chl-b mg/g	0,92	±0,26	1,74	±0,84	0,0294	4
Chl-b mg/g	0,97	±0,14	0,38	±0,17	<0,0001	6
Chl a+b mg/g	5,21	±1,27	3,76	±0,93	0,0281	4
Chl a+b mg/g	4,66	±1,14	3,11	±0,42	0,0112	5
Chl a+b mg/g	5,16	±0,71	2,28	±0,83	<0,0001	6
Carotenoides mg/g	1,16	±0,24	0,34	±0,06	0,0004	1

Carotenoides mg/g	1,2	±0,28	0,55	±0,32	0,0010	4
Carotenoides mg/g	1,21	±0,17	0,75	±0,18	0,0002	6
Betalaínas mg/g	2,06	±0,49	1,38	±0,47	0,0362	4

Fuente: *EP.*

Detección molecular

Se detecto Mildiu en semillas de comunidades quinueras y en semillas con tratamientos fitosanitarios usuales para la comercialización. Se detecto *P. variabilis* por PCR, con la amplificación de COX y TUB. De las semillas de una comunidad quinuera de Oruro se determinó que hay presencia de Mildiu respaldado por el control positivo. Por otro lado, en semillas de la comunidad quinuera de Cochabamba no se detectó Mildiu, respaldado por el control negativo. En las semillas con tratamientos fitosanitarios usuales se detectó la presencia de Mildiu, resaltando la importancia de desarrollar métodos de limpieza para limitar la diseminación de Mildiu. La detección mediante esta técnica es rápida y confiable, y puede ser empleada para controles de exportación de semillas.

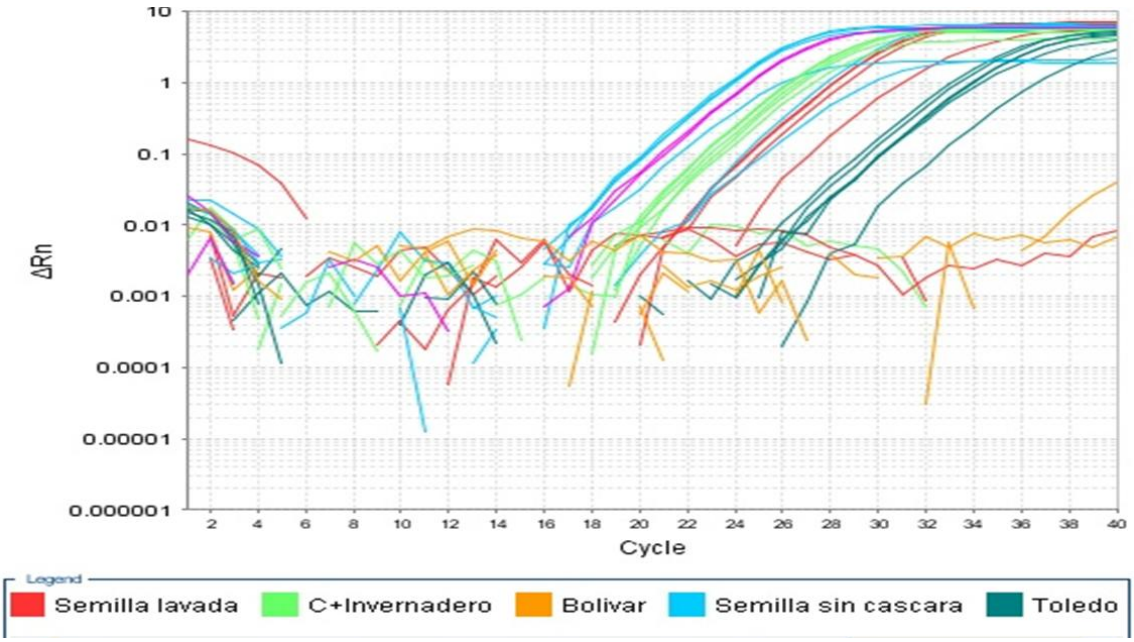


Figura 11. Gráfico de Amplificación (ΔRn vs Ciclos)

Conclusión

La detección temprana de Mildiu puede realizarse tanto por el follaje de plantas en pleno crecimiento o en semillas antes de su comercialización o su siembra. La sintomatología del Mildiu permite detectar al patógeno por técnicas accesibles para laboratorios de análisis, como es colorimetría y espectrofotometría. Mientras que, técnicas tan sensibles como PCR permiten tener resultados rápidos y confiables, que pueden emplearse para objetivos de exportación o antes de la siembra de hectáreas de cultivo. Este trabajo llego a identificar distintos métodos y parámetros que permiten una detección de Mildiu temprana.

Se estandarizó un método eficaz para detectar *P. variabilis* en semillas de quinua, confirmado por PCR. Se demostró que los pretratamientos convencionales de descascarado y descascarado-lavado no eliminaron el patógeno. Las semillas de la comunidad de Oruro mostraron alta presencia del patógeno, mientras que las de la comunidad de Cochabamba estaban libres de infección. Estos resultados destacan la necesidad de mejorar los métodos de desinfección y de implementar

servicios de detección para asegurar la calidad de las semillas y prevenir la propagación del mildiu en la quinua.

Se identificaron como indicadores de detección temprana (día 1) a la clorofila-a, clorofila-b, carotenoides y parámetros colorimétricos, mientras que otros parámetros permitieron la detección antes de la esporulación (desde el día 4). Estos resultados demuestran que la combinación de técnicas espectrofotométricas y colorimétricas constituye una estrategia accesible, sensible y de bajo costo para la detección temprana del Mildiu en quinua, contribuyendo al desarrollo de herramientas prácticas para el monitoreo fitosanitario y a una mejor comprensión de la interacción planta–patógeno en diferentes genotipos.

Referencias bibliográficas

- Abderrahim, F., Huanatico, E., Segura, R., Arribas, S., Gonzalez, M. C., & Condezo-Hoyos, L. (2015). Physical features, phenolic compounds, betalains and total antioxidant capacity of coloured quinoa seeds (Chenopodium quinoa Willd.) from Peruvian Altiplano. Food Chemistry, 183, 83-90. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.029
- Blajos, J., Ojeda, N., Gandarillas, E., & Gandarillas, A. (2014). Economía de la quinua: Perspectivas y desafíos.
- Colque-Little, C., Amby, D. B., & Andreasen, C. (2021). A Review of Chenopodium quinoa (Willd.) Diseases—An Updated Perspective. Plants, 10(6), 1228. https://doi.org/10.3390/plants10061228
- Gabriel, J., Luna, N., Vargas, A., Magne, J., Angulo, A., La Torre, J., & Bonifacio, A. (2012). Quinua de valle (Chenopodium quinoa Willd.): Fuente valiosa de resistencia genética al mildiu (Peronospora farinosa Willd.). Journal of the Selva Andina Research Society, 3(2), 27-44.
- Leon Ttacca, B., Mendoza Coari, P. P., & Palao Iturregui, L. A. (2022). Microorganismos eficaces y Trichoderma sp. En el biocontrol de mildiu

(Peronospora variabilis) en cultivo de quinua. Acta Agronómica, 70(4). https://doi.org/10.15446/acag.v70n4.95351

- Plata, G., & Gandarillas, A. (2014). Enfermedades más importantes que afectan al cultivo de la quinua en Bolivia.
- Qian, G., Li, X., Zhang, H., Zhang, H., Zhou, J., Ma, X., Sun, W., Yang, W., He, R., Wahab, A., Wan, H., & Li, L. (2023). Metabolomics analysis reveals the accumulation patterns of flavonoids and phenolic acids in quinoa (Chenopodium quinoa Willd.) grains of different colors. Food Chemistry: X, 17, 100594. https://doi.org/10.1016/j.fochx.2023.100594
- Testen, A. L., Del Mar Jiménez-Gasco, M., Ochoa, J. B., & Backman, P. A. (2014). Molecular Detection of Peronospora variabilis in Quinoa Seed and Phylogeny of the Quinoa Downy Mildew Pathogen in South America and the United States. Phytopathology®, 104(4), 379-386. https://doi.org/10.1094/PHYTO-07-13-0198-R
- Zárate-Martínez, W., González-Morales, S., Ramírez-Godina, F., Robledo-Olivo, A., & Juárez-Maldonado, A. (2021). Efecto de los ácidos fenólicos en el sistema antioxidante de plantas de tomate (Solanum lycopersicum Mill.). Agronomía Mesoamericana, 854-868. https://doi.org/10.15517/am.v32i3.45101

VALORIZACION DE RESIDUOS DEL MUTÚN PARA SÍNTESIS DE NANOOXIDOS DE HIERRO Y APLICACIÓN EN ADSORCIÓN DE Cd^{2+} EN AGUAS Y FILTROS CERÁMICOS DE BAJO COSTO

(Plenaria)

M. Sc. FLORES HUANCA XENIA NICOLINA
xeniayy0406@gmail.com

Semblanza:

Licenciada en Ciencias Químicas y egresada de la Maestría por la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). Investigadora especializada en nanotecnología ambiental y valorización de residuos mineros, con enfoque en el desarrollo de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas. Posee experiencia técnica en caracterización química mediante técnicas avanzadas como DRX, FRX, DLS y procesos de adsorción de metales pesados. Ha destacado por su participación en eventos como el Congreso de Jóvenes Investigadores 2020 y en el evento internacional Escuela NanoAndes 2024, actualmente, consolidando su trayectoria en la innovación científica y la remediación ambiental.

Resumen

Este estudio aborda la valorización de lamas del Mutún mediante su transformación en nano-óxidos de hierro (NOFe) para la remoción de metales pesados en agua. La caracterización del residuo original mediante refinamiento Rietveld reveló hematita (64,5%), cuarzo (24,3%) y goethita (14,2%), con un área superficial de solo 4,90 m^2/g y baja capacidad adsorbente (0,040 mg/g). Mediante lixiviación ácida y precipitación controlada, se sintetizó goethita nanoestructurada de morfología acicular, con un tamaño hidrodinámico de 97 nm y un incremento significativo del área superficial a 84,30 m^2/g. En pruebas de adsorción (pH 5–6), los NOFe alcanzaron una eficiencia de remoción de Cd^{2+} del 82,57% (0,407 mg/g). Estos resultados fueron validados mediante simulación molecular, identificando

los sitios activos en el plano (110) de la goethita. La configuración bidentada inner-sphere resultó ser la más estable (-2,409 kcal/mol), confirmando la permanencia del ion en la interfase mediante dinámica molecular. Como aplicación tecnológica, se diseñarán soportes cerámicos utilizando arcilla blanca de Micaya (68% cuarzo, 18% caolinita), sinterizados a 900 °C y funcionalizados por inmersión en suspensión de NOFe. La fijación térmica a 250 °C permitirá preservar la estructura del nanomaterial y su densidad de sitios activos. Este desarrollo integra la ciencia de materiales y la economía circular, transformando pasivos ambientales en sistemas de filtración de bajo costo para la remoción de arsénico y metales pesados en aguas de pozo, con un alto potencial de impacto social y ambiental.

Palabras clave: nano-óxidos de hierro, residuos mineros, adsorción, filtros cerámicos, arcilla Micaya.

Introducción

En las últimas décadas, la nanotecnología se ha consolidado como una de las áreas científicas y tecnológicas más prometedoras, debido a su capacidad para manipular la materia a nivel atómico y molecular con el fin de desarrollar materiales y dispositivos con propiedades novedosas y altamente funcionales (Bhushan, 2017) (Khan, et al., 2019). Este campo interdisciplinario, que integra principios de la física, la química, la biología y la ingeniería, permite el diseño de estructuras con dimensiones nanométricas, cuyas características difieren significativamente de los materiales convencionales, otorgándoles una amplia gama de aplicaciones en la salud, la energía, la agricultura y especialmente, en el cuidado del medio ambiente (Lowry, et al., 2019). La nanotecnología tiene la capacidad de manipular la materia para la fabricación de materiales y productos mediante un reordenamiento de sus átomos o moléculas, y poder desarrollar estructuras que tengan funcionalidad de tamaño nano. Las nanopartículas y nanoestructuras son manipuladas desde las ciencias exactas. En el ámbito ambiental, la nanotecnología ha demostrado un gran potencial para mitigar la contaminación y promover procesos de tratamiento más eficientes, sostenibles y

de menor costo. En particular, los nanomateriales inorgánicos han cobrado relevancia como agentes adsorbentes en la remoción de contaminantes metálicos presentes en aguas naturales y residuales, debido a su elevada área superficial, alta reactividad química y capacidad de interacción selectiva con iones metálicos tóxicos (Qu, et al., 2013) (Asha P., 2021) (Yu, et al., 2021). En este sentido, el desarrollo de nanomateriales ha demostrado soluciones a problemas ambientales y pueden ser aplicados como adsorbentes de cationes contaminantes como Hg+2, Pb+2, Cd+2, Cr+3, Zn+2 y Cu+2 que son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad alta (Facsa, 2017). Dentro del grupo de metales pesados, el cadmio (Cd^{2+}) representa uno de los contaminantes más peligrosos por su alta toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación. Este metal, presente en efluentes mineros y aguas residuales industriales, puede afectar gravemente los ecosistemas acuáticos y la salud humana. En Bolivia, su presencia está asociada principalmente a zonas de explotación minera, lo que genera una preocupación creciente en torno a la gestión ambiental de residuos y la calidad de los recursos hídricos. Los compuestos de hierro, tales como la magnetita (Fe_3O_4), la hematita (α-Fe_2O_3), la goethita (α-FeOOH) y el hidróxido férrico granular, se encuentran de forma natural en el medio ambiente (Cornell & Schwertmann, 2003), pero pueden ser sintetizados o modificados a escala nanométrica para mejorar su eficiencia en la adsorción de contaminantes. La adsorción sobre superficies de óxidos de hierro ha sido ampliamente estudiada tanto en el ámbito experimental como teórico, debido a su importancia en procesos geoquímicos, ambientales y tecnológicos (Cornell & Schweertmann, 2003). Existen en la naturaleza óxidos de hierro que son compuestos naturales, los mismos que son utilizados para sintetizar y obtener nanomateriales a nivel de laboratorio (Cornell & Schwertmann, 2003).

El presente proyecto de posgrado se tuvo como finalidad contribuir en el conocimiento entre las interacciones de las especies de cadmio (Cd^{2+}) y la superficie de nano-óxidos de hierro (NOFe) obtenidos a partir de residuos del proceso de preconcentrado gravimétrico del Mutún, para identificar los sitios activos en donde ocurre el proceso de adsorción. Asimismo, se realiza una

comparación entre el material natural y el material sintético en términos de actividad adsortiva. Complementariamente, la simulación computacional preliminar se empleará como una herramienta teórica para explorar los mecanismos de interacción Cd^{2+}–superficie, proporcionando información adicional que no es fácilmente accesible de manera experimental. A partir de estos cálculos será posible estimar energías de adsorción, configuraciones estructurales estables y trayectorias dinámicas, lo que permitirá interpretar y validar los resultados experimentales. En conjunto, ambos planteamientos, tanto experimental y computacional permitirán comprender de forma integral los procesos de adsorción del cadmio sobre el adsorbato, aportando bases científicas que contribuyan al desarrollo de nuevos materiales adsorbentes aplicables en la remediación de aguas contaminadas.

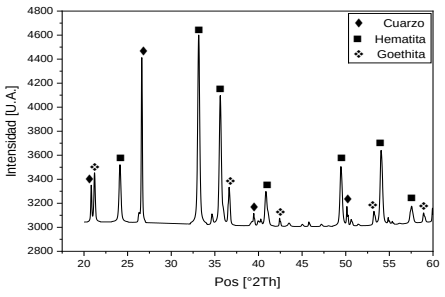
Resultados y discusión

Caracterización de los residuos de hierro del Mutún

- **Difracción de Rayos X DRX**

La materia prima utilizada para obtener NOFe, es óxido de hierro de la reserva del Mutún proveniente de un proceso de preconcentración gravimétrica.

a)



b)

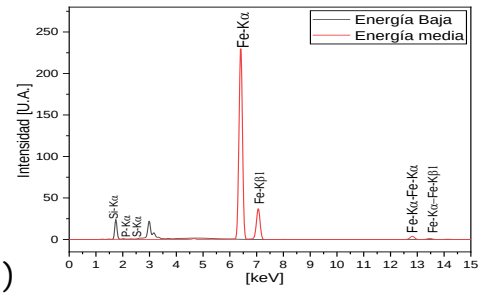


Figura 12. a) Difractograma de la muestra del residuo de óxido de hierro del Mutún LM, fases mineralógicas identificadas, b) Espectro de FRX de residuos del Mutún (lamas)

El análisis mineralógico por DRX de la muestra de óxido de hierro natural, nos indica la ocurrencia de Fe_2O_3 tipo hematita (JCPDF: 024-0072) por sus reflexiones características en 2 theta 24,11; 33,11 y 35,60. Asimismo, se identifica una fase mineralógica secundaria de hierro de forma hidratada que indica FeO(OH) (JCPDF: 029-0713) con sus reflexiones en 2 Theta 21,25 y 36,69. Finalmente, se identifica la ocurrencia de SiO_2 tipo cuarzo (JCPDF: 01-078-1252).

Tabla 6.Resultados del refinamiento Rietveld

	Hematita	**Cuarzo**	**Goethita**
Lama de hierro LFe	64,5%	24,3%	14,2%

La interpretación del espectro de FRX indica que los residuos de hierro del Mutún obtenidos de un proceso de gravimetría no son hierro puro, sino que contienen una mezcla de elementos. Por otro lado, el espectro de baja energía es vital, ya que revela la presencia de silicio, fósforo y azufre, elementos que son llamados típicamente ganga o impurezas que deben ser removidas durante el procesamiento del mineral para obtener un producto de alta calidad para procesos siderúrgicos. La presencia de estos elementos es consistente con la composición mineralógica reportada para el yacimiento del Mutún.

- **Caracterización de análisis BET single point de los residuos de hierro (lamas)**

Se midieron las isotermas de adsorción – desorción de N_2 de los residuos de hierro (single point) para determinar el área superficial.

El valor bajo de área superficial presenta 4,9031 m^2/g menos área superficial de contacto disponible, lo que limita su potencial aplicación en procesos donde se requieran altos valores de SSA, tales como catálisis heterogénea o adsorción de

contaminantes. Es importante destacar que el análisis se realizó mediante el método BET single point, el cual proporciona un valor aproximado del área superficial, pero no permite una caracterización completa de la porosidad (micro, meso o macroporos) lo cual podría realizarse más adelante.

- **Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido SEM de residuo (lamas) de hierro**

Se muestra la morfología del residuo natural de hierro de un proceso de preconcentrado del Mutún con una magnificación de 25.000x, a una escala de 100µm, 50µm y 1µm donde sus partículas se presentan de manera heterogénea, en su mayoría aglomeradas, existe una variabilidad en el tamaño, forma y textura, predomina una superficie rugosa. Las morfologías que son del tipo laminar y se podría decir de forma pseudo-hexagonal, que se muestran incrustadas, se estima que se muestra al Fe_2O_3 tipo hematita, donde este mineral cristaliza en el sistema trigonal o romboédrico que adoptan su forma como placas, según por la (Sunil Kumar, y otros, 2023).

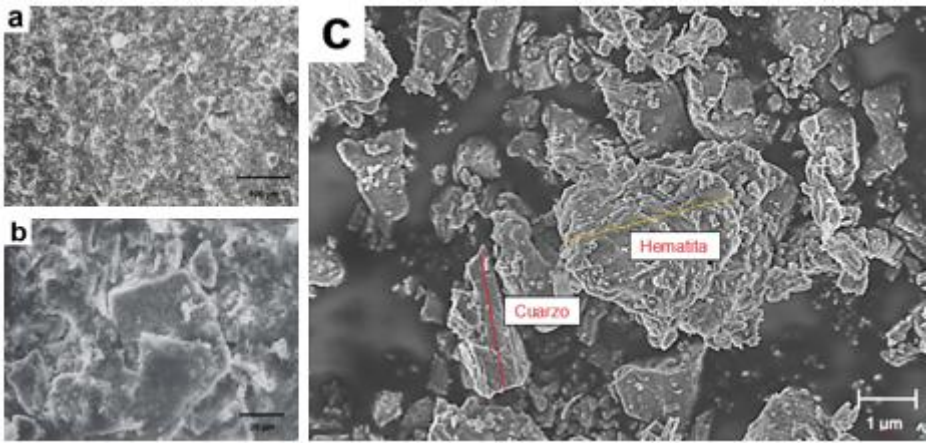


Figura 13. a) Micrografía del residuo de hierro del Mutún a un tamaño de 100µm **b)** Micrografía del residuo de hierro del Mutún a un tamaño de 25µm **c)** Micrografía del residuo de hierro del Mutún a un tamaño de 1µm, después de un proceso de preconcentración gravimétrica

Lo que, si se aprecia, son fragmentos de mayor tamaño, cuya morfología es angular, con bordes afilados y superficie de fracturas irregulares, que no muestran porosidad y tampoco muestra la porosidad de los agregados de goethita ni la forma laminar de la hematita. Esta morfología es característica de granos de cuarzo, que parte muy común en residuos en los depósitos de arenisca que albergan en el yacimiento de El Mutún, y se han sido reportados en otros estudios como (Revista de Difusion de la Carrera de Ingenieria Melatúrgica y de Materiales Nro.7, 2017) (Passos Pereira, Domingos Fabris, & Rios, 2010) (Galan & Oyarzabal, 2009)

RESULTADOS DE LA DIGESTIÓN REALIZADA A LOS RESIDUOS DEL PROCESO DE PRECONCENTRADO DE HIERRO DEL MUTÚN.

- **Cálculos de la concentración de hierro total a partir de la digestión ácida de lamas del Mutún**

Una vez realizada la digestión de las lamas de hierro como se indica en la parte de metodología, se procede a identificar la cantidad total de hierro presente. Para ello:

Se considerará la relación estequiométrica, mediante las reacciones químicas

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \qquad ec.1$$

$$FeOOH + 3\,HCl \rightarrow FeCl_3 + 2\,H_2O \qquad ec.1a$$

$$Fe + 6\,HCl \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,H_2 \qquad ec.1b$$

Con la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX), se determinó el porcentaje aproximado de las fases presentes en las lamas del Mutún.

Tabla 7. Digestión ácida de las lamas de hierro y cuantificación de Fe en la digestión ácida de las Lamas del Mutún

Masa de lamas de Fe	[HCl] concentrado	Volumen HCl [ml]	Temperatura [°C]	tiempo [h]
5 g	**37%**	**20 ml**	**180**	**12**

Con los valores obtenidos a partir de Absorción Atómica, se determinó la concentración inicial de hierro en solución disponible para realizar el proceso de síntesis de NOFe por precipitación controlada.

Tabla 8. Determinación de la concentración de Hierro total en las muestras de digestión ácida.

$[Fe]_{total}$ M	**0.05603**	**% Fe total en lamas**	**62.94**

El porcentaje de hierro total obtenido es acorde a los porcentajes obtenidos en el refinamiento por el método Rietveld que se muestran en la Tabla 3.

RESULTADOS DE LA OBTENCIÓN DE NANOÓXIDOS DE HIERRO OBTENIDOS A PARTIR DE LOS RESIDUOS DE HIERRO

- **Síntesis de nanoóxidos de hierro mediante el método por precipitación controlada**

El método por precipitación controlada MPC para obtener nanoóxidos de hierro involucra el control del pH, la temperatura y la concentración de los precursores que son las sales de hierro después de una digestión para obtener $FeCl_x$. Como se muestra en la Figura 3.

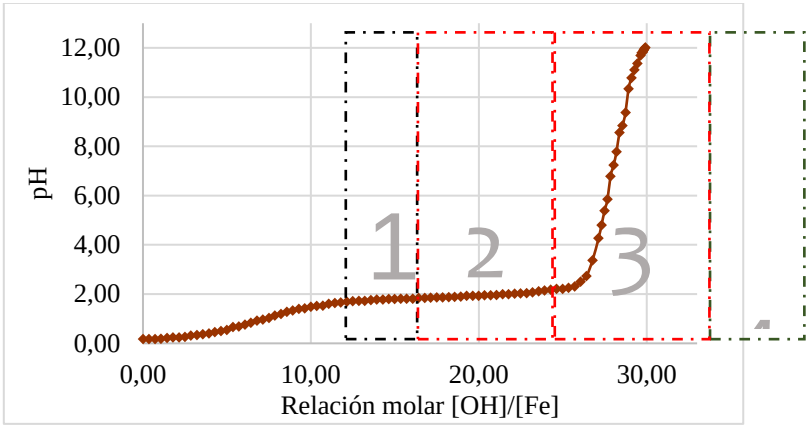
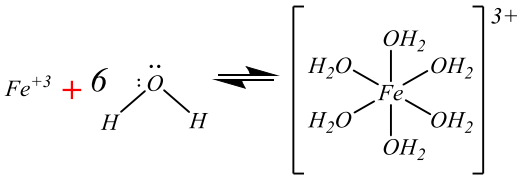


Figura 14. Curva de pH y la relación molar [OH]/[Fe], del NOFe

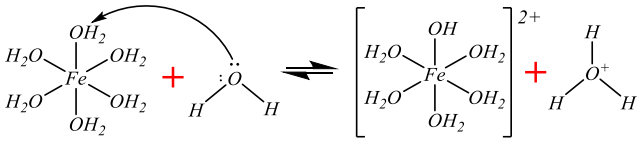
Como se observa en la Figura, a un **pH inicial de 0.17** ([OH]/Fe = 0), el precursor iónico de hierro en la solución acuosa comienza con un proceso de hidrólisis. En esta etapa inicial, el ion de hierro está rodeado y estabilizado por seis moléculas de agua, tal como se detalla en la Ecuación 1.



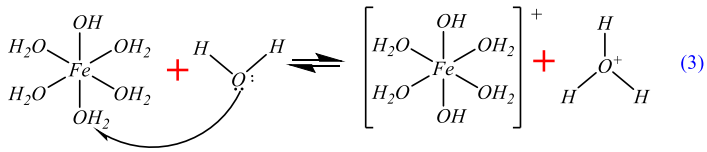
1

rompiendo los enlaces Fe – H_2O e iniciando a formar los grupos hidroxilo [OH] alrededor del ion Fe.

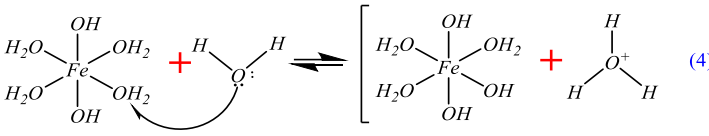
Al poseer un pH ácido entre [0 – 1], en esta primera parte se disuelven nuevamente a medida que se va adicionando el titulante.



$K = 10^{-3.05}$ 2

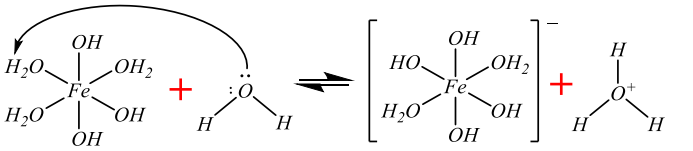


$K = 10^{-3.26}$ 3



(4)

$$K = 10^{-9.50} \qquad 4$$



(5)

$$K = 10^{-9.00} \qquad 5$$

En la segunda sección (2) que corresponde entre (5,00 < [OH]/[Fe]) < 14,64) la formación de iones [OH^-] va aumentando, a medida que se agrega el precipitante y el pH aumenta hasta 2, y esto es debido a que se van formando complejos como se aprecia en la ecuación (3) y (4) que se van aglomerando, pero esto se evita con la agitación constante según Rodríguez, 2001. En la tercera sección (3) que corresponde entre (14,64 < *[OH]/[Fe]* < 25,70) se va formando los geles de hierro ($Fe(OH)_3$) a medida que va incrementando el pH hasta un valor constante, esto es debido a que existe una neutralización inicial de los protones producidos por la hidrólisis del aquo-hidroxo complejo donde el ion central es el hierro, en esta parte se forman los núcleos y la formación del punto de equivalencia.

Es decir, tanto en la segunda y tercera parte ocurre un proceso de condensación. En la cuarta sección (4) que corresponde entre (25,70 < [OH]/[Fe] < 29,91) ocurre un incremento brusco del pH aproximado desde 3 hasta 12, donde ya es formado los iones [OH^-] después del punto de equivalencia para la formación de la fase de hierro hidratado hasta un pH 12,01.

- **Cálculos del Modelo de cargas parciales de Livage para las especies hidrolizadas del NOFe en función al pH**

A un pH inicial se puede apreciar un valor de pH 0.17, esto debido a la digestión realizada con HCl concentrado, el cual implica una disolución muy fuerte del precursor hierro y una alta concentración de iones [H_3O^+], esto favorece a la hidrólisis en la primera etapa de formación del sol de hierro, el pH ácido, favorece

a la nucleación rápida, donde las partículas son más pequeñas. Sin embargo, los valores de densidad de carga del ion hierro son consistentes con los valores de electronegatividad del hierro que es 1,72.

Tabla 9. Especies hidrolizadas y sus características según el modelo de cargas parciales MPC (δ_i=densidad de carga del i-ésimo átomo)

Metal	**pH_o**	**h**	**Especie**	**X_w**	**δFe**	**δO**	**δH**	**δOH**	**δH_2O**
Fe	0,17	0,74	$[Fe(OH)_{0,74}(H_2O)_{5.26}]^{+(2.26)}$	2,73	0,51	-0,30	0,32	0,01	0,33
Metal	**pH**	h	**Especie**	**X_w**	**δFe**	**δO**	**δH**	**δOH**	**δH_2O**
Fe	12,01	2,93	$[Fe(OH)_{2,93}(H_2O)_{3,07}]^{(0.07)}$	2,31	0,28	-0,47	0,11	-0,36	-0,25
Metal	**pH_f**	**h**	**Especie**	**X_w**	**δFe**	**δO**	**δH**	**δOH**	**δH_2O**
Fe	12,01	4,74	$[Fe(OH)_{4,74}(H_2O)_{1,26}]^{(-1.74)}$	2,31	0,28	-0,47	0,11	-0,36	-0,25

Así también, se observa en la Tabla la especie más probable propuesta por el modelo de cargas parciales por Livage para la segunda y tercera parte del proceso de hidrólisis y condensación del ion hierro, donde la carga del aquo-hidroxo de hierro se aproxima a 0.

SIMULACIÓN DE UN SISTEMA DE LAS ESPECIES DE HIERRO EN LA SÍNTESIS DE NOFe POR PRECIPITACIÓN CONTROLADA

En el software Hydra-Medusa, al simular un sistema con Goethita y el trazo del log [Fe] vs pH, se visualiza las diferentes especies que se van formando del hierro en solución, tales como:

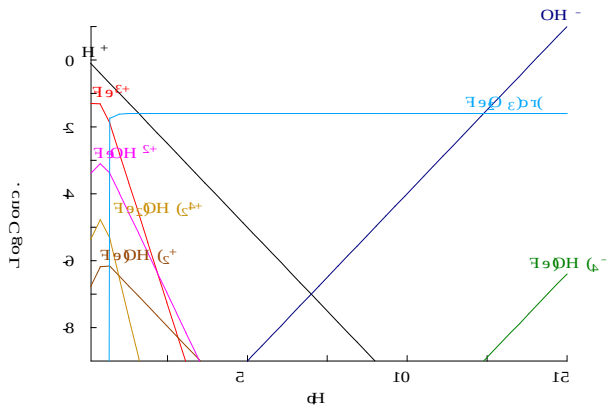


Figura 15. Gráfico de las especies de hierro en el método por precipitación controlada, simulación software Hydra-Medusa

Con la Figura 4, se tiene que en la etapa de formación de nanoóxido de hierro se centra, en como el control de pH, la agitación y la relación molar [OH]/[Fe] dirigen la formación de especies de hierro, desde iones solvatados hasta su formación de precipitados de hierro III. En la etapa de hidrólisis y nucleación entre los pH 0 – 2, el pH de 0,17 se encuentra el ion solvatado $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, al añadir el precipitante, se inicia el proceso de hidrólisis, formando grupos hidroxilo y especies hidroxocomplejo. En el rango de pH entre (5.00 < [OH]/[Fe] < 14.64), se forman y aglomeran los complejos. La agitación constante es importante en esta etapa para evitar la aglomeración que no se pueda controlar y la precipitación prematura de fases amorfas. La agitación es crucial para que las partículas se mantengan dispersas y asi favorecer la nucleación homogénea. Posteriormente en la etapa de condensación y formación de gel, cuando el pH se incrementa, se llega a un punto de equivalencia donde la neutralización de los protones permite la formación del gel de hierro III, en esta parte los geles son los precursores para su eliminación de moléculas de agua y para la formación posterior de la fase cristalina de goethita. Finalmente, en la etapa de cristalización, el cambio brusco de pH según por los

cálculos del modelo de cargas parciales de Livage son fundamental para la transformación del hidroxocomplejo de hierro III, la agitación y el control de pH previenen la formación de la fase ferrihidrita amorfa, favoreciendo la lenta y ordenada condensación y el crecimiento de formación de la fase goethita. Es importante mencionar que el control del pH es fundamental para evitar la condensación de las diversas especies induciendo a un crecimiento acelerado de las partículas de $Fe(OH)_3$ de manera descontrolada.

- **Caracterización por dispersión de luz (DLS) del NOFe obtenido por síntesis por precipitación controlada**

Al finalizar el proceso de síntesis MPC, el nanoóxido de hierro NOFe es llevado a secar a temperatura ambiente para su posterior aplicación en adsorción. Los resultados por DLS se evidencia la Intensidad de la distribución de tamaño de partícula del nanoóxido de hierro NOFe, que se muestra en la siguiente Figura:

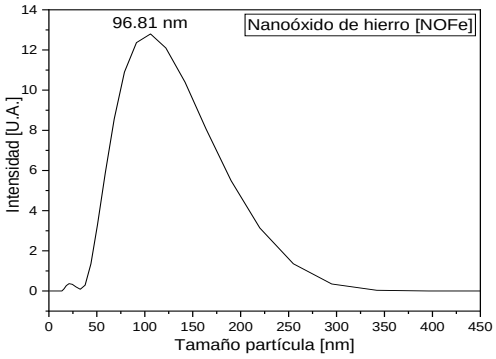


Figura 16. Gráfico de distribución de tamaño de la Dispersion de Luz Dinámica DLS del nanoóxido de hierro sintetizado por precipitación controlada

En la Figura 5 se presenta una banda de distribución muy ancha con un tamaño hidrodinámico promedio de 96.81 nm en un rango de 45 hasta 350 nm, que corresponde a agregados o aglomeración en suspensión de hierro hidratados, debido a la mínima interacción magnética que presentan.

Del análisis DLS para el tamaño de partícula el promedio Z es 96.81 nm. Esto indica que el tamaño hidrodinámico promedio de las nanopartículas de goethita es de aproximadamente 97 nanómetros.

- **Difractograma de los NOFe de la síntesis por (MPC) a partir de residuos de hierro de un proceso de preconcentrado**

En el proceso MPC para la obtención de nanoóxidos de hierro se ve en el difractograma que se muestran los picos característicos de la fase Goethita [JCPDF: 029-0713], cuyas reflexiones en la posición 2°Th muestran valores de 21,136 y 36,189.

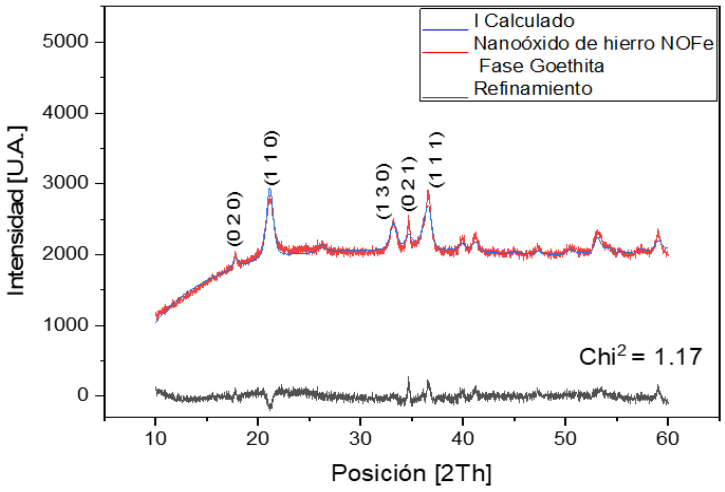


Figura 17. a) Difracto de nanoóxido de hierro sintetizado a partir de residuos de hierro de un proceso de preconcentrado del Mutún b) Refinamiento por el método Rietveld

- **Cálculo del microdominio cristalino del NOFe**

El dominio cristalino, también conocido como cristalito, en el óxido de hierro puede determinarse utilizando la ecuación de Scherrer, que relaciona el tamaño del cristalito con la anchura del pico de difracción de rayos X como se muestra a continuación, usando la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}$$

Donde el B observado representa al [°2Th], el B estándar [°2Th] corresponde la calibración por parte del equipo de Difraccion de Rayos X, y con esos valores nos da como resultado el tamaño de cristalito calculado en el software Xpert.

Tabla 10. Microdominio cristalino del nanoóxido de hierro sintetizado NOFe

No.	B obs. [°2Th]	B std. [°2Th]	h	k	l	Posición [°2Th]	B struct. [°2Th]	Tamaño de cristalito [nm]
1	0,315	0,002	1	1	0	21,136	0,313	25,8
2	0,551	0,002	1	3	0	33,175	0,549	15,1
3	0,197	0,002	0	2	1	34,689	0,195	42,7
4	0,197	0,002	1	1	1	36,552	0,195	42,9
5	0,394	0,002	1	2	1	39,986	0,392	21,6

De acuerdo a la Tabla 5, se puede observar el tamaño del micro dominio cristalino (calculada por la ecuación de Scherrer) que se encuentran entre el rango de ~ 11 a 43 nm, donde es posible estimar el tamaño de cristalito de la Goethita para el plano de Miller (1 1 0) el pico más intenso donde muestra un valor de 25.8 nm lo cual indica que sus partículas son aciculares (con forma de aguja), lo cual es acorde a lo citado por (Marcos Carrillo, Checca Huaman, Passamani , & Ramos Guivar, 2024).

- **Caracterización morfológica por Microscopia Electrónica de Barrido SEM del nanoóxido de hierro NOFe obtenido**

Las micrografías SEM del nanoóxido de hierro se muestran en la Figura 7 a distintas magnificaciones, se observa una morfología acicular (forma de agujas) o varilla una forma clásica de la goethita nanocristalina con una longitud entre 80 – 150 nm y ancho entre 20 – 40 nm de ancho, algunas partículas se encuentran entrelazadas y otras se encuentran de manera aglomerada, tienen un alto grado de agregación. Presenta superficies rugosas lo cual se podría decir que presenta un área superficial, lo cual se aprecia con una caracterización BET que son características en este tipo de nanomateriales según (Rahimi, Moattari, Rajabi, Ashraf Derakhshan, & Keyhani, 2014) (Jaiswal, Banerjee, Mani, & Chattopadhyaya, 2013). La goethita se caracteriza por su estructura ortorrómbica lo que favorece un crecimiento unidireccional según (Cornell & Schwertmann, The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2003), lo cual es coherente con las micrografías SEM.

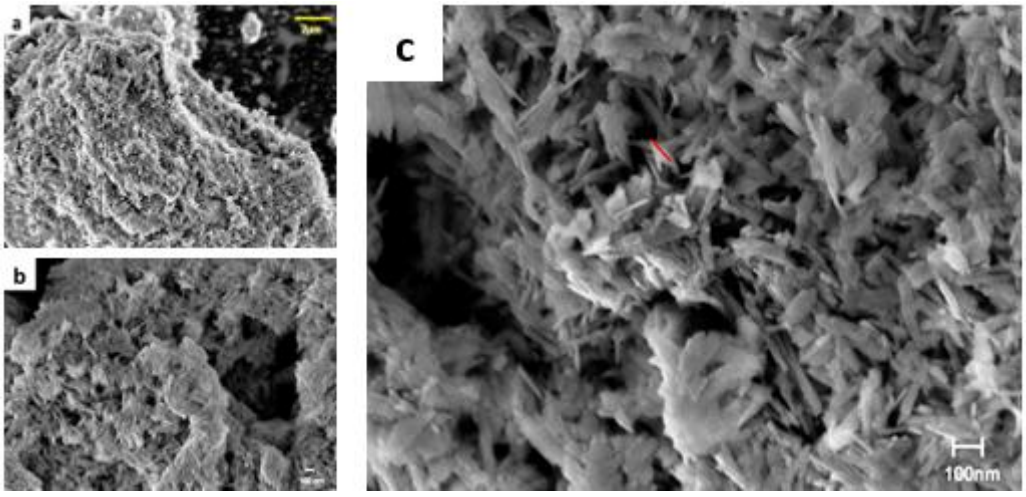


Figura 18. Micrografías SEM del nanoóxido de hierro a) Magnificación de 15.00 K X escala 2µm b) Magnificación de 30.00 K X c) Magnificación 50.00 K X

- **Caracterización de análisis BET single point del nanoóxido de hierro NOFe**

Se midieron las isotermas de adsorción – desorción de N_2 de los nanoóxidos de Goethita (single point).

Tabla 11. Datos de adsorción y desorción de nanoóxidos de hierro y resultados obtenido de área superficial de los NOFe

$P/P_0 = 0,3$

Muestra	**Area superficial BET (single point)**
NOFe	84,30 m^2/g

El valor obtenido mediante la técnica BET de 84,30 m^2/g concuerda con lo reportado en la literatura para este tipo de materiales que reportan áreas desde 72 m^2/g hasta 96 m^2/g. Según (Jaiswal, Banerjee, Mani, & Chattopadhyaya, 2013) indica que un área superficial con estas características muestra que el nanoóxido posee sus propiedades texturales (formas aciculares) que la hacen adecuada para ser un buen adsorbente.

RESULTADOS DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE Cd CON NANOÓXIDOS DE HIERRO Y DE LOS RESIDUOS DE HIERRO (LAMAS)

Una vez obtenida la curva de calibración del estándar de Cd, se evidencia que el coeficiente de correlación es de 0,9989, que representa un buen ajuste de los puntos tomados en consideración para la evaluación de las muestras posteriores.

- **Proceso de adsorción de [Cd] con los residuos de hierro del Mutún y con nanoóxidos de hierro NOFe sintetizado**

Se realizó el proceso de adsorción, donde se considera los parámetros como se muestra en la siguiente Tabla

Tabla 12. Variables y constantes para el proceso de adsorción de Cd II

Constantes	**T °C**	**pH**	**[Cd] mg/L**	**Volumen**	**Masa NOFe**
	18°C	5	1 mg/L	100 ml	0,2 g

Se consideró constante el pH, tomando en cuenta las especies que se forman a medida que el pH cambia haciendo el uso del software Hydra Medusa considerando a una temperatura de 25°C, y por (Jaiswal, Banerjee, Mani, & Chattopadhyaya, 2013) se consideró el pH entre 5 – 6 para realizar el proceso de adsorción a una concentración de 1 mg/L, como se muestra en la Figura 8.

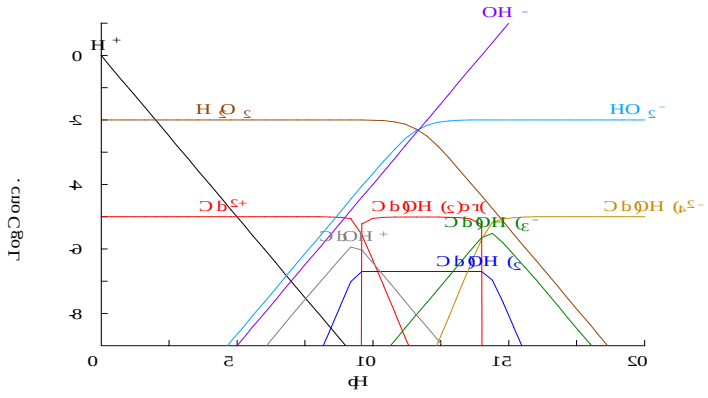


Figura 19. Diagrama logarítmico de las especies de Cd II formadas a diferentes pH con el sofware Hydra-Medusa

Según el diagrama de Cd II muestra en el eje horizontal el pH de 0 a 20 y en eje vertical el Log [Cd] en este caso $5x\text{-}10^{-5}$ M. Las especies que dominan según el pH son:

pH 0 – ~9 está la especie mayoritaria de Cd^{2+} que se encuentra de manera disponible.

pH ~ 9 – 11 está de manera significativa $CdOH^{+}$ el primer hidroxo – complejo.

pH ~ 10 – 13 se forman el $Cd(OH)_2$ acuoso y el $Cd(OH)_2$ sólido donde se forma la precipitación del Cd II, lo cual lo hace termodinámicamente estable.

pH ~ 12 y mayor a 15 están las especies aniónicas.

Por lo tanto, el diagrama de especiación obtenido con Hydra-Medusa muestra que a pH ácido hasta pH neutro el Cd II existe mayormente como Cd^{2+}.Si se trabaja a pH mayores a 7 aparece la precipitación de $Cd(OH)_2$, y puede formarse hidroxi-complejos. Se seleccionó por esta razón el pH de 5 en el cual se realizaron las pruebas de adsorción de Cd^{2+}. El proceso es favorable por que serán atraídos hacia la superficie cargada negativamente del adsorbente NOFe, lo que dará una buena capacidad de adsorción del adsorbato sin interferencias de algún precipitado.

En conclusión, los ensayos de adsorción se realizaron a pH entre 5 – 6, porque en ese rango el NOFe presenta carga superficial negativa favoreciendo la retención electrostática del Cd^{2+} y así se evita la formación de hidroxo-complejos.

- **Efecto del tiempo de contacto (cinética de adsorción Cd^{2+} - NOFe)**

Para determinar el tiempo de adsorción de Cd^{2+} sobre NOFe, se realizaron ensayos de contacto tomando alícuotas a distintos tiempos, manteniendo constante el pH, temperatura y masa de adsorbente NOFe. A cada ensayo un volumen de 0.1 L de estándar de Cd II de concentración de 1 mg/L se mezcló con una cantidad de 0,2000 gramos de NOFe y se agitó a 150 rpm. A tiempos de 30, 60, 120, 180, 240, 300 y 360

minutos, se tomaron alícuotas de aproximadamente 10 ml, y se separó el sólido de la solución por centrifugación a 7000 rpm y se determinó la [Cd^{2+}] en la solución por Espectroscopia por Absorción Atómica EAA.

En la Tabla 8 se muestra los resultados obtenidos del proceso de adsorción de Cd II con residuos de hierro del Mutún frente NOFe por duplicado, para su posterior análisis, tanto estadístico como para la cinética de reacción.

Tabla 13. Datos de adsorción de Cd II con lamas de hierro LFe frente a nanoóxidos de hierro NOFe

NOFe sintetizado				**Lamas de hierro del Mutún**			
Tiempo [min.]	**$[Cd]_o$ppm**	**$[Cd]_{final}$ ppm**	**Desv. Estandar**	**Tiempo [min.]**	**$[Cd]_o$ ppm**	**$[Cd]_{final}$ ppm**	**Desv. Estandar**
30	0.995	0.606	0.00212	30	0.995	0.919	0.00141
60	0.995	0.544	0.00424	60	0.995	0.920	0.00212
120	0.995	0.308	0.00141	120	0.995	0.913	0.00141
180	0.995	0.289	0.00212	180	0.995	0.920	0.00212
240	0.995	0.250	0.00283	240	0.995	0.915	0.00283
300	0.995	0.244	0.00071	300	0.995	0.916	0.00141

360	0.995	0.174	0.00071	360	0.995	0.915	0.00141

- **Análisis ANOVA en base al efecto del tiempo de contacto**

El análisis univariado de varianza fue realizado de un factor en el software IBM SPSS, para señalar si existe diferencia estadísticamente significativa entre los grupos seleccionados y las medias.

Tabla 14. Datos Estadísticos descriptivos de Cd II adsorbido frente a residuos de hierro LFe y nanoóxidos de hierro NOFe

Factor	Tiempo
Constante	[Cd] inicial
Variable dependiente	[Cd] adsorbido (final)

Variable dependiente: Cd II adsorbido mg/L

Tiempo [min]	**Tipo adsorbente**	**Concentración Media final de Cd^{2+}**	**Error estándar**	**Intervalo de confianza al 95%**	
				Límite inferior	**Límite superior**
30	Residuo Mutún	0,919	0,002	0,916	0,922

	NOFe	0,606	0,002	0,602	0,609
60	Residuo Mutún	0,920	0,002	0,916	0,923
	NOFe	0,544	0,002	0,541	0,547
120	Residuo Mutún	0,913	0,002	0,910	0,916
	NOFe	0,308	0,002	0,305	0,311
180	Residuo Mutún	0,920	0,002	0,916	0,923
	NOFe	0,289	0,002	0,285	0,292
240	Residuo Mutún	0,915	0,002	0,912	0,918
	NOFe	0,250	0,002	0,247	0,253
300	Residuo Mutún	0,916	0,002	0,913	0,919
	NOFe	0,244	0,002	0,240	0,247
360	Residuo Mutún	0,915	0,002	0,912	0,918

NOFe	0,174	0,002	0,170	0,177

Con la diferencia de medias entre el residuo de hierro del Mutún LFe y el nanoóxido de hierro NOFe, se aprecia que existe adsorción a tiempos iniciales. A medida que el tiempo de contacto aumenta desde los 30 minutos con el adsorbente NOFe, la cantidad de iones Cd adsorbido en la solución disminuye ligeramente, especialmente a los tiempos de 180 a 360 minutos. Los resultados indican que se está alcanzando un equilibrio, así también el ion Cd II empieza a desorberse al transcurrir el tiempo. Las desviaciones estándar son mínimas, lo que indica que las mediciones son consistentes al realizar las réplicas. La mayor adsorción promedio de iones Cd ocurre a los 360 minutos con los nanoóxidos de hierro NOFe cuya [Cd] es de 0,174 mg/L, después de este punto, los valores de Cd son casi invariables.

Con los residuos de hierro del Mutún ocurre una mínima adsorción en la superficie de la goethita teniendo una [Cd] II casi constante de 0,915 mg/L. Esto puede deberse en la morfología de partículas muy grandes que se muestran en la sección… En todo caso, se tiene que la cantidad de goetita presente en la muestra natural es muy poca para influenciar una alta adsorción superficial. Evidentemente, las otras partículas de cuarzo son indiferentes al proceso de adsorción.

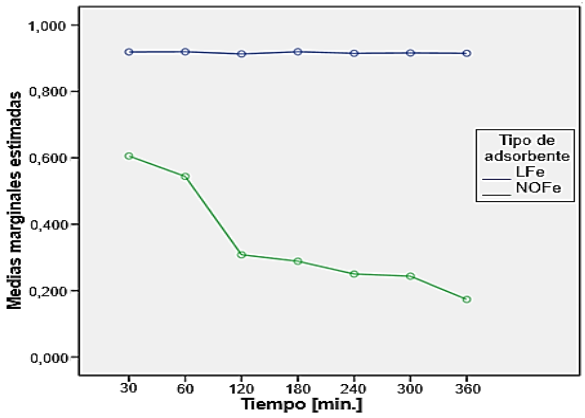


Figura 20. Medias marginales estimadas de Cd II adsorbido mg/L con residuos de hierro (LFe) y nanoóxido de hierro (NOFe). software IBM SPSS

En la figura 9 muestra que a medida que transcurre el tiempo ocurre una mayor adsorción de Cd II con el adsorbente NOFe en la solución. pero con el residuo de hierro del Mutún la adsorción es mínima por lo que no presenta cambios significativos. Por lo tanto. la diferencia es estadísticamente significativa.

- **Isoterma de adsorción en base al efecto del tiempo de contacto**

Como se observa en la Figura 10 la adsorción en la solución de Cd II después del tiempo de contacto, no es significativa, debido a que se mantiene constante. En todo caso, se logra un porcentaje de adsorción de 7,01%

Tabla 15. Valores de Adsorción de Cd II en la solución con NOFe

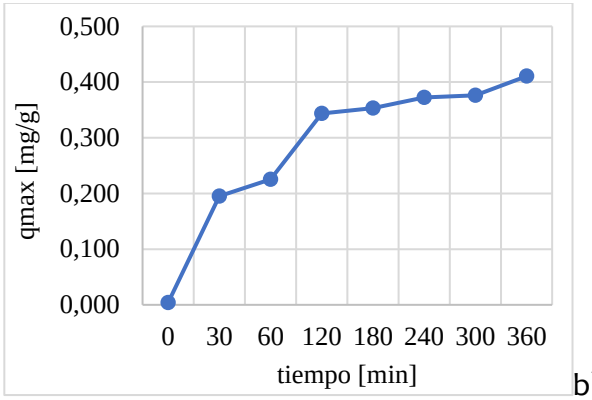
Adsorción de Cd II con nanoóxido de hierro NOFe			
$V_{estándar}$ Solución Cd [L]	**m adsorbente [g]**	**q_{max}**	**%Remoción de Cd II en solución**
0,100	0,2000	0,000	0,00
0,100	0,2000	0,191	38,70
0,100	0,2000	0,222	44,88
0,100	0,2000	0,340	68,79

0,100	0,2000	0,349	70,72
0,100	0,2000	0,369	74,67
0,100	0,2000	0,372	75,38
0,100	0,2000	0,407	82,37

La cinética de adsorción del ion Cd II con NOFe. en los primeros 120 minutos fue significativa. donde hubo un 68,79% de Cd adsorbido. a un tiempo de 360 minutos alcanzó un porcentaje de adsorción de 82,57% de Cd II en la solución y a las 24 horas el porcentaje de adsorción se mantuvo constante con un porcentaje del 82,57%. lo cual indica que el equilibrio ocurre a los 360 minutos.

El fenómeno de adsorción en la superficie del material. inicia con el proceso de difusión del adsorbato y el adsorbente a los 120 minutos. A partir de los 180 minutos el proceso de adsorción no es tan significativa. es lenta. debido a los fenómenos superficiales y de difusión de los iones.

a)



b)

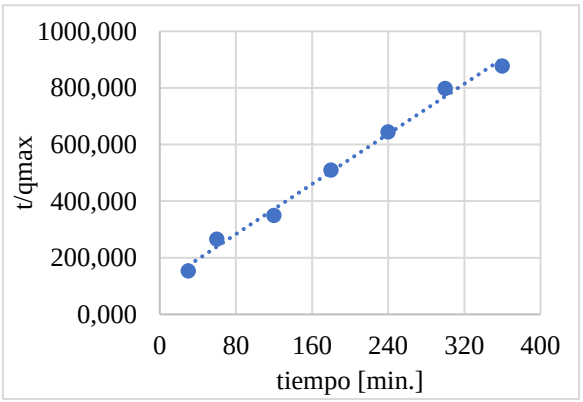


Figura 21. a) Cinética de adsorción de [Cd] (II) b) Ajuste de la isoterma de adosorción a una cinética de Pseudosegundo orden con nanoóxidos de hierro

$$y = 2{,}2129x + 106{,}24$$

Se realizó un ajuste del modelo pseudosegundo orden con las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Ajustando de forma lineal:

$$\frac{1}{K_2 q_e^2} = 106{,}24\ \frac{min}{g} \qquad K_2 = 0{,}04909\ \frac{g}{mg\ min}$$

Para más a detalle del proceso de adsorción de la Figura 10 de la [Cd] (II) en solución con NOFe se ajustó el modelo de Pseudosegundo orden cuyo valor del coeficiente de correlación es R=0.9931

En este sentido. en la Tabla 11 se muestra la comparación de las capacidades de adsorción experimentales máximas con el adsorbente: residuo de hierro del Mutún y los NOFe sintetizado para la adsorción de Cd II en la solución.

Tabla 16. Capacidad de adsorción de Cd con dos tipos de adsorbente. Según Efecto del tiempo de contacto

Adsorbente	**q_{max} [mg/g]**	**Temperatura °C**	**pH**	**Dosis de adsorbente NOFe [g]**	**Volumen de adsorbato [Cd] [mL]**
Residuo Mutún	0,040	18°C	5 – 6	0,2000	100
NOFe	0,407	18°C	5 – 6	0,2000	100

RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN COMPUTACIONAL PARA IDENTIFICAR EL MECANISMO DE INTERACCIÓN EN LA SUPERFICIE DE LA GOETHITA EN EL PROCESO DE ADSORCIÓN

- **Geometría optimizada del sistema NOFe–Cd^{2+}**

El modelo optimizado mediante el módulo **Forcite** permitió observar la geometría más estable del sistema Cd^{2+}–goetita. Tras 135 iteraciones de optimización. el sistema alcanzó una energía total de –1,235 kcal/mol. con fuerzas residuales por debajo de $2{,}6\times10^{-5}$ kcal/mol/Å. indicando una convergencia sólida.

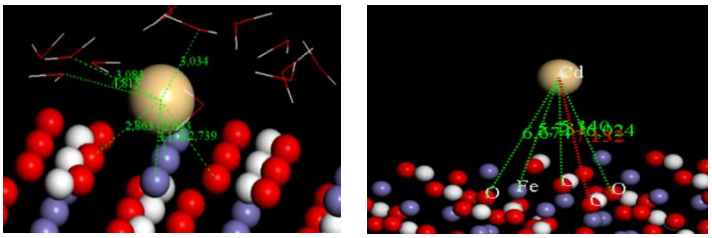


Figura 22. Distancias entre el Cd - O y Cd – Fe en el sistema goethita

Las distancias **Cd–O** obtenidas variaron entre 3,01 y 3,17 Å. mientras que las interacciones **Cd–Fe** fluctuaron entre 2,61 y 4,12 Å. Esta disposición sugiere una **coordinación superficial mixta.** con participación tanto de grupos oxo como de grupos hidroxilo. El ion Cd^{2+} adoptó una geometría pseudo-octaédrica distorsionada. en línea con su química blanda y preferencia por coordinaciones con ligandos oxigenados.

- **Efecto del solvente explícito sobre la adsorción**

La inclusión de solvente explícito (100 moléculas de H_2O) tuvo un efecto profundo en la estabilidad del sistema. La energía de adsorción. calculada como:

$$E_{ads} = E_{total\,(sistema)} - E_{slab} - E_{Cd^2}$$

fue determinada en cinco simulaciones replicadas. Se obtuvo una media de **–2,409 kcal/mol** con **σ = 0,0218 kcal/mol** y un **IC 95 %** de (–2,395; –2,423). Los valores de dispersión fueron mínimos (**CV < 1 %**). lo cual valida la solidez metodológica.

- **Comparación con sistema sin agua:**

Condición	E_{ads} **(kcal/mol)**	**σ**	**IC 95 %**
Goetita + Cd^{2+} en vacío	–1,235	0,017	(–1,223 ; –1,247)

Goetita + Cd^{2+} + H_2O	–2,409	0,0218	(–2,395 ; –2,423)

Se aplicó una **prueba t de Student** para muestras independientes. obteniendo **t = –56,87**. **gl = 8**. y **p<0,0001**. por lo que se rechaza la hipótesis nula. El solvente tiene un efecto estadísticamente **muy significativo** sobre la estabilización del ion Cd^{2+}.

- **Dinámica molecular: estabilidad temporal del sistema NOFe – Cd**

La simulación MD de 200 ps bajo condiciones *NVT* mostró que el ion Cd^{2+} permanece adsorbido a la superficie durante toda la trayectoria. No se observaron eventos de desorción ni migración superficial significativa.

Parámetro	**Promedio**	**Desviación estándar**
Temperatura (K)	297,99	±2,10
Energía total (kcal/mol)	–11563,9	±109,4
Presión (GPa)	0,82	±0,83
Densidad (g/cm³)	2,887	0,000

Distancias dinámicas:

$Cd–O_{superficie}$: 2,63–3,61 Å

$Cd–O_{H_2O}$: 2,74–3,30 Å

Cd–Fe: 2,09–3,35 Å

Estas cifras confirman que el ion mantiene una **coordinación multidentada y dinámica**. donde el solvente actúa como estabilizador y puente de interacción.

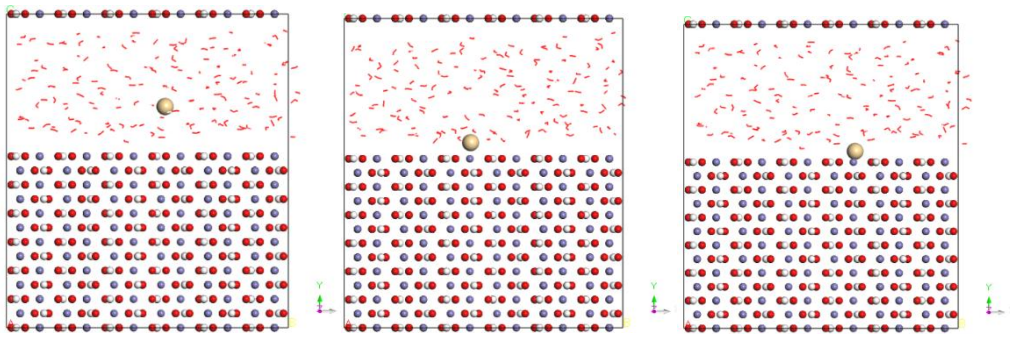


Figura 23. Trayectoria del Cd^{2+} durante dinámica molecular DM

Representación tipo trayectoria (*tray path*) del ion Cd^{2+} sobre la superficie. en color degradado del *frame* 0 al 200. indicando su desplazamiento controlado.

Desarrollo de Filtros Cerámicos de Bajo Costo

Como aplicación tecnológica de gran potencial, se desarrolla una formulación de filtros cerámicos orientados a la remoción de arsénico y metales pesados en aguas de pozo. Este desarrollo utiliza un enfoque de economía circular al integrar residuos mineros y materiales locales.

Especificaciones Técnicas y Proceso

- **Materia Prima:** Se utiliza arcilla blanca de la región de Micaya (68% cuarzo, 18% caolinita y 14% moscovita).
- **Sinterización:** Los soportes cerámicos se someten a un proceso de sinterización a 900 °C.
- **Funcionalización:** Inmersión en suspensión de nano-óxidos de hierro (NOFe) del Mutún.
- **Fijación Térmica:** Tratamiento a 250 °C para fijar nanopartículas sin comprometer su reactividad.

Esta investigación posiciona a los residuos mineros como materia prima estratégica con impacto social y ambiental.

Conclusiones

A partir del estudio realizado, se pueden establecer las siguientes conclusiones principales: Valorización de Residuos: Se demostró que las lamas del Mutún, actualmente consideradas un pasivo ambiental, poseen un potencial estratégico como materia prima. Aunque el residuo original tiene una capacidad de adsorción casi nula (0,040 mg/g) debido a su baja área superficial y estructura mineralógica (predominio de hematita y cuarzo), su transformación química es técnica y económicamente viable. La síntesis de nano-óxidos de hierro (NOFe) mediante precipitación controlada logró un incremento de más de 17 veces en el área superficial (84,30 m2/g), lo que se tradujo en una eficiencia de remoción de Cd2+ superior al 82%. La morfología acicular y el tamaño nanométrico (97 nm) resultaron determinantes para optimizar la densidad de sitios activos.

La correlación entre los datos experimentales y la simulación molecular proporcionó una comprensión profunda del mecanismo de remoción. Se confirmó que la adsorción ocurre mediante la formación de complejos de esfera interna bidentados en el plano (110), garantizando la estabilidad del ion en la interfase.

En Innovación Tecnológica Aplicada: La integración de estos nanomateriales en soportes de arcilla blanca de Micaya representará un avance significativo en el prototipo de filtros adsorbentes de bajo costo. El proceso de funcionalización a 250 °C asegura la permanencia de las propiedades del NOFe sin comprometer la integridad estructural del soporte cerámico.

Finalmente en el impacto Integral se cierra el ciclo de la economía circular, uniendo la minería, la ciencia de materiales y química ambiental. El sistema desarrollado no solo propone una solución para la gestión de residuos mineros, sino que ofrece una alternativa tecnológica accesible para la remediación de aguas contaminadas con metales pesados en comunidades vulnerables.

Agradecimientos

A la Cooperación Sueca ASDI en Bolivia a través del subprograma "Productos de Minerales no Metálicos" por el financiamiento para el desarrollo del presente estudio.

Referencias bibliográficas

- Caviedes Rubio, D. I., Muñoz Calderón, R. A., Perdomo Gualtero, A., Rodríguez Acosta, D., & Sandoval Rojas, I. J. (2015). Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión. Revista Ingenieria y Región, 73-90.
- Cornell, R. M., & Schweertmann, U. (2003). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Germany: WILEY-VCH.
- Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Switzerland.
- Facsa. (23 de Enero de 2017). Facsa. Obtenido de https://www.facsa.com/
- Galan, C., & Oyarzabal, C. (2009). Analysis by scanning electron microscope (SEM) and microanalysis of energy dispersion (EDX) of a Paramoudra sample (Jaizkibel Formation, Basque Country). . Sociedad de Ciencias Aranzadi, 1-10.
- INSHT, I. N. (2015). Seguridad y salud en el trabajo con nanomateriales. Madrid.
- Jaiswal, A., Banerjee, S., Mani, R., & Chattopadhyaya, M. C. (2013). Synthesis, characterization and application of goethite mineal as an adsorbent. Journal of Environmental Chemical Engineering(1), 281-289.
- Marcos Carrillo, M., Checca Huaman, N. R., Passamani , E. C., & Ramos Guivar, J. A. (2024). Biosynthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Using Chenopodium quinoa Extrac. National Library of Medicine, 14(19).

- Passos Pereira, A. R., Domingos Fabris, J., & Rios, F. J. (2010). Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Brasil.
- Qin, J., Liu, M., Wang, Z., Pei, L., Zhao, M., Zhou, Q., . . . Liu, R. (2022). A novel atmospheric pressure hydrolysis without stirring and combustion-calcination process for the fabrication of magnetic Fe3O4/a-Fe2O3 heterostructure nanorods. Materials Research Express, 9, 1-9.
- Rahimi, S., Moattari, R. M., Rajabi, L., Ashraf Derakhshan, A., & Keyhani, M. (2014). Iron oxide/hydroxide (a,g-FeOOH) nanoparticles as high potential adsrobents for lead removal from polluted aquatic media. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1 - 11.
- Ramirez Pedraza, I. G., & Muñoz, E. (2017). Adsorbentes y Materiales Utilizados para filtración y reducción de Contaminantes en Aguas Potables. Revista Ciencia, Innovación y Tecnología RCIYT Vol. III, 51-61.
- Revista de Difusión de la Carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales Nro.7. (2017). Caracterización de la presencia de fósforo en el mineral de hierro del Mutún. Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, La Paz, La Paz.
- Sarría Villa, R. A., Gallo Corredor, J. A., & Benítez, B. R. (2020). Technologies to remove heavy metals present in waters. Chrome and Mercury case. Journal de Ciencia e Ingeniería, vol. 12, no. 1, 94-109. doi:https://doi.org/10.46571/JCI.2020.1.8
- Sunil Kumar, M., Sathisha, N., Manjnatha, S., Niranjana, S. J., Tamam, N., & Ijaz Khan, M. (2023). Fatigue surface analysis of Al A356 alloy reinforced hematite metal matrix composites. Biomass Conversion and Biorefinery. doi:https://doi.org/10.1007/s13399-023-04634-7
- Vásquez Guerreo, A. (2021). Evaluación del adsorbente sintetizado con nanopartículas de hierro y soportados en celulosa de Moringa oleifera Lam., en el proceso de adsorción de As(V), Cd(II) y Pb(II) en solución acuosa. Hidalgo México.

OBTENCIÓN DE ÁCIDOS GRASOS A PARTIR DE LOS RESIDUOS GENERADOS EN LA VENDIMIA (SEMILLAS DE UVA CABERNET)

(Plenaria)

Ing. HUANCA ALAVI VIVIANA
vivianaalavi@gmail.com

Semblanza:

ESTUDIOS

- Ingeniero Químico de la UMSA
- Diplomado en Educación Superior (CEPIES)
- Certificación Internacional IMPA: Competencias individuales en dirección de proyectos, programas y portafolios a investigadores (Categoría D)

CAPACITACIÓN

- 2do Conversatorio Virtual Iberoamericano de Educación, Sociedad y Tecnología
- Coloquio: Grupos Focales y su Relevancia en la Investigación Cualitativa.

PUBLICACIONES

- Solar Drying of Domestic Solid Waste and Capture Water as an Alternative to Reduce Landfill Leachate.
- Aprovechamiento energético de neumáticos de goma por procesos de pirolisis basado en la economía circular.

MEMORÁNDUMS

- REF: AUXILIAR DE INVESTIGACIÓN -CATEGORÍA TITULAR
- REF: AGRADECIMIENTO POR APOYO EN PROCESO DE ACREDITACIÓN DEL SISTEMA ARCU-SUR DEL MERCOSUR.

Resumen

El trabajo pretende dar un valor agregado a los residuos que se generan posterior a la elaboración del vino tinto específicamente en la uva Cabernet. Posterior a cada vendimia se puede obtener entre 12% a un 15% de residuos, los cuales varían según la baya de la uva. Por lo cual se desarrolla un proceso en serie para la obtención del aceite, hallando 9,054% por prensado y 13,74% en la extracción sólido y líquido, dando un total de 22,79%, a su vez se determina la temperatura óptima para el ácido graso insaturado y saturado caracterizándose, además, se demuestra la existencia de compuestos fenólicos totales, en las soluciones polares obtenidas en el proceso, como también se confirma la existencia del ácido oleico y linoleico mediante cromatografía de gases y masas.

Palabras clave: Aceite, ácido graso insaturado, ácido graso saturado, residuos.

1. Introducción

En Bolivia, se produce bebidas con la denominación de uvas y vinos con altura. Los mayores productores de uva son los departamentos de Tarija, Chuquisaca y Santa Cruz (FAUDAPO, F., FORMIN, F., & ANIV, A., 2013).

La mayor parte de la producción de la uva se va a la elaboración de bebidas como el vino o el singani. Los residuos (orujo) generados en el proceso de obtener el jugo de uva, se encuentran alrededor de un 12% a un 15% (Tolada, Residuos de la elaboración del vino, 2021). Esta cantidad se produce durante la vendimia (cosecha de la uva) la cual se da una vez al año.

El mosto está compuesto de orujo (cascaras, semilla, raspón, etc.) y jugo, los productores evitan romper las semillas en el proceso productivo, debido a que aportan un sabor amargo al jugo. Este se obtiene como una masa compacta que en ocasiones es usada para comida de cerdo abono y generalmente desechada en los caminos generando contaminación, desaprovechando las semillas presentes en el orujo, a partir de las cuales se puede obtener subproductos que le darían un valor agregado.

En este caso el objetivo general es Desarrollar el proceso para la obtención del aceite de semillas de uva Cabernet, el como objetivo específico es poder Determinar las características de la materia prima y Obtener las condiciones de operación óptimas para el proceso de extracción de aceite a través del diseño experimental.

2. Metodología / Desarrollo Teórico

Se selecciona las semillas, se las lava, subsiguientemente se analiza el tiempo con la temperatura adecuada para eliminar el agua restante de la limpieza y a su vez se la caracteriza. Consecuentemente se estudia la cantidad de aceite que se puede obtener en base a diferentes procesos en serie de forma gradual, obteniendo una metodología congruente. Posterior de obtener los resultados ya mencionados se realiza un diseño experimental.

2.1 Caracterización de la materia prima

Los parámetros que se toma en cuenta para la caracterización de la semilla es analizar la cantidad de minerales presentes en base a la norma boliviana y a su vez se comprueba la existencia de compuestos fenólicos totales en la corteza de la semilla.

2.2 Desarrollo del proceso

Se analiza la cantidad de aceite que se obtiene por prensado y posteriormente con la torta residual se hace un estudio para recuperar trazas de aceite mediante el uso de diferentes solventes, con el fin de encontrar el más eficiente. Consecuente se realiza un diseño experimental.

Con la operacionalización de variables se identifica los elementos y datos empíricos que aclaren el fenómeno que ocurre con los ácidos grasos presentes en la semilla de uva, mediante la técnica estadística del diseño experimental describiendo los datos cualitativos y cuantitativos siendo la respuesta que proporciona el desarrollo del proyecto.

3. Resultados y discusión

Caracterización de la materia prima

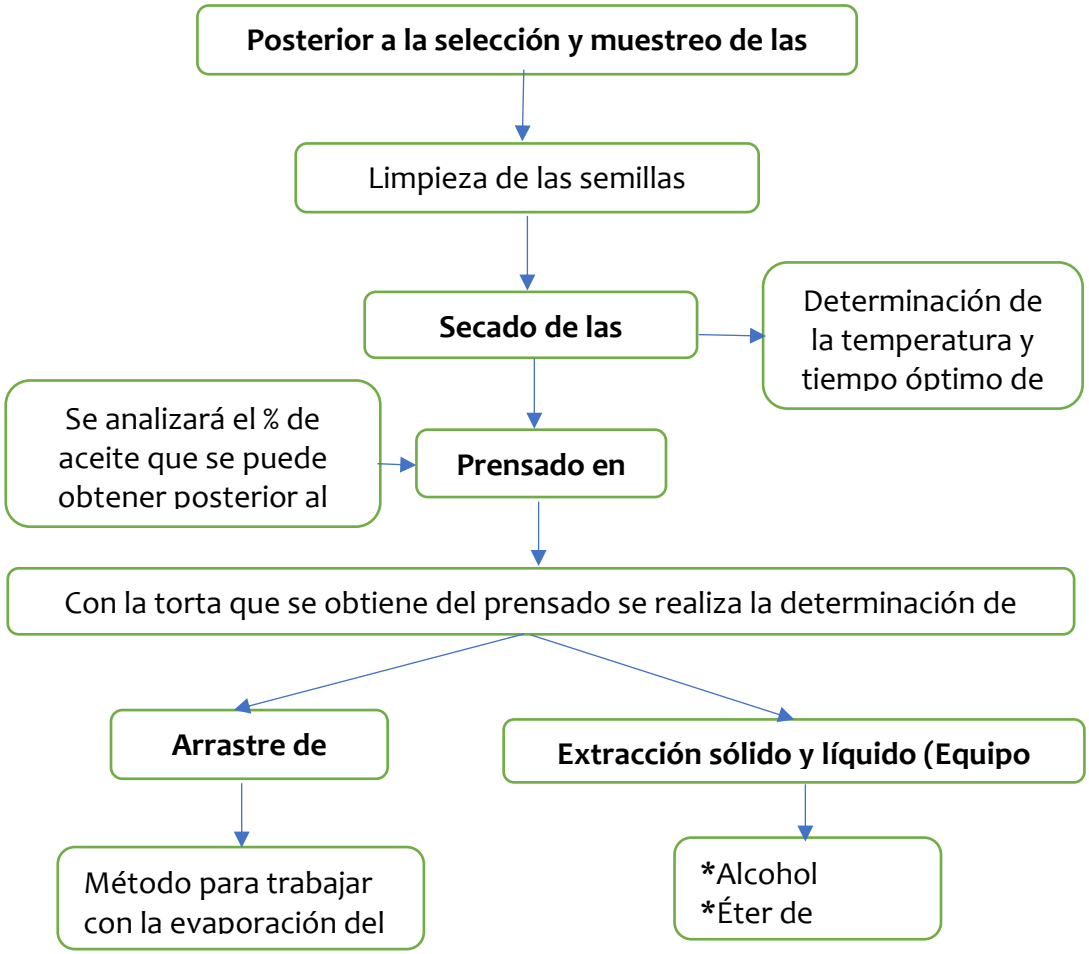
Se halla 2,085% de cenizas totales en las semillas de uva Cabernet, siendo la cantidad de minerales que contine la semilla.

Respecto a los compuestos fenólicos totales se lo determina por el método de Folin Ciocalteu donde se encuentra fenoles totales como ácido gálico en:

- La fase hidroalcohólica del macerado se halla 0,3 (mg/g)
- La fase alcohólica obtenida de la extracción en Soxhlet con alcohol se halla 3,15 (mg/g)

Del desarrollo del proceso

Figura 1: *Metodología para obtener el aceite*

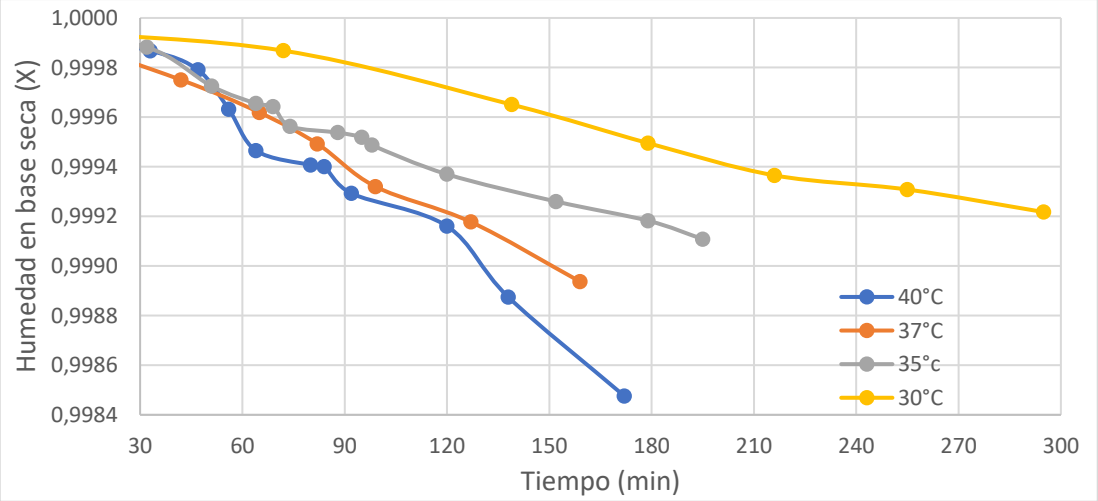


Fuente: Información realizada

- Secado

En la *Figura 2* a medida que la temperatura va en ascenso, la humedad en base seca va disminuyendo conforme pasa el tiempo.

Figura 2: *Humedad en base seca para diferentes temperaturas*

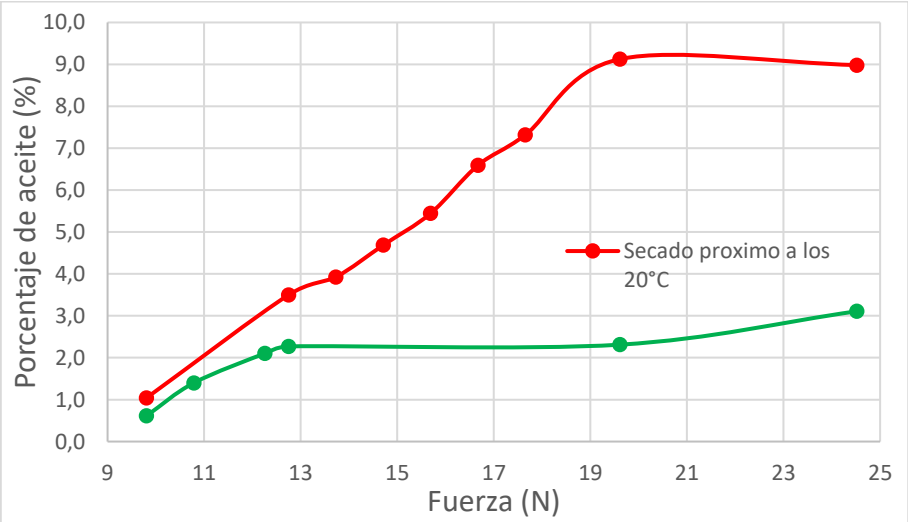


Fuente: Resultado obtenido

- **Obtención de ácidos grasos por prensado en frío**

Se halla la fuerza óptima para encontrar el porcentaje máximo de aceite, tomando en cuenta el secado de las semillas a una temperatura alrededor de los 20°C (temperatura ambiente) y a una temperatura mayor a 40 °C. A su vez la fuerza requerida para obtener un mayor porcentaje de aceite esta entre los 18(N) a 21(N), ver *Figura 3*.

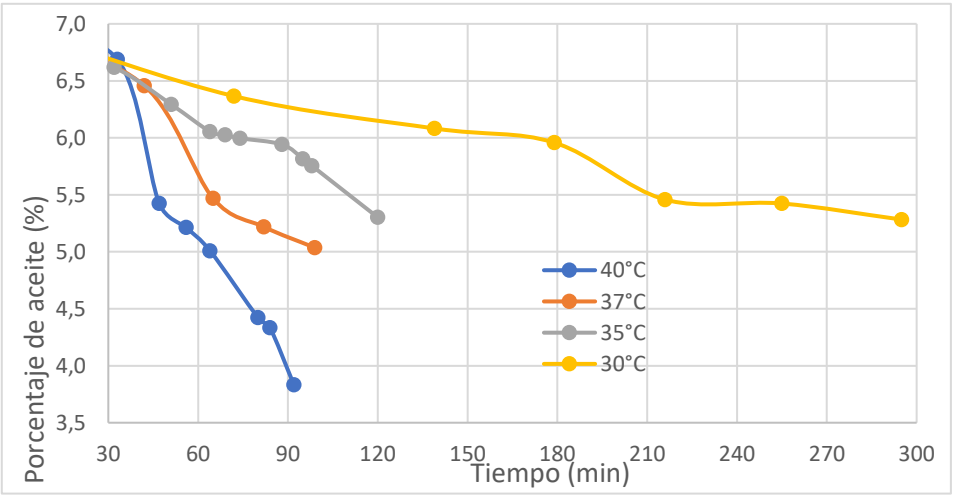
Figura 3: *Análisis de la fuerza óptima en la obtención del aceite.*



Fuente: Resultado obtenido

Los resultados en la *Figura 4* demuestra que al secar las semillas de uva a temperatura ambiente se logra el porcentaje más óptimo de aceite y al trabajar por encima de los 40°C los ácidos grasos insaturados se saturan dando como resultado aceite con materia grasa.

Figura 4: *Porcentaje de aceite posterior al secado a diferentes temperaturas*

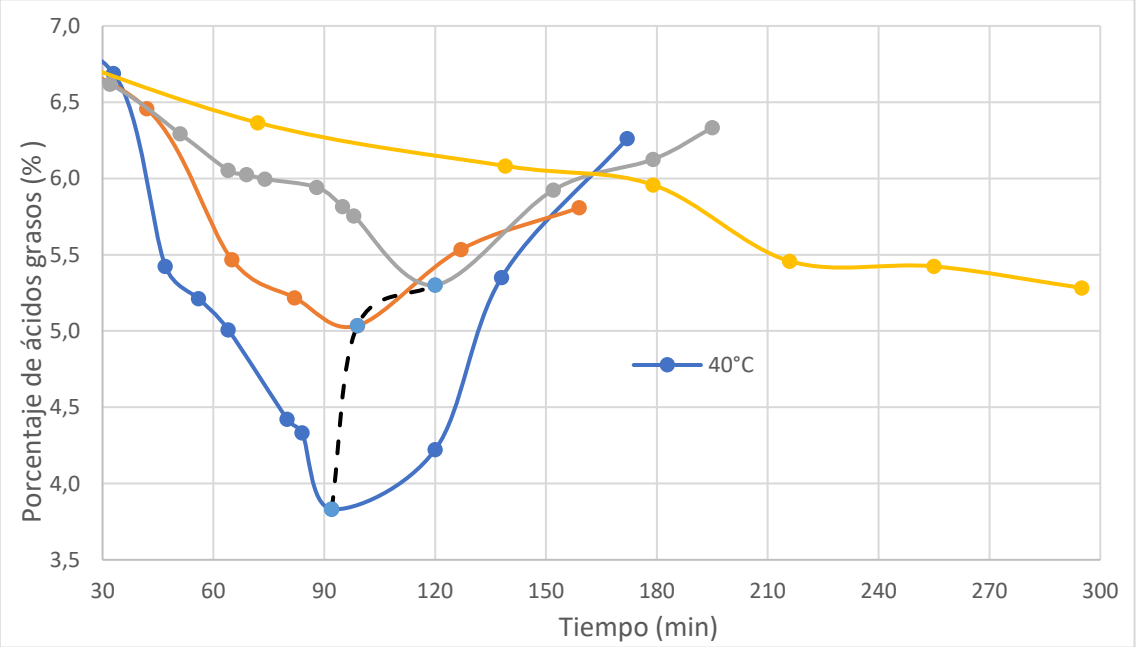


Fuente: Resultado obtenido

En la *Figura 3* se verifica que a temperaturas que estén entre los 20°C hasta los 30°C es un parámetro para secar las semillas y por encima al incrementar la temperatura y el tiempo se observa un descenso en la obtención del aceite con una ruptura de

los dobles enlaces en los ácidos grasos insaturados, por lo cual, se analiza la cantidad de aceite que se obtiene posterior a los 90 minutos para diferentes temperaturas, en la *Figura 5*.

Figura 5: *Ácidos grasos a diferentes temperaturas*



Fuente: Resultado obtenido

Por lo tanto, los ácidos grasos insaturados (aceites) van decreciendo a tiempos largos y a altas temperaturas, este descenso se nota al lado izquierdo de la línea segmentada, siendo proporcional al incremento de los ácidos grasos saturados (grasas) del lado derecho, en consecuencia, se puede obtener ácidos grasos insaturados y saturados a la misma vez.

- **Obtención de ácidos grasos en un equipo Soxhlet**

Este método fue usado para obtener ácidos grasos por extracción sólido líquido donde se realiza varias pruebas con el alcohol y éter de petróleo el cual fue obtenido de la gasolina por destilación, con el fin de ver que solvente llegaría a ser el mejor para obtener un alto porcentaje de aceite.

- **Extracción sólido y líquido con alcohol**

Se trabaja a temperaturas de ebullición superior a los 40°C, por ser un solvente polar es adecuado para la obtención de compuestos fenólicos. Se confirma que a temperaturas altas el aceite de semillas de uva es inestable por lo cual sus ácidos grasos insaturados se convierten en ácidos grasos saturados, ver *Figura 6*.

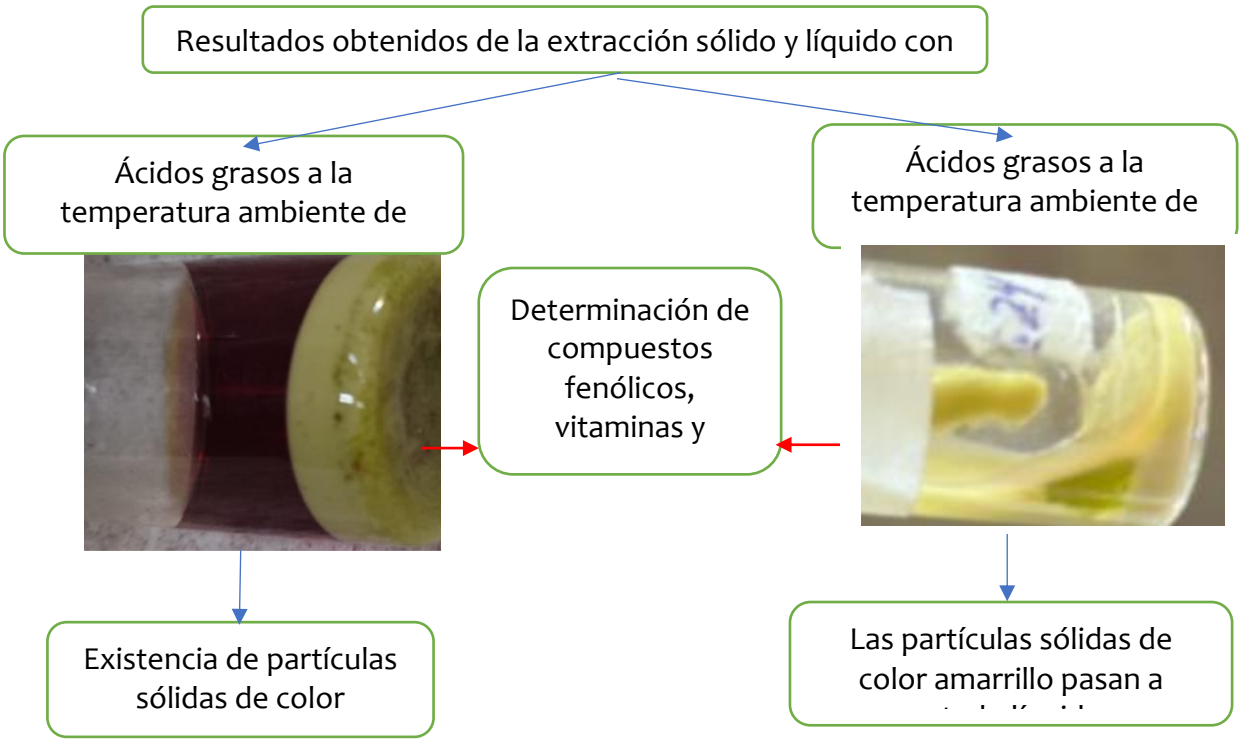
Figura 6: *Ácidos grasos obtenidos con el alcohol*



Fuente: Resultado obtenido

Se aprecia 3 fases, una de ellas es de color crema en forma de polvo, posterior a esta fase se ve otra que se encuentra por debajo en forma de pequeños trozos de materia grasa aglomerados en un extremo y por último un extracto hidroalcohólico en la parte superior la cual se encuentra en mayor proporción, ver *Figura 7*.

Figura 7: *Análisis de los resultados obtenidos en las tres fases*

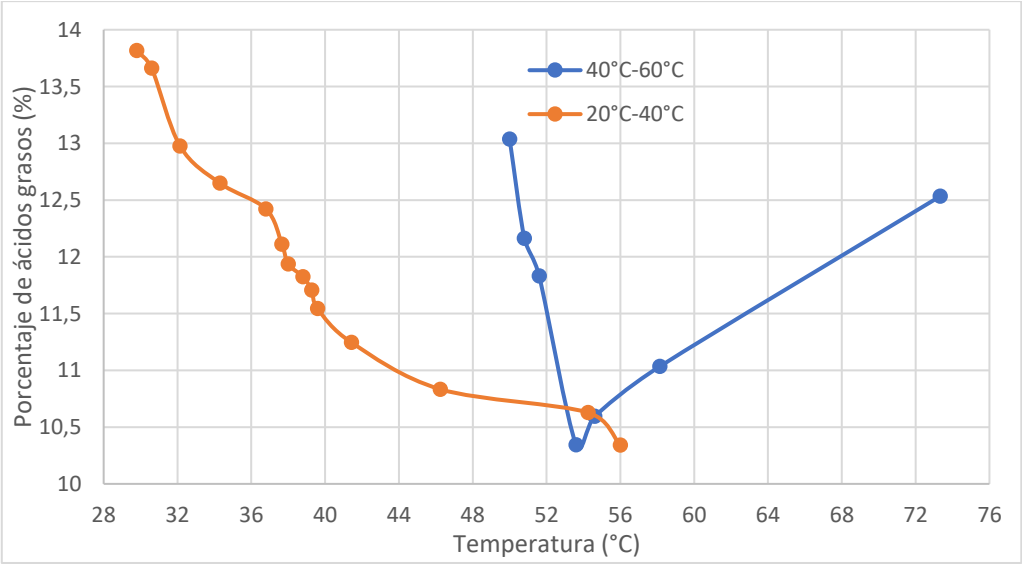


Fuente: Resultado obtenido

- **Extracción sólido y líquido con éter de petróleo**

Se estudia la temperatura para trabajar con el éter de petróleo, por lo tanto, se analiza individualmente cada fracción del destilado para obtener los ácidos grasos y poder hallar un mejor rendimiento para el aceite. Para tal efecto se describe la *Figura 8*

Figura 8: *Resultado del porcentaje de ácidos grasos a diferentes fracciones de éter de petróleo*

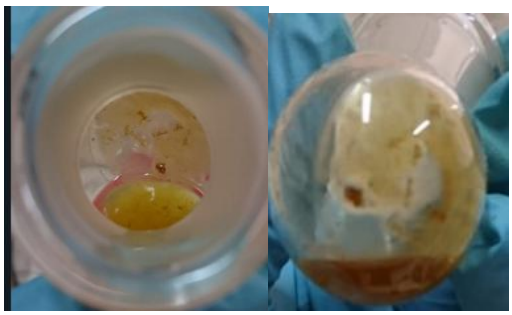


Fuente: Resultado obtenido

Al trabajar con la fracción de (20–40) °C se obtiene un mayor porcentaje de aceite a temperaturas menores, las cuales van descendiendo de forma gradual al aumentar la temperatura, pero cuando se trabaja con la fracción de (40-60) °C se obtiene un descenso brusco en el porcentaje de aceite en un rango corto de temperatura y posterior a eso se ve un incremento en los ácidos grasos saturados.

Tabla 1: *Ácidos grasos obtenidos a diferentes fracciones de éter de petróleo*

Fracción de éter de petróleo (20-40) °C	
	Existencia de ácidos grasos insaturados y formación de polímeros (ácidos

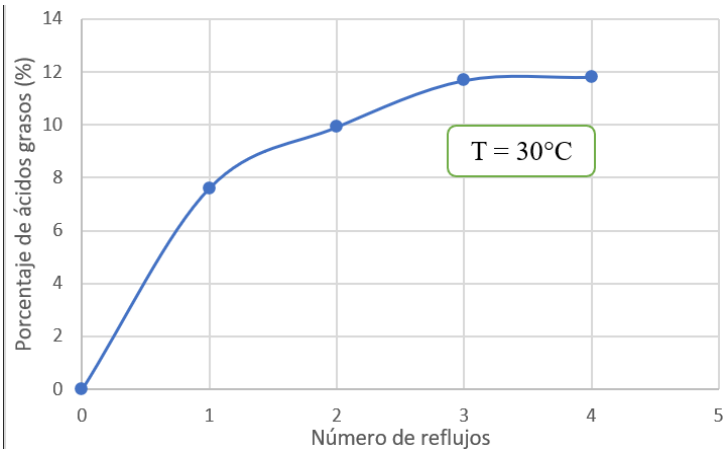
	grasos quemados).
Fracción de éter de petróleo (40-60) °C	
	Presencia de ácidos grasos insaturados, saturados y polímeros.

Fuente: Resultado obtenido

Se comprueba que los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados se rompen a medida que se aumenta la temperatura, pero al trabajar por encima de los 40°C la cantidad de ácidos grasos saturados son en mayor proporción y a su vez se obtiene partículas de polímeros (aceite quemado) que se forman por someter los ácidos grasos a temperaturas elevadas, esta generación de polímeros son moléculas grandes y complejas por la formación de polimerización térmica a partir que los monómeros se combinan para crear polímeros bajo la influencia de calor. (Davis, 2023), *Tabla 1.*

Los resultados expuestos demuestran que la fracción de (20 – 40) °C es la adecuada para trabajar, observando a temperatura constante un aumento en el porcentaje de ácidos grasos, hasta el 3er reflujo donde se obtiene resultados similares al 4to reflujo, ver *Figura 9*.

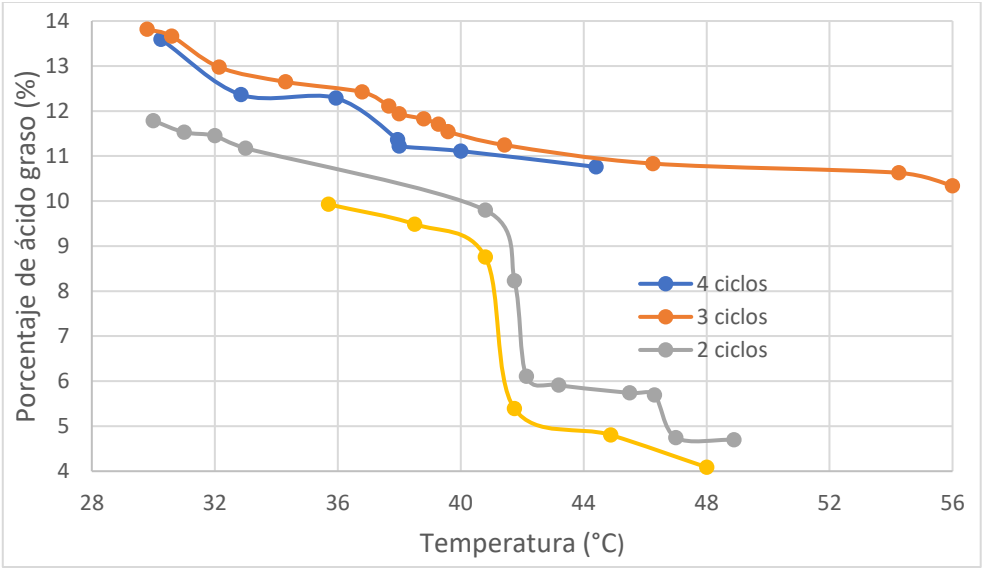
Figura 9: *Variación de reflujos (ciclos) a temperatura constante.*



Fuente: Resultado obtenido

A temperatura variable en el 1er y 2do ciclo el porcentaje de aceite obtenido es mucho menor a los demás ciclos, a su vez se obtiene mayor porcentaje de aceite cuando se trabaja en el 3er y 4to ciclo a temperaturas menores de los 32°C, ver *Figura 10*.

Figura 10: *Variación de reflujos (ciclos) a diferentes temperaturas.*



Fuente: Resultado obtenido

Resulta claro que al trabajar a una temperatura constante o al variar la temperatura se confirma que lo más recomendable es trabajar en el 3er reflujo y a temperaturas que estén cerca de los 30°C como máximo.

- **Cantidad de ácidos grasos insaturados obtenidos**

El aceite obtenido en el prensado es 9,054% y en la extracción sólido y líquido con éter de petróleo con una fracción de (20-40) se obtiene 13,74% en masa de aceite, como se trata de un proceso en serie el total obtenido es del 22,79% a su vez se encuentra ácidos grasos insaturados y saturados.

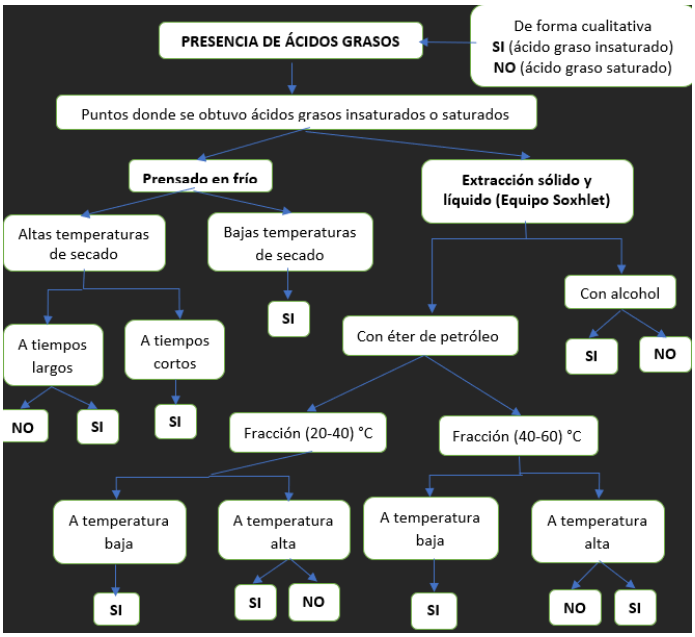
Diseño experimental para la determinación de condiciones óptimas de operación.

Por la metodología empleada se realiza un diseño experimental de forma cualitativa debido a los ácidos grasos insaturados y saturados obtenidos, a su vez al analizar de forma individual cada proceso se realiza un análisis cuantitativo.

- **Análisis de datos cualitativos**

En el presente proyecto que toma una expresión verbal en toda la metodología que se llevó a cabo, donde indica si se obtuvo o no los ácidos grasos insaturados o saturados, los cuales pueden variar en su cantidad a determinadas condiciones de trabajo, ver *Figura 11.*

Figura 11: *Análisis de los datos cualitativos en la metodología realizada*



Fuente: Resultado obtenido

- **Análisis de datos cuantitativos**

Se analiza en el prensado y en la extracción sólido y líquido con una fracción de (20-40) °C del éter de petróleo. De los resultados descritos se obtiene la variable predictora "variable independiente" y la variable respuesta "variable dependiente", (Morales Maldonado, 2023)

Se toma en cuenta el número de repeticiones, entre más replicas se hagan mejor será el resultado obtenido, para tal efecto se usa las réplicas recomendadas de 3 a 4 para un diseño experimental de 2^K, con el fin de obtener una respuesta más precisa (Flores, 2011). Por lo expuesto, los puntos de estudio el diseño factorial es de 2^2.

$$n^K$$

n = niveles (máximo y mínimo)

K = factores o variables (dos variables)

- **Análisis de datos cuantitativos del prensado posterior al secado.**

Al analizar los datos cuantitativos del prensado en frío se llegó a obtener variables independientes con las que se puede analizar la existencia de interacciones entre ellas, por lo tanto, los resultados obtenidos en el diseño experimental se analizan si llegan a ser significativos en la obtención del aceite. Para tal efecto se usa los niveles encontrados, para obtener los límites máximos y mínimos, posteriormente realizar 4 réplicas en los niveles definidos.

Tabla 2: *Niveles y factores para la obtención del aceite por prensado en frío*

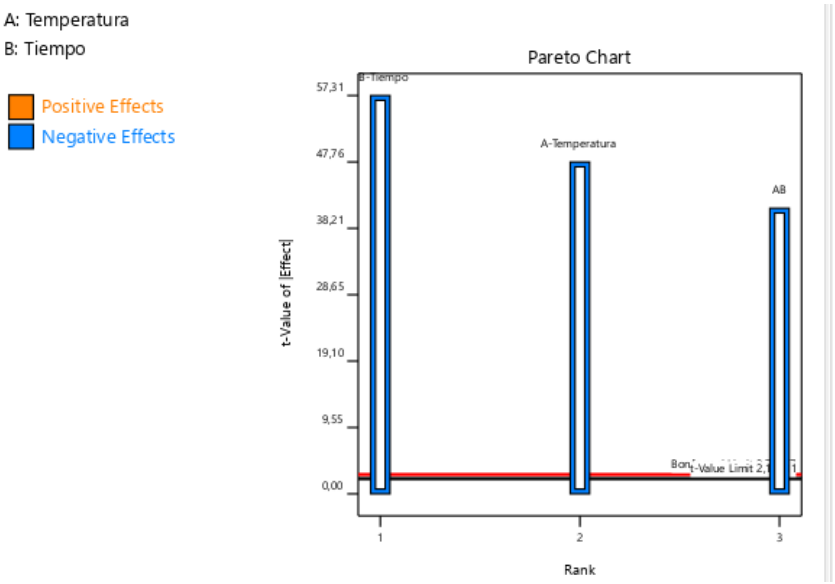
	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30
t (minutos)	90	35
Variable dependiente = Porcentaje de aceite		

Variable independiente = Temperatura y tiempo.

Fuente: Información obtenida

En función de los niveles y factores determinados se analiza su comportamiento al aumentar la temperatura en el momento de realizar el secado, para posteriormente prensarlo y obtener el aceite de las semillas de uva cabernet.

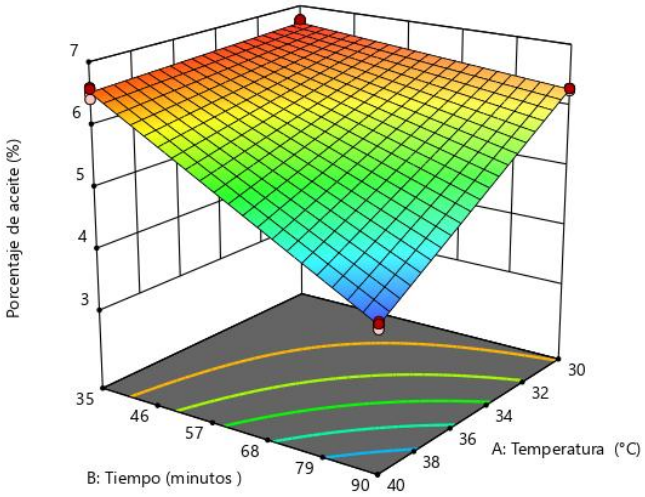
Figura 12. *Análisis del diagrama de Pareto*



Fuente: Información obtenida a través de Design Expert

Por los resultados estadísticos concluyen que los factores tiempo y temperatura son significativos, es decir que estos factores de forma independiente y la combinación entre ellos afecta en la extracción del aceite de forma negativa si estos prosiguen aumentando. A su vez se confirma en el diagrama de Pareto que la temperatura máxima de secado debe ser hasta los 30°C, que posterior a esto afecta de forma negativa en la obtención del aceite.

Figura 13. Superficie de respuesta en 3D



Fuente: Información obtenida a través de Design Expert

Se verifica que, al aumentar la temperatura como factor independiente afecta de forma decreciente en la obtención del aceite, también se puede ver que el tiempo en menor proporción que la temperatura afecta a la respuesta al seguir transcurriendo. Confirmando que si los dos factores interaccionan y van en aumento se observa una caída brusca del porcentaje.

- **Análisis de datos cuantitativos en la extracción sólido y líquido (equipo Soxhlet) con una fracción de (20-40) °C del éter de petróleo.**

Los resultados obtenidos en el porcentaje de ácidos grasos posterior de aumentar el número de reflujos y al porcentaje de ácidos grasos obtenidos en la variación de la temperatura con el reflujo, son datos cuantitativos y cercanos en sus niveles por tal efecto se desea verificar la interacción de las variables independientes en sus límites próximos, para confirmar si son significativos en la obtención del aceite.

Tabla 3: *Niveles y factores para la extracción sólido y líquido*

	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30

Reflujos (ciclos)	4	3
Reflujos (ciclos)	3	2
Variable dependiente = Porcentaje de aceite Variable independiente = Temperatura y números de ciclos.		

Fuente: Información obtenida en la elaboración del proyecto

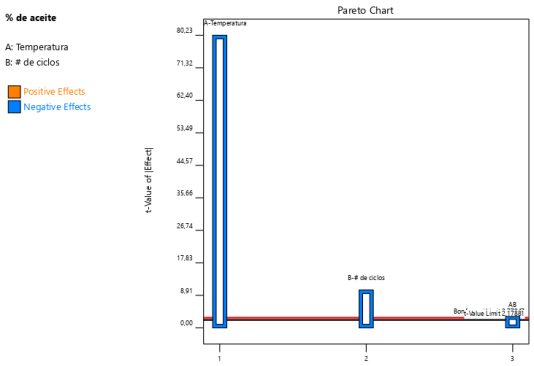
Se define los límites máximos y mínimos, realizando 4 réplicas. En función de los niveles y factores se analiza cuan significativo llega a ser las variables, por consiguiente, examinar en función de la variable continua la cual admite valores intermedios entre dos valores distintos debido a que toda variable cuantitativa medible es una variable continua y toda variable cuantitativa numerable o contable es una variable discreta. (Barrera, 2019)

En el 3er reflujo resalta los valores obtenidos de la variable continua, el cual brinda datos cercanos al 4to reflujo. Para tal efecto se realiza un análisis por separado para poder definir los resultados en el nivel máximo y mínimo, que tengan una influencia más significativa en la variable respuesta, realizando dos contrastaciones para las significancias de los datos determinados.

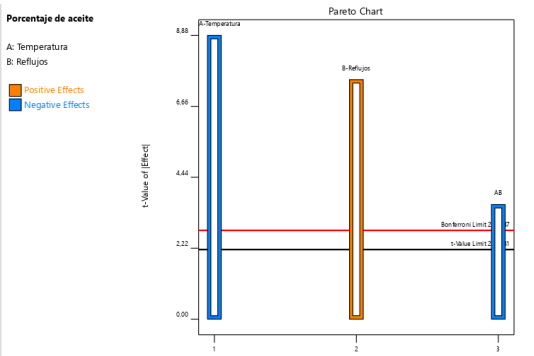
De los datos estadísticos obtenidos en las dos contrastaciones se concluye que los factores reflujo y temperatura son significativos, es decir que estos factores de forma independiente así mismo la combinación entre ellos afecta en la extracción del aceite.

Tabla 4: *Análisis del diagrama de Pareto*

	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30
Reflujos (ciclos)	4	3



	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30
Reflujos (ciclos)	3	2

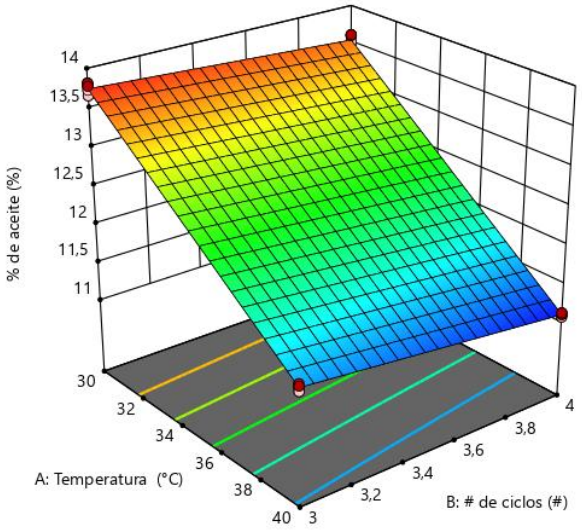
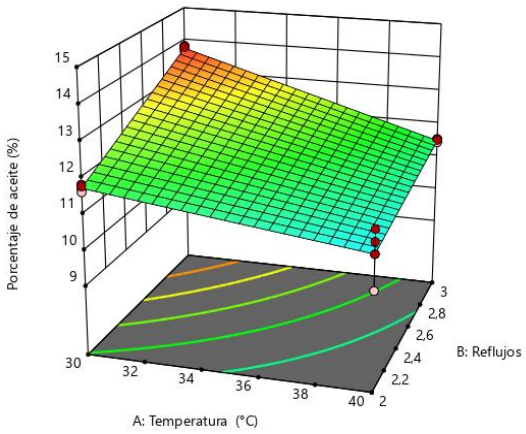


Fuente: Información obtenida a través de Design Expert

Si se toma en cuenta el nivel 4 como máximo y 3 como mínimo para el factor reflujo, los factores llegarían actuar de forma negativa en la respuesta, pero en el caso de trabajar con el nivel 3 como máximo y 2 como mínimo para el factor reflujo, el factor temperatura actuaria de forma negativa en la respuesta y el factor reflujo actuaria de forma positiva en la variable dependiente.

Tabla 5: *Superficie de repuesta en 3D*

	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30

Reflujos (ciclos)	4	3
		
	MÁXIMO	MÍNIMO
T (°C)	40	30
Reflujos (ciclos)	3	2
		

Fuente: Información obtenida a través de Design Expert

Se verifica en la contrastación del nivel 4 como máximo y 3 como mínimo para el factor reflujo, al aumentar la temperatura afecta de forma negativa en la obtención del aceite, confirmando que no se puede tomar en cuenta como nivel mínimo al 3er reflujo. Pero al trabajar con el nivel 3 como máximo y 2 como mínimo

para el factor reflujo, al mantener constante el reflujo a 3 afecta de forma positiva en la obtención del aceite a pesar que se aumente la temperatura, confirmando que se puede obtener un mejor resultado al trabajar con temperaturas mínimas.

Resultado de la caracterización del aceite

La caracterización se lo realiza como control de calidad, en el que se determina las propiedades físicas y químicas que pueda presentar.

Análisis organolépticos o sensoriales

Son para comprobar si el aceite necesita un proceso de refinado posterior a su obtención.

Tabla 6: *Resultados de análisis organolépticos*

	Extracción sólido y líquido 	Prensado en frío 
Color	Amarrillo claro	Amarrillo transparente bajo
Sabor	Similar al aceite	Suave y agradable al paladar
Aroma	Delicado y diferente	Suave poco notorio
Estado físico /Aspecto	Característico a la viscosidad del aceite	Característico a la viscosidad del aceite

Fuente: Información obtenida

Con los resultados obtenidos en el análisis organoléptico se puede demostrar que no es necesario realizar un refinado en el aceite.

Resultados obtenidos por cromatografía de gases y masas

Se utiliza para separar y cuantificar los diferentes ácidos grasos presentes en el aceite, para tal caso se aumenta la estabilidad térmica mediante la derivatización por el método FAMES para que pase la muestra de un estado menos volátil a un estado más volátil.

Aceite obtenido por prensado

El aceite es obtenido en febrero de 2023 y conservado hasta mes de diciembre del mismo año en el que se realiza la cromatografía de gases y masas en el Instituto de Investigaciones de Química (IIQ).

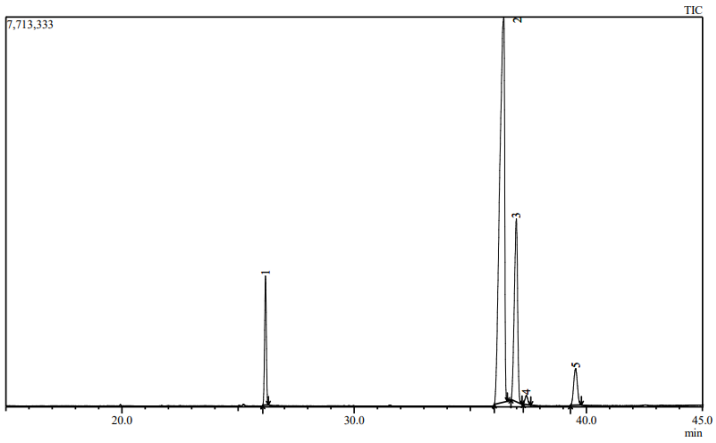
Tabla 8: *Composición de ácidos grasos del aceite por prensado*

	R. TIEMPO	ÁREA %	NOMBRE
1	26.182	7,7	Ácido palmítico
2	36,443	65,75	Ácido linoleico
3	36,986	20,93	Ácido oleico
4	37,417	0,88	Ácido elaídico
5	39,544	4,74	Ácido esteárico

Fuente: Información obtenida

Los resultados obtenidos en la *Tabla 8* son realizados posterior a ser almacenado el aceite por varios meses, comprobando que la cantidad de los ácidos oleico y linoleico se encuentran dentro de los rangos bibliográficos donde hacen referencia que están aproximadamente entre 61,36% y 66,47% de ácido linoleico, seguido del monoinsaturado ácido oleico que oscilaron entre 20,53% y 24,88% (P. B. Navas, 2009)

Figura 14. *Resultados de la espectrometría de masas del aceite por prensado*



Fuente: Información obtenida

Aceite obtenido por extracción sólido y líquido

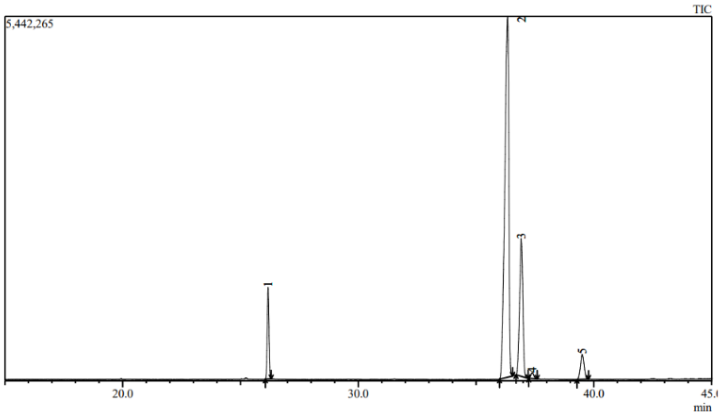
El aceite es obtenido en julio de 2023, al que se lo preserva a temperatura ambiente hasta el mes de diciembre del mismo año donde se llega a realizar la cromatografía de gases y masas en el Instituto de Investigaciones de Química (IIQ).

Tabla 9: *Composición de ácidos grasos del aceite por extracción sólido y líquido*

	R. TIEMPO	ÁREA %	NOMBRE
1	26.175	7,28	Ácido palmítico
2	36,340	67,10	Ácido linoleico
3	36,923	20,59	Ácido oleico
4	37,382	0,82	Ácido elaídico
5	39,507	4,21	Ácido esteárico

Fuente: Información obtenida

Figura 15: *Resultados de la espectrometría de masas del aceite por extracción sólido y líquido*



Fuente: Información obtenida

Los resultados obtenidos en los dos espectros de masas de la *Figura 14 y 15* hacen referencia al porcentaje de ácidos grasos que presentan los dos aceites.

- El ácido linoleico en ambos casos es el que predomina, es un ácido graso poliinsaturado y a temperatura ambiente es líquido.
- En segundo lugar, para ambos casos es el ácido oleico el cual es un ácido monoinsaturado y a temperatura ambiente es líquido
- El ácido palmítico en ambos aceites está en el tercer lugar el cual se asemeja a un ácido graso saturado y a temperatura ambiente es sólido.
- En el cuarto lugar para ambos casos es el ácido esteárico o éster metílico, siendo un ácido graso saturado y a temperatura ambiente es sólido.
- El ácido elaídico representa menos del 1% en los dos aceites y a temperatura ambiente sólido.

Los resultados de la cromatografía de gases y masas se comparan con la cromatografía de capa fina.

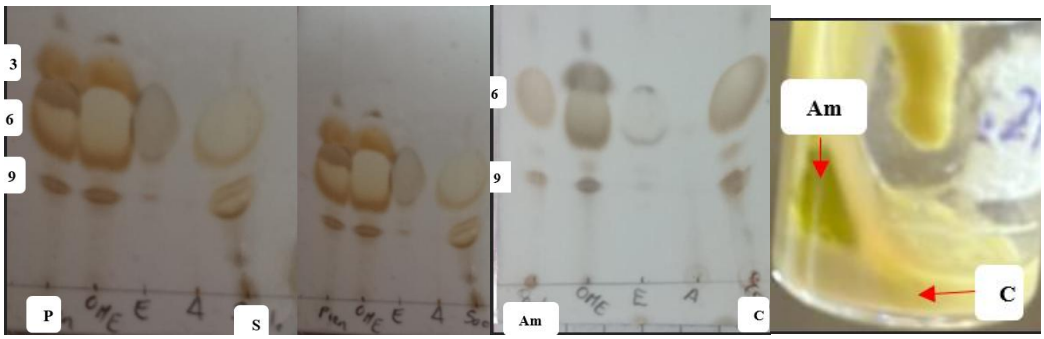
Resultado de la cromatografía de capa fina

El omega 3, 6 y 9 son ácidos grasos esenciales que se observan en la placa, el aceite obtenido por prensado contiene los tres ácidos grasos, en tanto el aceite obtenido

por extracción sólido y líquido contiene el omega 6 y 9, por que el omega 3 es sensible a la temperatura. Estos ácidos grasos se los identifica como:

- Omega 3 o ácido linolénico (ALA) es un ácido graso poliinsaturado (PUFA).
- Omega 6 o ácido linoleico (LA) es un ácido graso poliinsaturado (PUFA).
- Omega 9 o ácido oleico es un ácido graso monoinsaturado (MUFA).

Figura 17: *Ácidos grasos presentes en el aceite*



Fuente: Resultados obtenidos

S = Aceite por extracción sólido y líquido

Am = Materia grasa de color amarrillo

C = Materia grasa de color crema

P = Aceite por prensado

E = Vitamina "E"

OME = Omega 3, 6 y 9

3 = Omega "3"

6 = Omega "6"

9 = Omega "9"

Por lo expuesto se corrobora que los resultados obtenidos por cromatografía de gases y masas brinda los mismos datos hallados por cromatografía de capa fina.

4. Conclusión

- Se comprueba la existencia de minerales en la semilla con un 2,08 % de cenizas y se confirma la existencia de compuestos fenólicos en la corteza de la semilla.
- Se confirma que posterior a los 30°C se obtiene un descenso gradual en el porcentaje de aceite y al aumentar la temperatura con el tiempo se evidencia la presencia de ácidos grasos saturados.
- Los resultados de los datos cuantitativos del diseño experimental respecto la influencia de la temperatura en el secado posterior del lavado de la semilla, se confirma que por encima de los 30°C son significativos de forma negativa si se aumenta la temperatura respecto al tiempo. En la extracción sólido y líquido en el equipo Soxhlet se confirma que, al trabajar con la fracción de 20°C a 40°C del destilado de éter de petróleo, se demuestra que los factores y los niveles escogidos en el diseño experimental muestran resultados significativos respecto a la variable respuesta.
- Se halló 0,75 gramos de sólidos en el macerado y 0,35 gramos en la fase alcohólica de la extracción sólido – líquido. Confirmando la existencia de compuestos fenólicos totales en la corteza de la semilla donde se halla en mayor proporción de en la fase alcohólica de la extracción sólido y líquido encontrando un 3,15 mg/g de ácido gálico.
- El aceite obtenido por prensado contiene omega 3, 6 y 9, a su vez se nota que el omega 3 se pierde en el aceite por extracción sólido – líquido, concluyendo que llega a ser sensible a la temperatura, también presentan tocoferoles.
- Los ácidos grasos obtenidos en cromatografía de capa fina y por cromatografía de gases – masas brindan los mismos resultados donde se evidencia el ácido linoleico y oleico.

Agradecimientos

A la carrera de Ciencias Puras por abrir las puertas de sus laboratorios y brindar apoyo a las diferentes carreras sin distinción y a la carrera de Ingeniería Química, por todo el conocimiento que brindan ambas carreras siendo guías claves para el desarrollo profesional.

A don Leandro M. y a doña Cari, quienes me facilitaron la obtención de la materia prima.

Referencias bibliográficas

- Barrera, D. (2019). Estadística informatizada. La Paz, Bolivia.
- Barriga, M., Churata, O., & Tinoco. (2018). Optimización del rendimiento de la extracción de aceite de semillas Vitis Vinífera con CO_2 supercrítico. Lima, Perú.
- CENAVT. (2009). Memoria Programa de Apoyo a la Cadena Productiva de Uvas, Vinos y Singanis. Taija, Bolivia.
- Davis. (2023). Polimerización térmica. California, E.E.U.U.
- FAUDAPO, F., FORMIN, F., & ANIV, A. (septiembre de 2013). Estudio socioeconómico de la cadena de uvas, vinos y singanis de Bolivia. Tarija, Bolivia.
- Flores, V. (2011). Estadística experimental y diseño de experimentos. La Paz, Bolivia.
- Gilvonio, A., Luna, J., & Ríos, V. (2017). Condiciones favorables para la extracción de aceites de semillas de uva (Vitis) en un equipo Soxhlet. Callao, Perú.
- Gorotiza J., & Gómez A. (2013). Valorización de residuos de la vinificación: Semillas de uva.
- Morales Maldonado, S. (2023). Análisis de datos en la investigación y aplicación. La Paz, Bolivia.
- P. B. Navas, H. (2009). Composición química del aceite virgen obtenido por extracción mecánica de algunas variedades de uva (Vitis Vinifera L.) con

énfasis en los componentes minoritarios. Central de Venezuela Maracay, Venezuela.

- Tolada, C. (mayo de 2021). Residuos de la elaboración del vino. Tarija, Bolivia.

CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ALMIDONES EXTRAÍDOS DE DIFERENTES TUBÉRCULOS DEL DEPARTAMENTO DE LA PAZ

(Plenaria)

M. Sc. HUANCA LOPEZ SUSANA
shuancal@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Susana Huanca Lopez, Licenciada en Ciencias Químicas y Magíster Scientiarum en Ciencias Químicas, con formación complementaria en educación superior y diversas áreas especializadas como análisis de alimentos y técnicas instrumentales. Mi trayectoria científica se centra en la química de alimentos, particularmente en la caracterización de almidones y el desarrollo de alimentos funcionales a partir de recursos andinos. He participado en proyectos de investigación relacionados con biología molecular, calidad y seguridad alimentaria, así como en la valorización de alimentos bolivianos, y he publicado artículos en revistas científicas nacionales e internacionales, además de presentar trabajos en congresos.

Resumen

Se realizó la caracterización fisicoquímica de almidones extraídos de cuatro especies de tubérculos provenientes del departamento de La Paz: papa (*Solanum tuberosum*), oca (*Oxalis tuberosa*), papalisa (*Ullucus tuberosus*) e isaño (*Tropaeolum tuberosum*) y sus productos deshidratados. Se evaluaron parámetros como rendimiento de extracción, contenido de amilosa/amilopectina, morfología de gránulos, hidrólisis enzimática, propiedades de gel y estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Los resultados muestran que los tubérculos deshidratados presentan mayor rendimiento de almidón y contenido de amilosa. También, se encontró una relación entre el contenido de amilosa/amilopectina, la morfología del gránulo de almidón, el tamaño del gránulo de almidón y el porcentaje de glucosa obtenido del proceso de hidrólisis enzimática, donde los

almidones que presentan menor contenido de amilosa tienen gránulos más pequeños, esféricos o elipsoidales y son más propensos al ataque enzimático debido a su mayor proporción de amilopectina. Respecto a las propiedades de gel, se observó que la temperatura de gelatinización y viscosidad dependen de la relación amilosa/amilopectina y del tamaño de los gránulos. En cuanto a la estructura cristalina, todos los almidones presentaron estructura tipo B, característica de tubérculos.

Palabras clave: Viscoamilografía, difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido, hidrólisis enzimática.

Introducción

Los cultivos andinos muestran una gran diversidad genética, lo que conlleva una diversidad en la composición química, dependiendo de la parte de la planta que se utiliza como alimento para los humanos, es decir, tubérculos, raíces y granos (Mejía Cabezas et al, 2021). Los tubérculos son tallos engrosados de una planta, generalmente subterráneos, que almacenan nutrientes y contienen brotes de los cuales crecen nuevos tallos (Green Facts, 2023). Los tubérculos andinos constituyen un importante recurso regional, que crece en tierras con más de 3000 m de altitud en la región andina, y estos alimentos han sido consumidos durante más de 3000 años por pueblos andinos como los incas, quechuas y aymaras (Cruz et al, 2016; Segura Ortega et al, 2024).

Entre los cultivos más extendidos se encuentra la papa (Solanum tuberosum) con aproximadamente un 80% de agua y un 20% de materia seca, siendo el almidón el componente principal, lo cual es importante ya que alcanza el 70% de los sólidos totales. La oca (Oxalis tuberosa) es el tubérculo más común en la región andina después de la papa, y finalmente, la papalisa (Ullucus tuberosus) que se cultiva a altitudes de 3000–3800 m en la región central y sur de los Andes (Bolivia, Perú, Ecuador, Colombia, Venezuela y Chile), siendo desconocida fuera de la región andina (Iturriaga et al., 2022). Con respecto al isaño, este tubérculo es nativo de los Andes; geográficamente, Se distribuye desde Colombia hasta Bolivia entre los

1500 y 4200 metros sobre el nivel del mar. Además de su alto valor nutricional, posee propiedades medicinales, siendo tradicionalmente utilizada como agente antiinflamatorio y antibacteriano; también se emplea como insecticida y nematicida. Sin embargo, su producción es marginal debido al desconocimiento de sus valores nutricionales y medicinales y a la escasa demanda de consumo por parte de la población (Aruquipa et al., 2016; Chuquilín Goicochea, et al., 2020).

Para prolongar la vida útil de estos alimentos, los habitantes precolombinos utilizaban la deshidratación (procesos de congelación y secado) como método de conservación, convirtiéndose en una de las técnicas de procesamiento más antiguas y, actualmente, sigue siendo el método más popular para la conservación de alimentos (Aruquipa et al., 2016). Siguiendo este método, se obtuvieron productos conocidos como tunta y chuño (papas deshidratadas), caya blanca y caya negra (oca deshidratada) y lingli o chullcce (papalisa deshidratada), que se convirtieron en alimentos de alto consumo y con importante valor comercial en toda la región andina.

El almidón constituye la principal fuente de reserva de alimento en las plantas, necesaria para su germinación y posterior crecimiento. El almidón es una mezcla de polisacáridos, que se presenta en forma de gránulos compuestos de amilosa y amilopectina, que influyen principalmente en las propiedades reológicas y sensoriales de los alimentos debido a su capacidad de hidratación y gelatinización (Marquez Mendoza, 2019). El comportamiento de los almidones depende de la composición fisicoquímica de la fuente botánica, el estado de madurez de la planta, la variedad, la zona de crecimiento y la fertilización (Marquez Marusic, 2022).

Las propiedades fisicoquímicas, funcionales y estructurales de los almidones varían significativamente entre especies botánicas y dentro de ellas, incluso cuando el mismo cultivar de planta se cultiva en diferentes condiciones ambientales (Hancco Cayllahua, 2021). Estas variaciones también están influenciadas por el tamaño del gránulo de almidón, el contenido de fósforo y amilosa, el complejo amilosa-lípido y la estructura de la amilopectina (Barraza

Jáuregui et al., 2020; Martínez, 2019). Martínez et al. (2019) señalaron que los almidones de diferentes fuentes botánicas difieren considerablemente en sus propiedades, incluso encontrando que cada gránulo en la misma población es diferente de los otros gránulos, tanto en su estructura fina como en propiedades. Iturriaga et al. (2022) mencionaron que las propiedades funcionales del almidón, como su capacidad para espesar y gelificar en sistemas alimentarios, dependen principalmente de la relación amilosa/amilopectina y el tamaño y distribución de los gránulos, entre otros. Márquez Marusic (2022) indicó que tanto el tamaño como la forma del gránulo de almidón son característicos de cada especie botánica. La diferencia en estas características se está utilizando en el desarrollo de distintas metodologías microscópicas para identificar el origen de los diferentes almidones. Entre otras características importantes de los almidones, cabe destacar la viscosidad, que está relacionada con la distribución de las cadenas de moléculas de amilopectina. Además, la amilopectina con mayor masa molar genera pastas más viscosas a altas temperaturas; es decir, cuanto mayores sean los valores de viscosidad en el almidón extraído, más viscosas serán las pastas generadas (Ligarda Samanez et al., 2020). En el presente trabajo se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de los almidones extraídos de tubérculos del departamento de La Paz (Bolivia), las características microscópicas de los gránulos de almidón, el contenido de glucosa presente en los hidrolizados y las propiedades térmicas de cada muestra de almidón.

Materiales y Métodos

Reactivos

Sulfito de sodio anhidro (p.a., PANREAC QUIMICA S.A. Barcelona. España), amylose, Type III: From potato, essentially free of amylopectin (Sigma Aldrich, Chemie Gmbh, Steinheim, Germany) y amylopectin, from potato starch (Sigma Aldrich, ChemieGmbh, Germany), enzima BAN 480L (Novozymes A/S, Krogshoejvej 36, 2880-Bagsvaerd, Dinamarca) y la enzima Dextrozyme DX 1.5X (Novozymes A/S, Krogshoejvej 36, 2880-Bagsvaerd, Dinamarca), glucosa anhidra

p.a. (Sigma Aldrich, Chemie Gmbh, Steinheim, Germany), reactivo DNS (ácido 3,5-dinitrosalicílico p.a., Sigma Aldrich, Chemie Gmbh, Steinheim, Germany).

Muestras analizadas

Las muestras analizadas corresponden a almidones extraídos de diferentes tubérculos: papa imilla negra (*Solanum tuberosum*) proveniente de la provincia Pacajes, oca (*Oxalis tuberosa*), papalisa (*Ullucus tuberosus*), isaño (*Tropaeolum tuberosum*) e isaño negro (*Tropaeolum tuberosum*) los últimos cuatro provenientes del municipio de Sorata; y tubérculos deshidratados: chuño proveniente del municipio de Calamarca, tunta proveniente del municipio de Collana, caya blanca y caya negra provenientes del municipio de Achacachi y chuño de papalisa. Todas las muestras propias del departamento de La Paz.

Tratamiento de las muestras

De acuerdo al alimento tratado se procedió a lavar, secar, licuar o moler para homogenizar la muestra consiguiendo de esta manera un valor lo más representativo posible para los análisis realizados.

Extracción del almidón

Para la extracción de almidón se utilizó el método reportado por Guzmán (2014). Se preparó una solución 0.005M de sulfito de sodio anhidro (p.a.) y se adicionó a la muestra previamente tratada con el objetivo de evitar el pardeamiento enzimático, se dejó reposar por 24h a temperatura ambiente, luego se filtró la solución usando un tamiz Standard Testing Sieve No. 120 de 125µm (VWR. U.S.A.), el residuo sólido se lavó varias veces con agua destilada para retirar todo el almidón del residuo vegetal, posteriormente se dejó sedimentar por 24h, transcurrido este tiempo se separó el agua presente y el almidón obtenido se lavó dos veces con agua destilada y la tercera lavada se realizó con alcohol al 96%, finalmente se secó a temperatura ambiente.

Determinación del contenido de amilosa y amilopectina

Para el análisis amilosa-amilopectina se utilizó estándar de amilosa Tipo III (de papa, esencialmente libre de amilopectina) y estándar de amilopectina de almidón de papa. El contenido de amilosa-amilopectina se determinó usando la norma ISO (1987) citada por Huanca (2013), la cual está basada en la medición colorimétrica del complejo de iodo – amilosa, realizando las lecturas a 620nm empleando el equipo lector de placas Cytation3 cell imaging multi-mode reader (Biotek Instruments, Inc. Winooski, USA).

Análisis morfológico del gránulo de almidón por Microscopía óptica

Para la caracterización morfológica y registro fotográfico de los gránulos de almidón se utilizó un microscopio óptico Optika Vision Pro (M.A.D. Apparecchiature Scientifiche S.R.L., Ponteranica, Italia) con cámara digital USB incorporada. La captura de imagen de los gránulos de almidón se realizó con un aumento de 20x.

La caracterización de los almidones se complementó mediante el uso del microscopio electrónico de barrido SEM, Philips/FEI (XL30) y microscopio electrónico de barrido Phillips (XL 30 multipropósito), esta técnica permitió realizar una observación a mayores aumentos y en tres dimensiones corroborando ciertos detalles de la composición y superficie de los mismos.

Distribución de tamaño de gránulo de almidón- Biotek

La medición de los tamaños de gránulos de almidón se realizó usando el equipo lector de placas Cytation3 cell imaging multi-mode reader (Biotek Instruments, Inc. Winooski, USA), el cual tiene incorporado una cámara CCD de escala de grises con un chip Sony para la recopilación de imágenes. El sensor CCD tiene 1384 x 1036 píxeles, con un tamaño de imagen de 1280 x 960. Un lente de tubo incorporado captura las imágenes directamente a través del objetivo seleccionado. De esta manera los análisis estadísticos se efectúan sobre las imágenes capturadas, empleando una de las herramientas de cálculo que nos proporciona el software.

Hidrólisis enzimática

El proceso de hidrólisis enzimática consta de dos etapas: licuefacción y sacarificación.

Siguiendo la metodología descrita por Huanca (2015), se preparó una solución de almidón al 30%, se ajustó el pH a 6, luego se adicionó iones calcio y la enzima alfa amilasa BAN 480L incubando a una temperatura de 70°C por 90 minutos. Para la segunda etapa "sacarificación" se trabajó a un pH entre 4,02 - 4,05, se adicionó la enzima amiloglucosidasa Dextrozyme DX 1.5X y se incuba a 60°C por 72 horas, posteriormente se realiza la desactivación de la enzima.

Cuantificación de glucosa en muestras hidrolizadas

La cuantificación de glucosa en muestras hidrolizadas se realizó de acuerdo al método descrito por Huanca (2014), basado en la medición colorimétrica del ácido3- amino-5-nitrosalicílico, compuesto que resulta de la reacción entre la glucosa y el reactivo DNS (ácido 3,5-dinitrossalicílico). Las lecturas se realizaron a 540nm usando el espectrofotómetro UV-Vis lector de placas µQuant (Biotek Instruments, Winooski, U.S.A.).

Propiedades del gel por Viscoamilografía

Siguiendo el método de Yañiquez (2019), se utilizó un Micro Visco-Amylo-Graph Brabender (Model 803202, made in Germany) para estudiar las propiedades del gel. Se pesa 10,0 g de almidón en el recipiente del equipo, se añade 100mL de agua destilada y se procede a homogenizar la muestra. La muestra homogenizada es introducida en el equipo BRABENDER, se configura el programa en la computadora para la medición de la muestra, registrando el valor de la humedad correspondiente a la muestra y el volumen de agua que se utilizó para su homogenización.

La etapa de calentamiento en el equipo y el programa usado para el análisis de viscosidad y propiedades de gelatinización del almidón inicia a 30°C, calienta hasta 85°C en 7,33 minutos, se mantiene a esta temperatura por 5 minutos, se enfría

hasta 50°C en 4,37 minutos y se mantiene a 50°C por 3 minutos. La velocidad de calentamiento-enfriamiento fue 7.5 °C/min.

Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X de los almidones, se realizó utilizando el equipo de Difracción (DRX) PanAnalytical Expert Plus con tubo generador de Rayos X de Cu (cobre) y filtro de Ni, dando radiación K alfa del Cu con longitud de onda de 1.54178 Å, bajo las condiciones de operación: Radiación a 40 Kv. y 40mA., rango de registro de 3° a 60°, detección con XCELERATOR de 125 canales y escala de detección automática.

Resultados y Discusiones

Los resultados obtenidos de los diferentes análisis realizados sobre las muestras estudiadas fueron agrupados de la siguiente manera:

Grupo 1: Papa, tunta y chuño;

Grupo 2: Oca, caya blanca y caya negra;

Grupo 3: Papalisa y chuño de papalisa;

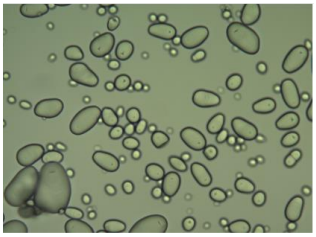
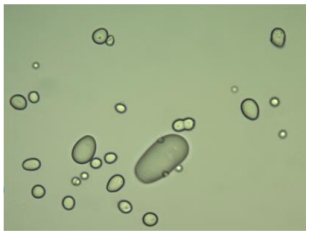
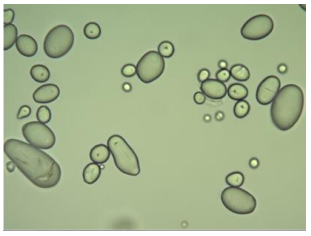
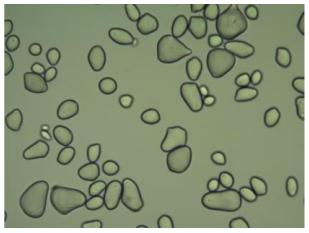
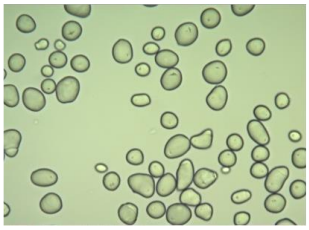
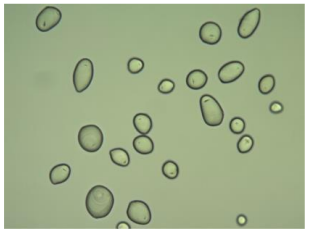
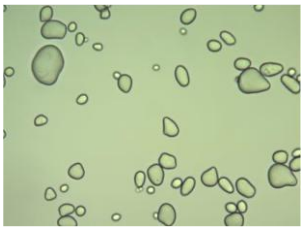
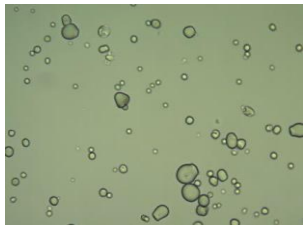
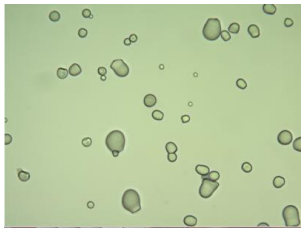
Grupo 4: Isaño e Isaño negro.

Tabla 1. Composición química, tamaño y distribución de gránulos, glucosa total, propiedades del gel, DRX de almidones aislados de tubérculos frescos y deshidratados.

	GRUPO 1			GRUPO 2			GRUPO 3		GRUPO 4	
Muestras de almidón	Papa negra imilla (Pacajes)	Tunta (Collana)	Chuño (Calamarca)	Oca (Sorata)	Caya blanca (Achacachi)	Caya negra (Achacachi)	Papalisa (Sorata)	Chuño de papalisa	Isaño (Sorata)	Isaño negro (Sorata)
Rendimiento de Almidón (%)	23,1	56,1	39,9	11,8	22,8	26,0	10,1	25,9	8,6	3,4
Amilosa %	22,7	19,2	26,4	19,2	20,1	20,9	15,8	16,0	7,6	28,6
Amilopectina %	77,3	80,8	73,6	80,8	79,9	79,1	84,2	84,0	92,4	71,4
Tamaño de gránulo										
Pequeños (1 a 10 µm) %	43,3	49,8	30,4	10,1	1,8	0,4	34,6	51,7	89,1	50,3
Medianos (>10 a 20 µm) %	29,7	29,1	32,6	50	41,4	31,5	45,2	39,1	10,9	48,6
Grandes (>20 µm) %	27,0	21,2	37,0	39,9	56,8	68,1	20,2	9,2	0	1,2
Imagen microscópica										
Forma del gránulo	Esférica y elíptica	Esférica y elíptica	Esférica y elíptica	Esférica, elíptica e irregular	Esférica, elíptica e irregular	Esférica, elíptica e irregular	Esférica, elíptica e irregular	Esférica, elíptica e irregular	Esférica	Esférica, elíptica truncada
Ubicación del hilum	Puntual, céntrico y excéntrico	Puntual, céntrico y excéntrico	Puntual, céntrico y excéntrico	Puntual excéntrico	Puntual excéntrico	Puntual excéntrico	Puntual excéntrico	Puntual excéntrico	Puntual céntrico	Puntual céntrico, excéntrico
Hidrólisis enzimática										
Glucosa total %	69,6	92,8	80,2	96,6	86,0	82,3	80,4	69,1	59,5	85,2
Propiedades del gel										
Temperatura inicial de gelatinización (ºC)	63,1	60,0	61,9	57,0	57,5	56,7	58,0	61,0	57,4	59,6

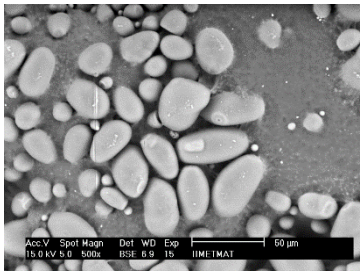
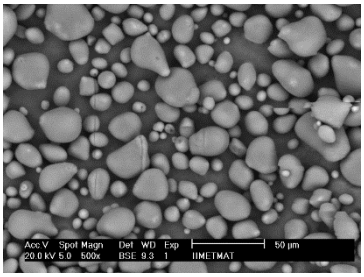
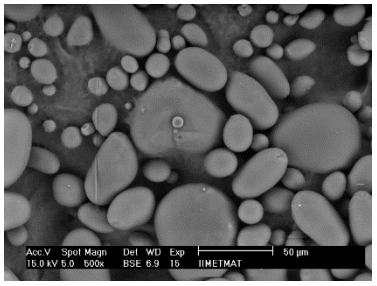
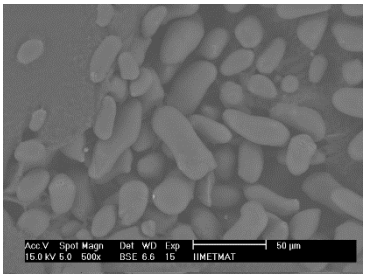
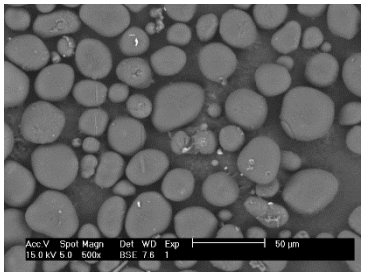
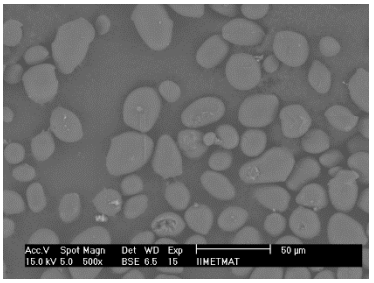
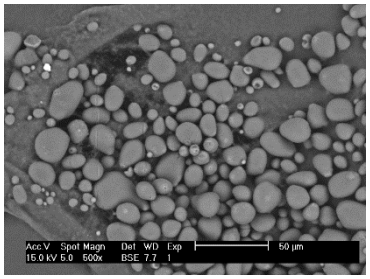
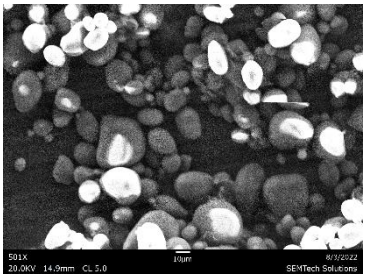
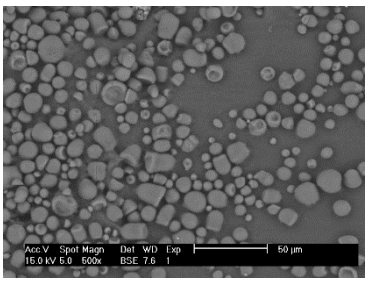
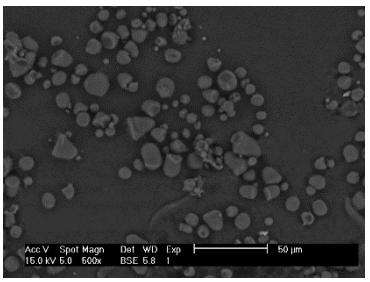
Temperatura de gelatinización (ºC)	78,7	78,9	69,1	62,2	64,0	61,9	66,2	76,6	65,2	65,9
Máxima viscosidad (BU)	3399	2562	2805	3470	2929	3083	4056	2303	4332	3556
Breakdown (BU)	1049	462	570	2035	1219	1748	2434	673	2339	1715
Setback (BU)	1116	567	693	507	450	334	956	358	826	809

Figura 1. Fotomicrografías del granulo de almidón a 20x obtenido con el microscopio OptikaVision Pro- Italy.

<table>
<tr><td colspan="3">GRUPO 1</td></tr>
<tr><td>
Almidón de papa negra imilla</td><td>
Almidón de tunta</td><td>
Almidón de chuño</td></tr>
<tr><td colspan="3">GRUPO 2</td></tr>
<tr><td>
Almidón de oca</td><td>
Almidón de caya blanca</td><td>
Almidón de caya negra</td></tr>
<tr><td>GRUPO 3</td><td>
Almidón de papalisa</td><td>
Almidón de chuño de papalisa</td></tr>
<tr><td>GRUPO 4</td><td>
Almidón de isaño</td><td>
Almidón de isaño negro</td></tr>
</table>

Fuente. Huanca Lopez, 2017

Figura 2. Fotomicrografía SEM (Microscopio Electrónico de Barrido) del gránulo de almidón a 500x. Tamaño de barra de referencia, 50µm.

<table>
<tr><th colspan="3">GRUPO 1</th></tr>
<tr><td>
Almidón de papa negra imilla</td><td>
Almidón de tunta</td><td>
Almidón de chuño</td></tr>
<tr><th colspan="3">GRUPO 2</th></tr>
<tr><td>
Almidón de oca</td><td>
Almidón de caya blanca</td><td>
Almidón de caya negra</td></tr>
<tr><td>GRUPO 3</td><td>
Almidón de papalisa</td><td>
Almidón de chuño de papalisa</td></tr>
<tr><td>GRUPO 4</td><td>
Almidón de isaño</td><td>
Almidón de isaño negro</td></tr>
</table>

Fuente. Huanca Lopez, 2017

Rendimiento de extracción de almidón

Respecto al rendimiento de extracción de almidón (Tabla 1), dentro de los Grupos 1, 2 y 3, las muestran que presentan mayor rendimiento de extracción son: la tunta (56,1%), caya negra (26,0%), chuño de papalisa (25,9%) e isaño (8,6%), respectivamente. En este sentido, los resultados indican que los productos deshidratados con o sin exposición a radiación solar tienen mayor contenido de almidón en comparación con las muestras frescas. Este comportamiento se debe por el contenido de agua presente en las muestras analizadas, las muestras frescas a diferencia de los deshidratados, presentan mayor porcentaje de humedad lo que influye en el peso inicial y, por tanto, en el rendimiento de extracción. Dentro del Grupo 4 (compuesto por tubérculos frescos: isaño e isaño negro), se observa que incluso tratándose de muestras del mismo género y especie el contenido de almidón varia.

Cuantificación de amilosa – amilopectina

La Tabla 1, muestra los resultados obtenidos del contenido de amilosa y amilopectina correspondiente al almidón de los tubérculos frescos y deshidratados estudiados.

En los Grupos 1 y 2, los almidones de chuño y caya negra presentan los mayores contenidos de amilosa. En el Grupo 3, los almidones de papalisa y chuño de papalisa muestran valores similares, con una diferencia mínima de 0,2 %. En contraste, el Grupo 4 evidencia una diferencia marcada (21 %) entre el almidón de isaño y el de isaño negro, siendo este último el de mayor contenido de amilosa. Este resultado demuestra que tubérculos de una misma especie pueden presentar composiciones químicas distintas.

Realizando una comparación total de los resultados obtenidos en este análisis se observa que los tubérculos obtenidos por congelamiento, deshidratación con exposición a la radiación solar presentan mayor contenido de amilosa. Probablemente por la ruptura de las ramificaciones de las cadenas de amilopectina por radiación solar, puesto a que este método no diferencia los grados de polimerización de las cadenas de amilosa, la

amilopectina fraccionada se añadiría al porcentaje de amilosa. Valdivieso y Mollinedo, (2021) informan que el tratamiento con radiación UV influye directamente en la composición y características estructurales del almidón de papa, provocando la fotodegradación del almidón, donde las principales reacciones fotoquímicas son: la escisión de la cadena, la deshidroxilación, la deshidrogenación y la ruptura de enlaces C-C de la estructura de glucosa, generando el acortamiento de la cadena de amilosa y la desramificación de las cadenas de amilopectina. Además, la exposición del almidón a la radiación UV da lugar a cambios físicos, como la pérdida de agua, la transformación conformacional y la formación de estructuras menos ordenadas que los polisacáridos innatos. Por tanto, la formación de estructuras menos ordenadas implica la presencia de mayor contenido de amilosa (parte amorfa del almidón) y perdida de la estructura cristalina cuya característica está dada por la amolipectina. Por esta razón se observa en la Tabla 1, que los productos obtenidos por congelación, deshidratación con exposición a la radiación solar presentan mayor contenido de amilosa en comparación a los tubérculos frescos.

Entre las muestras frescas, se observó que la relación amilosa/amilopectina varía según factores como: condiciones de cultivo, fuente de almidón, especie, variedad, los cuales juegan un papel muy importante dentro de las características que presenta el tubérculo, lo que a su vez influye en propiedades funcionales como viscosidad, gelatinización, textura, solubilidad, poder de hinchamiento, índice de absorción de agua, estabilidad del gel y retrogradación (Guevara Lastre, 2020).

Propiedades morfológicas

Usando el microscopio Optica Vision Pro con un aumento de 20x y el microscopio electrónico de barrido a 500x (Figura 1 y 2), se observaron las estructuras morfológicas de los gránulos de almidón correspondientes a las muestras de tubérculos (frescos y deshidratados) estudiados en el presente trabajo (ver Figuras 1 y 2), y para la distribución de tamaño de gránulo de almidón se utilizó el lector de placas Cytation3 cell imaging multi-mode reader, empleando la herramienta de calculo que proporciona el software en base a las imágenes capturadas.

Las observaciones de las fotomicrografías obtenidas con ambos microscopios, revelaron diferencias en la forma del gránulo de almidón, ubicación del hilum y tamaño de gránulos. Los gránulos de almidón del Grupo 1 muestran forma esférica y elipsoidal, exhibiendo un hilum puntual céntrico y excéntrico con tamaños mixtos de gránulos de almidón. Los gránulos de almidón del Grupo 2 y 3 presentan formas esféricas, elipsoidales e irregulares, mostrando un hilum puntual excéntrico. En cuanto al Grupo 4 el isaño muestra gránulos de almidón con forma esférica, hilum céntrico y tamaño de gránulos en su mayoría pequeños, y el isaño negro tiene morfología esférica, elipsoidal y truncada, exhibiendo hilum puntual céntrico y excéntrico, con tamaño de gránulos mixtos.

En general, los almidones de las muestras estudiadas presentan poblaciones mixtas en cuanto a morfología del granulo de almidón, los gránulos pequeños tienen forma esférica o elipsoidal, los gránulos medianos y grandes tienen forma elipsoidal, irregular o truncada. Con respecto a las distribuciones de tamaño en base al diámetro del gránulo de almidón (Tabla 1) se observa que todas las muestras estudiadas están conformadas por gránulos grandes (>20µm), gránulos medianos (>10 a 20µm) y gránulos pequeños (1 a 10µm) a excepción del almidón de isaño que presenta ausencia de gránulos grandes, por ello muestra únicamente forma esférica dentro de la morfología de su granulo de almidón. Los almidones de chuño, caya negra, papalisa e isaño negro muestran mayores proporciones de gránulos grandes elipsoidales, mientras que el almidón de tunta, oca, chuño de papalisa e isaño muestran mayor proporción de gránulos pequeños de forma esférica. La variación en morfología y distribución de tamaño del granulo de almidón puede atribuirse al origen biológico, fisiología de la planta y procesos o tratamientos al cual fueron sometidos los tubérculos frescos para la obtención de su deshidratado. (Del Águila Meléndez, 2022; Singh & Kaur, 2004; Valdivieso Molina & Mollinedo, 2021).

Relación Contenido de amilosa - Morfología y tamaño de distribución

Los almidones de chuño (Grupo 1), caya negra (Grupo 2) e isaño negro (Grupo 4) presentan los mayores contenidos de amilosa dentro de sus respectivos grupos, y se caracterizan por

un mayor porcentaje de gránulos de almidón >20 µm, con morfologías elipsoidales, irregulares y truncadas. Mientras que, los almidones de tunta (Grupo 1), oca (Grupo 2) e isaño (Grupo 4) muestran formas esféricas y elipsoidales, con mayor proporción de gránulos de 1 µm a 10 µm, lo que se asocia a un menor contenido de amilosa respecto a las demás muestras que forman parte de su mismo grupo.

En el Grupo 3, el contenido de amilosa entre el almidón de papalisa y almidón de chuño de papalisa es similar (Tabla 1); sin embargo, difieren en la distribución del tamaño de gránulo: la papalisa presenta mayor proporción de gránulos >20µm, mientras que el chuño de papalisa tiene mayor porcentaje de gránulos pequeños (de 1µm –10µm).

Relacionando el contenido de amilosa con la morfología y el tamaño del gránulo de almidón (ver Tabla 1), se observa que a mayor contenido de amilosa los gránulos de almidón presentan mayor tamaño con forma elipsoidal a irregular, mientras que a menor contenido de amilosa los gránulos de almidón son de menor tamaño con forma esférica o elipsoidal. Estos resultados coinciden con lo reportado por Singh y Kaur (2004). También se puede observar que el tamaño y la estructura morfológica de los gránulos (esférica, elíptica, irregular, truncada) difieren entre fuentes botánicas (papa, oca, papalisa, isaño e isaño negro). Existiendo una amplia diversidad en la estructura, las características fisicoquímicas y composición del gránulo de almidón nativo, incluyendo variación significativa entre gránulos de una misma especie, posiblemente debido a sus diferentes orígenes, tiempos de cosecha, entorno de plantación, clima, suelo, entre otros (Lagos, 2016; Ren et al., 2020).

Hidrólisis enzimática – Glucosa total (%GT)

En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de glucosa total obtenidos en los hidrolizados de almidones provenientes de tubérculos frescos y deshidratados, empleando las enzimas α-amilasa (Ban 480L) y amiloglucosidasa (Dextrozyme DX 1.5X).

Dentro de los Grupos 1 y 2, los hidrolizados de almidón de tunta y oca registran los mayores porcentajes de glucosa total (92,8% y 96,6%, respectivamente). En el Grupo 3, el hidrolizado

de chuño de papalisa presenta un valor superior (81,4%) respecto al de papalisa. En el Grupo 4, el almidón de isaño negro tiene mayor contenido de glucosa total (85,2%), respecto al almidón de isaño.

Los resultados obtenidos en los Grupo 1,2 y 3 concuerdan con lo expuesto por Ochoa, Solís y Quiñones (2021), debido a que la amilosa solo contiene un extremo no reductor para la acción de la enzima, un alto contenido de amilosa hace que el almidón no se hidrolice fácilmente. Por esta razón los almidones de tunta y oca dentro de sus respectivos grupos, alcanzaron altos valores de porcentaje de glucosa total en sus hidrolizados ya que ambas muestras presentan el más bajo contenido de amilosa respecto a las otras dos muestras de sus respectivos grupos y por consiguiente son las que tienen mayor contenido de amilopectina, por tanto mayor número de ramificaciones y con ello mayor número de extremos reductores, que permiten a las enzimas tener mayor puntos de ataque al sustrato y por consecuencia mayor grado de hidrólisis y cantidad de glucosa obtenida.

En el Grupo 3, se observa una diferencia del 1% entre los valores de contenido de glucosa total correspondiente a los hidrolizados de almidón de chuño de papalisa (%GT=81,4) y almidón de papalisa (%GT=80,4), comportamiento que se asemeja al contenido de amilosa, donde también se observa resultados muy cercanos entre sí (%amilosa= 15,8 almidón de papalisa; % amilosa= 16,0 almidón de chuño de papalisa), para explicar esta mínima diferencia entre ambas muestras nos basamos en el tamaño de gránulos de almidón, puesto que ambos almidones muestran diferencias notables en este parámetro medido, presentando mayor contenido de gránulos de almidón de 1µm a 10µm el almidón de chuño de papalisa y el almidón de papalisa tiene mayor porcentaje de gránulos de almidón >20µm, por esta razón el hidrolizado de almidón de chuño de papalisa muestra mayor contenido de glucosa total, debido que a menor tamaño de gránulo de almidón menor contenido de amilosa tiene la muestra y en consecuencia mayor cantidad de extremos reductores y mayor contenido de glucosa en el proceso de hidrólisis (Cuba Canales, 2021; Naguleswaran et al., 2014; Ochoa-Martínez et al., 2021).

El almidón de isaño negro presenta mayor contenido de glucosa total (85,2%) en comparación del hidrolizado de almidón de isaño (59,2%), resultados que muestran la existencia de variaciones aun en muestras que son de la misma especie pero diferente variedad.

Propiedades del gel

Las propiedades del gel de los almidones extraídos de tubérculos frescos y deshidratados se muestran en la Tabla 1.

Los gránulos de almidón de tunta (Grupo 1), almidón de oca (Grupo 2), almidón de papalisa (Grupo 3) y almidón de isaño (Grupo 4), muestran menores temperaturas de inicio de gelatinización en relación a las demás muestras que conforman cada grupo, lo que indica que estos almidones requieren menor energía para comenzar a perder su ordenamiento molecular, donde los puentes de hidrógeno de la región amorfa del gránulo se rompen permitiendo que el agua se asocie a los grupos hidroxilos libres de agua, dando paso a la temperatura de gelatinización, donde los gránulos de almidón están completamente hidratados (hinchamiento del gránulo) y han perdido todo su ordenamiento molecular, culminando con su desintegración o ruptura del gránulo (Ochoa-Martínez et al., 2021). Según Ojeda 1998 y Robles 2012, el contenido de amilosa está directamente relacionado con la temperatura de gelatinización (Guzmán Valverde, 2024; Ojeda, 1998; Robles Oñate, 2012), este comportamiento se observa en los almidones que conforman el Grupo 1, donde la mayor temperatura de gelatinización (78,9°C) y el menor contenido de amilosa (19,2%) le corresponde al almidón de tunta, seguido del almidón de papa (temperatura de gelatinización = 78,7°C, contenido de amilosa = 22.7%) y el almidón de chuño muestra la menor temperatura de gelatinización (69,1) y el mayor contenido de amilosa (26,4%). En relación al Grupo 2, efectivamente se observa el mismo comportamiento para el almidón de caya negra, que muestra mayor contenido de amilosa 20,9% y menor temperatura de gelatinización (61,9) en relación al almidón de oca y caya blanca; sin embargo, la mayor temperatura de gelatinización 64,0°C (almidón caya blanca) no corresponde al almidón con

menor contenido de amilosa 19,2 (almidón de oca), comportamientos semejantes se observan en los Grupo 3 y 4, donde mayores temperaturas de gelatinización corresponden a almidones con mayor contenido de amilosa, lo que podría significar que estos almidones presentan mayor grado de ordenamiento molecular presentes en el interior del gránulo, por otro lado Salgado et al, 2019 señala que la temperatura de gelatinización es característica de cada tipo de almidón y se ven influenciados por algunos factores como la relación de amilosa/amilopectina, pH, origen botánico del almidón, tamaño de gránulo (Luque Vilca et al., 2021; Salgado-Ordosgoitia et al., 2019). En nuestro estudio el comportamiento observado en los Grupo 3 podría deberse a que el almidón de chuño de papalisa tiene mayor proporción de gránulos pequeños 1 a 10µm (51,7%) y por consiguiente mejor ordenamiento cristalino que conlleva la aplicación de mayor energía para romper su estructura. Con respecto al Grupo 4, se evidencia que la temperatura de gelatinización es característica de cada tipo de almidón, dado que, el almidón de isaño e isaño negro aun siendo muestras de una misma especie presentan diferencias en el contenido de amilosa, tamaño de gránulos y temperatura de gelatinización.

La viscosidad máxima y la viscosidad de descomposición de las muestras de almidón para el Grupo 1 son menores para el almidón de tunta (2562 BU, 462 BU) en comparación con los almidones de papa y chuño (3399 BU, 1049 BU; 2805 BU, 570 BU) respectivamente. En el Grupo 2, el almidón de caya blanca muestra resultados menores de estos parámetros (2929 BU, 1219 BU) respecto a los almidones de oca y caya negra (3470 BU, 2035 BU; 3083 BU, 1748 BU). Entre los almidones de papalisa y chuño de papalisa (Grupo 3), el deshidratado presenta menores valores de viscosidad máxima y viscosidad de descomposición (2303 BU, 673 BU). El Grupo 4 conformado por muestras de una misma especie pero diferente variedad (isaño e isaño negro), la viscosidad máxima y viscosidad de descomposición de las muestras de almidón son menores para el isaño negro (3556 BU, 1715 BU) en relación al almidón de isaño.

En general se observa en los Grupos 1, 2 y 3, que los menores valores de viscosidad máxima y viscosidad de descomposición corresponden a los almidones extraídos de las muestras

deshidratadas, lo que indica que en este tipo de muestras la amilosa comenzó a filtrarse de las regiones amorfas cuando la temperatura alcanza la temperatura de gelatinización (Li et al., 2022).

Los resultados de viscosidad de retroceso del Grupo 1 al Grupo 3, son más altas para las muestras de almidones extraídos de tubérculos frescos (1116 BU-almidón papa; 507 BU-almidón oca; 956 BU-almidón papalisa), respecto al Grupo 4 el almidón de isaño tiene mayor valor de viscosidad de retroceso (826 BU) en relación con el almidón de isaño negro (809 BU). Los resultados de este parámetro medido señalan que las muestras que presentan mayor valor de viscosidad de retroceso poseen mayor capacidad de re asociación de las moléculas de amilosa y amilopectina, lo que da como resultado una red de gel más fuerte.

Estructura cristalina

Se utilizó difracción de rayos X (DRX) para analizar la estructura cristalina del almidón, observando que las muestras analizadas presentan picos de difracción característicos a 2θ = 5°, 15°, 17°, 22° y 24°, valores que corresponden a un patrón de cristalinidad tipo B propia de tubérculos. Según Lin et al., 2022 y Chen, Li, Zhu, 2021 informan que efectivamente el patrón DRX del almidón cristalino tipo B tiene el pico de difracción más fuerte alrededor de 17,00° 2θ, y algunos picos alrededor de 5,6°; 15,00°; 20,00°, 22,00° y 24,00° 2θ (Chen et al., 2021; Li et al., 2019; Lin et al., 2022).

Conclusión

Se realizó la caracterización fisicoquímica de las muestras de almidón correspondientes a los tubérculos frescos y sus deshidratados, se estudió las estructuras microscópicas, se relacionó estos parámetros con el porcentaje de glucosa presente en los hidrolizados a partir del almidón, también se estudió las propiedades del gel (máxima viscosidad, breakdown, setback), características que son importantes para dar usos alternativos, como la aplicación de almidón en la elaboración de diversos productos alimenticios. Respecto a los difractograma DRX, todas las muestras presentaron picos característicos correspondientes a estructuras cristalinas tipo B propias de tubérculos.

Por tanto, con los resultados de los diferentes análisis realizados y evaluando los comportamientos observados, se concluye que existe una relación entre la morfología que tienen los gránulos de almidón con el porcentaje de amilosa/amilopectina, con el tamaño del gránulo, como también con el proceso de hidrólisis enzimática. Además, se observó que el rendimiento de almidón y la relación de amilosa/amilopectina varía entre especies e incluso entre variedades de la misma especie, siendo este último un factor influyente en la composición, estructura, propiedades de gel y cristalinidad del granulo de almidón.

Agradecimiento

Los autores agradecen a la Agencia Sueca de cooperación para el Desarrollo Internacional (SIDA) por el respaldo financiero.

Referencias bibliográficas

- Lopez, S. H., Vedia, J. F. Y., Flores, V. C., & Portugal, P. M. (2025). English Physicochemical characterization of dehydrated starches extracted from tubers from La Paz. Food Science and Technology, 45.
- Huanca López, S. (2017). Determinación de la relación entre estructura y rendimiento de jarabe de glucosa a partir de almidón extraído de diferentes tubérculos del departamento de La Paz [Master's thesis, Universidad Mayor de San Andrés]. Repositorio Institucional UMSA. https://repositorio.umsa.bo/handle/123456789/23010.

NUEVA RUTA DE SÍNTESIS ATRANO/HIDRO-SOLVOTERMAL PARA EL CONTROL DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULA DE $Li_4Ti_5O_{12}$ A TRAVÉS DEL USO DE TOHAC's.

(Plenaria)

M. Sc. POZADAS ZAMBRANA LUZ JIMENA
luzjimenapz@gmail.com

Semblanza:

M. Sc. Luz Jimena Pozadas Zambrana, actualmente docente invitada e investigadora boliviana de la UMSA, integrante del Laboratorio de Ciencia de Materiales, Catálisis y Petroquímica del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ). Su trayectoria se enfoca en proyectos estratégicos sobre energías renovables y desarrollo sostenible. En 2023, su grupo de investigación recibió el Premio Plurinacional de Ciencia, Tecnología e Innovación por optimizar un reactor solar a escala Bench para la degradación de cianuro. Especializada en ciencias químicas, la Magister Pozadas centra su labor en el estudio de nuevos materiales y energías alternativas para promover la preservación del medio ambiente en Bolivia.

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo de un nuevo método de síntesis por vía húmeda denominada Atrano /Hidro-Solvotermal, diseñado para la obtención de nanopartículas de $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) con tamaños controlados. El proceso utiliza precursores tipo atrano (litiatrano, titanatrano) y basa su eficacia en el control de la velocidad de crecimiento mediante los tiempos de hidrólisis y condensación de complejos oligoméricos, denominados Clústeres de Titanio-Oxo-Hidroxo-Atrano (TOHACs). Mediante la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS), se monitoreó el crecimiento de estos TOHACs, obteniendo tamaños promedio de 2.40, 7.17, 20.13 y 40.00 nm para tiempos de reacción de 0, 48, 144 y 288 horas, respectivamente. Estos clústeres actuaron como bloques de construcción (building blocks) para la incorporación de litio dentro de la estructura, el

complejo mixto se sometió a un tratamiento hidro-solvotermal y posteriormente un tratamiento térmico a 500 °C. Los análisis de Difracción de Rayos X (DRX) confirmaron la formación mayoritaria de la fase de interés $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) con estructura tipo espinela, identificando β-Li_2TiO_3 monoclínico como fase secundaria. Finalmente, las imágenes SEM revelaron diámetros de partícula de 12.82 ± 5, 10.03 ± 3, 20.03 ± 7.6 y 40.0 ± 5 nm, demostrando una correlación directa entre el tamaño final del LTO y el tamaño de los TOHACs definidos.

Palabras clave: Titanato de Litio, Titanium-oxo-hydroxo atrane clústers, TOHAC´s, Atrano, Titanatrano, Litiatrano.

Introducción

La creciente demanda de la industria por dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes ha posicionado a las baterías de ion litio como la tecnología dominante. El rendimiento de estos sistemas depende críticamente del desarrollo de materiales electroactivos avanzados, cuya síntesis requiere un control riguroso de la morfología, homogeneidad y tamaño de partícula para optimizar el transporte iónico y electrónico. Dentro de estos componentes, el ánodo juega un rol fundamental en la seguridad y vida útil del sistema; en este contexto, el titanato de litio $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) destaca como uno de los candidatos más prometedores [1-4]. A diferencia de los materiales anódicos tradicionales a base de grafito, el LTO ofrece una excelente estabilidad térmica, mayor seguridad operativa y una notable estabilidad estructural durante los ciclos de carga y descarga ("zero-strain material"), además de ser ambientalmente amigable [5-7].

Tradicionalmente, el LTO se sintetiza mediante métodos de estado sólido, sol-gel e hidro/solvotermal [7-15]. No obstante, estas rutas presentan limitaciones: el estado sólido requiere altas temperaturas que provocan un crecimiento excesivo de partícula, mientras que los métodos sol-gel y solvotermales, aunque alcanzan la escala nanométrica, carecen de mecanismos para controlar el tamaño de las nanopartículas. Pese a la versatilidad de estos métodos, el control del tamaño de partícula a escala nano sigue siendo un desafío poco explorado [16-18], y esto se debe a que uno de los mayores desafíos químicos es el

control de las velocidades de hidrólisis y condensación de los precursores que generalmente son alcóxidos metálicos, los cuales son termodinámicamente inestables y tienden a precipitar rápidamente en medios acuosos [20], lo que evita poder tener un control de crecimiento de las partículas, por lo que investigaciones recientes sugieren que el uso de ligandos quelantes mejora la distribución de carga en los precursores, facilitando una cinética de reacción más controlada. En este contexto, la trietanolamina $TEAH_3$ ofrece una solución eficaz gracias a su carácter quelante y a la capacidad del titanio para extender su índice de coordinación, formando especies oligoméricas con gran estabilidad interna que ralentizan los procesos de hidrólisis [21].

La metodología que se propone emplea precursores de complejos metal-orgánicos tipo atrano ($N\ (CH_2CH_2O)_3\ M - Z$) (Figura 1), donde el metal M se coordina con los tres oxígenos de la trietanolamina, además presenta un enlace dativo M←:N formando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado, que permite un control en las reacciones de hidrólisis y condensación. Esta estructura tricíclica pentacoordinada proporciona un control sin precedentes sobre las reacciones de hidrólisis y condensación, permitiendo la obtención de nanopartículas de LTO con tamaños predefinidos y propiedades optimizadas.

El precursor Atrano ($N\ (CH_2CH_2O)_3\ M - Z$) (Figura 1), está formado por un metal en coordinación con tres oxígenos provenientes de la trietanolamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ y un sustituyente tipo variable Z (Z = alcoxi OR, OH, CH3, entre otros); M es el metal de coordinación (B, Si, Fe, Cr, Al, Ti, entre otros). Además, se presenta un enlace M←:N dando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado, que permite un mayor control ante las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies presentes en solución permitiendo la obtención de nanopartículas de LTO con tamaños predefinidos y propiedades optimizadas.

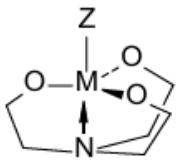


Figura 1. Estructura tricíclica robusta denominada: complejo Atrano.

Metodología / Desarrollo Teórico

La metodología de síntesis de las nanopartículas de titanato de litio comprende dos etapas: la preparación de los precursores tipo atrano seguido de un proceso Hidro-Solvotermal.

Etapa 1: Preparación de precursores tipo atrano, formación de TOHAC's

1) Síntesis del Precursor titanatrano. (Sol. A)

Butóxido de titanio (IV) (TBT,97% Sigma-Aldrich) se disolvió en una solución de trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$) ($TEAH_3$, 98% Sigma – Aldrich), a una temperatura de 135 ± 5°C, relación molar [Ti:$TEAH_3$] = 2:7 y agitación constante hasta la eliminación del butanol formado según procedimiento propuesto por Cabrera, et al., 2000.

2) Formación de clústers de Titanio-Oxo-Hidroxo-atrano "TOHAC's". (Sol. B)

La formación de TOHAC's se produce por la reacción entre el titanatrano y el agua a 70°C. Se agregó agua con una relación molar [H_2O: Ti]= 278:1, produciendo procesos de hidrólisis y condensación para la formación de clústers (por su terminología en inglés) de TOHAC. El tamaño de los clústers fue controlado en función del tiempo, según el procedimiento propuesto por Laura, et al., 2017 [26]. Los tiempos de tratamiento de procesos de hidrólisis y condensación de este trabajo corresponden a 0, 48, 144 y 288 horas, codificados como B:0, B:48, B:144, B:288, respectivamente.

3) Síntesis del Precursor litiatrano. (Sol.C)

Hidróxido de Litio (LiOH 98%, Sigma-Aldrich) disuelto en agua se agregó en la solución de trietanolamina, a 140°C, con una relación molar de [Li: $TEAH_3$] =0.5:7 bajo agitación constante durante 30 min.

Etapa 2: Proceso hidro-solvotermal (LTO-HS).

Los TOHAC's con diámetros promedio de partícula predefinidos de 2.4, 7.17, 20.13, y 40 nm determinados mediante la técnica de "Dispersión de Luz Dinámica" Dynamic Light Scattering (DLS), correspondientes a las soluciones B:0, B:48, B:144, B:288, se llevaron a un proceso de evaporación hasta llegar a una relación molar H_2O:Ti = 139:1. Esta solución se mezcló con la solución de litiatrano (Sol.C) bajo una relación molar Li:Ti = 6.5:5 a pH 9. La

mezcla se llevó a un proceso Hidro-Solvotermal en una autoclave de acero inoxidable, por un tiempo de 6 horas a 180°C. Los geles obtenidos a diferentes tiempos de tratamiento de 0, 48, 144 y 288 horas, son codificados como G:0, G:48, G:144, G:288, respectivamente. Estos mismos se llevaron a un tratamiento térmico a 500°C con una lenta rampa de velocidad de calentamiento para evitar procesos de sinterización. Los polvos obtenidos se codificaron como LTO: G:0, LTO: G:48, LTO: G:144, LTO: G:288 referenciando la solución precursora.

Caracterización estructural y morfológica

La distribución promedio del diámetro de las partículas de TOHAC´s en medio acuoso fue medido mediante la técnica de Dispersión Dinámica de la luz DLS (Dynamic Light Scattering) con el equipo Zetasizer nano S90 con un rango de detección de 0.3 – 5000 nm. La distribución promedio se la realiza con tres corridas de más de 30 barridos cada una (dependiendo de la muestra).

La obtención de espectros de Difracción de Rayos X de polvo (DRX-P) se realizó en un difractómetro de rayos X Panalytical, equipado con un goniómetro y una lámpara de Cu (línea Kα, λ = 1.5406 Å). Mediante el programa de análisis X'pert se identificaron los picos característicos de las fases presentes y la cristalinidad. El tamaño de cristalito de la fase LTO es calculada utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta}$$

Dónde D_{hkl} es el tamaño del cristal en nanómetros, k es una constante que depende de la forma del cristal, λ es la longitud de onda, β es el ancho de pico a media altura atribuido a la muestra en radianes, y θ es la mitad del ángulo de Bragg (2θ).

El refinado de los difractos se lo realiza por el método Rietveld para realizar la cuantificación y encontrar los parámetros estructurales o parámetros de red de las fases identificadas.

La morfología y distribución de partículas se observaron mediante un Microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL-30 SEM que opera con un voltaje de 15 KV con resolución de 1 μm, y un rango de ampliación de 200X hasta 5000X. Las muestras no requieren recubrimiento de Au por tratarse de materiales altamente conductores.

Resultados y Discusiones

Etapa 1. síntesis de precursor titanatrano - formación y crecimiento de los TOHAC´s, en medio acuoso.

1.1 Síntesis del Precursor titanatrano. (Sol. A)

Debido a que las trialcanolaminas forman complejos de titanio (IV) muy estables, la síntesis del complejo estable titanatrano se basa en el uso de un polialcohol acomplejante como la trietanolamina ($TEAH_3$). Por lo tanto, en el método estudiado, la reacción de TBT y $TEAH_3$ resulta en la formación de grandes ligandos de trietanolamina sobre átomos de titanio (reacción 1). Los grupos hidroxilo más ácidos desplazan a los grupos alcoxi, produciendo una reacción de intercambio del alcohol entre las fracciones alcohólicas de la trietanolamina y los grupos butoxi. En esta reacción, el átomo de N de la $TEAH_3$ puede unirse de forma dativa con el átomo de titanio [22,23], formándose así el complejo quelado llamado titanatrano mostrado en la Figura 2a.

$$Ti(OBut)_4 + N(C_2H_4OH)_3 \longrightarrow Ti(OBut)\text{-}(OC_2H_4)_3N + 3C_4H_9OH \qquad (1)$$

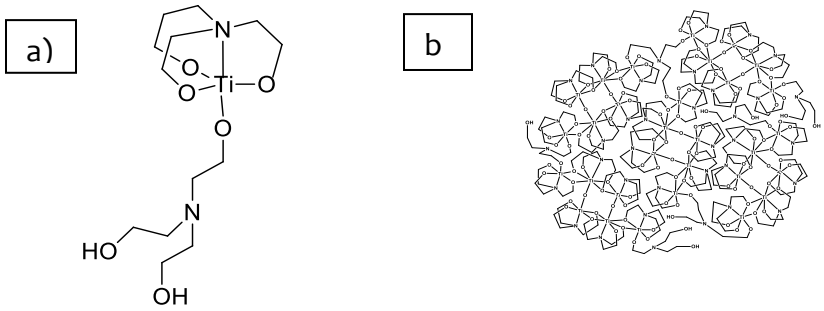


Figura 2. *a) Complejo titanatrano, b) Clúster del oligómero de complejo titanatrano formado en un medio anhidro*

En un medio anhidro, las medidas tomadas por DLS (Figura 3a), muestra dos señales con la distribución del diámetro de partículas. Los promedios del diámetro de partículas de cada

pico son de 0.66 nm y 53.74 nm correspondientes a los grupos de titanatrano no hidrolíticos preparados en una relación 2Ti:7TEAH$_3$, en medio de trietanolamina. La primera señal corresponde a especies del tipo I (Figura 3b) y la segunda señal corresponde a un clúster formado por una red continua de oligómeros de complejo titanatrano (Figura 2b). En este clúster, los átomos de titanio extienden su esfera de coordinación de V a VI [24]. Estudios realizados por espectroscopía de masas mediante técnicas de bombardeo atómico rápido, FAB (Fast Atom Bombardment) e Ionización por electrospray ESI (Electrospray Ionization), sugieren que esta red oligomérica en el sistema anhidro está formada por especies que se muestran en la figura 3b [21, 22, 25].

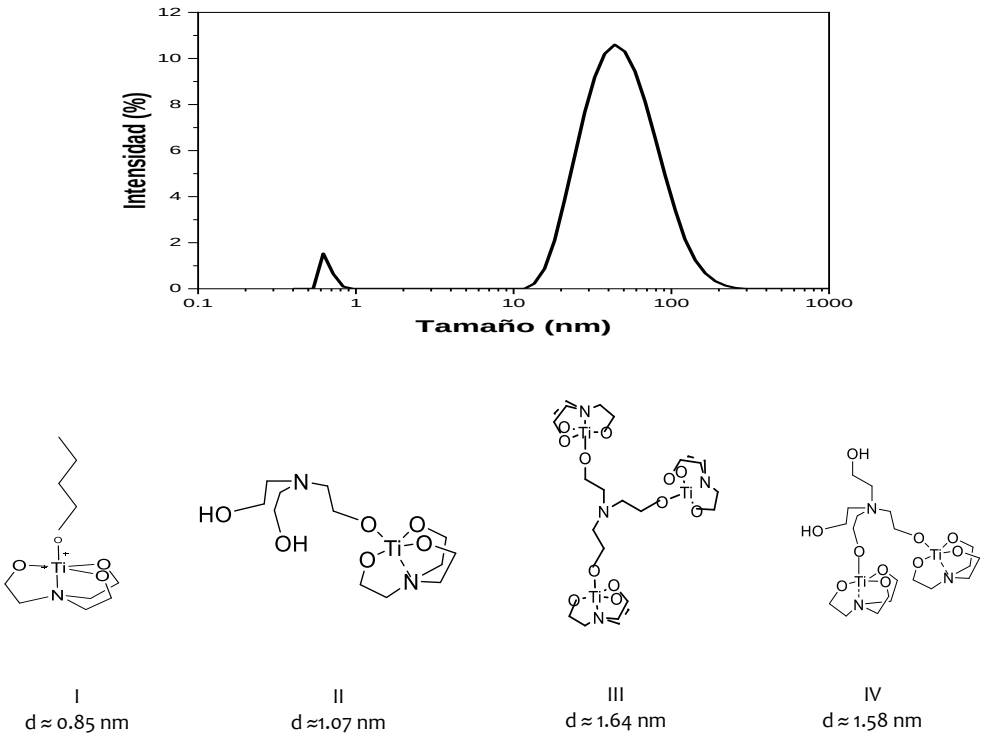


Figura 3. *a) Distribución del diámetro de partículas del Complejo titanatrano anhidro. El diámetro promedio de partículas presentes de las especies mayoritaria es de 53.74nm obtenido por DLS. b) especies reportadas en medio anhidro, donde d es el diámetro promedio calculado con el programa HyperChem.*

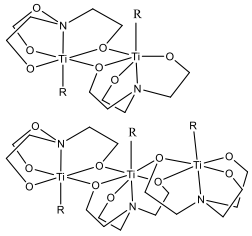
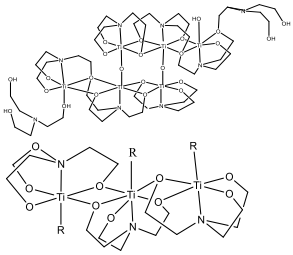
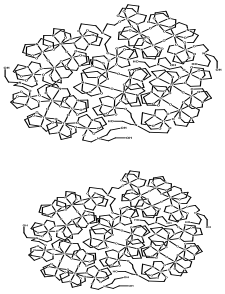
1.2 Formación de especies oligoméricas iniciales de TOHAC´s (sol B), a partir de la ruptura de la red oligomérica en presencia de agua.

Una vez formada la red oligomérica anteriormente descrita (Figura 2b), la adición de agua da lugar al titanatrano hidrolizado (sol. B), formando un quelato de hidroxititanio, que le permite ser estable en formulaciones acuosas durante períodos prolongados. Las mediciones por DLS del titanatrano hidrolizado inicial (Figura 4), muestra tres señales (picos) dentro de un rango de distribución de diámetros de partícula de 0.2 a 500 nm. Los promedios de distribución del diámetro de partícula de cada señal son de 2.4 nm (28.8%), 8.4 nm (24.5%) y 147 nm (44.2%), respectivamente (Los porcentajes entre paréntesis corresponden a las fracciones porcentuales de partículas con un diámetro determinado). Estos promedios de diámetro de partícula son atribuidos al efecto de dos factores: (1) la rápida ruptura de la red oligomérica por la presencia de agua y (2) a procesos de ruptura lenta de estas mismas especies pseudo – hidrolizadas, a través de ataques nucleofílicos del agua en la superficie de los clústers primarios en formación, denominados "Clústers Oxo – Hidroxo – Atrano de titanio" (TOHAC's) [26]. Los análisis de FAB reportados en literatura de las especies presentes en un medio acuoso, son las mismas que en el sistema anhidro [25,26]. La diferencia radica en que la adición de agua en procesos de hidrólisis controlada de titanatrano promueve la formación de puentes oxo lineales Ti-O-Ti, produciendo un aumento de las especies diméricas o agrupaciones triméricas de titranatrano con diámetros de partícula de aproximadamente 1.2 nm y 1.7 nm (calculados mediante el programa HyperChem), respectivamente, ver Tabla 1.

Por tanto, la señal producida a 2.4 ± 1 nm (Tabla 1) corresponde a especies oligoméricas iniciales constituidas por uno hasta dos átomos de Ti. Debido a los requisitos de coordinación del titanio, se hace improbable la formación de otras especies diferentes a la de un clúster con 6 átomos de titanio. Estos clústers consisten en agrupaciones de especies triméricas de titanatrano de gran estabilidad debido a los puentes oxo formados [25,27]. La señal a 8.4 nm es asignada a clústeres formados por especies hexámeras, trímeras y

monómeras. La señal a 147.1 nm con intensidad de 44.2% corresponde a cientos de unidades de especies oligómeras de titanatrano iniciales.

Tabla 1. *Especies de oligómeros primarios favorecidos en medio acuoso, donde d es el promedio del diámetro de partícula.*

Tamaño promedio de TOHAC's	2.4 nm	8.4 nm	147.1 nm
Tamaño promedio de diámetros de partícula calculados (HyperChem)	d dímero ≈ 1.2nm d trímero ≈ 1.7nm	d hexámero ≈ 2.24 nm	
Especies formadas en medio acuoso (oligómeros iniciales) R= TEA,	COMBINACION DE DÍMEROS/TRÍMEROS 	COMBINACIÓN DE DÍMEROS/TRÍMEROS/HEXÁMEROS 	RED OLIGOMÉRICA 

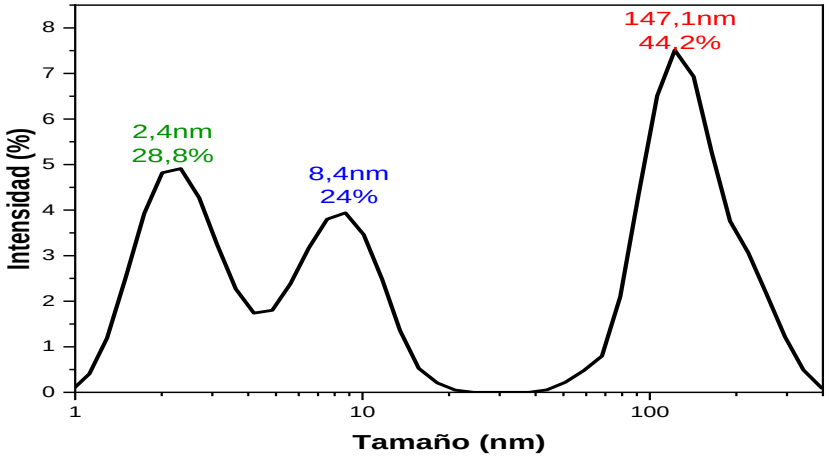


Figura 4. *Distribución de diámetros de partícula del complejo Titanatrano en medio acuoso H_2O/Ti = 278 (sol. B) que presenta tres señales producto de la ruptura del oligómero inicial.*

1.3 Crecimiento de los oligómeros de TOHAC´s mediante procesos de hidrólisis en función del tiempo.

Con el propósito de obtener tamaños predefinidos de TOHAC's, se inicia el control de crecimiento de la Sol B mediante procesos de hidrólisis y condensación en función del tiempo durante 48 (B:48), 144 (B:144), 288 (B:288) horas. Estos periodos de tiempo corresponden a puntos antes, después del tiempo de inducción y antes del tiempo de gelificación respectivamente para una relación $[H_2O]/[Titanatrano]=278$ basándonos en el crecimiento cinético reportado por Laura et al. [27]

El seguimiento del crecimiento de los TOHAC´s en función del tiempo se realizó mediante DLS. La señal de los oligómeros primarios de titanatrano con diámetro promedio de partícula de 2.4 nm, e intensidad de luz dispersada de 28.8 % (Figura 5a), corresponde a oligómeros iniciales (producto de la ruptura de la red oligomérica). Esta señal se desplaza a un tamaño de 7.2 nm con un considerable aumento en la intensidad a 71.3% a las 48h de estar bajo procesos de hidrólisis y condensación (B:48) (Figura 5b). El desplazamiento corresponde al primer periodo de formación de especies pseudo hidrolizadas que por procesos de policondensación llegan a formar núcleos primarios de TOHAC´s (con especies oligoméricas estables con 6 átomos de Ti o 2 átomos de Ti) hasta un tamaño crítico y una concentración critica registrándose un incremento en el porcentaje de la intensidad de la señal. De forma contraria, la señal a 147 nm con una intensidad de 44.2% disminuye tanto en tamaño como en intensidad a 55.12 nm y 25.1%, ya que como se mencionó, esta señal corresponde a la red oligomérica que sigue en proceso de hidrólisis para la formación de núcleos primarios estables (TOHAC´s).

La Figura 5c corresponde al seguimiento por DLS del crecimiento de las partículas en solución producto de los procesos de hidrólisis y condensación a 144 h (B:144) que, comparado con (B:48), muestra un desplazamiento de la primera señal de 7.2 nm a 20.1nm

con un incremento de la intensidad a 91.4%, y una segunda señal desplazada a 371.2 nm con 1.6% de intensidad. Este desplazamiento e incremento en el porcentaje de luz dispersada de la primera señal se debe principalmente a procesos de policondensación (condensación intra e inter molecular) de los TOHAC's primarios. El engrosamiento de la segunda señal corresponde a procesos de agregación o aglomeración de los TOHAC's que implica el crecimiento de partículas más grandes a expensas de partículas más pequeñas [28,29], lo que ocasiona un aumento en la amplitud de la señal y una disminución en su intensidad. Estos resultados son consistentes con la alta variación de la absorbancia reportada por Laura et al. 2017 [26].

La Figura 5d corresponde a 288 h transcurridas de procesos de hidrólisis y condensación (B:288). Esta figura muestra una señal con un diámetro promedio de partícula de 42.1nm y una intensidad de 98.1%. Esta señal responde a una tercera etapa en la que se promociona los procesos finales de crecimiento en función del tiempo de hidrólisis de los TOHAC´s debido a procesos de aglomeración.

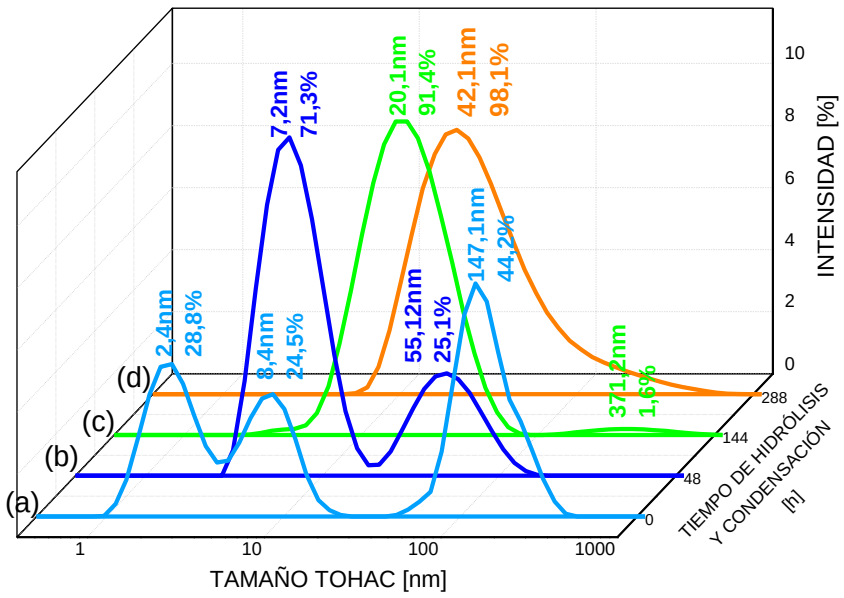


Figura 5. *Distribución del tamaño de formación de los TOHAC's a partir de núcleos primarios en función del tiempo de hidrólisis y condensación (a) Solución B:0, (b) Solución B:48, (c) Solución B:144, (d) Solución B:288.*

Etapa 2. Síntesis del precursor Litiatrano (LiTEA), proceso Solvo-Hidrotermal para la obtención de LTO con tamaños definidos

2.1 Síntesis del precursor litiatrano (Sol. C)

Con el fin de dotar estabilidad al ion litio en un medio Hidro-Solvotermal y no afectar a la estructura del TOHAC ante la incorporación del litio en su estructura, se prepara una solución de LiTEA. Para esto, se tomó en cuenta la capacidad de la $TEAH_3$ para formar estructuras quelantes robustas monoméricas tricíclicas tipo atrano que por su gran labilidad son fácilmente solvatables. Debido a su bajo estado de oxidación, los metales de los grupos 1 y 2 no pueden formar estructuras tipo A (Figura 1). Por esta razón, y en base a informes y limitados estudios que se hicieron de este complejo se muestra un marco de metal-oxígeno-carbono-nitrógeno como se muestra en la Figura 6. En esta figura el Litio está octacoordinado por dos fracciones de TEA en monómero de carga neutra que están conectadas en dos dimensiones por puentes de hidrógeno con las moléculas de etanol [30].

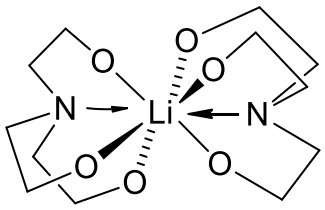


Figura 6. *Estructura tipo atrano para metales del grupo 1 y 2*

2.2 Proceso Atrano/Hidro-Solvotermal para la obtención de LTO con tamaños definidos

Las soluciones B:0, B:48, B:144, B:288 con tamaños promedio de TOHAC´s predefinidos, 2.4nm (28.8%), 7.2nm (71.3%), 20,1nm (91.4%) y 42.1nm (98.1%) respectivamente, se llevaron a un proceso de evaporación de agua hasta llegar a una relación molar [H_2O: Ti]= 139:1. Esto

se realiza para retardar el proceso de crecimiento. Los TOHAC´s formados promueven la condensación del óxido de Titanio de estructura fase anatasa por las condiciones experimentales de trabajo. Esta disposición estructural sirve de malla para la difusión de los iones litio una vez incorporada la solución de LiTEA bajo agitación, ya que la intercalación de litio se puede realizar a temperaturas muy bajas 60-100°C [31].

Por otro lado, los iones litio dentro de la estructura de los TOHAC´s, forman un complejo mixto de titanio-litio hidratado, para una cristalización directa de una fase hidratada de LTO de tamaños predefinidos que funcionan como building blocks en la formación del LTO en el proceso Hidro-Solvotermal. La mezcla es llevada al proceso Hidro-Solvotermal en las condiciones descritas en LTO-HS para promover la cinética de la reacción y mejorar la uniformidad del producto.

El tratamiento Atrano/Hidro-Solvotermal conduce a la formación de un gel blanquecino. El color blanco indica el contenido de Ti tetravalente [16]. El gel es una mezcla de un óxido ternario Li-Ti-O mezclado con material orgánico proveniente de la $TEAH_3$. Este material no se puede eliminar por filtración o lavados y requiere de un proceso de calcinación. Se cree que la litiación de TiO_2 amorfo acompaña a un proceso de protonación. Por tanto, la reacción general puede ser descrita de la siguiente forma (reacción 2): (mecanismo de LTO)

$$TiO_2 + LiOH + H^+ \longrightarrow Li_{2-x}H_xTi_2O_4(OH)_2 \qquad (0 < x < 2) \qquad (2)$$

Los valores de x son críticamente dependientes de las condiciones de síntesis. Las relaciones molares Li/Ti de las muestras son más altas que la relación estequiométrica debido a que parte del TOHAC amorfo hidratado permanece sin reaccionar, además que se tomó en cuenta la evaporación de litio que podría haber ocurrido. Los TOHAC´s amorfos al tener tamaño nanométrico posee alta área superficial lo que facilita el proceso de litiación y por tanto una reducción en el tiempo de proceso hidrotermal para la transición de la fase hacia una estructura metaestable de LTO. La reacción es lo suficientemente rápida por encima de 150°C con una conversión completa en 90 minutos [16].

El proceso de calcinación posterior a 500°C (LTO: B:0, LTO: B:48, LTO: B:144, LTO: B:288) induce la deshidratación y un ordenamiento de las estructuras metaestables de las nanofases desordenadas para producir una estructura convencional de espinela formando espinela $Li_4Ti_5O_{12}$. La reacción general se la puede describir de la siguiente forma (reacción 3).

$$Li_{2x}H_xTi_2O_4(OH)_2+TiO_{2(trazas)} \rightarrow Li_4Ti_5O_{12}+H_2O \quad (3)$$

Adicionalmente, el proceso de calcinación eliminará el material orgánico atrapado dentro de la estructura y mejorará la cristalinidad del producto.

Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 8 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras de LTO: B0, LTO: B:48, LTO: B:144, LTO: B:288. Generalmente, la débil intensidad de los picos de difracción puede ser explicada por los pequeños tamaños de partícula de los productos. Estos picos corresponden a la estructura de espinela cúbica de $Li_4Ti_5O_{12}$ [JCPDS 49-0207] con grupo espacial Fd3m (Figura 9a), con picos característicos en la región 2θ a 18.3°, 35.5°, 43.2°, 571°. Se pueden observar algunos otros picos intensos característicos de una segunda fase cristalina identificados como estructura monoclínica β-Li_2TiO_3 [JCPDS 33-0831], con grupo espacial C2/c (Figura 9b) con picos característicos en la región de 2θ entre 20° y 35°. La presencia de la segunda fase, se debe principalmente al oxido de titanio sin reaccionar que depende críticamente de las condiciones de síntesis (proporción de precursores Li: Ti, tiempo, temperatura). El α-Li_2TiO_3 cúbico (grupo espacial Fm-3m) es producto de la síntesis hidrotermal y solvotermal (reacción 4) [32,33].

$$Li_{2-x}\,H_xTi_2O_4(OH)_2\ 2H_2O + LiOH \longrightarrow \alpha\text{-}Li_2TiO_3 + H_2O \qquad (4)$$

Curiosamente, imponer una condición excesiva de proceso hidrotermal conduce a la aparición de una fase adicional α-Li_2TiO_3, pero se han publicado datos ambiguos sobre su

composición y propiedades estructurales [34-36]. Las ambigüedades se refieren especialmente al contenido de litio, y, por lo tanto, el β-Li_2TiO_3 queda como impureza en la muestra final después de la calcinación.

Luego de la calcinación por encima de 300 °C α-Li_2TiO_3 se transforma irreversiblemente al monoclínico β-Li_2TiO_3 (grupo espacial C2/c) Figura 1b [31,33].

Los resultados obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld se muestran en la Tabla 2 donde podemos notar que la relación molar de síntesis Li: Ti = 6.5:5 promueve a un promedio mayoritario de 75% de fase $Li_5Ti_5O_{12}$ y un 25% de fase Li_2TiO_3. Las fallas en la litiación y, por tanto, el control de la pureza se debe principalmente a la falta de litiación completa en el proceso atrano/Hidro-Solvotermal (debido a la inadecuada relación molar Li:Ti), un exceso en el tiempo bajo la condición Hidro-Solvotermal (lo que podría conducir a un gran déficit de TiO_2 influyendo en el mecanismo de formación del LTO), y debido a la evaporación de litio en el proceso de calcinación originando como producto la presencia de la fase β-Li_2TiO_3.

Tabla 2. *Relación de fases mediante refinamiento Rietveld*

MUESTRA	**% LTO**	**% Li_2TiO_3**
(a) LTO:0	76.2	23.8
(b) LTO:B:48	73.7	26.3
(c) LTO:B:144	74.4	25.6
(d) LTO:B:288	75.7	24.3

Las imágenes por SEM de alta resolución (Figura 9) muestran tamaños de partícula promedio de 12.82±0.5 nm; 10.03±0,3 nm; 20.03±7.6 nm y 40±5.0 nm de diámetro para las muestras LTO: B:0, LTO: B48, LTO: B:144, LTO: B288, respectivamente. Los tamaños de partícula obtenidos muestran una correlación directa con los tamaños de TOHAC's predefinidos (Tabla 3). Al parecer la formación de un complejo mixto de Titanio y Litio sirve de una excelente plantilla para la síntesis de titanatos esféricos de tamaños controlados. La herencia de la morfología esférica original de los TOHAC´s sugiere una cristalización de fases

intermedias de LTO para su transición topológica a la fase $Li_4Ti_5O_{12}$ a través del proceso de calcinación.

Tabla 3. *Correlación entre tamaño promedio de TOHAC, tamaño de cristal y tamaño de partícula LTO.*

Muestra	Tamaño de TOHAC's (DLS) (Diámetro, nm)	Tamaño de cristalito (DRX) (Diámetro, nm)	Tamaño de partícula (SEM)(Diámetro, nm)
LTO: B:0	2.4	9.86	12.82±5.0
LTO: B:48	7.17	7.17	10.03±0.3
LTO: B:144	20.13	20.0	20.03±7.6
LTO: B:288.	42.1	42.1	40.00±5.0

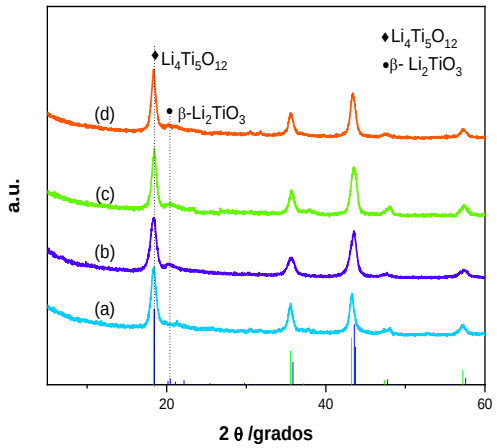


Figura 7. *DRX de las muestras (a) LTO:0, (b) LTO:B:48, (c) LTO:B:144, (d) LTO:B:288, en todas las muestras se observa la presencia de dos fases correspondientes a $Li_4Ti_5O_{12}$ y β - Li_2TiO_3*

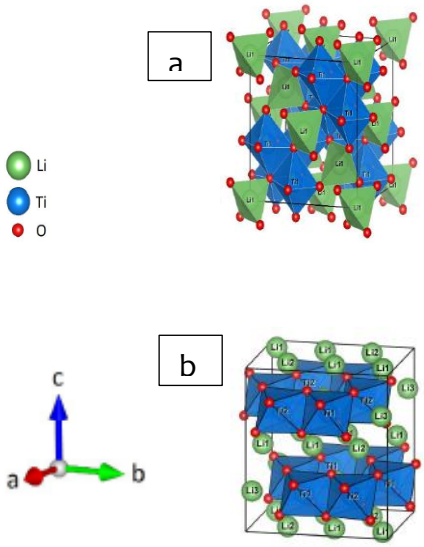


Figura 8. *a) Estructura espinela del $Li_4Ti_5O_{12}$ grupo espacial Fd3m b) Estructura monoclínica β-Li_2TiO_3 grupo espacial C2/c. [33]*

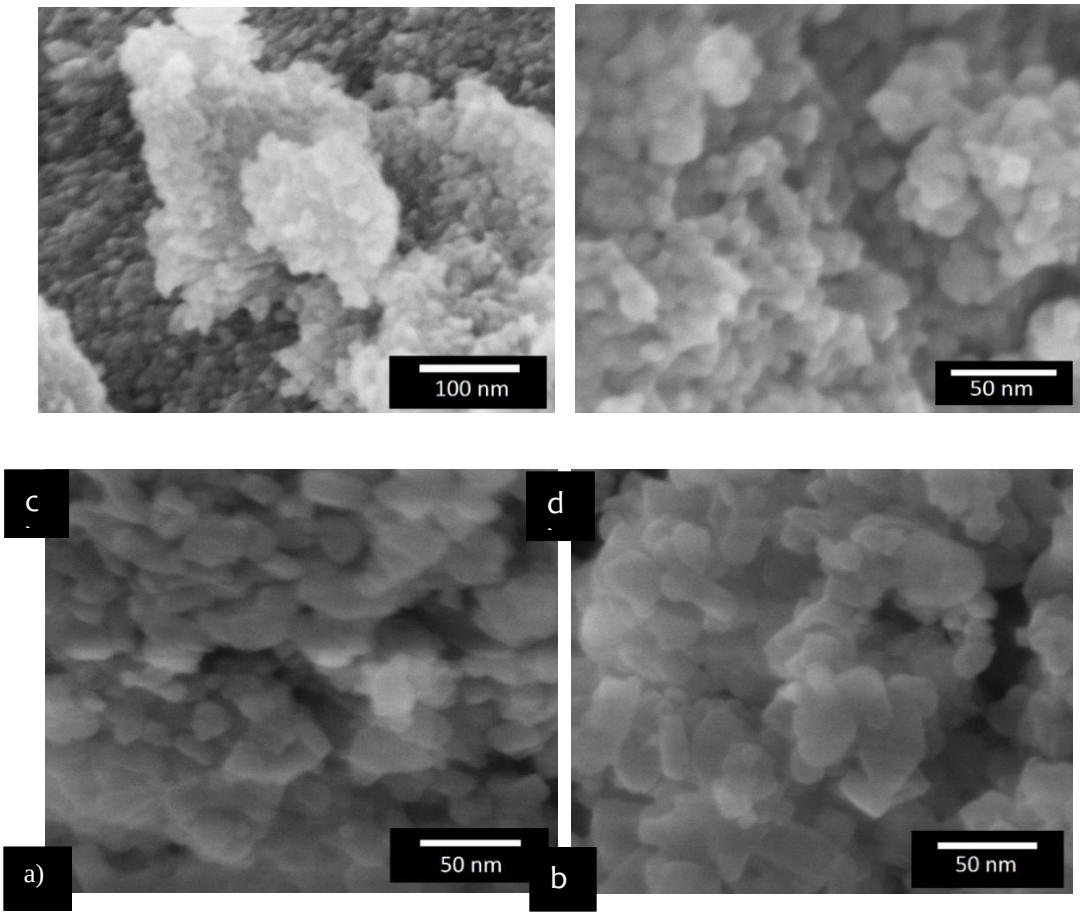


Figura 9. *Imágenes SEM de las muestras: a) LTO: B:0, b) LTO: B:48, c) LTO: B:144, d) LTO: B:288.*

Correlación: tiempo de proceso de hidrólisis y condensación - tamaño de TOHAC's – tamaño de partícula LTO.

Haciendo una gráfica entre el tiempo de procesos de hidrólisis y condensación, tamaño promedio de partícula de TOHAC's y el tamaño promedio de partícula de LTO obtenido después del proceso Hidro-Solvotermal (Figura 10), se observa que hay una correlación directa entre el tamaño predefinido de TOHAC´s de acuerdo al tiempo de los procesos de hidrólisis y condensación con el tamaño de LTO obtenido. Según estudios realizados por Laumann et. al., los dominios del producto se forman dentro de las partículas de Titanio con tamaños definidos. La formación de dominios de LTO se produce desde dentro de las partículas de TOHAC's predefinidas ya que, para la formación de LTO, se sugiere un

mecanismo de transformación topotáctica. El proceso Hidro-Solvotermal concretiza la estructura del LTO y favorece el proceso de condensación con tamaños pre-establecidos.

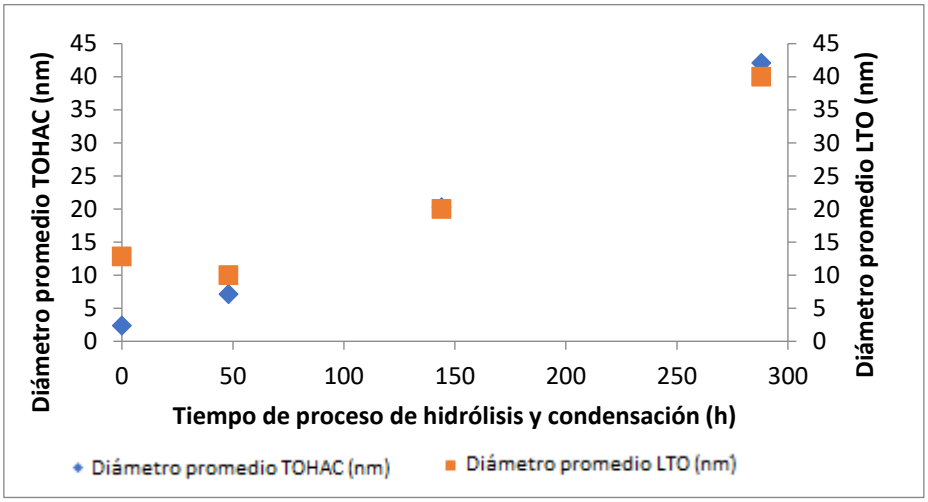


Figura 10. *Correlación: Tiempo de proceso de hidrólisis y condensación – diámetro promedio de TOHAC – Diámetro promedio de partícula de LTO*

Conclusión

La nueva ruta Atrano/Hidro-Solvotermal es una ruta atractiva para la obtención de nanopartículas de óxidos de titanatos de litio con tamaños definidos. Si bien este proceso no puede generar directamente LTO como fase única, puede generar complejos atranos mixtos de titanio-litio hidratado. Estos complejos pueden emplearse como bloques de construcción (building blocks), para una cristalización directa de una fase solvo-hidratada de LTO, de tamaños predefinidos por el tiempo de crecimiento controlado de los TOHAC's. La eventual calcinación induce la formación de LTO a través de la reacción de estado sólido de los complejos mixtos titanio litio hidratados y los TiO_2 residuales formados en el tratamiento Atrano/Hidro-Solvotermal. La pureza de la fase de LTO es críticamente dependiente de los parámetros de síntesis y el control preciso del nivel de litiación de los TOHAC´s. La relación molar Li: Ti = 6.5:5 empleada es mucho mayor a la estequiométrica de Li: Ti=4:5 debido a la necesidad de compensar la pérdida de especies de Li^+ por evaporación durante la calcinación. El tamaño de las nanopartículas de las fases LTO y β-Li_2TiO_3, tienen

directa correlación con los TOHAC's de tamaños definidos. Por tanto, se concluye que TOHAC´s con tamaños controlados en función del tiempo de procesos de hidrolisis y condensación sirven como "building blocks" en el proceso atrano/Hidro-Solvotermal. Adicionalmente, sirven como una malla de control de crecimiento en el proceso de calcinación, evitando el crecimiento de las nanopartículas. Con este nuevo proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas de LTO con tamaños definidos, se obtuvo un rendimiento del 85% en masa respecto a la cantidad de titanio utilizado.

Referencias bibliográficas

- Wang, S., Quan, W., Zhu, Z., Yang, Y., Liu, Q., Ren, Y., Zhang, X., Xu, R., Hong, Y., Zhang, Z., Amine, K., Tang, Z., Lu, J., Li, J. 2017, Lithium titanate hydrates with superfast and stable cycling in lithium-ion batteries, Nature Communications, 8, 627. DOI: 10.1038/s41467-017-00574-9
- Wen, Z., Gu, Z., Huang, S., Yang, J., Lin, Z., Yamamoto, O. 2005, Research on spray-dried lithium titanate as electrode materials for lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, 146(1-2), 670-673. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.065
- Sandhya, C.P., John, B., Gouri, C. 2014, Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: a review, Ionics, 20, 601-620, DOI: 10.1007/s11581-014-1113-4
- Kostlánová, T., Makarova, M.V., Krtil, P. 2008, Solvothermal approach to nanocrystalline Li–Ti–O insertion hosts–solvent polarity effect, Journal of Materials Research, 23, 1136-1146. DOI: https://doi.org/10.1557/jmr.2008.0145
- Zhang, H., Yang, Y., Xu, H., Wang, L., Lu, X., He, X. 2021, Li4Ti5O12 spinel anode: Fundamentals and advances in rechargeable batteries, InfoMat, 4(e), 12228. DOI: https://doi.org/10.1002/inf2.12228
- Sun, X., Radovanovic, P.V., Cui, Bo. 2015, Advances in spinel Li4Ti5O12 anode materials for lithium-ion batteries, New Journal of Chemistry, 39(1), 38-63, DOI: https://doi.org/10.1039/C4NJ01390E
- Sarantuya, L., Sevjidsuren, G., Altantsog, P., Tsogbadrakh, N. 2018. Synthesis, Structure and Electronic Properties of Li4Ti5O12 Anode Material for Lithium-Ion

Batteries, Solid State Phenomena, 271, 9-17DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.271.9

- Li, D., Zhang, X., Miao, X., Liu, Y., Chen, S., Chen, Y., Wang, W., Zhang, Y. 2019, Solid-state synthesized Li4Ti5O12 for ultrafast lithium-ion storage enabled by carbon-coating induced particle size tailoring, Journal of Alloys and Compounds, 797, 1258-1267. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.164
- Shen, Y., Søndergaard, M., Christensen, M., Birgisson, S., Iversen, B.B. 2014, Solid State Formation Mechanism of Li4Ti5O12 from an Anatase TiO2 Source, Chemistry of Materials, 26(12), 3679–3686. DOI: https://doi.org/10.1021/cm500934z
- Han, S-W., Shin J-W., Yoon, D-H. 2012, Synthesis of pure nano-sized Li4Ti5O12 powder via solid-state reaction using very fine grinding media, Ceramics International, 38(8), 6963-6968, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.072
- Hao, Y., Lai, Q., Xu, Z., Liu, X., Ji, X. 2005, Synthesis by TEA sol–gel method and electrochemical properties of Li4Ti5O12 anode material for lithium-ion battery, Solid State Ionics, 176(13-14), 1201-1206. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.010
- Hao, Y-J., Lai, Q-Y., Lu, J-Z., Wang, H-L., Chen, Y-D., Ji, X-Y. 2006, Synthesis and characterization of spinel Li4Ti5O12 anode material by oxalic acid-assisted sol–gel method, Journal of Power Sources, 158(2), 1358-1364. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.063
- Ho, R.Y., Kanamura, K., Umegaki, T. 2001, Preparation of Li4/3Ti5/3O4 Thin Film Anode with High Electrochemical Response for Rechargeable Lithium Batteries by Sol–Gel Method, Chemistry Letters, 30(12),1322-1323, DOI: https://doi.org/10.1246/cl.2001.1322
- Zhang, W., Li, J., Guan, Y., Jin, Y., Zhu, W., Guo, X., Qiu, X. 2013, Nano-Li4Ti5O12 with high-rate performance synthesized by a glycerol assisted hydrothermal method, Journal of Power Sources, 243(1), 661-667. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.010

- Yan, H., Zhu, Z., Zhang, D., Li, W., Qilu. 2012, A new hydrothermal synthesis of spherical Li4Ti5O12 anode material for lithium-ion secondary batteries, Journal of Power Sources, 219(1), 45-51. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.07.023
- Fattakhova, D., Petrykin, V., Brus, J., Kostlánová, T., Dědeček, J., Krtil, P. 2005, Solvothermal synthesis and electrochemical behavior of nanocrystalline cubic Li–Ti–O oxides with cationic disorder, Solid State Ionics, 176(23-24), 1877-1885. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.05.013
- Zhang, Y., Zeng, M., Wu, X., Bai, Y., Li, J. 2020, Solvothermal synthesis method for dual-phase Li4Ti5O12/TiO2 composites for high-stability lithium storage, Materials Research Express, 7, 015515, DOI: 10.1088/2053-1591/ab653a
- Yang, Q., Zhao, H., Wang, J., Wang, J., Wang, C., Hou, X. 2014, Synthesis parameter dependence of the electrochemical performance of solvothermally synthesized Li4Ti5O12, Materials for Renewable and Sustainable Energy, 3, 24. DOI: 10.1007/s40243-014-0024-7
- Kessler, V.G., Spijksma, G.I., Seisenbaeva, G.A., Håkansson, S., Blank, D.H.A., Bouwmeester, H.J.M. 2006, New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 40, 163-179. DOI: https://doi.org/10.1007/s10971-006-9209-6
- Kakihana, M., Kobayashi, M., Tomita, K., Petrykin, V. 2010, Application of Water-Soluble Titanium Complexes as Precursors for Synthesis of Titanium-Containing Oxides via Aqueous Solution Processes, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 83(11), 1285-1308, DOI: https://doi.org/10.1246/bcsj.20100103
- Cabrera, S. 1999, Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilitacos y ALPO´s mesoporosos con tamaño de poro modulable, (PhD Tesis), Universitat de València, Valencia, España.
- Menge, W.M.P.B., Verkade, J.G. 1991, Monomeric and dimeric titanatranes, Inorganic Chemistry, 30(24), 4628-4631, DOI: https://doi.org/10.1021/ic00024a032

- Ban, T., Ohya, Y., Takahashi, Y. 2003, Reaction of Titanium Isopropoxide with Alkanolamines and Association of the Resultant Ti Species, Journal of Sol-gel Science and Technology, 27, 363-372. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1024033423389
- Bradley, D.C. Metal Alkoxides, In: Metal-organic compounds, ed by American Chemical Society, 1959, Advances in Chemistry, 23, 10-36. DOI: 10.1021/ba-1959-0023.ch002.
- Kemmitt, T., Al-Salim, N.I., Gainsford, G.J. 2000, Isolation and Structural Characterization of Triethanolaminotitanatranes: X-ray Structures of Partial Hydrolysis Condensates, Inorganic Chemistry, 39(26), 6067-6071, DOI: https://doi.org/10.1021/ic000510u
- Laura, M.G. 2017, Caracterización de la formación de partículas oxo-alcoxo metálicos (M=Ti, Si, A1) obtenidas mediante procesos de química suave a partir de complejos tipo atrano (MSc tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/17875
- Laura, M., Santelices, J.C., Cabrera, S. 2018, Titanium - Oxo- Hidroxo-Atrane Cluster (TOHAC): Nucleation in Aqueous System, Revista Boliviana de Química, 35(2), 64-72.
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R.L., Searson, P.C. 2003, The Growth Kinetics of TiO_2 Nanoparticles from Titanium (IV) Alkoxide at High Water/Titanium Ratio, The Journal of Physical Chemistry B, 107(8), 1734-1738. DOI: https://doi.org/10.1021/jp021237f
- Dalmaschio, C.J., Ribeiro, C., Leite, E.R. 2010, Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism, Nanoscale, 2, 2336-2345, DOI: https://doi.org/10.1039/C0NR00338G
- Naiini, A.A., Pinkas, J., Plass, W., Young Jr, V.G., Verkade, J.G. 1994, Triethanolamine Complexes of H+, Li+, Na+, SrZ+, and BaZ+ Perchlorates, Inorganic Chemistry, 33(10), 2137-2141, DOI: 10.1021/ic00088a014.
- Laumann, A. 2010, Novel routes to $Li_4Ti_5O_{12}$ spinel: Characterization and phase relations, (PhD Tesis) Ludwig-Maximilians-Universität München, Múnich, Alemania.

- Kageyama, H., Oaki, Y., Imai, H. 2014, Basicity-controlled synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$ nanocrystals by a solvothermal method, RSC Advances, 4,44124-44129, DOI: https://doi.org/10.1039/C4RA06646D
- Becker, D., Haberkorn, R., Kickelbick, G. 2018, Mechanochemical induced structure transformations in lithium titanates: A detailed PXRD and 6Li MAS NMR Study, Inorganics, 6(4), 117. DOI: https://doi.org/10.3390/inorganics6040117
- Fattakhova, D., Krtil, P. 2002, Electrochemical Activity of Hydrothermally Synthesized Li-Ti-O Cubic Oxides toward Li Insertion, Journal of The Electrochemical Society, 149, A1224. DOI: 10.1149/1.1499500
- Laumann, A., Fehr, K.T., Boysen, H., Hölzel, M., Holzapfel, M. 2011, Temperature-dependent structural transformations of hydrothermally synthesized cubic Li_2TiO_3 studied by in-situ neutron diffraction, Zeitschrift für Kristallographie, 226(1), 53-61, DOI: https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1286
- Laumann, A., Fehr, K.T., Wachsmann, M., Holzapfel, M., Iversen, B.B. 2010, Metastable formation of low temperature cubic Li_2TiO_3 under hydrothermal conditions — Its stability and structural properties, Solid State Ionics, 181(33-34), 1525-1529, DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.017

POTENCIAL BIOPESTICIDA CONTRA PLAGAS DEL CULTIVO DE OREGANO A PARTIR DE RESIDUOS DE QUINUA Y PLANTAS NATIVAS DEL ALTIPLANO BOLIVIANO

(Plenaria)

Lic. Santos León Quispe Achu
santosquispeachu@gmail.com

Semblanza:

Estudios en Col. Puerto de Rosario Universidad Mayor de san Andrés Diplomado en educación superior Cursos de especialidad de cultivo de microorganismos Trabajos en mejoramiento de suelos áridos elaboración de biofertilizantes.

Resumen:

El presente trabajo establece las bases científicas y tecnológicas para el desarrollo de un biopesticida destinado a la protección de cultivos de orégano frente a fitopatógenos en la región de Chuquisaca. La investigación se fundamenta en la valorización de recursos estratégicos del altiplano boliviano: saponinas obtenidas del escarificado de quinua (Chenopodium quinoa), un residuo agroindustrial con aproximadamente 20% de contenido de saponinas, y el aceite esencial de rica-rica (Aloysia deserticola), caracterizado por su alto contenido de tuyona.

Experimentalmente, se estandarizó un método de química verde para la obtención de un extracto enriquecido en saponinas a partir del escarificado de quinua. Asimismo, se obtuvo el aceite esencial de rica-rica, cuyo componente mayoritario, determinado por GC-MS, fue la tuyona, compuesto al que se atribuye la actividad fungicida.

Se evaluaron diferentes formulaciones combinando el extracto de saponinas y el aceite esencial, determinándose que la mezcla que contiene 100 µg/mL de saponinas y 3% de aceite esencial presenta la mayor estabilidad química. Esta formulación mostró un alto nivel de

inhibición frente a hongos fitopatógenos que afectan cultivos de orégano, como Fusarium sp. y Roya sp.

Los resultados demuestran la viabilidad tecnológica para avanzar hacia ensayos en condiciones de campo, constituyéndose en una alternativa orgánica, segura y potencialmente eficiente frente a pesticidas convencionales.

Palabras Clave: biopesticida, saponinas de quinua, Aloysia deserticola, aceite esencial, tuyona, hongos fitopatógenos, química verde, agricultura sostenible.

Introducción

La agricultura moderna enfrenta grandes desafíos relacionados con el uso indiscriminado de pesticidas químicos, los cuales generan contaminación ambiental, resistencia en microorganismos patógenos y riesgos para la salud humana. Debido a ello, organismos internacionales como la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) promueven el desarrollo y uso de alternativas ecológicas para el manejo integrado de plagas.

El cultivo de orégano (Origanum vulgare Linnaeus) posee una gran importancia económica y gastronómica en Bolivia, especialmente en los departamentos de Tarija, Chuquisaca, Cochabamba y Potosí. Sin embargo, este cultivo es altamente susceptible al ataque de hongos fitopatógenos como Fusarium sp. y Roya sp., responsables de importantes pérdidas económicas y disminución de la calidad del producto agrícola.

En este contexto, los extractos vegetales y compuestos bioactivos provenientes de plantas nativas representan una alternativa prometedora para la elaboración de biopesticidas naturales. Entre estos compuestos destacan las saponinas de quinua y los aceites esenciales de rica-rica, ambos con propiedades fungicidas, antimicrobianas y tensoactivas.

METODOLOGÍA

I. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Recolección de la Materia Prima

El método a emplear es punto centro cuadrado para muestreos de tipo arbusto. La muestra de rica rica, es tomada en el departamento de Potosí, en la Estancia de Cala Horno,

cerca de Colchani y Uyuni. Con código de localización R2GX+HFM y coordenadas Latitud -20.1733662 y Longitud -66.9513281 a una altitud de 3698 msnm. Identificación taxonómica

Para la identificación taxonómica (familia, género y especie) de la rica rica, se realiza inicialmente el herbario. Es identificada como una planta de la familia Verbenácea, esta cuenta con 91 géneros y unas 1900 especies. El género Aloysia comprende 71 especies y una de ellas es la desertícola (Phil.) Lu-Irving & N. O'Leary. Esta identificación fue realizada por el Herbario Nacional de Bolivia.

EL CULTIVO DE ORÉGANO EN BOLIVIA

Características del Orégano

El orégano es una planta perenne aromática perteneciente a la familia Lamiaceae. Su aroma y sabor dependen de factores climáticos, composición del suelo y condiciones de cultivo.

En Bolivia, el orégano constituye un importante cultivo comercial debido a:

- Alta demanda nacional e internacional.
- Uso culinario y medicinal.
- Adaptación a climas secos y templados.
- Potencial de exportación.

Principales Problemas Fitosanitarios

Los principales hongos que afectan el cultivo son:

Fusarium sp. Produce marchitez vascular, pudrición de raíces y disminución del rendimiento productivo.

Roya sp. Provoca manchas y lesiones foliares que reducen la capacidad fotosintética de la planta.

El control convencional de estos patógenos se realiza mediante fungicidas químicos, cuyo uso excesivo puede causar:

- Contaminación de suelos y aguas.
- Toxicidad ambiental.
- Resistencia microbiana.
- Residuos tóxicos en alimentos.

SAPONINAS DE QUINUA

La Quinua como Recurso Estratégico

La quinua (Chenopodium quinoa) es un cultivo ancestral andino reconocido mundialmente por su alto valor nutricional. Durante el proceso industrial de escarificado se genera un residuo denominado mojuelo, rico en saponinas.

Este residuo contiene aproximadamente un 20% de saponinas, compuestos naturales con múltiples propiedades biológicas.

Propiedades de las Saponinas

Las saponinas presentan:

- Actividad antifúngica.
- Acción antibacteriana.
- Propiedades antioxidantes.
- Capacidad espumante y tensoactiva.
- Actividad insecticida.
- Potencial adyuvante biológico.

Gracias a estas propiedades, las saponinas pueden actuar como agentes activos y emulsificantes naturales en formulaciones biopesticidas.

OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE SAPONINAS

Metodología Experimental

El proceso de obtención de saponinas incluyó:

1. Recolección del mojuelo de quinua.
2. Maceración con solución hidroalcohólica EtOH:H_2O (50:50).
3. Filtración y secado del extracto.
4. Purificación mediante recristalización.
5. Obtención de una fracción enriquecida en saponinas.

Caracterización Química

La caracterización se realizó mediante:

- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).
- Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN 13C).

Los análisis confirmaron la presencia de saponinas mayoritarias responsables de la actividad biológica observada.

RICA-RICA (Aloysia deserticola)

Características Botánicas

La rica-rica es una planta aromática nativa del altiplano andino, distribuida en Bolivia, Chile y Argentina entre los 2300 y 3500 metros sobre el nivel del mar.

Crece principalmente en:

- Suelos arenosos.
- Regiones puneñas y altoandinas.
- Ambientes secos y fríos.

Propiedades Medicinales y Biológicas

La rica-rica posee propiedades:

- Antifúngicas.
- Antibacterianas.
- Antioxidantes.
- Antisépticas.
- Antiespasmódicas.
- Citotóxicas.

Estas propiedades están asociadas principalmente a los compuestos presentes en su aceite esencial.

ANÁLISIS DEL ACEITE ESENCIAL

Cromatografía GC-MS

El análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas permitió identificar los principales componentes del aceite esencial.

Componente Mayoritario

La tuyona representó aproximadamente el 68,28% de la composición total del aceite esencial.

Otros compuestos identificados fueron:

- Tujeno
- Mirceno
- Ocimeno
- γ-terpineno
- Isotuyona
- Tujanol

Acción Biológica de la Tuyona

La tuyona actúa sobre:

- El sistema nervioso central de insectos.
- Procesos metabólicos y genéticos de hongos.

Esto produce alteraciones fisiológicas y epigenéticas responsables de su actividad fungicida e insecticida.

FORMULACIÓN DEL BIOPESTICIDA

Elaboración de Emulsiones

Se prepararon emulsiones combinando:

- Diferentes concentraciones de saponinas.
- Aceite esencial de rica-rica.

Las formulaciones fueron evaluadas según:

- Estabilidad química.
- Formación de emulsión.
- Actividad antifúngica.

Formulación Óptima

La formulación más estable y efectiva fue:

- 100 µg/mL de saponinas.

- 2% de aceite esencial.

La emulsión presentó excelente estabilidad durante 30 días.

EVALUACIÓN ANTIFÚNGICA

Aislamiento de Hongos

Los hongos Fusarium sp. y Roya sp. fueron aislados a partir de hojas infectadas de orégano.

Posteriormente:

- Se cultivaron en medios nutritivos.
- Se realizaron pruebas de inhibición in vitro.

Resultados

La formulación óptima logró:

Contra Fusarium sp.

- 100% de inhibición del crecimiento.

Contra Roya sp.

- 75,72% de inhibición.

Estos resultados demuestran un elevado potencial antifúngico del biopesticida desarrollado.

IMPORTANCIA AMBIENTAL Y ECONÓMICA

El desarrollo de biopesticidas orgánicos presenta ventajas importantes:

Beneficios Ambientales

- Disminución de contaminación química.
- Reducción de residuos tóxicos.
- Protección de microorganismos benéficos.
- Menor impacto ecológico.

Beneficios Económicos

- Aprovechamiento de residuos agroindustriales.
- Generación de valor agregado.
- Potencial industrial regional.

- Desarrollo de productos orgánicos exportables.

Beneficios Sociales

- Promoción de agricultura sostenible.
- Incentivo al cultivo de plantas nativas.
- Fortalecimiento de economías locales.

CONCLUSIONES

La investigación permitió desarrollar un potencial biopesticida orgánico elaborado a partir de saponinas de quinua y aceite esencial de rica-rica.

La formulación con mayor actividad antifúngica estuvo compuesta por 100 µg/mL de saponinas y 2% de aceite esencial, mostrando alta eficacia frente a Fusarium sp. y Roya sp.

Los resultados obtenidos evidencian la viabilidad científica y tecnológica de utilizar recursos naturales del altiplano boliviano para el desarrollo de bioinsumos agrícolas sostenibles.

Finalmente, se recomienda:

- Realizar ensayos en condiciones de campo.
- Escalar el proceso a nivel industrial.
- Evaluar la eficacia frente a otros fitopatógenos.
- Incentivar el cultivo sostenible de rica-rica.

Referencias bibliográficas

- Ale et al. (2008). Estudios del cultivo de orégano.
- Organización Mundial de la Salud (OMS).
- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO).
- Investigaciones fitoquímicas de Chenopodium quinoa.
- Estudios sobre Aloysia deserticola y aceites esenciales.
- Publicaciones científicas sobre biopesticidas naturales.

EFECTO DE FACTORES BIÓTICOS Y ABIÓTICOS EN LA PRODUCCIÓN DE FLAVONOIDES TOTALES, LUTEOLLINA Y ACACETINA, EN BACCHARIS LATIFOLIA

(Plenaria)

M. Sc. Silvia E. Ramos Paredes
solcitadav@gmail.com

Semblanza:

La Lic. M. Sc. Silvia Eugenia Ramos Paredes posee una sólida trayectoria en la investigación de productos naturales y fitoquímica. Su experiencia científica incluye la caracterización comparativa de aceites esenciales de plantas altoandinas (publicada en revista indexada), así como el desarrollo de proyectos enfocados en la extracción, encapsulamiento y aplicación de metabolitos secundarios con fines medicinales, agroindustriales y ambientales. Como docente investigadora de la Universidad Mayor de San Andrés, ha liderado trabajos de campo, análisis de laboratorio y transferencia tecnológica.

Resumen

El presente estudio evalúa la influencia de factores bióticos (agentes fitopatógenos) y abióticos (clima, estación, etc.) en la producción de metabolitos secundarios en Baccharis latifolia (Chilca), especie de importancia medicinal en Bolivia. Se colectaron hojas de cuatro especímenes en el campus universitario de Cota Cota (La Paz) mensualmente durante un año. Se cuantificaron flavonoides totales mediante espectrofotometría UV/Vis y los flavonoides seleccionados (Luteolina y Acacetina) mediante HPLC. Los resultados indican que los agentes fitopatógenos afectan significativamente la producción de flavonoides totales ($p=0,033$), siendo mayor en hojas no infestadas. La estación húmeda favorece la producción de flavonoides totales ($p=0,002$), mientras que la luteolina presenta mayores concentraciones en estación seca. El análisis multivariado (AIC) determinó que la combinación de Humedad y Radiación UVI explica el 65,3% de la variación de flavonoides

totales. Para la luteolina, la radiación solar es el factor principal (64,5%), y para la acacetina, la humedad (58,2% correlación inversa). Estos resultados permiten optimizar las condiciones de cosecha para fines industriales y farmacológicos.

Palabras Clave: Factores bióticos, abióticos y ambientales; flavonoides totales.

Introducción

Las propiedades farmacológicas de los productos naturales dependen directamente de su composición química. En las plantas, los metabolitos secundarios como los flavonoides, cumplen funciones de adaptación al medio ambiente, actuando como protección frente a depredadores, agentes patógenos o estrés ambiental, y otras biosintetizan estos compuestos para colaborar a la maquinaria reproductiva de la planta, por ejemplo, compuestos que atraen insectos para la promoción de la polinización. (Harbone, 1982)

La ciudad de La Paz (Bolivia) y sus alrededores, muestra unas características ambientales muy particulares (bajas temperaturas, altas fluctuaciones térmicas, baja humedad absoluta y elevada radiación UV solar) que combinados con el comportamiento de las masas de aire locales y latitud, determinan características de estrés medioambiental intrínsecas de la región. (Alonso & Amelot et al., 2006), En esta región crecen plantas con gran resistencia a estos factores medioambientales y una interesante producción de metabolitos secundarios, entre las que se distinguen especies del género *Baccharis* por su uso en medicina tradicional y abundancia, estas plantas sintetizan varios compuestos, entre ellos, fenólicos y terpénicos. (Almanza & Salcedo, 2012). Estudios previos han identificado diversos flavonoides en la especie, entre los que destacan la luteolina y la acacetina por su actividad farmacológica. (San Martín, 2017; Sterner &Almanza, 2001)

Considerando que los flavonoides son componentes activos de la planta, y que esta planta (*Baccharis latifolia*), tiene un uso industrial, es importante conocer el efecto de factores bióticos y abióticos en la producción de estos metabolitos secundarios bioactivos, para determinar las mejores condiciones de desarrollo y cosecha de esta especie de interés medicinal e industrial.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Material vegetal

Colecta de los cuatro especímenes de *Baccharis latifolia*

Se seleccionaron cuatro individuos de *Baccharis latifolia* (BL/C1, BL/C2, BL2-AD3-1, BL2-AD3-2) en el campus universitario de Cota Cota.

Obtención de Extractos Etanólicos de los especímenes colectados

Se realizó una extracción etanólica por maceración durante 15 min con etanol 96°GL, método que ha demostrado extraer la mayor proporción de flavonoides en esta especie (Almanza et al., 2012).

Para la extracción de las hojas parasitadas, previamente se separa los parásitos o agallas formadas, pasado el tiempo de extracción se filtra y se evapora el extracto etanólico hasta sequedad.

Cuantificación de Flavonoides

Flavonoides totales por espectrofotometría UV/Vis:

Se pesó 5 mg del extracto etanólico seco y se aforó con etanol destilado, se tomó una alícuota del extracto disuelto y se transfirió a un tubo con tapa rosca se agregó EtOH destilado, agua destilada Mili-Q, $AlCl_3$ al 10 % y Acetato de Potasio de concentración 1ppm, se mezcla con un vortex y se incuba de 30-40 min. a temperatura ambiente y finalmente se somete a un análisis espectral a 406 nm, utilizando luteolina como estándar (Mamen D., 2012).

Flavonoides Seleccionados por HPLC: Se cuantificaron luteolina y acacetina mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC Agilent 1100 series). Se utilizó una fase móvil binaria (ácido fosfórico 0.1 %y acetonitrilo) y se realizó el análisis en gradiente

Datos Ambientales y Análisis Estadítico

Factores Bióticos

Se observó que las muestras de *Baccharis latifolia,* estaban infestadas generalmente de Agallas o cecidias que se muestran como estructuras anormales de tejidos u órganos de la planta, que se desarrollan por la reacción específica a la presencia o actividad de un organismo inductor. (Alonso-Amelot et al., 2006)

Por ello, para la obtención de datos se separó las hojas no parasitadas de las parasitadas de los cuatro individuos de *B. latifolia* que se seleccionaron anteriormente, haciendo un total de ocho muestras, cuatro no parasitadas y cuatro parasitadas.

Factores Abióticos

Se obtuvieron promedios mensuales de Temperatura, Humedad, Precipitación pluvial, Radiación solar, Radiación UVI, y Evapotranspiración; Datos que fueron proporcionados por el Laboratorio de Física de la Atmósfera de la UMSA.

Métodos estadísticos utilizados

Se aplicaron pruebas de normalidad (Kolmogorov-Smirnov), igualdad de varianzas (Levene) y Pruebas t de Student para comparar medias (Infestadas vs no infestadas; estación húmeda vs seca). Se realizó correlación de Pearson y selección de modelos mediante el Criterio de Información Akaike (AIC) para determinar la influencia combinada de variables abióticas. Se consideró significancia estadística con $p \leq 0{,}05$.

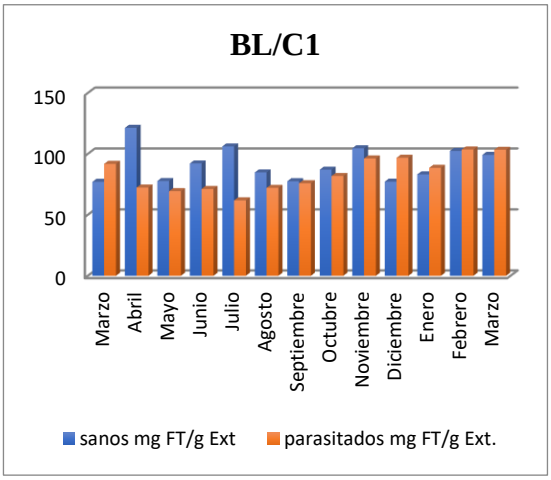
RESULTADOS, DISCUSIÓN

Producción de Flavonoides totales

Los rendimientos de extracción variaron entre 5 a 25 % aproximadamente. Los resultados se muestran a continuación:

Cuantificación de flavonoides totales en extractos secos de *Baccharis latifolia*

Se realizó la cuantificación de flavonoides totales con respecto a la luteolina, los resultados se muestran a continuación en las siguientes figuras.



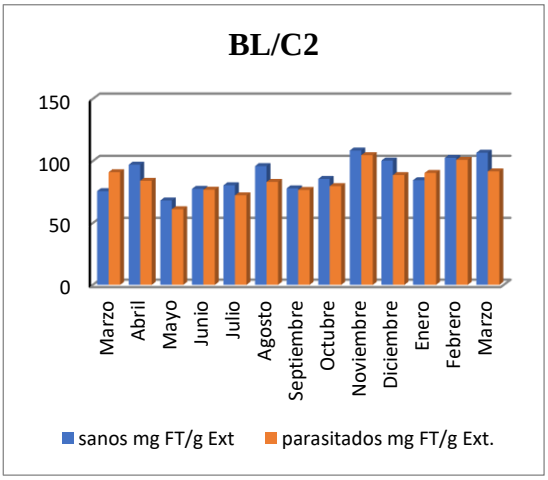


Figura 1. Contenido de Flavonoides Totales en hojas parasitadas y no parasitadas (Muestras BL/C1 y BL/C2)

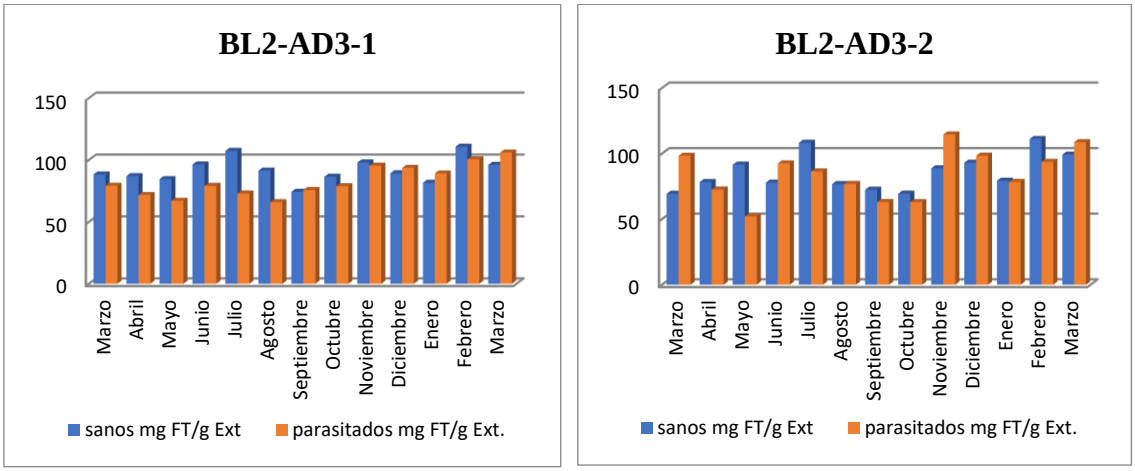


Figura 2. Contenido de Flavonoides Totales en hojas parasitadas y no parasitadas (Muestras BL2-AD3-1 y BL2-AD3-2)

La cuantificación mostró concentraciones de flavonoides totales entre 69,22 y 121,29 mg FT/g de extracto en hojas no infestadas y 52,07 y 114,48 mg FT en hojas infestadas.

Factores bióticos: La prueba t de Student evidenció una diferencia significativa ($p=0,033< 0,05$) entre hojas infestadas y no infestadas. Contrario a los esperado para un mecanismo de defensa inmediato, se observó mayor producción de flavonoides totales en hojas sanas. Esto sugiere que la infestación por agallas podría alterar el metabolismo primario o secundario de la planta, reduciendo la acumulación de estos compuestos en el tejido foliar.

Evaluación de diversos factores abióticos (temperatura, humedad, precipitación pluvial, radiación solar, radiación UVI, y evapotranspiración) en la producción de flavonoides totales de *B. latifolia*.

Se realizó un análisis de correlación de Pearson (correlación simple), que se limita a considerar únicamente el caso de dos variables cuantitativas, y nos indica que grado de correlación hay entre las mismas. Una relación lineal positiva entre dos variables X e Y significa que los valores de las dos variables varían de forma parecida, una relación lineal negativa significa que los valores de ambas variables varían inversamente, los resultados son los siguientes:

La correlación de Pearson mostró correlaciones moderadas con Humedad (17,2%), temperatura (12,1%) y radiación UVI (12,6 %).

El modelo AIC indicó que la combinación de Humedad y UVI explica el 65,2 % de la producción de flavonoides totales, el 32 % solamente por H y el 2% por UVI, mostrando que la relación o interacción de ambos factores es importante. Esto concuerda con estudios que señalan que la disponibilidad de agua y la radiación son determinantes en la síntesis de polifenoles (Alam et al., 2016; Alinian et al., 2016).

Producción de Luteolina

Para el análisis cuantitativo relativo se midió el área correspondiente de la luteolina en los cromatogramas HPLC y a partir de esta se muestra el % de Luteolina que se encuentra en el extracto etanólico.

Los resultados del porcentaje de luteolina en las muestras seleccionadas se muestran a continuación:

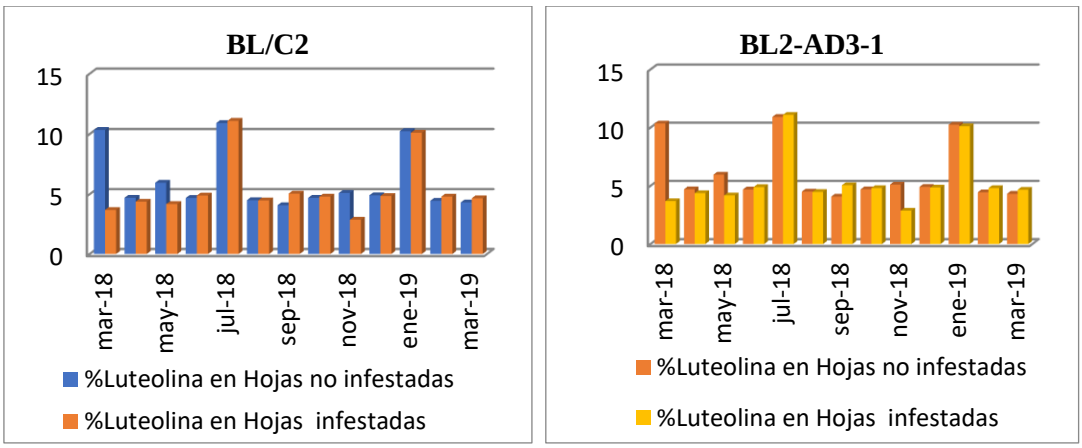


Figura 1. 1. %Área de Luteolina en hojas sanas y parasitadas muestras BL/C2 y BL2-AD3-1.

Los porcentajes de contenido de luteolina en los extractos etanólicos oscilaron entre 3,88-10,91% en hojas no infestadas y 2,86-11,09 % en hojas infestadas.

Factores Bióticos: No se encontró efecto significativo de los agentes fitopatógenos ($p=0,909>0,05$), esto nos indica que la producción de este marcador específico es estable frente a la infestación.

Factores Abióticos: La estación tuvo efecto significativo (p=0,040<0,05), observándose mayores concentraciones en la estación seca, aunque con mayor variabilidad.

Evaluación de diversos factores abióticos (temperatura, humedad, precipitación pluvial, radiación solar, radiación UVI, y evapotranspiración) en la producción de Luteolina en *B. latifolia*.

La correlación de Pearson mostró una relación inversa moderada con la Radiación UVI (20,4%) y Temperatura (16,6%).

El modelo AIC destacó a la Radiación solar como el factor explicativo principal (64,5 %), sugiriendo que menores niveles de Radiación Solar favorecen la acumulación de luteolina en esta especie, posiblemente como respuesta diferencial al estrés lumínico comparado con otros flavonoides.

Producción de Acacetina

Para el análisis cuantitativo relativo se midió el área correspondiente a la acacetina en los cromatogramas HPLC y a partir de esta se muestra el % de Acacetina que se encuentra en el extracto etanólico.

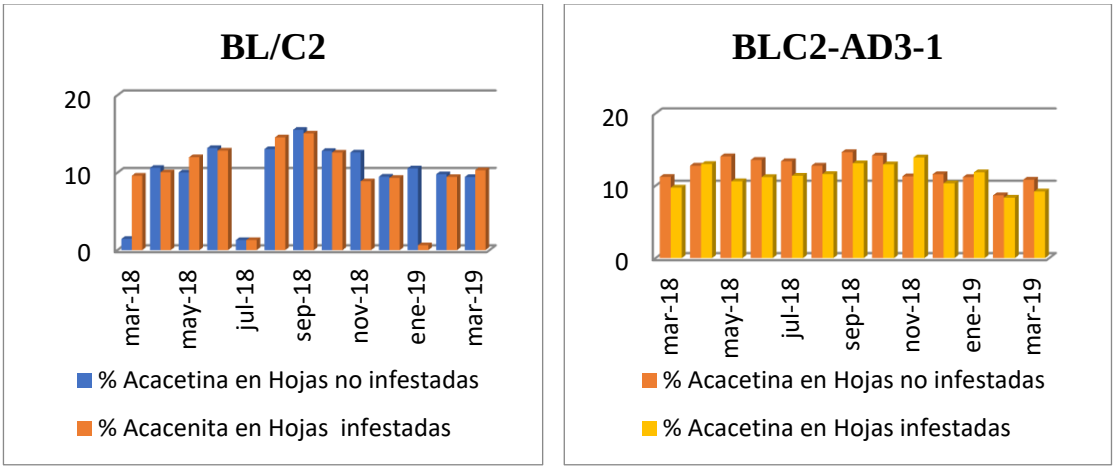


Figura 1. 2. % de Área de Acacetina en hojas infestadas y no infestadas muestras BL/C2 y BLC2-AD3-1

Los porcentajes de acacetina variaron entre 1,29% y 15,53 % en hojas no infestadas y 0,63% a 15,06 en hojas infestadas.

Factores Bióticos: No se encontraron diferencias significativas provocados por agentes fitopatógenos (P=0,239>0,05).

Evaluación de diversos factores abióticos (temperatura, humedad, precipitación pluvial, radiación solar, radiación UVI, y evapotranspiración) en la producción de Acacetina en *B. latifolia.*

La correlación de Pearson mostró una correlación inversa moderada significativa con la Humedad (35,7%), que quiere decir que a menor humedad existe mayor producción de acacetina, seguidas de la radiación UVI, Precipitación pluvial, y temperatura.

El modelo AIC confirmó que la Humedad es la variable principal, explicando el 58,2 % de la variación.

Esto indica que condiciones de menor humedad relativa favorecen la producción de acacetina, comportándose de manera opuesta a los flavonoides totales.

Conclusiones

Los agentes fitopatógenos afectan significativamente la producción de flavonoides totales, siendo mayor en hojas no infestadas, mientras que no tienen efecto significativo sobre la luletolina y acacetina individualmente.

La estación humedad favorece la producción de flavonoides totales, mientras que la luteolina tiende a encontrarse más en estación seca. La acacetina no muestra variación estacional significativa.

Los modelos multivariados determinaron que la producción de flavonoides totales es explicada principalmente por la interacción entre la Humedad y la Radiación UVI (65,3%); la luteolina por la Radiación solar (64,5%); y la acacetina por la Humedad (58,2% correlación inversa).

Para fines industriales y de cosecha de *Baccharis latifolia* en La Paz, se recomienda la recolección en estación húmeda para maximizar flavonoides totales, considerando que la infestación foliar reduce el rendimiento global de extractos ricos en flavonoides.

Referencias bibliográficas

- Petiard &Bariaud-Fontanel, 1987, "El cultivo de células vegetales". Mundo Científico. 7(71): 730-736.
- J. B. Harbone et al, (eds) 1982, "The flavonoids", Springer Science+Business Media Dordrecht 1982.
- Kuklinsky, C.(2000). "Farmacognosia. Estudio de las drogas y sustancias medicamentosas de origen natural" Editorial Omega. Barcelona. España. Pag. 7-17. Ciencia Veterinaria. 2: 16 – 20.
- Alonso & Amelot et al., 2006, "Phenolics and condensed tannins of high altitude Pteridium arachnoideum in relation to sunlight exposure, elevation, and rain regime". Grupo de Química Ecológica, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.
- Alonso-Amelot et al., 2006. Phenolics and condensed tannins of high altitude Pteridium arachnoideumin relation to sun ligh texposure, elevation, and rain regime
- Bornman, J. F., Barnes, P. W., Robinson, S. A., Ballare, C. L., Flint, S. D., & Caldwell, M. M. (2015). Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems. Photochemical & Photobiological Sciences, 14(1), 88-107.
- Robson, T. M., Hartikainen, S. M., & Aphalo, P. J. (2015). How does solar ultraviolet-B radiation improve drought tolerance of silver birch (B etula pendula R oth.) seedlings; Plant, cell & environment, 38(5), 953-967.
- Abad MJ & Bermejo P. 2007. Baccharis (Compositae): a review update, ARKIVOC VII: 76-96.
- Almanza GR & Salcedo L. 2012. De la planta al medicamento; Parte I Investigaciones de Baccharis latifolia (Chilca). Editorial Académica Española, Saarbrucken, Germany, pp. 55-75, 271-303.
- Álvarez CE, Orallo CF. 2003a. Actividad biológica de los flavonoides (I). Acción frente al cáncer. Bioquímica, 22 (10): 130-140.

- Álvarez CE, Orallo CF. 2003b. Actividad biológica de los flavonoides (II). Acción cardiovascular y sanguínea. Bioquímica, 22 (11): 102-110.
- Astudillo A. Fitoterápicos antibacterianos y antifúngicos. Revista de la Facultad de Ciencias Química/ Facultad de Ciencias Químicas. N° 2. 2003. Cuenca: Universidad de Cuenca.
- Baas W.J. (1989). Causes and Consequenses of variation in growth rate and productivity of higher plants, pp: 313 – 340. En H. Lambers, M.L. Cambridge, H. Konings y T.L. Pons (eds). SPB Academic Publishing, the Hague.
- Barceló J. y Poschenrieder C. (2002). Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxifiation as clues to the mechanisms of aluminium toxity and resistence: a review. Environmental Exeriment Botanics, 48: 75 – 92.
- Bohm B.A. (1987). Intraspecific flavonoid variation. Botanical Review, 53: 197 – 279.
- Bornmam, J.F. 1999. Localisation and functional significance of flavonoids and related compounds. Stratospheric ozone depletion: the effects of enhanced UV-B radiation on terrestrial ecosystems. pp. 59-69.
- Brunenton, J. 1991. Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza (España) 560 pp.
- Alam, Z., Morales, H. R., & Roncal, J. (2016). Environmental conditions affect phenolic content and antioxidant capacity of leaves and fruit in wild partridgeberry (Vaccinium vitis-idaea). Botany, 94(7), 509-521.
- Alinian, S., Razmjoo, J., & Zeinali, H. (2016). Flavonoids, anthocynins, phenolics and essential oil produced in cumin (Cuminum cyminum L.) accessions under different irrigation regimes. Industrial Crops and Products, 81, 49-55.
- Bornman, J. F., Barnes, P. W., Robinson, S. A., Ballare, C. L., Flint, S. D., & Caldwell, M. M. (2015). Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems. Photochemical & Photobiological Sciences, 14(1), 88-107.

CUANTIFICACIÓN DE LUTEOLINA EN CÁSCARAS DE MANÍ (ARACHIS HYPOGAEA) EN CULTIVARES DE BOLIVIA

(Plenaria)

M. Sc. ANGELA JHAMILKA SAN MARTÍN ORTIZ
anghyjhamy@gmail.com

Semblanza:

En el 2011 obtuvo su título de Licenciada en Ciencias Químicas y el 2018 el título de Magister Scientiarum en Ciencias Químicas, ambos realizados en la UMSA.

Cuenta con conocimientos en:

- Aislamiento y elucidación estructural de Productos Naturales
- Manejo del Equipos UV, HPLC y RMN e interpretación de resultados
- Búsqueda de compuestos de plantas con actividad medicinal

En este momento se encuentra realizando su Doctorado para obtener el grado de PhD, en el Doctorado local en Ciencias Químicas de la Carrera de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la UMSA.

Resumen

Las cáscaras de maní constituyen un residuo generado en grandes cantidades en Bolivia y contienen luteolina, un flavonoide con reconocidas propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y antimutagénicas. El objetivo de este estudio fue cuantificar este compuesto mediante el método de patrón interno (se utilizó quercetina como patrón interno) utilizando un sistema HPLC-DAD. Se analizaron un total de 41 muestras de cáscaras provenientes de diferentes cultivares, principalmente del departamento de Chuquisaca.

Los resultados mostraron que el contenido de luteolina varió entre 0,006 y 0,850 mg Lu/g de cáscara. Las muestras con mayor concentración fueron: Larguillo Icla (tostado) con 0,850 mg Lu/g, Phiti cintura colorado con 0,673 mg Lu/g y Pico y Loro con 0,589 mg Lu/g. Por otro lado, los extractos etanólicos (EtOH) presentaron concentraciones notablemente

altas, alcanzando hasta 79,728 mg Lu/g de extracto. Finalmente, se determinó que la temperatura de tostado (80°C) no afecta la estabilidad de este flavonoide.

En conclusión, los extractos de cáscara de maní poseen elevadas concentraciones de luteolina. Considerando sus propiedades biológicas, este subproducto representa una fuente promisoria para el desarrollo de productos fitoterapéuticos con valor agregado.

Palabras clave: Luteolina, Arachis hypogaea, cáscaras de maní, cuantificación por HPLC, Chuquisaca, Bolivia.

Introducción

El maní, *Arachis hypogaea* (Fabaceae), es un cultivo alimenticio producido en zonas tropicales y subtropicales (Bertioli, D.J., et al., 2011). Esta leguminosa es una planta domesticada que depende exclusivamente de la mano del hombre para sobrevivir, es endémica de América del Sur y algunos estudios indican que el origen de *Arachis hypogaea subsp hypogaea* es el sureste de Bolivia (Krapovickas, A., y Gregory, W.C., 1994)(Krapovickas A, 2004).

Bolivia es el cuarto exportador de maní en América Latina, con 25.951 toneladas producidas el 2016. Los cultivos se concentran principalmente en los valles de Chuquisaca, Tarija y Santa Cruz, aunque también está presentes en La Paz, Cochabamba, Beni y Potosí (http://www.ine.gob.bo/index.php/estadisticas-por-actividad-economica/industria-manufacturera-y-comercio-4, 2017). Para su venta en los mercados, el maní es tostado y descascarado (35% en peso) (Radhakrishnan, R.,et al., 2013) generando grandes cantidades de residuos no utilizados o subutilizados.

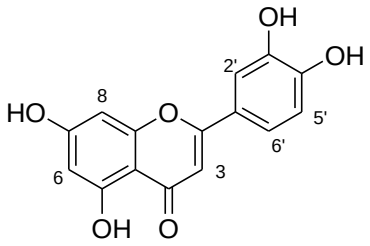
Las cáscaras de maní son una de las fuentes comerciales más importantes de luteolina, estas cáscaras son de bajo costo ya que son un residuo de maní procesado (Qiu, J., et al., 2012).

La luteolina (3', 4', 5,7-tetrahidroxiflavona) (Lu) es un flavonoide producido por muchos alimentos y plantas medicinales. Tiene muchos usos como suplemento para la salud debido a sus propiedades farmacológicas (López-Lázaro M. 2009). Estas propiedades permiten considerar a la luteolina como un agente antiinflamatorio, neuroprotector y antialérgico (Nabavi, S.F., eta al., 2015)(Ueda, H., et al., 2002), así como un agente con interesantes

actividades antioxidantes (Pérez-García, et al., 2000)(Seelinger, G., et al., 2008) y anticáncer (Chowdhury, A.R., et al., 2002).

Por lo que, el presente trabajo muestra la cuantificación de luteolina en extractos etanólicos de 41 muestras de cáscaras de maní de cultivares obtenidos mayoritariamente en los valles mesotérmicos y zonas subtropicales de Chuquisaca (Muyupampa, Monteagudo y Padilla). Tambien, se realizó la cuantificación de luteolina, en muestras procesadas (tostadas) y no procesadas (sin tostar) de cáscaras obtenidas en los mercados de Sucre para determinar si el proceso de tostado afectaba a la luteolina presente en la cascara de mani. Todo esto fue realizado con el objetivo de contribuir al potencial uso de estos residuos en suplementos para la salud, con base en el compuesto puro o el extracto etanólico rico en luteolina.





Fuente: A. San Martin (1)

Figura 1. *luteolina* ***(1)*** *el principal metabolito fenólico en cáscaras de maní*

METODOLOGIA

Material vegetal

Las muestras de cultivares no procesados fueron proporcionadas por dos institutos de Chuquisaca, el Instituto de Agroecología y Seguridad Alimentaria de la Universidad San Francisco Xavier de Chuquisaca (BIORENA, USFX), y el Instituto Superior Tecnológico Agroindustrial de Monteagudo (ISTAM) a través de acuerdos de colaboración con el Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés (IIQ, UMSA). Muestras de 19 cultivares fueron proporcionadas por el BIORENA (1, 6-13, 23, 25-27, 30-34 y 37), quienes realizaron las colectas a partir del año 2013, principalmente en áreas

productoras de maní dentro el Departamento de Chuquisaca. Una vez colectadas las mismas fueron almacenadas a -5 °C en el Banco de Germoplasma del BIORENA dependiente de la USFX. Una muestra de cada cultivar y la información correspondiente a su localización y producción se encuentran en el BIORENA, USFX.

Por otra parte, los restantes 18 cultivares, se obtuvieron en colaboración del ingeniero Eloy Blanco del ISTAM, la colecta de los cultivares de maníes se realizó en comunidades de los municipios de Villa Vaca Guzmán (Muyupampa), Monteagudo y Padilla. Además, el Ing. Blanco proporcionó algunas variedades que poseía en el Instituto. Los cultivares colectados, fueron secados por el lapso de un mes a temperatura ambiente, en un ambiente debidamente ventilado del IIQ UMSA, protegiéndolos de los rayos del sol. La identificación de los cultivares fue realizada por el Ing. Blanco quien además posee en el ISTAM muestras de todos los cultivares proporcionados.

Finalmente, las ultimas 4 muestras, fueron obtenidas en los mercados de Sucre, para poder realizar una comparación entre las muestras procesadas (tostadas) y no procesadas (sin tostar), el nombre común de los cultivares y de la localidad de colecta fueron otorgados por las vendedoras del mercado.

Extracción

Una vez obtenidas las muestras secas, fueron trituradas con ayuda de una moledora eléctrica, evitando ser totalmente pulverizadas, posteriormente se tomó de 200 a 500 mg de cada muestra, adicionándoles etanol de 96° en la relación 1:15 (peso: volumen), sometiendo las muestras a un proceso de maceración con agitación constante, por el lapso de 4 horas a temperatura ambiente. Los extractos así obtenidos fueron filtrados a gravedad con papel filtro Whatman #4 y concentrados por rotaevaporación hasta sequedad. Finalmente, para eliminar por completo el solvente atrapado, fueron secados por 15 minutos más, en una bomba de alto vacío, obteniendo así los extractos secos y el rendimiento de cada extracto respecto al material seco. Esta operación se repitió por triplicado para cada muestra analizada.

Análisis por HPLC

Para la identificación y cuantificación de luteolina, se utilizó un equipo HPLC Agilent 1100 series acoplado a un detector de arreglo de diodos DAD (G1315B) Agilent. La columna utilizada fue una Agilent Technologies EclipsePlus C-18 (4.6×250mm×5µm) con una pre-columna de 0.5 µm. El compartimiento de la columna fue calentada a 40 °C. Los solventes utilizados fueron acetronitrilo grado HPLC (Sigma-Aldrich), ácido fosfórico al 85% (Merck) y agua Ultrapurificada a 18.3 MΩ de resistencia, la cual fue filtrada con papel filtro de 0.45 µm en un sistema de filtración, Sartorius Stedim Biotech, antes de su uso.

Curva de calibración

Para la curva de calibración se prepararon soluciones con 90 ppm del patrón interno, quercetina y diferentes concentraciones del analito a cuantificar, luteolina, 30, 60, 90, 120 y 150 ppm aforando cada solución a 1 ml. Con estas muestras se procedió al análisis por HPLC detectando el analito al tiempo de retención de 18,7 min y la quercetina a 19,4 min (Figura 2) y con la relación de alturas de la señal de la luteolina respecto a la señal de la quercetina Vs la relación de las concentraciones de la luteolina, respecto a la quercetina, se realizó la curva que sigue la ecuación Y= 5,1991X (R^2=0,999).

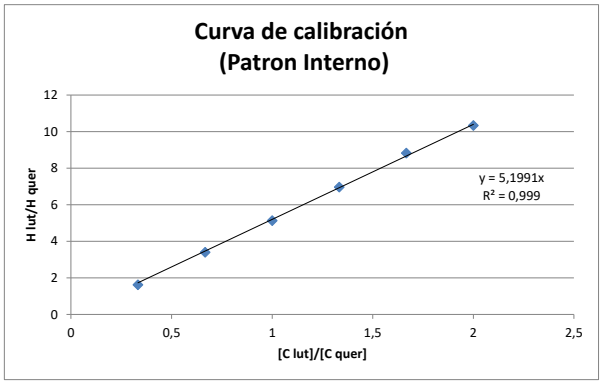


Figura 7. *Curva de calibración de luteolina usando el Método HPLC de Patrón Interno*

Cuantificación de la luteolina

Para la cuantificación de luteolina, se procedió a disolver el total del extracto seco obtenido con 1 ml de metanol grado HPLC, filtrándolo previamente en membrana PTFE especiales de 0.45µm, para el análisis de HPLC. El extracto final fue trasvasado a los viales HPLC que ya contenían el patrón interno, quercetina.

El volumen de inyección de las muestras fue de 25 µL a un caudal de 0,6 ml / min. La fase móvil fue un sistema de disolvente binario que consiste en (A) 0.1% de ácido fosfórico y (B) acetonitrilo. El gradiente utilizado fue 25% B a 0 min, 28% B después de 5 min, 30% B después de 10 min, 32,8% B después de 17 min, 36% B después de 20 min y 100% B después de 22 min hasta los 25 minutos. La absorbancia UV del eluato, se registró utilizando un detector de arreglo de diodos múltiple a 210 nm, 280 nm y 360 nm. Las señales de la luteolina y quercetina fueron determinadas en el cromatograma a 360 nm a los tiempos de retención antes señalados y la cantidad de luteolina fue cuantificada utilizando la curva de calibración descrita. Todas las muestras fueron analizadas por triplicado reportándose el promedio ± la desviación estándar.

Aislamiento e identificación de la luteolina

Para el aislamiento de luteolina se pesó 1 g de extracto etanolico obtenido del cultivar "larguillo" tostado de Icla, el cual se lo disolvió en MeOH y se pasó por un "cadrige" (DPA-6S) para separar algunas impurezas, después de este proceso se obtuvo 329,5 mg del extracto tratado, que se sembró en una columna Sephadex LH-20 obteniéndose en las últimas fracciones 29,2 mg de luteolina pura por comparación con el estándar del compuesto.

Para confirmar su identificación se realizaron espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C obteniéndose los siguientes resultados, que confirmaron la estructura propuesta.

RMN ^{1}H (300 MHz, DMSO) δ 7.41 (1H, *dd*, *J*= 8.1, 1.9 Hz, H-6'), 7.38 (1H, *d*, *J*= 1.9 Hz, H-2'), 6.87 (1H, *d*, *J*= 8.1 Hz, H-5'), 6.65 (1H, *s*, H-3), 6.42 (1H, *d*, *J*= 1.8 Hz, H-8), 6.17 (1H, *d*, *J*= 1.8 Hz, H-6).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO) δ 182.1 (C-4), 164.6 (C-7), 164.3 (C-2), 161.9 (C-9), 157.7 (C-5), 150.1 (C-4'), 146.2(C-3'), 121.9 (C-6'), 119.4 (C-1'), 116.4 (C-5'), 113.8 (C-2'), 104.1 (C-3), 103.3 (C-10), 99.2 (C-6), 94.3 (C-8).

Termoestabilidad de la luteolina

Para la evaluación de la termoestabilidad, se preparó una solución de 5 ppm del compuesto aislado luteolina en EtOH al 96 °G, de esta solución se tomó una alícuota de 3 ml que fue sometida a calentamiento con una termocupla a 80°C por tiempos controlados de 1, 3, 7, 24, 48 y 72 h, después de cada lapso de tiempo se realizó un espectro de barrido UV entre 250 y 450 nm, midiéndose la absorbancia en el λ_{max} de 352 nm, con estos datos luego se realizó la gráfica de Absorbancia Vs Tiempo (Figura 6) que muestra la termoestabilidad de la luteolina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La materia prima fue principalmente proporcionada por el Banco de Germoplasma BIORENA de la USFX de Sucre y por el Instituto de Monteagudo (ISTAM). Las muestras se colectaron entre los años 2013 y 2016. Sólo cuatro muestras se adquirieron de los mercados de la ciudad de Sucre el 2016.

Los extractos de cáscaras de maní se obtuvieron con etanol como disolvente y el contenido de luteolina en los extractos se cuantificó usando un método HPLC-DAD con patrón interno desarrollado en nuestro laboratorio con base en un método previamente establecido para flavonoides en *Baccharis* (Almanza, G.R., Salcedo, L. 2012). La curva de calibración se realizó utilizando estándar de luteolina (98% puro) como analito y estándar de quercetina (95% puro) como patrón interno.

Se eligió un método con patrón interno, porque de acuerdo a varios autores es el mejor método de cuantificacion, ya que compensa internamente el efecto de variaciones menores sobre el tamaño del pico, como las comunes fluctuaciones debidas al peso o tamaño de la muestra (Snyder, L.R., et al., 2010).

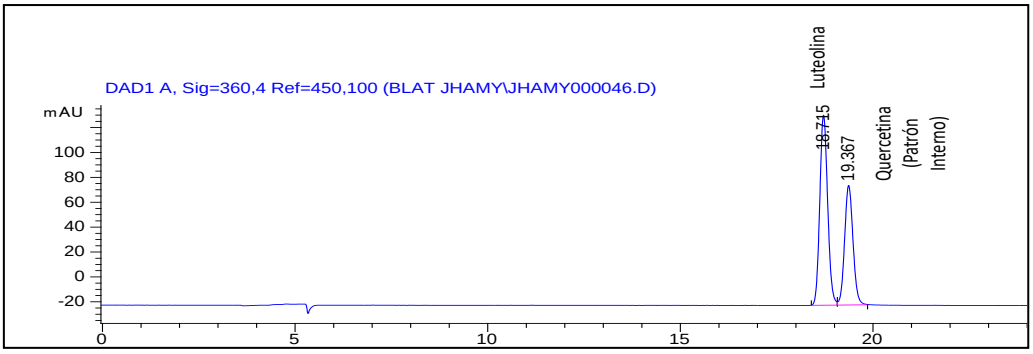
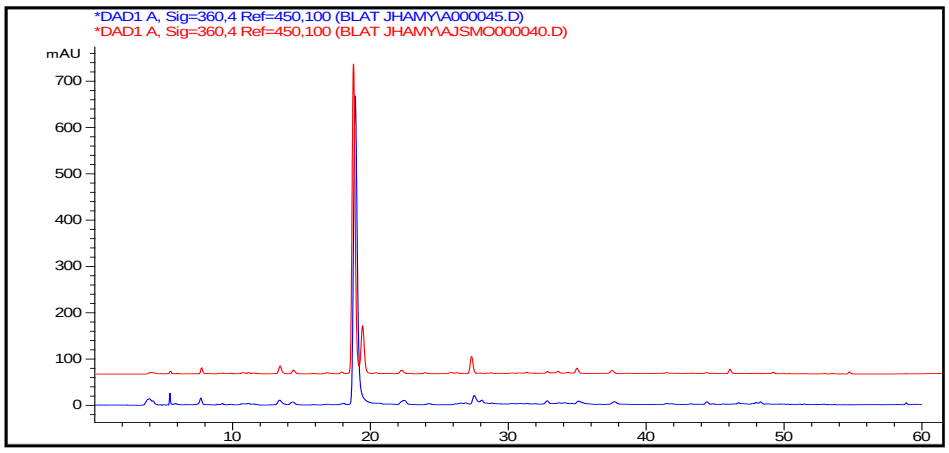


Figura 2. *Cromatograma HPLC-DAD del estándar de luteolina (30 ppm) con el estándar de quercetina (90 ppm)*

La quercetina fue seleccionada como patrón interno porque su tiempo de retención es cercano al de la luteolina pero ambas señales son claramente distinguibles (Figura 2), dando una curva de calibración (y = 5,1991x) con alta linealidad (R^2 = 0.999) al graficar la relación de alturas de la señal de la luteolina respecto a la señal de la quercetina Vs la relación de las concentraciones de la luteolina respecto a la quercetina. Para la selección del patrón interno, se tomó en cuenta que, la quercetina es estable, no es reactiva en las condiciones de experimentación y tiene una estructura similar al analito a cuantificar, por lo tanto, de comportamiento equivalente y no debe estar presente en las muestras a analizar, como se puede observar en la Figura 2 donde se muestran cromatogramas HPLC-DAD de dos cultivares de maní. Por lo tanto, cumple con todos los requisitos para ser un patrón interno (Snyder, L.R., et al., 2010).

(**a**)



(**b**)

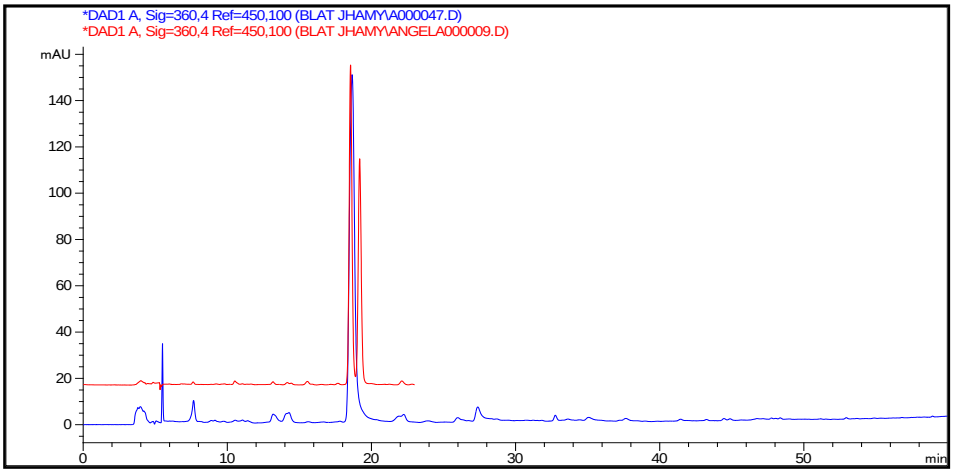


Figura 3. *Cromatogramas de 2 muestras de cáscaras de maní: (a) Tubito Bayo y (b) Chiquitano Coloradito; usando el método desarrollado HPLC-DAD con patrón interno y sin patrón interno.*

Para la cuantificación de luteolina, los extractos secos se disolvieron con metanol grado HPLC y se analizaron por triplicado a 360 nm, longitud de onda donde la luteolina aparece a un tiempo de retención de 18,7 min y la quercetina a 19,4 min (Figura 2 y Figura 3).

Tabla 1. *Contenido de luteolina en cáscaras y extractos de los diferentes cultivares de maní no procesados*

No	Nombre Común del Cultivar	Lugar de Colecta	Rendimiento extracto (%)	mg Lu/g extracto	mg Lu/g cáscaras
Provincia Azurduy (Chuquisaca)					
1	Mani arbolito	Kanalla	3,160	8,408 ± 0,102	0,266 ± 0,019
Provincia Hernando Siles (Chuquisaca)					
2	Colorado de Azero Norte	Azero Norte.	1,038	11,943 ± 0,624	0,124 ± 0,017
3	Tubito Bayo	Bartolo	0,791	26,41 ± 0,855	0,209 ± 0,022
4	Tubito colorado	Candua.	0,616	30,999 ± 0,763	0,191 ± 0,032
5	Coloradito chiquitano	El Bañado.	1,487	18,833 ± 0,694	0,28 ± 0,012
6	Maní colorado	El Zapallar.	1,470	17,887 ± 1,556	0,263 ± 0,019
7	Overo pecho blanco	Monteagudo.	2,033	5,852 ± 0,131	0,119 ± 0,018
8	Patillo	Monteagudo.	1,346	23,484 ± 2,602	0,316 ± 0,001
9	Chaucha oclliri	Monteagudo.	1,236	22,244 ± 1,447	0,275 ± 0,013
10	Caspeado	Monteagudo.	3,750	0,16 ± 0,047	0,006 ± 0,001
11	Pico y loro	Monteagudo.	1,192	49,427 ± 0,994	0,589 ± 0,097
12	Carmino	Monteagudo.	2,243	11,145 ± 1,13	0,25 ± 0,050
13	Yungueño	Monteagudo.	2,565	11,698 ± 1,34	0,3 ± 0,003
14	Colorado Roldana	Roldana.	0,889	35,322 ± 3,51	0,314 ± 0,031
Provincia Luis Manuel Calvo (Chuquisaca)					
15	Colorado de Iboperenda	Cerrillos.	0,707	11,034 ± 0,142	0,078 ± 0,004
16	Chiquitano Coloradito	Sauce Mayu.	0,526	8,557 ± 0,124	0,045 ± 0,005
17	Colorado	Sauce Mayu.	0,235	11,057 ± 2,418	0,026 ± 0,000
18	Guano de Oveja	Sauce Mayu.	1,030	25,628 ± 0,994	0,264 ± 0,080
19	Overo Bola	Sauce Mayu.	1,862	3,814 ± 0,159	0,071 ± 0,006
Provincia San Pablo de Huacareta (Chuquisaca)					
20	Overo Bola	Atirimbia.	0,834	0,959 ± 0,046	0,008 ± 0,002
21	Colorado Ingre	Rosario del Ingre.	2,914	7,344 ± 0,513	0,214 ± 0,010
22	Overo Guarayo	Rosario del Ingre.	4,097	5,419 ± 0,639	0,222 ± 0,020
Provincia Tomina (Chuquisaca)					
23	Oclliri colorado	El Villar.	1,325	19,397 ± 0,736	0,257 ± 0,010
24	Colorado de Iboperenda	Padilla.	1,211	8,338 ± 0,276	0,101 ± 0,003
25	Guano de oveja	Padilla.	1,715	16,673 ± 2,076	0,286 ± 0,057
26	Osco	Padilla.	1,625	26,093 ± 0,343	0,424 ± 0,098
27	Phiti cintura ladrillo	Padilla.	0,564	74,188 ± 3,748	0,419 ± 0,109
28	Lastha Oclliri	Pili Pili.	1,306	21,355 ± 0,979	0,279 ± 0,007
29	Pili-Pili	Pili Pili.	1,248	5,208 ± 0,252	0,065 ± 0,003
30	Chaucha roja	T'iyumayu.	1,411	14,459 ± 2,971	0,204 ± 0,013
31	Chaucha blanca	T'iyumayu.	1,538	7,995 ± 1,651	0,123 ± 0,019
32	Fusilero	T'iyumayu.	0,863	41,933 ± 1,958	0,362 ± 0,087
33	Mani blanco	T'iyumayu.	1,853	15,382 ± 0,883	0,285 ± 0,010
34	Larguillo	Villa Alcalá.	5,117	4,983 ± 1,785	0,255 ± 0,064
Provincia Jose Ballivian (Beni)					
35	Blanco Paradito	Carmen Florida.	0,767	17,207 ± 0,086	0,132 ± 0,021
36	Coloradito Paradito	Carmen Florida.	1,001	23,386 ± 3,406	0,234 ± 0,002
Provincia de Yamparaez (Potosí)					
37	Phiti cintura colorado	Oronqota.	0,844	79,728 ± 3,037	0,673 ± 0,082

La Tabla 1 muestra los resultados del contenido de luteolina en extractos etanólicos y cáscaras de diversos cultivares de maní no procesados otorgados por los institutos BIORENA e ISTAM. La mayor parte de los cultivares (30 cultivares) pertenecen a la subespecie *Arachis hypogaea subsp hypogaea* mientras que sólo siete muestras ("maní arbolito", "fusilero", "guano de oveja", "coloradito paradito", "tubito bayo", "tubito colorado" y "blanco paradito") pertenecen a la subespecie *Arachis hypogaea subsp*

fastigiata. Las muestras fueron recolectadas principalmente de las provincias Tomina y Hernando Siles de Chuquisaca que son grandes centros de producción de maní en Bolivia.

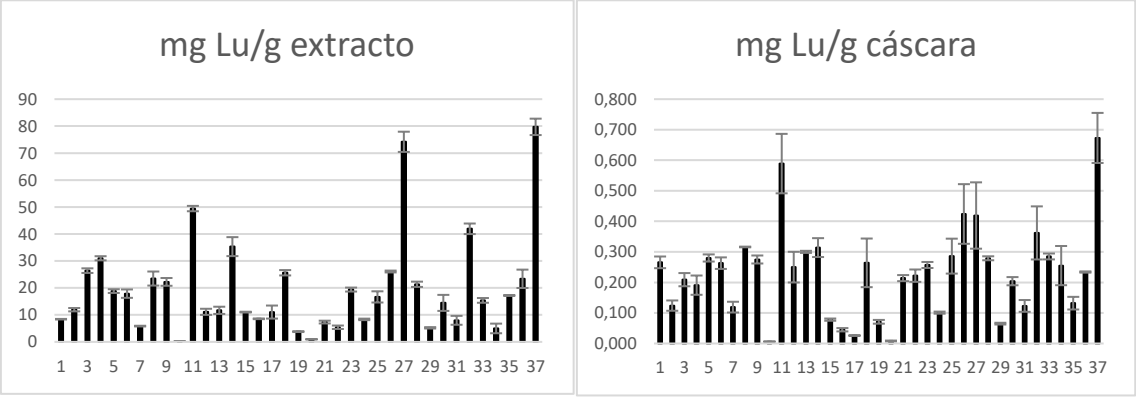


Figura 4. *Contenido de luteolina en extractos y cáscaras de los diferentes cultivares de maní no procesados*

La Tabla 1 y la Figura 4 muestran que las cáscaras y extractos con mayor contenido de luteolina pertenecen a los cultivares "phiti cintura colorado" de Oronqota, Potosí (0,673 ± 0,082 mg Lu/g de cáscara; 79,728 ± 3,037 mg Lu/g de extracto), "pico y loro" de Monteagudo, Chuquisaca (0,589 ± 0,097 mg Lu/g de cáscara; 49,427 ± 0,994 mg Lu/g de extracto) y "phiti cintura ladrillo" de Padilla, Chuquisaca (0,419 ± 0,109 mg Lu/g de cáscara; 74,188 ± 3,748 mg Lu/g de extracto), por lo que se sugiere que de estos cultivares se hagan estudios más profundos para el desarrollo de potenciales suplementos para la salud en base a sus cáscaras. Por otra parte, es importante observar que la desviación estándar, en la cuantificación de luteolina en extractos y cáscaras, en algunos casos es elevada, errores atribuibles principalmente a errores manuales en el pesado de muestras.

Tabla 2. *Contenido de luteolina en cultivares procesados y sin procesar del mercado de Sucre*

No	Nombre Común del Cultivar	Rendimiento extracto (%)	mg Lu/g extracto	mg Lu/g cáscaras
38	Larguillo Icla (Sin tostar)	1,101	20,616 ± 1,169	0,227 ± 0,016

39	Larguillo Icla (Tostado)	2,366	35,932 ± 0,470	0,850 ± 0,052
40	Overo (Sin tostar)	0,901	5,548 ± 0,238	0,050 ± 0,003
41	Overo (Tostado)	1,906	3,305 ± 0,293	0,063 ± 0,007

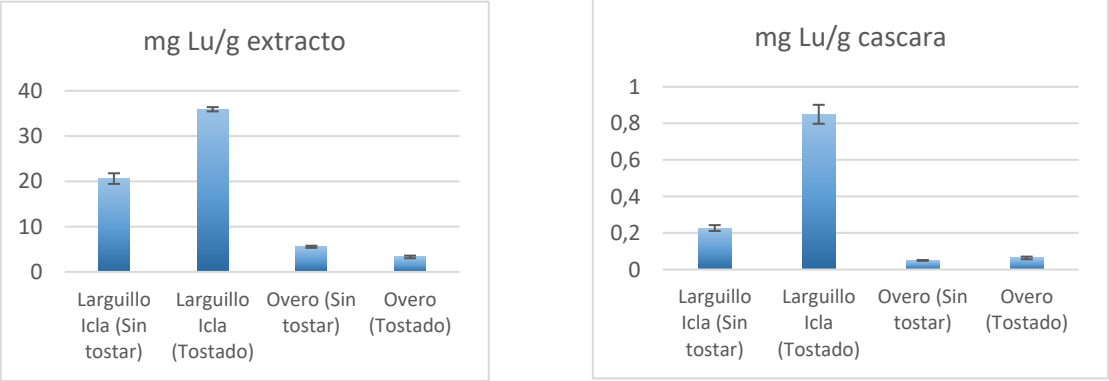


Figura 5. *Luteolina en extractos y cáscaras de cultivares procesados y no procesados del mercado de Sucre*

Por otra parte, se realizó un estudio preliminar de muestras procesadas (tostadas) y no procesadas (sin tostar) ofrecidas en los mercados de la ciudad de Sucre (Tabla 2 y Figura 5), el que nos mostró que las cáscaras tostadas del cultivar conocido como Larguillo de Icla tienen un alto contenido de luteolina (0,850 ± 0,052 mg Lu/g de cáscara) mayor al determinado en las muestras sin procesar, siendo este similar a otros reportados en bibliografía que están en el rango de 0,547 a 4,485 mg/g de cascara de maní (Radhakrishnan, R., et al., 2013)

Para comprobar esto se realizó un estudio de termoestabilidad de la luteolina hasta una temperatura de 80°C, temperatura a la cual, de acuerdo a informantes de Padilla, se realiza el proceso de tostado. El estudio de termoestabilidad fue realizado con luteolina aislada de la muestra de cáscara de maní tostado Larguillo Icla del mercado de Sucre (Figura 5) sometiendo a la muestra disuelta en EtOH a una temperatura de 80°C y realizando el control de la luteolina por espectroscopía UV cada cierto tiempo hasta llegar a las 72 h. La Figura 6 muestra que la luteolina es estable a esta temperatura, mostrando resultados

concordantes con otros estudios previamente realizados con este compuesto (Mar, M.W., et al., 2011).

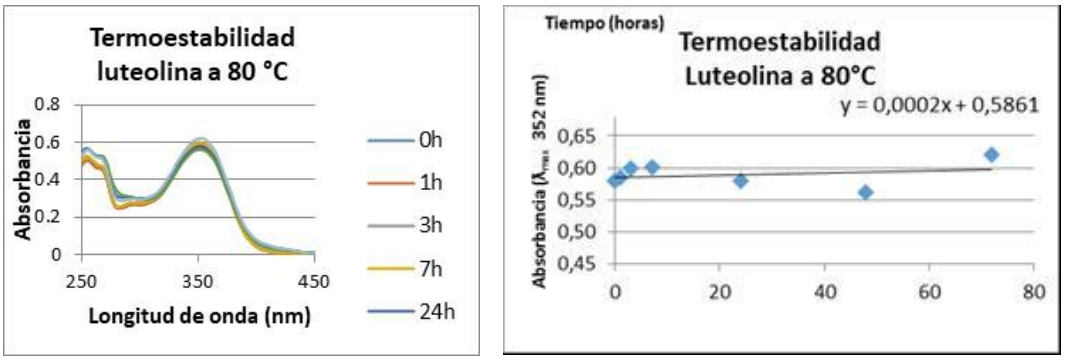


Figura 6. *Estudio de termoestabilidad de la luteolina a 80ºC*

Finalmente, es importante mencionar, que estudios previos mostraron que no sólo la luteolina pura tiene propiedades farmacológicas, sino también los extractos metanólicos de cáscaras de maní, los cuales además de luteolina tienen otros compuestos de carácter fenólico como la 5,7-dihidroxicromona, el eriodictol y la 3',4',7-trihidroxiflavanona (Wee, J. H., et al,. 2007). La extracción que se realizó fue con EtOH, otro alcohol de propiedades similares a las del MeOH pero menos tóxico, por lo que es probable que los extractos etanólicos también presenten propiedades antioxidantes y antiinflamatorias (Mar, M.W., et al., 2011) debido a la presencia de compuestos fenólicos, así como propiedades antimutagénicas reportadas previamente para los extractos metanólicos (Yen, G.C., Duh, P.D., 1996). Además, para fines de uso como suplemento para la salud, es importante mencionar que tanto la luteolina como los extractos metanólicos se absorben desde el intestino detectándose en el suero humano (Shimoi, K., et al., 1998), por lo que pueden ser utilizados en suplementos de administración oral.

CONCLUSIONES

Se obtuvo extractos etanolicos con luteolina de cáscaras 41 cultivares de mani proporcionados por los Institutos IASA e ISTAM, además de 4 muestras obtenidas de los diferentes mercados de Sucre, de ellos cuales los lcultivares "phiti cintura colorado" de Oronqota, Potosí (0,67 ± 0,08 mg Lu/g de cáscara; 79,73 ± 3,04 mg Lu/g de extracto), "pico

y loro" de Monteagudo, Chuquisaca (0,59 ± 0,10 mg Lu/g de cáscara; 49,43 ± 0,99 mg Lu/g de extracto) y "phiti cintura ladrillo" de Padilla, Chuquisaca (0,42 ± 0,11 mg Lu/g de cáscara; 74,19 ± 3,75 mg Lu/g de extracto), contenia la mayor concentracion de luteolina.

De acuerdo a los resultados de las cáscaras sin tostar (no procesadas) y tostadas (procesadas), el proceso de tostado no afecta a la luteolina y que las cáscaras tostadas del cultivar conocido como Larguillo de Icla tienen un alto contenido de luteolina (0,85 ± 0,05 mg Lu/g de cáscara), mayor al determinado en las muestras sin procesar, incrementándose su concentración en la cáscara probablemente por la pérdida de agua y otros en el proceso. Por tanto, se puede utilizar cáscaras tostadas para la obtención de extractos etanolicos con alto contenido de luteolina o incluso el compuesto puro, el cual fue aislado e identificado mediante técnicas RMN uni y bidimensionales.

Por otro lado, los resultados de termoestabilidad confirman la estabilidad del compuesto luteolina hasta los 80 °C, temperatura de tostado. En conclusiones, se puede decir, que el proceso de tostado no afecta a la luteolina y esto resultaría beneficioso, considerando que la mayor parte de las cáscaras que se encuentran como residuos ya han pasado por el proceso de tostado.

Referencias bibliográficas

- Almanza, G.R., Salcedo, L. 2012. De la planta al medicamento. Parte I Investigaciones de Baccharis latifolia (Chilca). Ed. I. Editorial Académica Española, Saärbrucken, Alemania, 174-190.
- Bertioli, D.J., Seijo, G., Freitas, F.O., Valls, J.F.M., Leal-Bertioli S.C.M., Moretzsohn, M.C., 2011, An overview of peanut and its wild relatives; Plant Genetic Resources, 9(1), 134-149.

- Chowdhury, A.R., Sharma, S., Mandal, S., Goswami, A., Mukhopadhyay, S., Majumder, H.K., 2002, Luteolin, an emerging anti-cancer flavonoid, poisons eukaryotic DNA topoisomerase I, Biochemical Journal 366 (2), 653-661
- http://www.ine.gob.bo/index.php/estadisticas-por-actividad-economica/industria-manufacturera-y-comercio-4, 30/7/2017.
- Krapovickas, A., Gregory, W.C., 1994, Taxonomia del genero Arachis (Leguminosae), Bonplandia 8(1-4): 1-186.
- Krapovickas A, Consideraciones prehistóricas sobre el origen del maní cultivado , 2004, Facultad de Ciencias Agrarias Universidad Nacional del Nordeste - Corrientes Sesión Pública del 5 de Noviembre de 2004
- López-Lázaro M. 2009, Distribution and biological activities of the flavonoid luteolin; Mini Rev Med Chem. 9(1), 31-59.
- Mar, M.W., Azizah, A-H., Badlishah, S.B., Farooq, A., Nazamid, S., 2011, Phenolic compounds and antioxidant activity of peanut's skin, hull, raw kernel and roasted kernel flour, Pakistan Journal of Botany, 43(3), 1635-1642
- Nabavi, S.F., Braidy, N., Gortzi, O., Sobarzo-Sanchez, E., Daglia, M., Skalicka-Woźniak, K., Nabavi, S.M., 2015, Luteolin as an anti-inflammatory and neuroprotective agent: A brief review, Brain Res Bull. 119(Pt A), .1-11.
- Pérez-García, F., Adzet, T., Cañigueral, S., 2000, Activity of artichoke leaf extract on reactive oxygen species in human leukocytes; Free Radical Research 33(5), 661-665.
- Qiu, J., Chen, L., Zhu, Q., Wang, D., Wang, W., Sun, X., Liu, X., Du, F., 2012, Screening natural antioxidants in peanut shell using DPPH–HPLC–DAD–TOF/MS methods, Food Chemistry, 135 (4), 2366–2371
- Radhakrishnan, R., Pae, S-B., Lee, B-K., In-Youl, B., 2013, Evaluation of luteolin from shells of Korean peanut cultivars for industrial utilization, African Journal of Biotechnology, 12(28), 4477-4480.
- Seelinger, G., Merfort, I., Schempp, C.M., 2008. Anti-oxidant, anti-inflammatory and anti-allergic activities of luteolin, Planta Med. 74(14), 1667-1677

- Shimoi, K., Okada, H., Furugori, M., Goda, T., Takase, S., Suzuki, M., Hara, Y., Yamamoto, H., Kinae, N., 1998, Intestinal absorption of luteolin and luteolin 7-O-beta-glucoside in rats and humans. FEBS Lett. 438(3), 220 –224
- Snyder, L.R., Kirkland J.J., Dolan, J.W., 2010, Introduction to Modern Liquid Chromatography, Third edition, Hoboken, New Jersey-USA, Wiley & Sons., pp. 520-527.
- Ueda, H.; Yamazaki, C.; Yamazaki, M., 2002. Luteolin as an anti-inflammatory and anti-allergic constituent of Perilla frutescens. Biol. Pharm. Bull. 25(9), 1197-202.
- Wee, J. H., Moon, J. H., Eun, J. B., Chung, J. H., Kim, Y. G., & Park, K. H. 2007, Isolation and identification of antioxidants from peanut shells and the relationship between structure and antioxidant activity, Food Science and Biotechnology, 16, 116–122.
- Yen, G.C., Duh, P.D., 1996. Antimutagenic effect of methanolic extracts from peanut shells. Bioscience, Biotechnology, Biochemistry, 60(10), 1698–1700.

ESTUDIO FITOQUÍMICO Y DE CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE *BACCHARIS BOLIVIENSIS*

(Plenaria)

M.Sc. PATRICIA YAQUELIN SUXO TUTILA
p.y.suxo.t@gmail.com

Semblanza:

Magister Scientiarum en Ciencias Químicas, 2020, Universidad Mayor de San Andrés

Diplomado en Educación Superior y docencia Universitaria, 2018, Universidad Mayor de San Andrés

Licenciatura en Ciencias Químicas, 2015, Universidad Mayor de San Andrés.

- Docente Interina de la Carrera de Ciencias Químicas, UMSA
- Capacitación teórica–práctica en Instalaciones del Complejo Ciclotrón Radiofarmacia y Preclínica, El Alto – Bolivia, 2022.
- "Capacitación Complementaria Instalaciones Clase I", Buenos Aires–Argentina y "Bases Físicas y Químicas de la Radiofarmacia PET", Montevideo–Uruguay, 2019.
- Consultora en línea, VICEMINISTERIO DE MEDICINA TRADICIONAL E INTERCULTURALIDAD (VMTI – MS), 2018.
- Investigadora Asociada, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS (IIQ), 2015–2018.

Resumen

El género Baccharis es exclusivo de América y predomina en zonas tropicales. Varias especies de este género han sido ampliamente estudiadas debido a su uso en la medicina tradicional, presentando una concentración significativa de flavonoides y diterpenos, que presentaron una acción farmacológica; por esto, se realiza la determinación de la actividad antioxidante de los compuestos presentes en el género *B. boliviensis*.

Mediante estudios espectroscópicos y considerando que los compuestos fenólicos son los que pueden tener mayor capacidad antioxidante, se determinó un tiempo de extracción óptimo con etanol. Empleando diferentes técnicas cromatográficas, se separó el extracto etanólico en fracciones de terpenos y fenólicos; de donde se aislaron 4 terpenos y 3 fenólicos. De los extractos y compuestos aislados se realizaron pruebas antioxidantes (ABTS y DPPH).

Los compuestos fenólicos aislados muestran mayor actividad que los extractos etanólicos, por lo que pueden ser responsables de la actividad del extracto. El compuesto **F-3** muestra una alta capacidad para inhibir y captar radicales libres, **F-2** es muy rico en grupos fenólicos y muy bueno contra el radical ABTS, pero su efectividad baja mucho en el ensayo DPPH; **F-1** presenta la actividad antioxidante más baja, esto sugiere que su papel biológico podría no estar centrado en la captación de radicales libres.

El tiempo óptimo para la obtención del extracto etanólico de *B. boliviensis* es de 30 minutos. Se aisló cuatro terpenos y tres compuestos fenólicos. En cuanto a la actividad antioxidante: Los compuestos F-3 y F-2 presentan una buena actividad antioxidante como inhibidores de radicales libres.

Palabras claves: Baccharis boliviensis, compuestos fenólicos, actividad antioxidante, ABTS, DPPH.

Introducción

Bolivia es un país con una amplia diversidad vegetal, debido a que actualmente se conocen alrededor de 3000 especies de plantas medicinales las cuales fueron identificadas y verificadas en distintos herbarios del país (Giménez & Ibisch, 2003); sin embargo, no se logra abarcar las plantas medicinales de todas las culturas que existen en el país (De la Riva, V., & Jai, P, 2006).

En un estudio, se compiló el conocimiento tradicional que se tiene sobre las plantas medicinales comercializadas en La Paz y El Alto, registrándose especies como: *Asteraceae* (24%), *Lamiaceae* (11%), *Solanaceae* (7%), *Fabaceae Papilionoideae* y *Brassicaceae* (5%),

empleando hojas, tallos, flores, raíz o frutos de las mismas para tratar alguna dolencia para varones o mujeres (Justo-Chipana, M., & Moraes, M., 2015)

En Bolivia, el género Baccharis crece a una altura de 3000-4000 m s.n.m., y la mayoría es utilizado como plantas medicinales (Calle, A., et al., 2017). *Baccharis boliviensis* es un arbusto que crece hasta 1,5 m de altura, tiene flores blancas de 14 pétalos o más y se la encuentra predominantemente en regiones subandinas, como en la ciudad de La Paz, donde se encuentra distribuida en las laderas este y oeste (Calle, A., et al., 2012)

Se lo utiliza para el tratamiento de reumatismo, enfermedades hepáticas, problemas infecciosos, heridas y ulceras, fiebre, enfermedades gastrointestinales, como espasmolítico, diurético y analgésico, y en el tratamiento de la diabetes e infecciones bacterianas y fúngicas (Abad, M. J., & Bermejo, P., 2007)

Los compuestos y extractos de Baccharis fueron estudiados por sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias o antimicrobianas; en un estudio de cinco especies de Baccharis bolivianas (*B. latifolia, B. tola, B. boliviensis, B. papillosa y B. pentlandii*) distribuidas en el Valle de La Paz, los resultados mostraron que B. latifolia es la especie con mayor cantidad de flavonoides, seguida de B. tola y B. boliviensis. (Calle, A., et al., 2017), por otro lado, la investigación fitoquímica del género Baccharis ha determinado que los principales componentes son los diterpenoides y los compuestos fenólicos (Martinez, M., et al., 2005) (Abad, M. J., & Bermejo, P., 2007)

Por lo anterior mencionado y la importancia de productos naturales con actividad antioxidante se realizó un estudio de la composición y actividad antioxidante de la especie *B. boliviensis.*

METODOLOGÍA

Se determinó el tiempo óptimo de extracción de *B. boliviensis* empleando etanol como solvente, y fue controlado por métodos espectroscópicos, mediante la cuantificación de flavonoides totales considerando que los compuestos fenólicos son los que normalmente pueden tener mayor capacidad antioxidante.

Una vez optimizado el método de obtención del extracto etanólico de *B. boliviensis*, se fraccionó, mediante cromatografía de exclusión molecular, dando 4 fracciones con diferente composición de terpenos y fenólicos.

A partir de las 4 fracciones, mediante cromatografía de exclusión molecular y adsorción se aislaron 4 terpenos y 3 fenólicos los cuales están en proceso de elucidación estructural.

Por otro lado, tanto del extracto etanólico de *B. boliviensis*, como de las fracciones, además de los compuestos aislados se realizaron pruebas antioxidantes (ABTS y DPPH).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La siguiente tabla, muestra las denominaciones de las fracciones y los compuestos aislados, de los cuales se realizó pruebas antioxidantes (ABTS y DPPH)

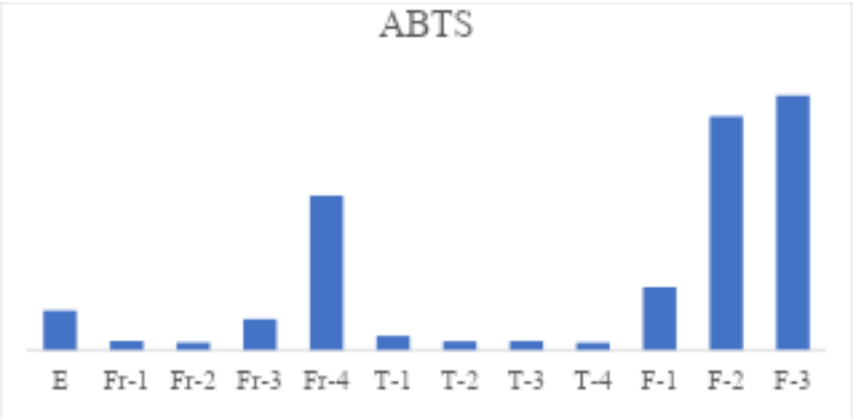
Tabla 1. Código de las fracciones y los compuestos aislados.

CÓDIGO	TIPO	OBSERVACIÓN
E	Extracto	Extracto etanólico
Fr–1	Fracción	Fracción polar
Fr–2	Fracción	Fracción de terpenos
Fr–3	Fracción	Fracción de terpenos y fenólicos
Fr–4	Fracción	Fracción de fenólicos
T–1	Compuesto Aislado	Terpeno 1
T–2	Compuesto Aislado	Terpeno 2
T–3	Compuesto Aislado	Terpeno 3
T–4	Compuesto Aislado	Terpeno 4
F–1	Compuesto Aislado	Fenólico 1
F–2	Compuesto Aislado	Fenólico 2
F–3	Compuesto Aislado	Fenólico 3

A continuación, se muestran los resultados de la Actividad antioxidante ABTS y DPPH.

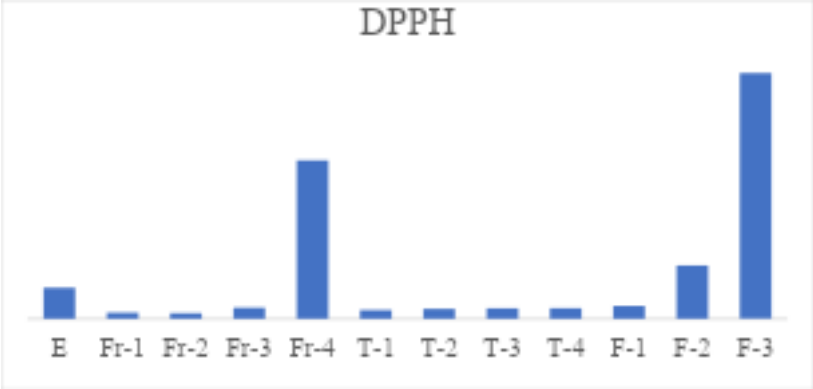
Determinación de la Actividad Antioxidante mediante la técnica de Actividad Inhibitoria de Radicales Libres ABTS

Figura 1*. Actividad antioxidante ABTS del extracto, las fracciones y los compuestos aislados.*



Determinación de la Actividad Antioxidante mediante la técnica de Actividad Captadora de Radicales Libres DPPH

***Figura* 2.** *Actividad antioxidante DPPH del extracto, las fracciones y los compuestos aislados.*



De las figuras 1 y 2, se observa que, la fracción de los compuestos fenólicos y los compuestos fenólicos aislados muestran mayor actividad que el extracto etanólico, por lo que se considera que pueden ser responsables de la actividad antioxidante del extracto

En particular el compuesto **F–3** muestra una alta capacidad para inhibir y captar radicales libres contra el radical ABTS y DPPH, por lo que es considerado como antioxidante versátil; el compuesto **F–2** es muy rico en grupos fenólicos y muy bueno contra el radical ABTS similar a F – 3, sin embargo la efectividad baja mucho en el ensayo DPPH; **F–1** presenta la actividad antioxidante más baja y en DPPH es comparable con los compuestos terpénicos (T–1, T–2, T–3 y T–4), esto sugiere que su papel biológico podría no estar centrado en la captación de radicales libres, en las fracciones Fr–1 a Fr–3 se observa un comportamiento similar.

CONCLUSIÓN

El tiempo óptimo para la obtención del extracto etanólico de *B. boliviensis* es de 30 minutos, determinado por métodos espectroscópicos.

Mediante técnicas cromatográficas fue posible fraccionar el extracto etanólico de *B. boliviensis* obteniendo una fracción solo de terpenos y otra de fenólicos, a partir de las cuales se aisló cuatro terpenos (T–1 a T–4) y tres compuestos fenólicos (F–1 a F–3).

En cuanto a la actividad antioxidante: Los compuestos F–3 y F–2 presentan una buena actividad antioxidante particularmente como inhibidores de radicales libres, el compuesto F–1, presenta actividad antioxidante baja similar a los terpenos.

Referencias bibliográficas

- Calle, A., Yupanqui, J., Flores, Y., & Almanza, G. R. (2012). Flavonoides de Baccharis boliviensis. Revista Boliviana de Química, 29(2), 158-163.
- Calle, A., San Martin, Á., Melgarejo, M., Flores, Y., & Almanza, G. R. (2017). Evaluación del contenido de flavonoides y la actividad antibacteriana de cinco especies de baccharis de Bolivia. Revista Boliviana de Química, 34(4), 112-122.
- De la Riva, V., & Jai, P. (2006). Plantas medicinales en los Andes de Bolivia. Botánica Económica de los Andes Centrales. La Paz: Universidad Mayor de San Andrés. p, 268.
- Giménez, A., & Ibisch, P. L. (2003). Uso de la biodiversidad como recurso genético. Biodiversidad: La Riqueza de Bolivia. Estado de Conocimiento y Conservación. Ministerio de Desarrollo Sostenible, Editorial FAN, Santa Cruz de la Sierra, 313-323.
- Justo-Chipana, M., & Moraes, M. (2015). Plantas medicinales comercializadas por las chifleras de La Paz y El Alto (Bolivia). Ecología en Bolivia, 50(2), 66-90.
- Martinez, M. J. A., Bessa, A. L., & Benito, P. B. (2005). Biologically active substances from the genus Baccharis L. (Compositae). Studies in Natural Products Chemistry, 30, 703-759.

EVALUACIÓN HIDROQUÍMICA DEL DRENAJE ÁCIDO DE MINA EN LA MICROCUENCA ICHALAYA Y SU IMPACTO EN EL DESARROLLO SOSTENIBLE DE LA REGIÓN DE CARABUCO

(Plenaria)

Dra. SULEMA NIEVES VALDEZ CASTRO
svaldezc@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Dra. Sulema Nieves Valdez Castro, Doctora (Ph.D.) en Ingeniería Industrial con especialidad en Química y Magíster en Química e Ingeniería de Alimentos por el Institut Químic de Sarrià (Universitat Ramon Llull, España), y Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA).

Su trayectoria científica y de consultoría en Especialidades Químicas I+D+i se centra en la química analítica ambiental, gestión de calidad en laboratorios y biotecnología aplicada, con énfasis en el análisis de contaminantes complejos y gestión estratégica de recursos hídricos y mineros. Ha liderado proyectos de relevancia internacional, como el programa ARCAL RLA5089 financiado por el OIEA sobre el impacto de metales pesados en suelos, e iniciativas de cooperación con Suecia y Chile. Su labor investigativa en valorización de residuos y producción de sustancias químicas ha sido galardonada con el primer lugar del Premio Plurinacional de Ciencia y Tecnología en 2021 y 2023.

En el ámbito académico, es Docente Titular de la Carrera de Ciencias Químicas en la UMSA (pregrado y posgrado), donde ejerce como tutora y revisora de tesis. Asimismo, cuenta con trayectoria docente en la Carrera de Ingeniería Industrial de la Escuela Militar de Ingeniería (EMI) en las áreas de Procesos Industriales, Termodinámica y Fisicoquímica.

Resumen

La preservación de los recursos hídricos en zonas de influencia minera es fundamental para el desarrollo sostenible de las comunidades andinas. Esta investigación se desarrolla en la microcuenca del Río Ichalaya (Carabuco), afectada por drenaje ácido de mina (DAM) procedentes de la Mina Matilde. El objetivo fue caracterizar el comportamiento hidroquímico del sistema realizando el monitoreo de diez puntos estratégicos en periodos estacionales diferentes, analizando parámetros fisicoquímicos, metales pesados (Fe, Zn, Mn, Cd, Pb) y Arsénico (As).

Los resultados obtenidos muestran una severa alteración de la calidad del agua; el sistema transita de un pH alcalino (8,6) en su origen a condiciones de acidez extrema (pH 3,7) luego de la recepción de efluentes mineros, con un incremento crítico de la conductividad eléctrica y la carga de sólidos. Hidroquímicamente, el agua se clasifica como sulfatada cálcica-magnésica, superando los límites permisibles de la Clase D del RMCH, de la Ley de Medio Ambiente, Ley N° 1333. Observaciones realizadas en campo sugieren que la variabilidad en el régimen de precipitaciones, con eventos intensos y puntuales, influyen directamente en la dinámica de transporte y acumulación de sedimentos aguas abajo, un fenómeno que agrava el riesgo ambiental.

Esta situación presenta una alta sensibilidad social, dado que los pobladores dependen del río para riego agrícola, especialmente en ciclos climáticos irregulares. Los hallazgos confirman que la atenuación natural es insuficiente, validando la necesidad de implementar soluciones de investigación aplicada. En este contexto, se propone el uso de la electrocoagulación como una tecnología sostenible y eficiente para la remoción de contaminantes, buscando restaurar la calidad hídrica y garantizar la seguridad productiva y salud de la región.

Palabras clave

Hidroquímica, Drenaje Ácido de Mina (DAM), Río Ichalaya, Desarrollo Sostenible, Electrocoagulación.

The preservation of water resources in areas affected by mining is fundamental for the sustainable development of Andean communities. This research was conducted in the

Ichalaya River micro-basin (Carabuco), which is affected by acid mine drainage (AMD) from the Matilde Mine. The objective was to characterize the hydrochemical behavior of the system by monitoring ten strategic points during different seasonal periods, analyzing physicochemical parameters, heavy metals (Fe, Zn, Mn, Cd, Pb), and arsenic (As).

The results obtained show a severe alteration in water quality; the system transitions from an alkaline pH (8.6) at its source to extremely acidic conditions (pH 3.7) after receiving mining effluents, with a critical increase in electrical conductivity and solids load. Hydrochemically, the water is classified as calcium-magnesium sulfate, exceeding the permissible limits of Class D of the RMCH (Regulations on Water Pollution Issue), as established by the Environmental Law, Law No. 1333. observations made in field suggest that the variability in the rainfall regime, with intense and localized events, directly influences the dynamics of sediment transport and accumulation downstream, a phenomenon that exacerbates the environmental risk.

This situation presents a significant social concern, given that the local population depends on the river for agricultural irrigation, especially during periods of irregular weather patterns. The findings confirm that natural attenuation is insufficient, validating the need to implement applied research solutions. In this context, the use of electrocoagulation is proposed as a sustainable and efficient technology for contaminant removal, aiming to restore water quality and ensure the region's economic security and health.

Keywords

Hydrochemistry, Acid Mine Drainage (AMD), Ichalaya River, Sustainable Development, Electrocoagulation.

1. INTRODUCCIÓN

La minería en el occidente boliviano constituye un motor económico histórico. No obstante, la persistencia de pasivos ambientales y las dinámicas de explotación actual plantean severas presiones sobre la sostenibilidad de los recursos hídricos en ecosistemas altoandinos. Un caso crítico se sitúa en el municipio de Carabuco (Provincia Eliodoro Camacho, La Paz), donde la Mina Matilde, históricamente una de las mayores productoras de zinc y plomo a nivel nacional y actualmente operada bajo régimen cooperativista, genera

Drenajes Ácidos de Mina (DAM) que se vierten de forma continua sobre la microcuenca del Río Ichalaya (Chuquimia et al, 2023).

Bajo la óptica del Desarrollo Sostenible, el impacto de los DAM trasciende el desequilibrio hidroquímico. El Río Ichalaya representa la única fuente de subsistencia hídrica para los cantones de Putina y Chaguaya antes de su desembocadura final en el Lago Titicaca. No obstante, el sistema hidrológico se ve condicionado por escenarios de variabilidad climática atípica, caracterizados por eventos de precipitación intensos, prolongados pero intermitentes. Esta dinámica no solo lava las escombreras expuestas, sino que moviliza sedimentos con altas cargas metálicas hacia las zonas bajas de la cuenca, incrementando la vulnerabilidad ecológica y social de los pobladores(Chuquimia et al, 2023; Cáceres et al, 2013).

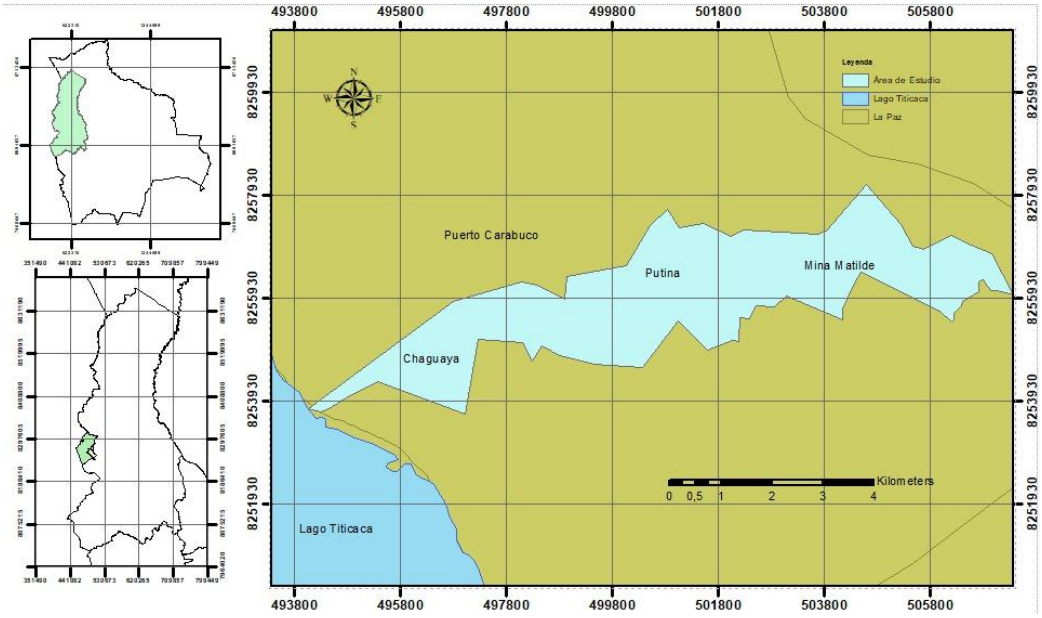
Frente a este escenario, las estrategias tradicionales de remediación pasiva o atenuación natural resultan insuficientes para salvaguardar la seguridad alimentaria de las comunidades que dependen del recurso para el riego agrícola. Por consiguiente, esta investigación plantea un enfoque interdisciplinario: utilizar el diagnóstico hidroquímico estacional del Río Ichalaya para fundamentar la viabilidad y diseño de un sistema de electrocoagulación. Esta tecnología de investigación aplicada se perfila como una alternativa limpia, eficiente y de baja huella ambiental, capaz de remover metales pesados en origen y devolver la aptitud de uso al recurso, conciliando el rigor científico con la sensibilidad social andina.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Área de Estudio y Red de Monitoreo

La investigación se desarrolló a una altitud promedio de 4,300 m.s.n.m. en la microcuenca del Río Ichalaya, delimitada geográficamente entre las coordenadas 15°46’15.16” a 15°47’33.18” Latitud Sur y 68°56’39.66” a 69°2’55.89” Longitud Oeste, (Chuquimia et al, 2023) Figura 1.

Figura 24 Área de estudio Mina Matilde – Río Ichalaya *(Chuquimia et al, 2023)*



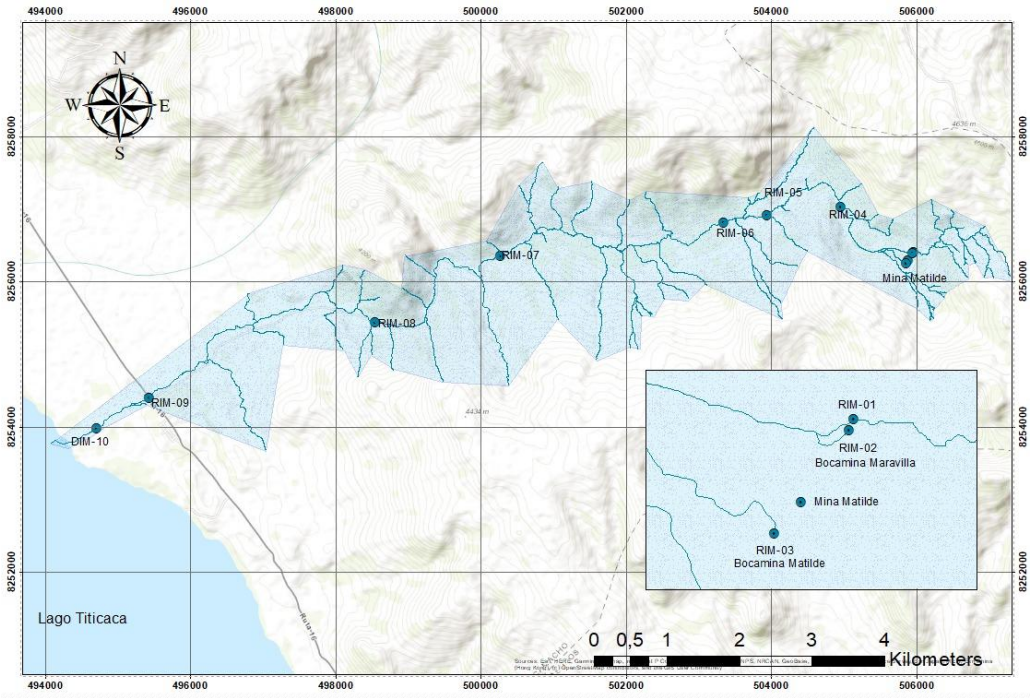
Para la evaluación del cuerpo hídrico, se estableció una red de monitoreo compuesta por diez (10) estaciones estratégicas distribuidas bajo criterios de estaciones base (aguas arriba de la actividad), de tendencia (trayecto y aportes) y de flujo. Las coordenadas UTM de los puntos de muestreo se detallan en la Tabla 1 y cuya ubicación se pueden observar en la Figura 2.

Tabla 17 Coordenadas de ubicación de los puntos de muestreo en la microcuenca Ichalaya (WGS84, UTM Zona 19L) *(Chuquimia et al, 2023)*

Código	Nombre de punto de muestreo	Coordenadas		Altitud
		Este [m]	Norte [m]	[m]
RIM-01	Nacientes del río Ichalaya	505966	8256407	4329,0
RIM-02	Bocamina Maravilla	505960	8256392	4325,0
RIM-03	Bocamina Matilde	505863	8256254	4308,8
RIM-04	Confluencia Ichalaya Matilde	504964	8257035	4167,8
RIM-05	Antes de la comunidad Putina	503950	8256919	4146,2
RIM-06	Después de la comunidad Putina	503356	8256808	4032,6

RIM-07	Confluencia Ichalaya con afluentes	500272	8256362	3953,7
RIM-08	Villa Molino	498548	8255442	3868,0
RIM-09	Puente Chaguaya	495431	8254399	3867,0
RIM-10	Salida Lago Titicaca	494714	8253976	4246,0

Figura 25 Puntos de muestreo sobre el Río Ichalaya y Mina Matilde (Chuquimia et al, 2023)



Diseño Experimental y Campañas de Muestreo

Se efectuaron dos campañas de muestreo estacionales representativas (Chuquimia et al, 2023): la primera en época seca (07 de julio de 2022), recolectando las 10 muestras planificadas, y la segunda en época húmeda (10 de marzo de 2023). En esta última, el punto RIM-10 no presentó flujo hídrico superficial debido a desvíos antrópicos con fines agrícolas, reduciendo las muestras a 9. Las mediciones físicas y la conservación de muestras se rigieron bajo protocolos estandarizados del Standard Methods for the examination of water and wastewater (2017) y directrices de la Organización Mundial de la Salud (World Health Organization, 2017).

Técnicas Analíticas e Instrumentación

Los parámetros fisicoquímicos in situ (pH, conductividad eléctrica - CE, temperatura, potencial óxido-reducción - ORP y oxígeno disuelto - OD) se determinaron mediante un equipo multiparamétrico ProQuatro y un Hanna HI 98130. Los análisis de laboratorio se ejecutaron en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ-UMSA). El análisis iónico de aniones se resolvió por fotometría utilizando un equipo Hach DR/2400; los sólidos disueltos y suspendidos se determinaron por gravimetría, y la acidez/alcalinidad total mediante volumetría. Finalmente, la cuantificación de metales pesados disueltos se llevó a cabo mediante Espectrometría de Absorción Atómica de Alta Resolución con el equipo Analytik Jena ContrAA 800. (Allard, 1993; Rodier & Legube, 1989)

Fundamento e investigación aplicada: Electrocoagulación (EC)

Como solución tecnológica sostenible frente a la carga de contaminantes identificados en los DAM, se evaluó a escala de laboratorio el proceso de electrocoagulación utilizando un reactor discontinuo provisto de electrodos de Zinc y Acero Inoxidable. El principio de la EC radica en la generación in situ de especies coagulantes mediante la disolución electrolítica del ánodo. Esto promueve la neutralización de cargas y la formación de complejos insolubles con los metales pesados en solución, forzando su precipitación en forma de hidróxidos estables y facilitando su remoción al prescindir sustancialmente de la dosificación externa de sustancias químicas.

3. RESULTADOS

Los resultados de los diferentes parámetros analíticos evaluados durante los ciclos de estiaje y lluvias se exponen en las tablas consecuentes (Chuquimia et al, 2023). El balance iónico de los análisis de cationes y aniones arrojó un error global inferior al 10%, validando el control de calidad analítico del laboratorio del IIQ-UMSA.

Tabla 18 Resultados de mediciones de parámetros fisicoquímicos in situ

	Época de estiaje					Época de lluvia				
Código	pH	CE [µS/cm]	T [°C]	ORP [mV]	OD [mg/L]	pH	CE [µS/cm]	T [°C]	ORP [mV]	OD [mg/L]

RIM-01	8,62	390,0	16,0	127	8,94	7,05	333,2	8,1	23	6,52
RIM-02	7,50	960,0	12,5	116	6,48	7,12	1807,0	11,4	64	4,87
RIM-03	3,75	2300,0	12,7	-1	6,09	4.02	2104,0	11,6	-24	4,33
RIM-04	5,41	1919,0	10,3	74	6,99	6,48	1106,0	15,0	13	4,50
RIM-05	6,50	1750,0	11,4	70	6,99	6,29	1014,0	15,4	58	4,63
RIM-06	6,70	1590,0	16,0	-47	5,83	6.06	846,0	17,3	62	3,67
RIM-07	6,73	1310,0	13,8	-10	6,47	6,90	834,0	15,9	-8	3,99
RIM-08	7,05	1170,0	14,0	7	6,60	7,49	815,0	15,5	102	4,86
RIM-09	6,92	1180,0	18,5	130	6,12	7,49	1048,0	21,7	106	3,83
RIM-10	7,05	1200,0	18,7	134	6,07					

CE = Conductividad Eléctrica; T = Temperatura; ORP = Potencial Oxido Reducción; OD = Oxígeno Disuelto.

Tabla 19 Resultados de mediciones de sólidos en el cuerpo de agua

Código	**Sólidos**							
	Época de estiaje				**Época de lluvia**			
	Ssed [mL/L]	**SDT [mg/L]**	**SST [mg/L]**	**ST [mg/L]**	**Ssed [mL/L]**	**SDT [mg/L]**	**SST [mg/L]**	**ST [mg/L]**
RIM-01	0,00	163	0	163	0,01	60	2	62
RIM-02	0,20	724	26	750	1,75	2020	16	2036
RIM-03	5,33	3108	98	3206	1,40	2920	50	2970
RIM-04	3,70	2310	96	2406	1,00	400	30	430
RIM-05	2,50	2114	42	2156	1,20	900	46	946
RIM-06	7,50	1582	62	1644	0,80	300	40	340
RIM-07	1,25	1198	34	1232	0,20	480	36	516
RIM-08	0,25	1044	18	1062	0,10	300	22	322
RIM-09	0,11	1184	6	1190	0,00	180	2	182
RIM-10	0,11	1152	0	1152				

Ssed = Sólidos Sedimentables; SDT = Sólidos Disueltos Totales; SST = Sólidos Suspendidos Totales; ST = Sólidos Totales.

Tabla 20 Resultados de análisis de Acidez y Alcalinidad

Código	Análisis de acidez y Alcalinidad					
	Época de estiaje			Época de húmeda		
	Ac total [meq/L]	Ac min [meq/L]	Alc tot [mg/L]	Ac total [meq/L]	Ac min [meq/L]	Alc tot [mg/L]
RIM-01	0,09	0,00	56,95	0,13	0,00	35,68
RIM-02	1,83	0,00	137,49	20,76	0,00	168,40
RIM-03	17,85	0,33	0,00	22,16	0,07	0,00
RIM-04	12,91	0,00	9,76	0,76	0,00	11,42
RIM-05	11,41	0,00	11,39	6,11	0,00	12,13
RIM-06	7,25	0,00	33,36	4,68	0,00	74,21
RIM-07	4,69	0,00	63,46	2,51	0,00	69,22
RIM-08	2,23	0,00	59,39	1,97	0,00	161,26
RIM-09	2,32	0,00	43,12	0,53	0,00	74,21
RIM-10	2,52	0,00	34,17			

Ac total = Acidez Total; Ac min = Acidez Mineral; Alc tot = Alcalinidad Total

4. DISCUSIÓN

Diagnóstico hidroquímico y degradación ambiental (RMCH)

El análisis revela que las nacientes del río (RIM-01) exhiben una excelente calidad, con un pH marcadamente alcalino (8,62). No obstante, el influjo del DAM procedente de la Bocamina Matilde (RIM-03) induce un quiebre crítico del equilibrio iónico: el pH colapsa drásticamente hasta 3,75 en época seca y 4,02 en época húmeda Figura 3, elevando de forma paralela la conductividad eléctrica hasta valores de 2300 y 2104 µS/cm respectivamente, Figura 4.

Figura 26 *Variación del pH en el cuerpo del Río Ichalaya en la zona de estudio* (Chuquimia et al, 2023)

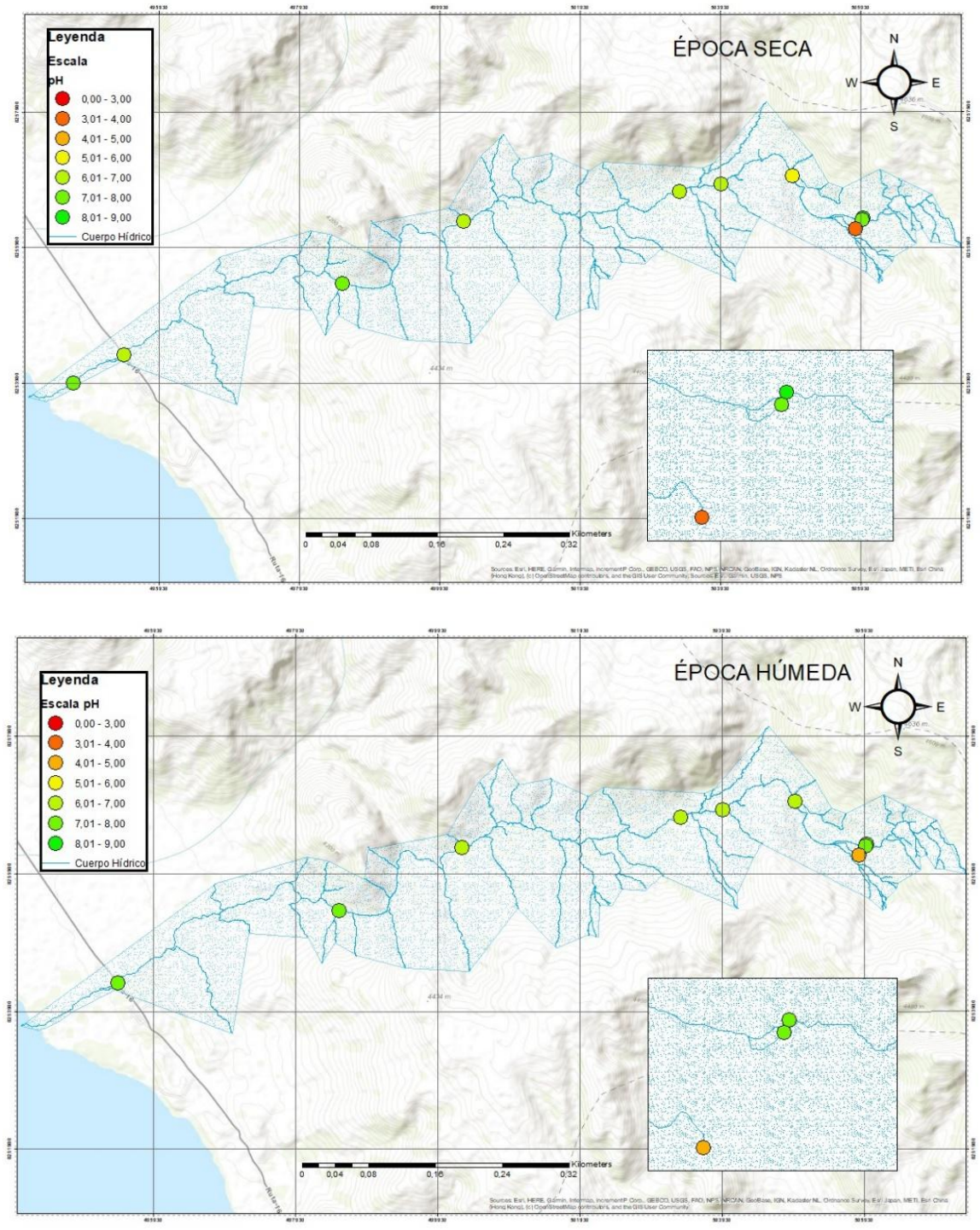
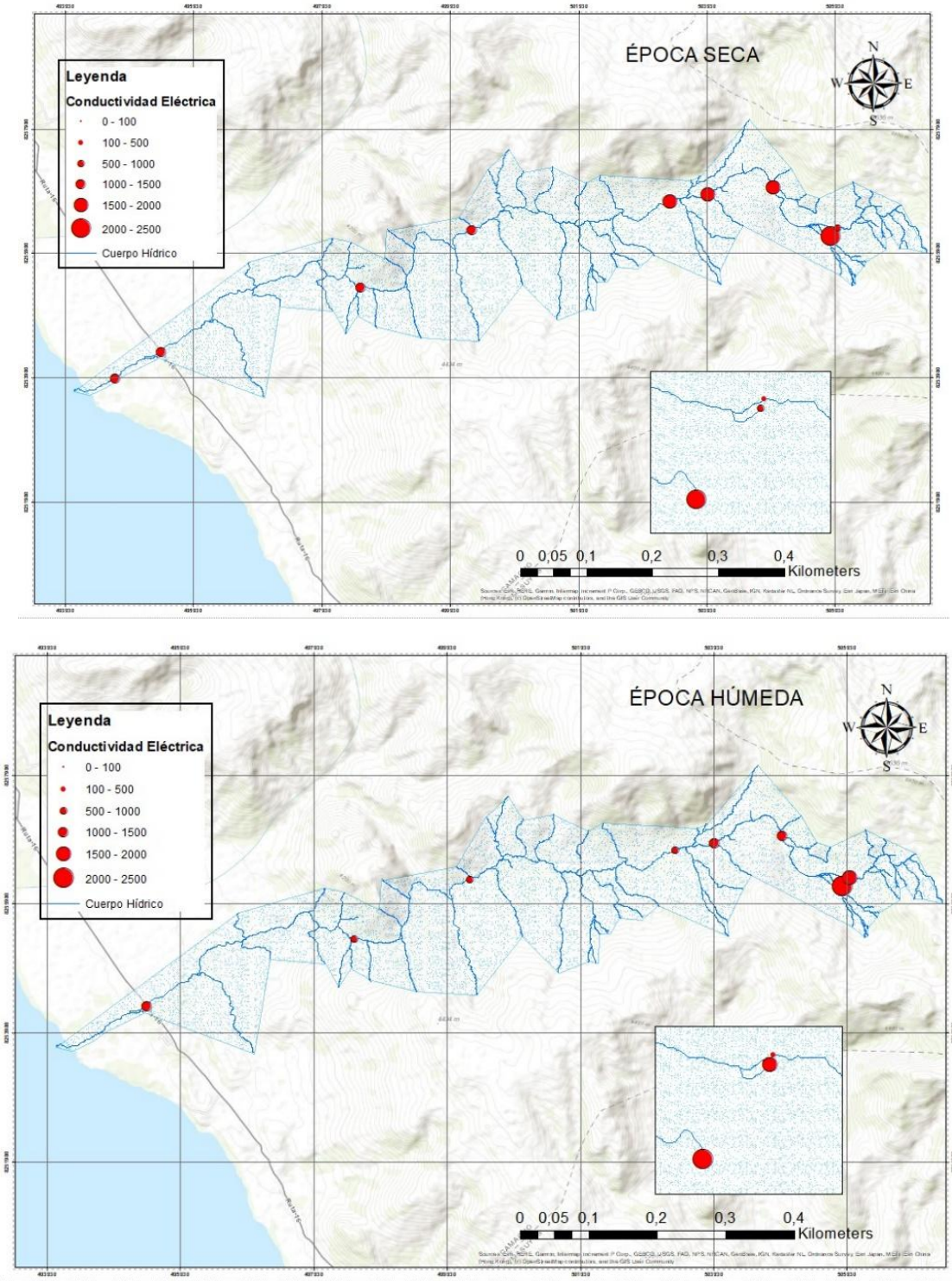


Figura 27 *Variación de la conductividad eléctrica en el cuerpo del Río Ichalaya en la zona de estudio* (Chuquimia et al, 2023)



Consecuentemente, el cuerpo de agua transita hacia una tipología hidroquímica sulfatada cálcica-magnésica altamente mineralizada (Tabla 5 y Figura 5,6).

Tabla 21 *Resultados de balance iónico en muestras de rio Ichalaya* (Chuquimia et al, 2023)

Código	Época Seca			Época Húmeda		
	Σ cationes [meq/L]	Σ aniones [meq/L]	Balance iónico [%]	Σ cationes [meq/L]	Σ aniones [meq/L]	Balance iónico [%]
RIM-01	3,33	3,69	5,20	4,40	5,14	7,74
RIM-02	13,04	12,75	1,12	30,37	36,51	9,19
RIM-03	34,90	41,46	8,60	38,85	34,88	5,39
RIM-04	30,49	34,73	6,49	11,63	11,88	1,09
RIM-05	27,6	30,66	5,87	16,26	15,44	2,58
RIM-06	23,63	28,20	8,82	13,70	14,77	3,75
RIM-07	19,72	23,41	8,54	12,51	12,47	0,16
RIM-08	17,49	17,35	0,39	14,33	15,62	4,31
RIM-09	17,85	18,22	1,02	14,41	16,78	7,60
RIM-10	17,95	18,89	2,57	-	-	-

Figura 28 *Diagrama de cajas y bigotes de análisis de muestras de agua Rio Ichalaya* (Chuquimia et al, 2023)

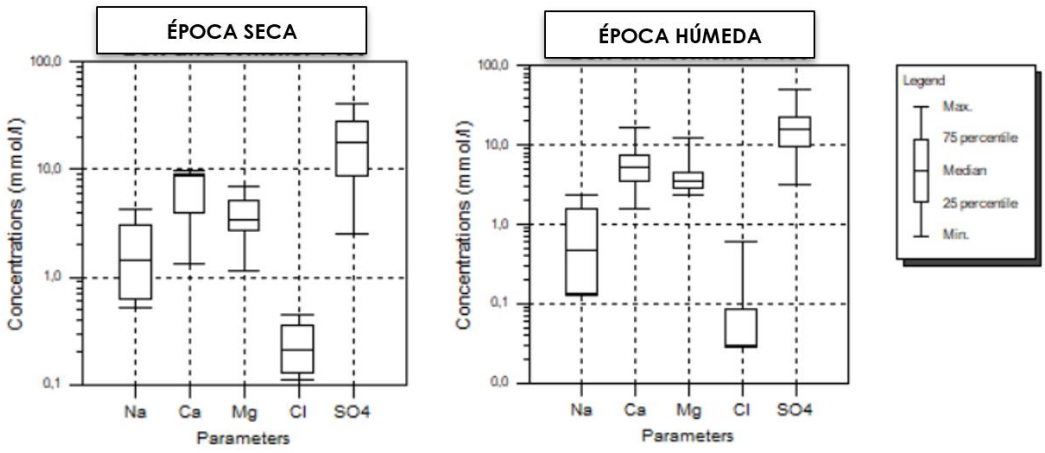
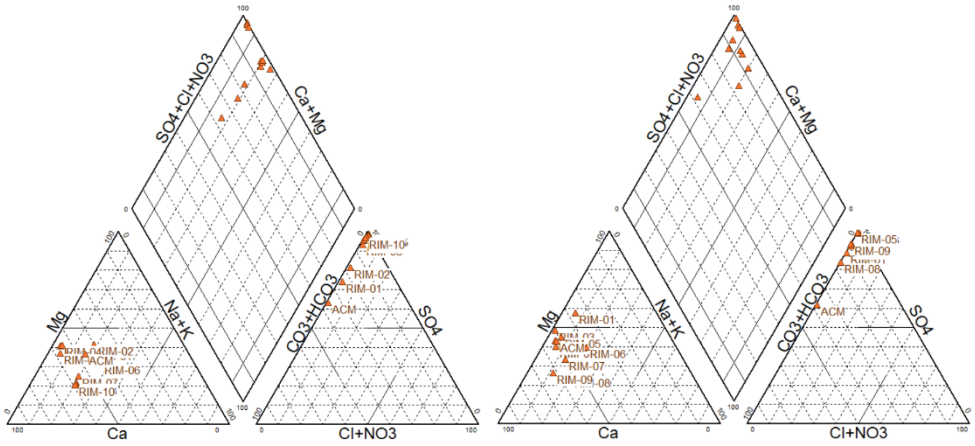


Figura 29 *Gráfico de Piper de los análisis realizados en Rio Ichalaya* (Chuquimia et al, 2023)

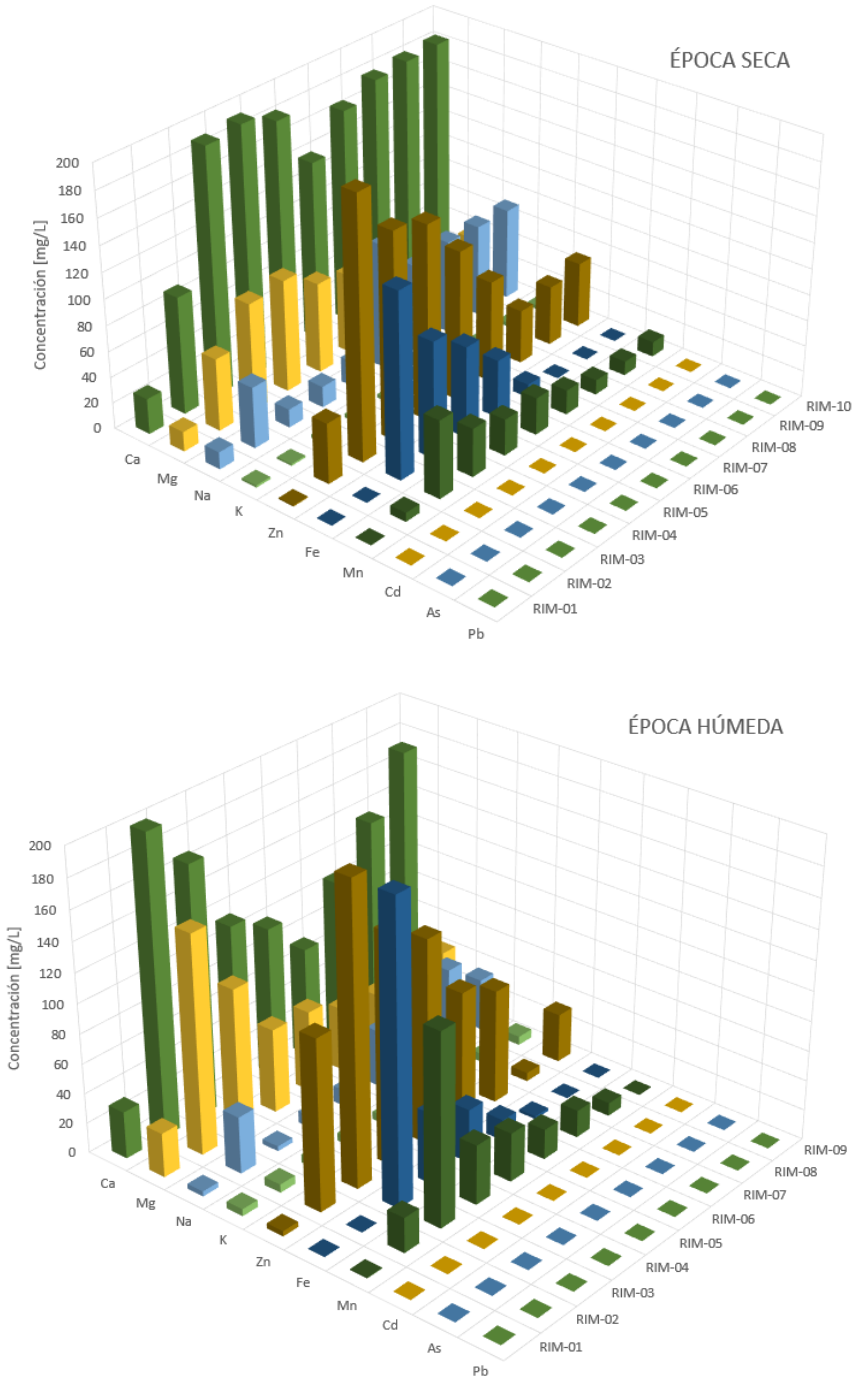


Respecto de la presencia y concentración de los elementos Fe, Zn, Mn, As, Pb y Cd en la microcuenca del río Ichalaya están estrechamente ligadas a las condiciones de acidez (pH bajo) provocadas por los drenajes de la Mina Matilde.

Los hallazgos específicos para estos elementos según la época estacional, Figura 7 son:

1. Hierro (Fe), Zinc (Zn) y Manganeso (Mn): Estos elementos representan los aportes metálicos más significativos en la zona y presentan un comportamiento similar en ambas épocas, con concentraciones que disminuyen a medida que el agua se aleja de las bocaminas.
2. Cadmio (Cd), Plomo (Pb) y Arsénico (As): Las concentraciones de estos tres elementos son bajas en comparación con el hierro y el zinc, aunque siguen siendo detectables y superan las normas en varios puntos.

Figura 30 *Variación de los niveles de cationes y metales en los puntos de muestreo* (Chuquimia et al, 2023)



Por tanto, de acuerdo a la variabilidad estacional existe una atenuación natural en ambas épocas, la concentración de estos metales disminuye en el trayecto del río debido al aporte

de afluentes naturales que diluyen la carga contaminante. El impacto del caudal en la época húmeda, a pesar de haber mayor dilución por lluvias, el incremento del flujo hídrico dentro de la mina parece lixiviar una mayor carga de iones (especialmente Zn, Fe y Mn) hacia el río. Respecto de la Clasificación del cuerpo del agua por la presencia de estos metales y la acidez, la mayor parte del cuerpo de agua después de la mina supera los límites permisibles de la **Clase D** del Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica (RMCH, 1995), quedando catalogado como un recurso degradado no apto para actividades primarias.

Vulnerabilidad social y exposición al riesgo por alteración hídrica durante la temporada de precipitaciones.

Un hallazgo crítico en términos de Desarrollo Sostenible radica en el comportamiento hidrológico del punto final (RIM-10). Durante la época de lluvias (marzo 2023), se registró una anomalía crítica: el caudal del río descendió a cero antes de ingresar al Lago Titicaca. Las observaciones de campo determinaron que los comunarios de la zona desvían agua del rio Ichalaya para irrigar cultivos locales. Esta práctica obedece a dinámicas de precipitación atípicas e intermitentes, donde periodos secos prolongados obligan a la población a utilizar el agua disponible a pesar de su visible coloración naranja, generada por la presencia de precipitados hidróxidos de hierro y altas densidades de sólidos disueltos totales. Este hecho transfiere de forma directa la carga metálica de sulfatos, zinc, hierro y plomo hacia suelos agrícolas andinos, configurando un riesgo inminente e invisible para la seguridad alimentaria regional.

Sustentación tecnológica de la electrocoagulación

Si bien el Río Ichalaya manifiesta un proceso de neutralización natural aguas abajo gracias al aporte de afluentes limpios, recuperando valores de pH próximos a la neutralidad (7,05), la conductividad eléctrica se mantiene persistentemente elevada en el rango de 1048 a 1200 µS/cm. Esto demuestra que la dilución natural disfraza la presencia de metales disueltos, pero no remueve la carga iónica tóxica, inhabilitando el agua para un uso agrícola seguro a largo plazo.

La integración de la electrocoagulación (EC) como investigación aplicada responde de forma directa a esta limitación. Las pruebas de laboratorio preliminares demostraron que,

al someter el efluente a densidades de corriente controladas, el hierro y otros metales disueltos se precipitan de forma acelerada mediante mecanismos de co-precipitación y adsorción en la matriz de hidróxido de zinc generada por el ánodo. El sistema logró remociones significativas de carga iónica y sólidos disueltos en tiempos de tratamiento optimizados, eliminando la acidez mineral residual sin incrementar el volumen de lodos que producen las plantas convencionales de neutralización con cal. La EC se consolida así como un modelo tecnológico interdisciplinario viable para ser operado bajo esquemas comunitarios y descentralizados en Carabuco.

Perspectivas de continuidad de proyecto

La integración el Desarrollo Sostenible y la Transferencia Tecnológica (Universidad-Sociedad) es precisamente lo que transforma un proyecto de investigación con alto impacto y rigor académico, siendo justamente lo que se pretende realizar con la base de los estudios realizados.

La presente investigación se alinea de manera directa con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la Agenda 2030, respondiendo específicamente al ODS 6 (Agua Limpia y Saneamiento), al ODS 12 (Producción y Consumo Responsables) y al ODS 15 (Vida de Ecosistemas Terrestres).

El desarrollo de un sistema de electrocoagulación *in situ* rompe la contradicción tradicional entre el desarrollo económico extractivo y la conservación ambiental. Al mitigar la acidez y remover la carga metálica en la microcuenca del río Ichalaya, el proyecto no solo protege la biodiversidad acuática, sino que garantiza la resiliencia hidro-alimentaria de las comunidades vulnerables frente al cambio climático y los pasivos mineros ambientales, promoviendo un modelo de gobernanza hídrica sostenible en el contexto de la minería nacional.

Se propone en este sentido, la implementación y transferencia tecnológica hacia los actores reales (cooperativistas y comunarios) sea viable, la universidad debe proponer un mecanismo de traducción tecnológica (pasar de la escala de laboratorio a la realidad social). Se puede plantear a través de tres fases estratégicas:

A. Modelo de transferencia hacia el sector cooperativista (mitigación en la fuente)

El sector cooperativista suele carecer de capital para plantas de tratamiento convencionales. La propuesta de transferencia debe basarse en la asistencia técnica y la coinversión. Alianzas Estratégicas (Universidad - Estado - Cooperativa) proponiendo que la UMSA, a través del IIQ, actúe como el brazo tecnológico para el diseño de celdas de electrocoagulación modulares con sistemas de operación simplificada.

B. Modelo de transferencia hacia las comunidades (monitoreo e involucramiento social)

La transferencia hacia las comunidades agrarias y ganaderas de Puerto Carabuco no es solo entregar agua limpia, sino empoderarlas en la defensa de su recurso. Para ello establecer por ejemplo comités del agua, así capacitar a los comunarios en metodologías de monitoreo visual y participativo (medición de pH con tiras reactivas de bajo costo o potenciómetros portátiles, observación de la coloración del río Ichalaya). Si la comunidad aprende a medir el pH antes y después de la implementación del sistema, se genera una validación social del proyecto de la universidad.

Modelo de Transferencia Tecnológica y Sostenibilidad

Para viabilizar la transición de los hallazgos de laboratorio hacia el entorno operativo de la Mina Matilde y las comunidades del río Ichalaya, se plantea una estrategia de transferencia basada en tres ejes:

- Eje Técnico-Productivo (Cooperativas): Implementación de reactores modulares de electrocoagulación de bajo costo y fácil operación, reduciendo la barrera económica que históricamente posterga la remediación ambiental en este sector.
- Eje Social-Comunitario: Capacitación a los usuarios del agua de riego en el monitoreo participativo de parámetros críticos (pH y conductividad) para asegurar la transparencia y sostenibilidad del tratamiento a largo plazo.
- Eje Académico-Institucional: Consolidar una línea de investigación activa en la Universidad Mayor de San Andrés que actúe como consultora social y científica para el diseño de soluciones tecnológicas limpias aplicadas a pasivos mineros en el altiplano boliviano.

Al proponer la transferencia a las cooperativas, se debe mencionar que la electrocoagulación genera lodos electroquímicos. Un punto muy riguroso sería proponer en la transferencia que la universidad también asesorará en el confinamiento o estabilización de esos lodos (por ejemplo, su encapsulamiento en matrices de cemento o arcilla para ladrillos), cerrando así un ciclo de economía circular.

5. CONCLUSIONES

- Impacto hidroquímico crítico y localizado: Se demostró que las descargas de Drenaje Ácido de Mina (DAM) provenientes de la Mina Matilde, particularmente de su bocamina principal, fracturan severamente el equilibrio hidroquímico de la microcuenca del Río Ichalaya. El sistema experimenta una transición drástica desde condiciones basales óptimas (pH alcalino de 8.62) hacia una acidez extrema (pH de 3.75 en época seca) y un incremento exponencial de la conductividad eléctrica y la carga de sólidos sedimentables. Esta firma hidroquímica sulfatada cálcica-magnésica sitúa al cuerpo hídrico fuera de los límites de protección ambiental de la Clase D del RMCH de Bolivia, tipificándolo como un recurso degradado.
- Vulnerabilidad social y riesgo a la seguridad alimentaria: La dinámica estacional expuso una paradoja crítica para el desarrollo sostenible de la región de Carabuco: durante las épocas de menor disponibilidad hídrica o ciclos de lluvias irregulares (caracterizados por precipitaciones intensas pero puntuales), las comunidades de los cantones de Putina y Chaguaya desvían la totalidad del caudal del río para el riego de sus cultivos. Este aprovechamiento forzado transfiere de forma directa una alta carga acumulada de metales pesados (Fe, Zn, Mn, Cd, Pb, As) hacia los suelos agrícolas andinos, transformando un pasivo ambiental minero en un riesgo inminente para la seguridad alimentaria y la salud pública local.
- Insuficiencia de la atenuación natural y urgencia tecnológica: Si bien el Río Ichalaya manifiesta procesos de neutralización natural aguas abajo gracias al aporte de afluentes limpios, recuperando valores de pH próximos a la neutralidad, los niveles de conductividad eléctrica y metales disueltos permanecen peligrosamente

elevados (~1200 µS/cm). Esto confirma que la dilución natural es mecánicamente insuficiente para restaurar la aptitud de riego seguro del recurso, validando la urgencia científica de migrar hacia un modelo de investigación aplicada.

- Viabilidad de la electrocoagulación como solución sostenible: Las pruebas experimentales preliminares a escala de laboratorio confirman que el proceso de electrocoagulación (EC) es una alternativa tecnológica limpia, altamente eficiente y económicamente viable para la remoción en origen de la carga metálica del DAM. Al no requerir la dosificación masiva de insumos químicos neutralizantes ni generar los volúmenes críticos de lodos inestables de los métodos convencionales, la EC se consolida como un sistema idóneo para su futura escalabilidad y adaptación en la zona.
- Estrategia de transferencia y co-gestión con actores locales: El éxito en la mitigación del DAM a largo plazo requiere trascender el entorno del laboratorio mediante un modelo de gobernanza hídrica. La modularidad y la relativa simplicidad operativa de la electrocoagulación abren una ruta efectiva para la transferencia tecnológica y la co-gestión con el sector cooperativista minero y las comunidades agrícolas. Al capacitar a los operadores locales en el control del sistema y dotar a las comunidades de herramientas para un monitoreo comunitario participativo, la universidad se posiciona como un catalizador de resiliencia climática y sostenibilidad, devolviendo la autonomía en la protección del recurso hídrico a los habitantes de la cuenca.

6. REFERENCIAS

1. Chuquimia Ninahuanca, R. R., Valdez Castro, S., Choque Aspiazu, R., & Quintanilla Aguirre, J. (2023). Water quality in the Ichalaya River – Mine Matilde. *Revista Boliviana de Química, 40*(4), 25–34. https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.4.3
2. Cáceres, L., Ramos, O., Valdez, S., Choque, R., Fernandez, S., Sracek, O., & Bhattacharya, P. (2013). Fraction of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca. Environmental Monitoring and Assessment, 185(12), 9979–9994. https://doi.org/10.1007/s10661-013-3306-0

3. American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater (23rd ed.). Washington, DC: American Public Health Association.
4. World Health Organization. (2017). Guidelines for drinking-water quality (4th ed.). Geneva: World Health Organization.
5. Allard, M. (1993). Guía operativa GEMS (Sistema global de monitoreo ambiental) / Agua (3ª ed.). Mendoza, Argentina: pp. 1–14.
6. Rodier, J., & Legube, B. (1989). Análisis de las aguas (1ª ed.). Barcelona, España: Editorial Omega, pp. 101–105.
7. Bolivia. (1995, 8 de diciembre). Reglamento en Materia de Contaminación Hídrica. Decreto Supremo N° 24176. infoleyes.com. https://bolivia.infoleyes.com/norma/2238/reglamento-en-materia-de-contaminaci%C3%B3n-h%C3%ADdrica-rmch

COMUNICACIONES CIENTÍFICAS

EFECTO DEL CONTENIDO DE AGUA DEL BIOETANOL EN LA PRODUCCIÓN CATALÍTICA DE ETILENO

(Comunicación)

M.Sc. BRAYAN ANDRÉS CANCARI MAMANI
andrescancari@gmail.com

Semblanza:

Brayan Andrés Cancari Mamani es investigador en formación en el área de Ingeniería Química, vinculado al Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ) de la UMSA. Su trayectoria científica se ha desarrollado en investigación experimental aplicada a procesos catalíticos y tecnologías sostenibles, participando como becario de la Cooperación Sueca ASDI en proyectos relacionados con el escalamiento de procesos químicos renovables.

Ha trabajado en estudios sobre producción catalítica de etileno a partir de bioetanol mediante reactores de lecho fijo (PBR) y catalizadores, evaluando variables operativas para optimizar el desempeño del proceso. Su formación integra conocimientos en ingeniería de procesos, catálisis heterogénea, análisis experimental y desarrollo de tecnologías químicas sostenibles.

Resumen

La producción de etileno a partir de bioetanol renovable representa una alternativa sostenible frente a los procesos petroquímicos convencionales. En este estudio se evaluó el efecto del contenido de agua del bioetanol (70%, 96% y 99,8%) en la deshidratación catalítica hacia etileno en un reactor de lecho fijo en fase gaseosa, utilizando un catalizador P/HZSM-5. Asimismo, se analizaron variables operativas como la temperatura (300, 350 y 400 °C) y el WHSV. El catalizador fue preparado por impregnación de fósforo y caracterizado mediante DRX, FT-IR y fisisorción de N_2. Los resultados indicaron que la modificación con fósforo conserva la estructura tipo MFI, aunque reduce moderadamente la cristalinidad y las propiedades texturales. En la evaluación catalítica, la temperatura de

350 °C presentó el mejor equilibrio entre conversión y selectividad. Bajo estas condiciones y con WHSV de 7,26 h^{-1}, el bioetanol al 96% mostró el mejor desempeño global, alcanzando 95,8% de conversión y 69,7% de selectividad a etileno. El bioetanol al 70% presentó menores valores debido a la mayor formación de dietil éter, mientras que el bioetanol al 99,8% favoreció reacciones secundarias, como la formación de propileno. En conclusión, el contenido de agua del bioetanol influye directamente en el desempeño del proceso, siendo un nivel intermedio el más adecuado para optimizar el balance entre conversión y selectividad hacia etileno.

Palabras clave: bioetanol, etileno, deshidratación catalítica, HZSM-5, contenido de agua, reactor de lecho fijo.

1. INTRODUCCIÓN

El etileno es una de las materias primas más relevantes de la industria petroquímica, debido a su papel como precursor de polímeros, resinas e intermediarios químicos de amplio uso industrial. Entre sus principales aplicaciones se encuentran la producción de polietileno, cloruro de vinilo, óxido de etileno y otros compuestos de alto valor agregado, lo que lo convierte en un insumo estratégico dentro de múltiples cadenas productivas (Zimmermann & Walzl, 2009). Sin embargo, su obtención convencional se basa principalmente en el craqueo térmico con vapor de materias primas fósiles, una tecnología madura y altamente integrada a complejos petroquímicos, pero caracterizada por un elevado consumo energético y una importante carga ambiental asociada al uso de recursos no renovables (Sun & Wang, 2014); (Zimmermann & Walzl, 2009).

Frente a este escenario, el bioetanol ha adquirido creciente interés como molécula plataforma para la obtención de combustibles y productos químicos de origen renovable. Desde el punto de vista productivo, el bioetanol se obtiene por fermentación de biomasa y puede emplearse tanto en mezclas combustibles como en rutas de valorización química, lo que amplía su relevancia dentro de los procesos de transición energética y aprovechamiento de recursos renovables (Walker, 2018); (Soccol et al., 2022). No obstante, una limitación importante radica en que el etanol disponible industrialmente no siempre se presenta en estado anhidro, ya que la separación completa del sistema etanol–agua está

restringida por la formación de un azeótropo. En consecuencia, alcanzar altas purezas requiere etapas adicionales de deshidratación, como destilación azeotrópica, destilación extractiva o adsorción en tamices moleculares, lo que incrementa la complejidad técnica y los costos del proceso (Gómez-Castro et al., 2025); (Walker, 2018)

En este contexto, la deshidratación catalítica de etanol hacia etileno constituye una alternativa prometedora frente a la ruta petroquímica convencional. Esta transformación puede desarrollarse a temperaturas moderadas en presencia de catalizadores ácidos, con menor severidad operacional que el steam cracking y con potencial para integrarse a esquemas de producción más sostenibles (Sun & Wang, 2014); (Zhang et al., 2008). Sin embargo, la reacción no depende únicamente de la temperatura o del tiempo de contacto, sino también de la naturaleza ácido-estructural del catalizador y de la composición de la alimentación. En particular, la presencia de agua puede modificar el equilibrio entre rutas competitivas, afectar la conversión del etanol y alterar la selectividad entre etileno y productos secundarios, como dietil éter, propileno y otros hidrocarburos ligeros (Sun & Wang, 2014); (Huang et al., 2022); (Wu & Wu, 2017).

Entre los catalizadores más estudiados para esta reacción destacan las zeolitas tipo HZSM-5, debido a su estructura MFI, elevada estabilidad térmica y propiedades ácidas ajustables, que favorecen la deshidratación de etanol con altos niveles de actividad catalítica (Sun & Wang, 2014); (Zhang et al., 2008). No obstante, la fuerte acidez de estas zeolitas también puede promover reacciones secundarias y acelerar fenómenos de desactivación. Por ello, la modificación con fósforo ha sido propuesta como una estrategia para moderar la acidez efectiva, reducir la formación de subproductos y mejorar la selectividad hacia etileno (Fang et al., 2014). Aun así, la respuesta del sistema catalítico frente a distintas concentraciones de agua en la alimentación continúa siendo un aspecto de interés científico y tecnológico, especialmente cuando se busca trabajar bajo condiciones más cercanas a corrientes reales de bioetanol hidratado (Fang et al., 2014); (Huang et al., 2022).

Bajo esta perspectiva, resulta pertinente estudiar de manera específica el efecto del contenido de agua del bioetanol sobre la producción catalítica de etileno. En el presente trabajo, esta problemática se aborda mediante la evaluación experimental de la

deshidratación de bioetanol con diferentes grados de hidratación en un reactor de lecho fijo en fase gaseosa, empleando una zeolita HZSM-5 modificada con fósforo como catalizador. El análisis de esta variable no solo permite comprender mejor la relación entre conversión, selectividad y composición de la alimentación, sino que también aporta evidencia útil para la valorización del bioetanol como materia prima renovable en la obtención de compuestos petroquímicos estratégicos.

METODOLOGÍA

a. *Preparación del catalizador*

Se empleó como precursor una zeolita comercial NH_4-ZSM-5 con relación Si/Al de 28 (NIST8852, Sigma-Aldrich). Previamente, la zeolita fue calcinada en atmósfera de aire a 400 °C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1}, con el fin de obtener la forma protónica HZSM-5.

La modificación con fósforo se realizó mediante impregnación en seco utilizando una solución acuosa de H_3PO_4 al 85%. El volumen de impregnación se definió en función del volumen total de poro de la zeolita (0,21 cm^3 g^{-1}). Para alcanzar una carga final de 5% p/p de fósforo, el proceso se llevó a cabo en tres etapas consecutivas, incorporando aproximadamente 1,7% p/p en cada una. Después de cada etapa, el sólido fue secado en aire a 90 °C durante 16 h.

Finalmente, el material se calcinó en aire a 500 °C durante 4 h en una mufla Nabertherm GmbH, obteniéndose el catalizador P/HZSM-5 (5% P).

2. *Caracterización del catalizador*

La identificación estructural de HZSM-5 y P/HZSM-5 se realizó por DRX en un difractómetro Miniflex (Rigaku) con radiación Cu Kα (λ = 1.5406 Å), operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas se registraron entre 5°–50° (2θ), con 0.02° s^{-1} y 1 s por paso, y se procesaron con X'Pert HighScore Plus para el análisis de fases y comparación estructural.

Las propiedades texturales se determinaron por adsorción-desorción de N_2 a 77 K (Micromeritics 3Flex). Las muestras fueron desgasificadas en FlowPrep 060 (100 °C, 1 h; 350 °C, 4 h). El área superficial se obtuvo por BET, y la microporosidad y distribución de poro mediante t-Plot y BJH.

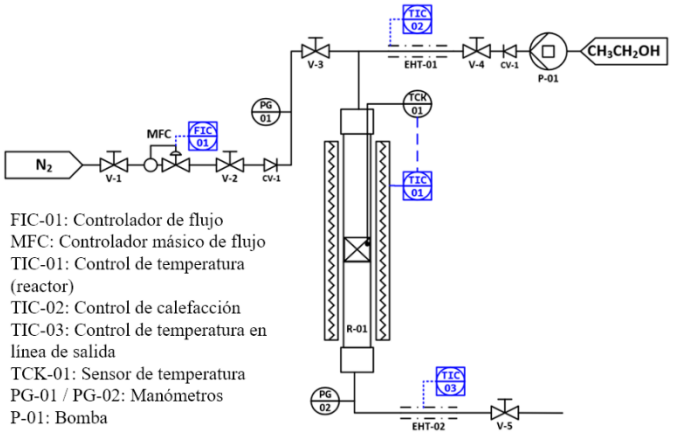
La caracterización FT-IR se realizó en un IRXross (Shimadzu) con ATR de diamante, en el rango 4000–600 cm^{-1}, con 45 barridos a temperatura ambiente, permitiendo identificar grupos funcionales y evaluar cambios estructurales y superficiales del catalizador.

3. *Adecuación del reactor*

El reactor consistió en un microreactor de lecho fijo conformado por un tubo de cuarzo de 10 mm de diámetro interno y 50 cm de longitud con placa fritada para soportar el catalizador. La alimentación de bioetanol fue impulsada por una bomba HPLC (Reaxus LS CLASS), evaporada en una línea calefaccionada y mezclada con nitrógeno antes de ingresar al reactor. La temperatura se controló con un horno eléctrico y un controlador Omron E5CN-H, mientras que el flujo de N_2 se reguló mediante un MFC (Aalborg).

El sistema incluyó monitoreo de presión y una línea de salida calefaccionada para evitar condensación y permitir el muestreo de productos gaseosos. Esta configuración permitió operar bajo condiciones controladas de alimentación, temperatura y flujo, adecuadas para evaluar la deshidratación de bioetanol a etileno..

Figura 1. Diagrama de Flujo Sistema de Reacción (PFD)



Fuente: Elaboración Propia

1. *Evaluación catalítica*

Antes de cada ensayo, el catalizador fue acondicionado in situ en flujo de nitrógeno a 300 °C durante 2 h, con el objetivo de eliminar especies adsorbidas y estabilizar el sistema. La evaluación catalítica se realizó en un microreactor de lecho fijo a 1 bar, utilizando 0,25 g de P/HZSM-5. El bioetanol se alimentó mediante una bomba HPLC a 0,04 mL min^{-1}, con

nitrógeno como gas portador en relación molar 2:1, obteniéndose un tiempo de residencia aproximado de 1,6 s.

El estudio se desarrolló en dos etapas: primero, se evaluó el efecto de la temperatura (300, 350 y 400 °C) con etanol al 96 % v/v para determinar la condición óptima; luego, se analizó el efecto del contenido de agua empleando bioetanol al 70, 96 y 99,8 % v/v, manteniendo constantes las demás variables. En estas condiciones, los valores de WHSV fueron 5,29, 7,26 y 7,57 h^{-1}, respectivamente. El seguimiento de la reacción se realizó durante 5 h por ensayo, mediante toma periódica de muestras gaseosas a la salida del reactor. Los productos gaseosos y líquidos se analizaron por cromatografía de gases en un equipo Shimadzu GC-14B equipado con detector FID y columna capilar HP-PLOT Q. Los compuestos gaseosos se determinaron en condiciones isotérmicas, mientras que los productos líquidos se analizaron mediante un programa de temperatura. La conversión de etanol y la selectividad relativa de los productos se calcularon a partir de las áreas cromatográficas y de los factores de respuesta determinados experimentalmente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

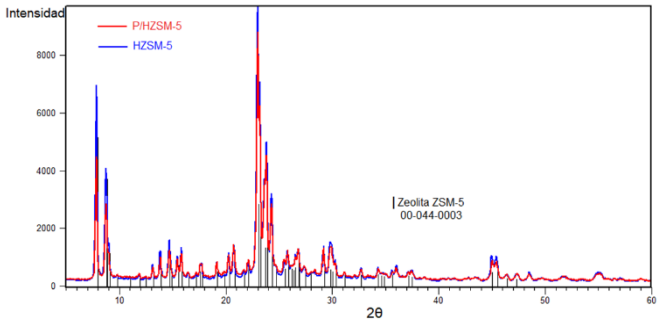
Los resultados se analizan en dos ejes principales: las propiedades estructurales y texturales del catalizador P/HZSM-5, y su desempeño en la deshidratación de bioetanol a etileno. Primero, se evalúa el efecto de la modificación con fósforo sobre la estructura cristalina y las propiedades superficiales de la zeolita. Luego, se estudia la influencia de la temperatura en la conversión de etanol y la selectividad, para definir la condición óptima. Finalmente, se analiza el efecto del contenido de agua en la producción de etileno, relacionándolo con las rutas de reacción y los cambios texturales del catalizador.

1. Caracterización del catalizador

Los patrones de difracción de rayos X muestran que tanto la zeolita HZSM-5 como la modificada con fósforo (P/HZSM-5) conservan las señales características de la estructura cristalina tipo MFI, lo que indica que el proceso de impregnación no genera colapso estructural. Sin embargo, se observa una disminución en la intensidad de los picos del material modificado, lo que sugiere una reducción moderada de la cristalinidad. Este comportamiento se atribuye al efecto de la incorporación de fósforo sobre la red zeolítica

y es consistente con los resultados generales del estudio, donde se concluye que la modificación preserva la estructura, aunque con una ligera pérdida de cristalinidad.

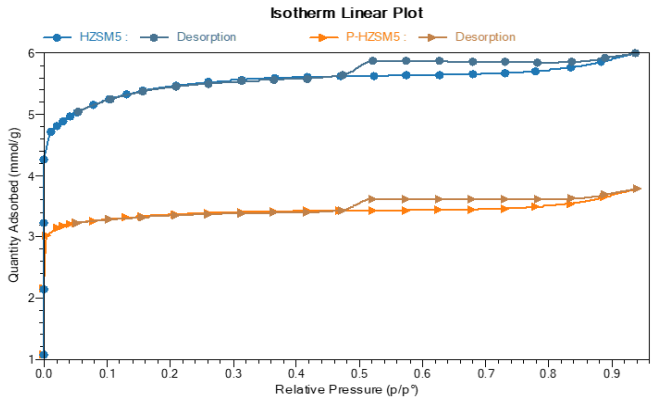
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de zeolitas HZSM-5 y P/HZSM-5 (5% P)



Fuente: Elaboración Propia

La incorporación de fósforo en la zeolita HZSM-5 reduce la accesibilidad del sistema poroso, como evidencian las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno. Los parámetros texturales (área superficial, volumen microporoso y resultados de BET, t-Plot y BJH) muestran que la impregnación con fósforo modifica tanto la estructura como la textura del catalizador, afectando la disponibilidad de sitios activos. Esto es clave, ya que la accesibilidad a los microporos influye directamente en la conversión y la distribución de productos.

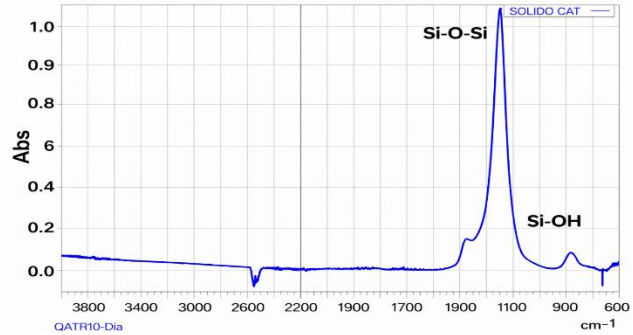
Figura 3. Comparación de las isotermas de fisisorción para las muestras de zeolitas HZSM-5 y P/HZSM-5



Fuente: Elaboración Propia

La evidencia obtenida por espectroscopía infrarroja refuerza esta interpretación. En la Figura 3, "Espectro infrarrojo de la muestra analizada obtenido mediante LabSolutions IR", se mantienen las bandas asociadas al esqueleto característico de la zeolita, lo cual confirma que la estructura fundamental del material se conserva tras la modificación.

Figura 4. Espectro infrarrojo de la muestra analizada obtenido mediante LabSolutions IR



Fuente: Elaboración Propia

En términos de discusión, la convergencia entre DRX, fisisorción de N2 y FT-IR permite establecer una conclusión clara para esta subsección: el fósforo no destruye la estructura tipo MFI, pero sí introduce cambios suficientemente relevantes en la cristalinidad y en las propiedades texturales como para esperar un efecto directo sobre el comportamiento catalítico del sólido. Este resultado constituye la base interpretativa para comprender posteriormente la variación en conversión y selectividad observada durante la reacción.

Tabla 1. Resumen de propiedades texturales del catalizador P/HZSM-5 (5% m/m de P)

Método	Propiedad	P/HZSM-5	Unidad
BET	Área superficial total	301,24 ± 0,52	m^2/g
BET	Volumen total de poros	0,13	cm^3/g
t-Plot	Área de microporos	261,21	m^2/g
t-Plot	Volumen de microporos	0,10	cm^3/g
BJH	Ancho de poro promedio	40,85	Å

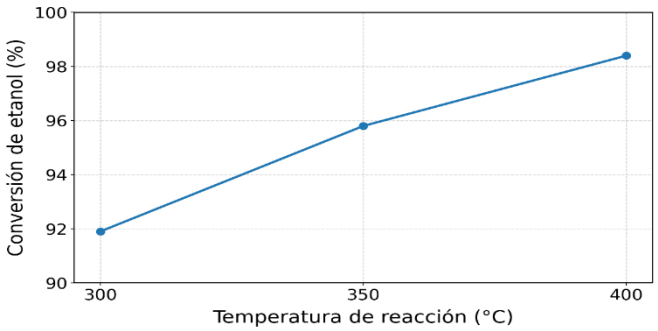
Fuente: Elaboración Propia

1. *Efecto de la temperatura de reacción*

La tendencia general puede observarse en la Figura 5. En términos generales, la conversión aumentó con la temperatura, lo cual refleja el incremento esperado en la velocidad global

de reacción en un sistema catalítico de deshidratación de alcoholes. Sin embargo, este aumento de conversión no fue suficiente por sí solo para definir la mejor condición de operación, debido a que la temperatura también afectó de forma importante la selectividad de productos.

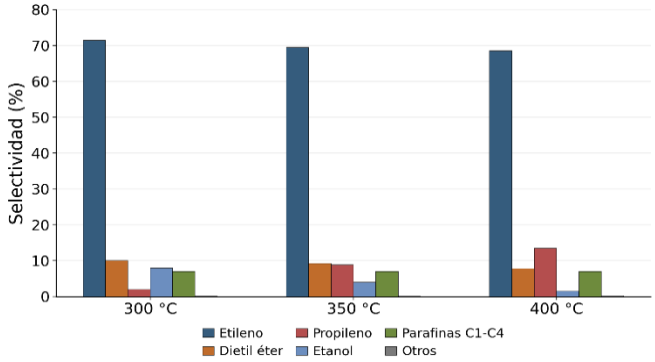
Figura 5. Perfil de conversión de etanol en función de la temperatura de reacción



Fuente: Elaboración Propia

La evolución de la selectividad relativa se presenta en la Figura 6. A 300 °C se observó una mayor selectividad a etileno, aunque con menor conversión global; en cambio, a 400 °C aumentó la formación de propileno, lo que evidencia una intensificación de rutas secundarias. Bajo este balance, 350 °C representó la condición más adecuada, al ofrecer el mejor compromiso entre conversión y selectividad hacia etileno. Por ello, esta temperatura fue seleccionada como condición de referencia para el análisis posterior del efecto del contenido de agua del bioetanol.

Figura 6. Selectividad relativa de productos a diferentes temperaturas tras 5 h de reacción sobre P/HZSM-5 (5% m/m P)

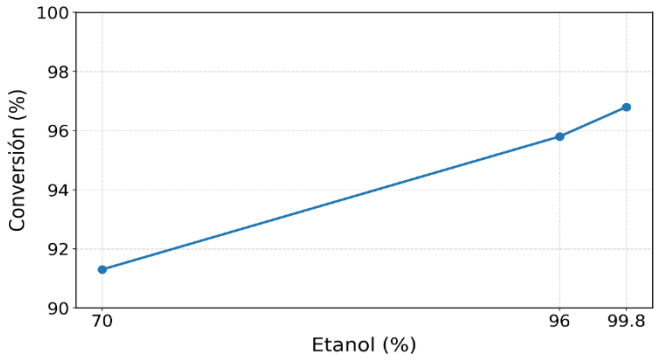


Fuente: Elaboración Propia

1. *Efecto del contenido de agua del bioetanol*

Definida la temperatura de trabajo, se estudió la influencia del contenido de agua del bioetanol sobre el desempeño catalítico a 350 °C. Los resultados de conversión se resumen en la figura 7, donde se observa que la conversión aumentó con la pureza del etanol, desde 91,3 % para la alimentación al 70 % hasta 96,8 % para el bioetanol al 99,8 %. No obstante, la mayor conversión no coincidió con el mejor desempeño global del sistema, lo que demuestra que esta variable debe interpretarse de manera conjunta con la selectividad.

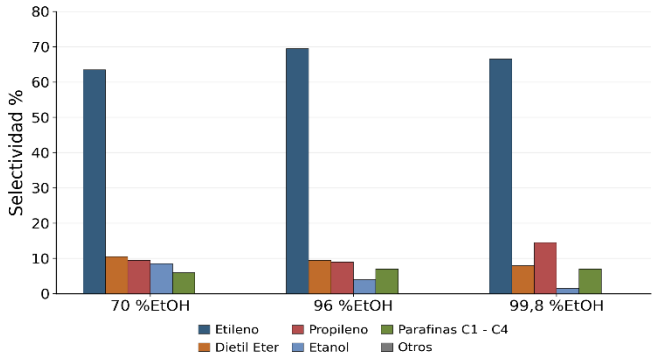
Figura 7. Conversión de etanol a distintas concentraciones etanol en de agua a 350 °C



Fuente: Elaboración Propia

La distribución de productos puede representarse mediante la Figura 6. Bajo 350 °C y WHSV de 7,26 h^{-1}, el bioetanol al 96 % presentó el mejor comportamiento integral, con 95,8 % de conversión y 69,7 % de selectividad a etileno. En contraste, con bioetanol al 70 % se registró una menor conversión y una mayor formación de dietil éter, mientras que con bioetanol al 99,8 % se obtuvo una conversión ligeramente mayor, pero acompañada de una disminución de la selectividad por incremento de propileno. Estos resultados indican que el agua no actúa únicamente como diluyente, sino como una variable que modifica el equilibrio entre rutas competitivas de reacción. En consecuencia, una composición intermedia de agua favorece el mejor balance entre conversión y selectividad hacia etileno.

Figura 8. Selectividad relativa de productos tras 5 h de reacción a diferentes concentraciones de etanol

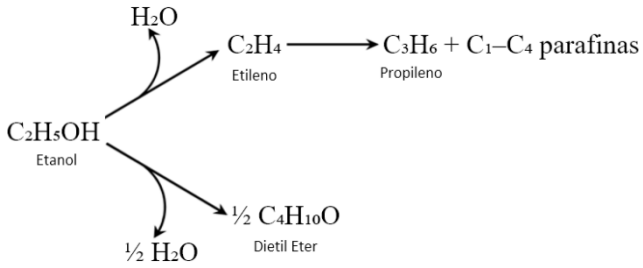


Fuente: Elaboración Propia

1. *Rutas de reacción y propiedades del catalizador usado*

La interpretación de los resultados catalíticos puede complementarse con el análisis de las rutas de reacción observadas durante la conversión de etanol. En la Figura 9 se muestra que el etanol se transforma principalmente por deshidratación directa hacia etileno, aunque también puede seguir una ruta secundaria de deshidratación bimolecular hacia dietil éter. Además, el etileno formado puede participar en reacciones consecutivas que conducen a propileno y a parafinas ligeras en el intervalo C1–C4. Esta representación es consistente con la evolución experimental de productos observada al variar tanto la temperatura como el contenido de agua en la alimentación.

Figura 9. Esquema de reacción simplificada para la conversión de etanol a etileno y otros compuestos

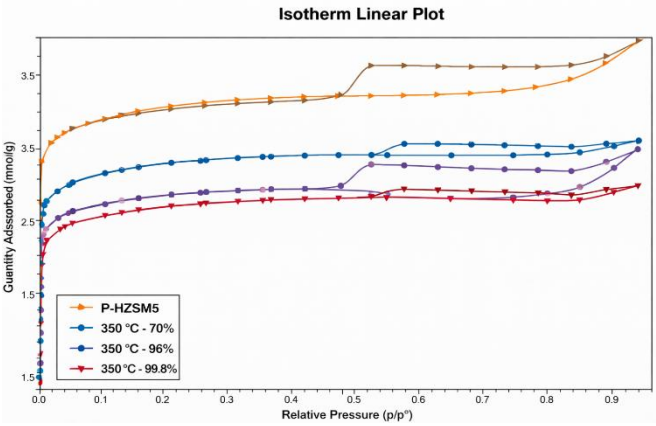


Fuente: Elaboración Propia

El análisis textural del catalizador usado evidenció cambios posteriores a la reacción. Las isotermas (Figura 10) muestran una disminución del volumen adsorbido y del área superficial, más pronunciada en condiciones anhidras, lo que sugiere pérdida de

accesibilidad microporosa por obstrucción interna y posible formación de depósitos carbonosos. En conjunto, estos resultados indican que el mejor desempeño con bioetanol al 96 % se debe a un equilibrio entre alta reactividad, menor formación de rutas secundarias y mejor conservación de las propiedades del catalizador.

Figura 10. Isotermas de adsorción–desorción de N_2 de las muestras usadas a 350 °C con diferentes contenidos de etanol



Fuente: Elaboración Propia

CONCLUSIONES

La modificación de HZSM-5 con fósforo permitió obtener un catalizador que conservó la estructura tipo MFI, aunque con una disminución moderada de la cristalinidad y de las propiedades texturales. En términos catalíticos, la temperatura de 350 °C presentó el mejor equilibrio entre conversión de etanol y selectividad hacia etileno, por lo que resultó la condición más adecuada para evaluar el efecto del contenido de agua en la alimentación.

El contenido de agua del bioetanol influyó directamente en el desempeño del proceso. Bajo 350 °C y WHSV de 7,26 h^{-1}, el bioetanol al 96 % mostró el mejor comportamiento global, alcanzando 95,8 % de conversión y 69,7 % de selectividad a etileno. En contraste, el bioetanol al 70 % favoreció una mayor formación de dietil éter, mientras que el bioetanol al 99,8 % promovió reacciones secundarias, principalmente hacia propileno. En conjunto, estos resultados evidencian que un contenido intermedio de agua favorece el mejor balance entre conversión y selectividad hacia etileno

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo de la Cooperación Sueca ASDI, cuyo respaldo dentro del subprograma de escalamiento de procesos químicos renovables permitió desarrollar y completar el proyecto. Asimismo, se agradece al IIDEPROQ por proporcionar el laboratorio, los instrumentos y la guía técnica indispensables para la implementación del sistema y la realización de las pruebas.

Referencias bibliográficas

- Fang, Y., Zhang, H., Li, X., Huang, H., Xin, H., Lu, M., Li, M., & Li, X. (2014). Ethylene Production from Ethanol Over Metal/Phosphorus-Modified ZSM-5 Catalysts. Energy and Environment Focus, 3(3), 227-235. https://doi.org/10.1166/eef.2014.1105
- Gómez-Castro, F. I., Reynel-Ávila, H. E., Romero-Izquierdo, A. G., Gutiérrez-Antonio, C., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., Lara-Montaño, O. D., May-Vázquez, M. M., & Hernández, S. (2025). Overcoming the Ethanol/Water Azeotrope: A Review on Advanced Technologies for Bioethanol Purification. Engineering Reports, 7(10), e70451. https://doi.org/10.1002/eng2.70451
- Huang, H., Fang, T., Liu, H., Zhou, H., Chen, D., Jia, W., Liu, M., Li, J., & Zhu, Z. (2022). Ethanol-to-hydrocarbons reaction over HZSM-5: Enhanced ethanol/ethylene into C3+ hydrocarbons conversion by pristine external Brönsted acid sites. Microporous and Mesoporous Materials, 335, 111824. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111824
- Soccol, C. R., Pereira, G. A. G., Dussap, C.-G., & Vandenberghe, L. P. de S. (2022). Liquid Biofuels: Bioethanol. Springer Nature.
- Sun, J., & Wang, Y. (2014). Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals. ACS Catalysis, 4(4), 1078-1090. https://doi.org/10.1021/cs4011343
- Walker, G. M. (2018). Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol. Bookboon.
- Wu, C.-Y., & Wu, H.-S. (2017). Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM-5 Catalyst. ACS Omega, 2(8), 4287-4296. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00680

- Zhang, X., Wang, R., Yang, X., & Zhang, F. (2008). Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. Microporous and Mesoporous Materials, 116(1), 210-215. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.004
- Zimmermann, H., & Walzl, R. (2009). Ethylene. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/14356007.a10_045.pub3

POTENCIAL FOTOPROTECTOR DE DOS TOLAS DEL GENERO *PARASTREPHIA* DEL ALTIPLANO BOLIVIANO

(Comunicación)

Lic. ERIK CLAVIJO SANTIAGO TARQUI
eclavijov@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Erik Ricardo Clavijo Villafuerte

Licenciado en Ciencias Químicas por la Universidad Mayor de San Andrés, desarrolla investigaciones en el área de Productos Naturales del Instituto de Investigaciones Químicas. Colaborador en el Libro "Avances en estudios científicos de plantas del Altiplano Boliviano para determinar sus potenciales aplicaciones", Asistente de investigación en diferentes proyectos de investigación con la cooperación Suiza (COSUDE) y Japonesa (JICA), también en proyectos IDH.

Actualmente cursa la maestría en Ciencias Químicas en la Universidad Mayor de San Andrés y cuenta con una certificación IPMA Nivel D.

Su trabajo se centra en el estudio fotoquímico de plantas y la evaluación de compuestos con potencial actividad farmacológica.

Resumen

Las especies ***Parastrephia lepidophylla*** (***supu tola***) **y** ***Parastrephia lucida*** (***uma tola***) se distribuyen ampliamente en la región andina de Sudamérica (Perú, Chile, Argentina y Bolivia), donde son utilizadas como forraje, leña y en medicina tradicional. Estas plantas se desarrollan en condiciones de alto estrés ambiental, caracterizadas por intensa radiación UV, bajas temperaturas y suelos áridos, lo que favorece la producción de metabolitos secundarios con posibles actividades fotoprotectoras y antioxidantes, como los compuestos fenólicos. Sin embargo, la escasez de estudios químicos y biológicos ha contribuido a su uso inadecuado, generando presión sobre estas especies y riesgos ecológicos, culturales y económicos para las comunidades altoandinas.

En este estudio se evaluaron la actividad fotoprotectora, antioxidante y el contenido de compuestos fenólicos de ambas especies. Se obtuvieron extractos etanólicos, hidroalcohólicos y fracciones de acetato de etilo a partir del material vegetal mediante técnicas convencionales. A partir de estas fracciones se aislaron seis compuestos fenólicos, identificados mediante RMN y LC-MS como tres flavonoides y tres derivados del ácido cinámico.

Los extractos y compuestos fueron evaluados mediante los métodos ABTS y DPPH para actividad antioxidante, Folin-Ciocalteu para fenoles totales, y espectroscopía UV para determinar el potencial fotoprotector en las regiones UVB (280–320 nm) y UVA (320–400 nm). Los resultados evidenciaron un alto potencial fotoprotector, destacando los extractos etanólicos (SSPF: 12,5 para *P. lepidophylla* y 11,1 para *P. lucida* a 30 ppm), en correlación con su elevado contenido fenólico.

Estos hallazgos sugieren que estas especies constituyen una alternativa prometedora para el desarrollo de productos fotoprotectores naturales con actividad antioxidante.

Introducción

La radiación ultravioleta (UV) en las regiones UVA (320-400 nm) y UVB (280-320 nm), es uno de los factores principales del daño celular, desarrollo de enfermedades como el cáncer de piel y fotoenvejecimiento cutáneo (Bohórquez-ballén & Salle, 2007) (Merin et al., 2018). Para ello el desarrollo de productos con características fotoprotectoras se convierte en una necesidad más que todo en las regiones de alta exposición solar. Los filtros solares sintéticos actualmente generan efectos adversos tanto al medio ambiente como a la salud humana como contaminación acuática, reacciones alérgicas y desequilibrios hormonales. (Llamuca Ll., 2024)

El estudio de compuestos naturales con capacidad fotoprotectora tuvo un creciente interés. Extractos naturales y compuestos bioactivos provenientes de plantas han demostrado tener efecto fotoprotector, compuestos como flavonoides, polifenoles, carotenoides y taninos además de poseer propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y reparadoras del daño celular. (Saewan & Jimtaisong, 2014)

Estos compuestos aparte de ayudar a la planta en su protección de la radiación solar, podrían ser los precursores del desarrollo de productos fitoterapeuticos naturales más seguros y ambientalmente sostenibles.

Por ello, la evaluación científica de extractos vegetales y su capacidad para mitigar los efectos de la radiación UV es una línea de investigación con alto valor aplicado y relevancia biológica. (Saewan & Jimtaisong, 2014)

La importancia de la investigación tiene el propósito de aislar e identificar compuestos y extractos con principios activos en especies del genero *Parastrephia* recolectadas en la región Andina de Bolivia, lo que servirá como marcador químico de estandarización para este género y se podrá realizar varios estudios de actividades terapéuticas.

Las plantas de genero Parastrephias o mejor conocidas como tolas son arbustos que crecen en condiciones relativamente extremas, ya que se desarrollan a alturas entre 3500-4200 msnm, soportan un clima seco y frio, debido a la altitud recibe una radiación UV alta. Las tolas tienen propiedades medicinales que son utilizadas tradicionalmente por las comunidades quechuas y Aymaras de la región, para tratar diferentes afecciones como ser dolores de estómago, resfríos, mal de aire y otros. Estas propiedades tanto las medicinales como su resistencia a condiciones extremas nos hacen pensar que la Tola tiene un potencial fitoquímico de gran importancia para su estudio y de esta forma darle un valor agregado y disminuir su uso indiscriminado para leña y forraje. La determinación de la bioactividad en extractos fracciones y compuestos presentes en especies vegetales (metabolitos secundarios) de la región andina de Bolivia puede tener una aplicación farmacológica y un impulso en la economía de la región. (Clavijo, 2023)

La falta de estudios químicos y biológicos en especies vegetales de amplia distribución en el Altiplano de Bolivia, como ***Parastrephia lepidophylla*** (Supu Tola) y ***Parastrephia lucida*** (Uma Tola), ha contribuido al uso inadecuado de estas plantas típicas de los ecosistemas andinos los cuales son empleados principalmente como leña y forraje para el ganado camélido y ovino.

En los últimos años, la creciente demanda de leña en actividades como la producción de yeso (yeseras) y en panaderías de zonas urbanas ha incentivado una tala intensiva, muchas

veces realizada sin criterios técnicos, extrayendo las plantas desde la raíz sin considerar su tamaño, edad o capacidad de regeneración. A esto se suma el sobrepastoreo, que impide la regeneración natural de las plántulas, ya sea por consumo directo o por el pisoteo constante del ganado.

Como resultado, ambas especies están siendo amenazadas(Agencia Peruana de Noticias, 2021)(Alzérreca et al., 2002), lo que representa un riesgo ecológico, cultural y económico para las comunidades altoandinas que dependen de estos recursos.

Por otra parte, estudios preliminares sobre el género ***Parastrephia*** han evidenciado la presencia de compuestos fenólicos bioactivos, como fenilpropanoides con propiedades antimicrobianas, antiinflamatorias y antiproliferativas, (Dalmeida et al., 2012) así como una alta absorbancia en el rango UV-Vis (200–400 nm), lo que les confiere un importante potencial fotoprotector (Clavijo, 2023). Estos hallazgos apuntan a un prometedor uso medicinal e industrial de estas especies.

En este contexto, es fundamental promover **investigaciones químicas y biológicas** orientadas al estudio de las especies del genero ***Parastrephias*** presentes en el Altiplano boliviano, con el fin de caracterizar sus compuestos bioactivos y evaluar su potencial farmacológico e industrial, promoviendo al mismo tiempo un uso sostenible que armonice la conservación del ecosistema con el aprovechamiento racional de sus recursos naturales.

Metodologia

Las muestras vegetales ***Supu tola y Uma tola*** fueron recolectadas durante los años 2022 y 2023 en las comunidades de Chacala y Chita en el municipio de Uyuni en Potosí-Bolivia. Las muestras fueron depositadas en el Herbario Nacional de Bolivia e identificadas por los especialistas de dicha institución siendo las muestras vegetales ***Parastrephia lepidophylla*** **Wedd y *Parastrephia lucida* (Meyen)** Cabrera respectivamente

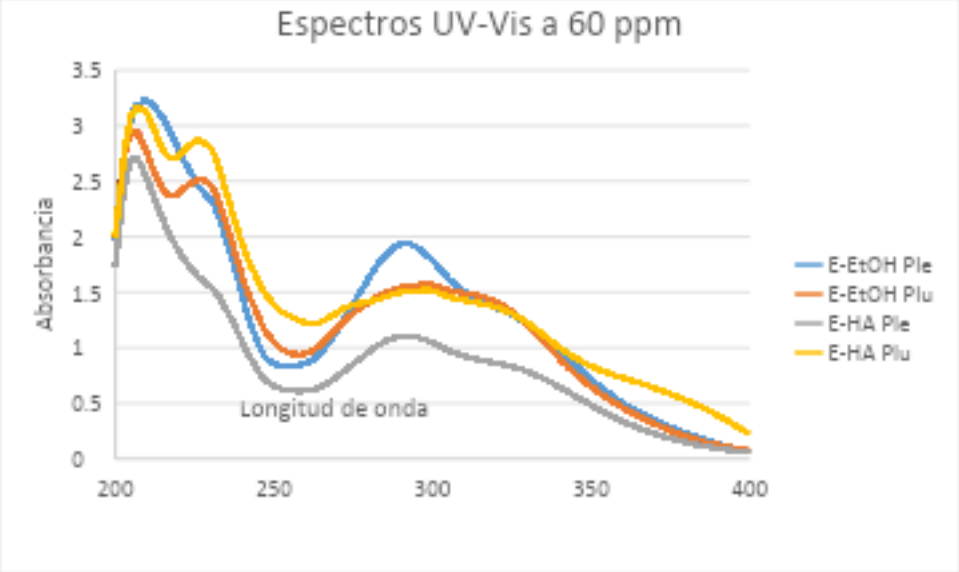
La obtención de los extractos etanolicos (E-EtOH), extractos hidro-alcoholicos (E-HA) fueron realizados por técnicas de maceración por 72 horas, la fracción de acetato de etilo (F-AcOEt) fue obtenida por extracción liquido-liquido, y la obtención de fracciones ricas en compuestos fenólicos y compuestos activos aislados fueron obtenidos por técnicas cromatograficas (VLC, Sephadex LH-20, HPLC-PREP).

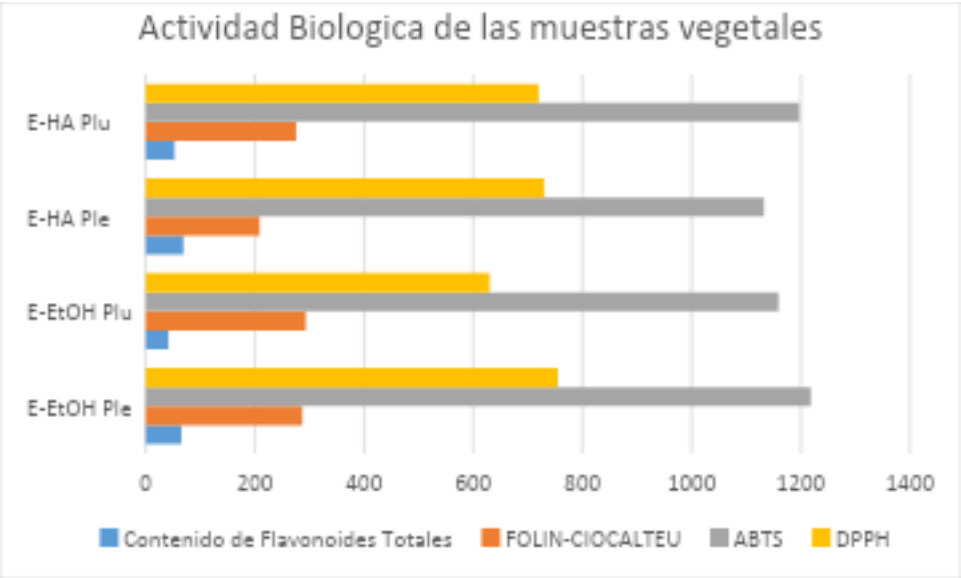
Para sus caracterizaciones estructurales se utilizaron técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y espectrofotometría UV-Vis, también por técnicas cromatograficas como cromatografía liquida acoplada a masas (LC-MS).

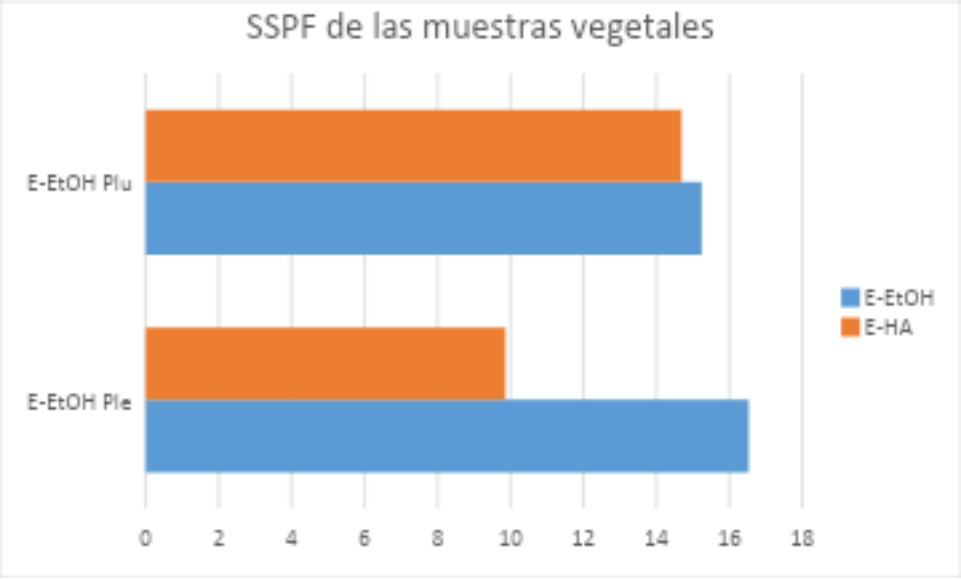
La determinaron 4 actividades biológicas siendo; contenido de flavonoides totales, contenido fenólico total mediante el método de Folin-Ciocalteu con ligeras modificaciones, actividad antioxidante mediantes las técnicas inhibidora de radicales libres (ABTS) y la técnica de captación de radicales libres (DPPH) ambas con ligeras modificaciones.

Para el potencial fotoprotector los extractos fracciones y compuestos aislados fueron evaluados por un espectrofotómetro UV-Vis en un rango de 200 y 400 nm y con sus espectros obtener sus absorbancias en las regiones UVA y UVB, su factor de protección solar (SSPF) y su lambda crítico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN







CONCLUSIONES

Los extractos y compuestos fueron evaluados mediante los métodos ABTS y DPPH para actividad antioxidante, Folin-Ciocalteu para fenoles totales y flavonoides totales, mediante espectroscopía UV para determinar el potencial fotoprotector en las regiones UVB (280–320 nm) y UVA (320–400 nm). Los resultados evidenciaron un alto potencial fotoprotector, destacando los extractos etanólicos (SSPF: 12,5 para *P. lepidophylla* y 11,1 para *P. lucida* a 30 ppm), en correlación con su elevado contenido fenólico.

Estos hallazgos sugieren que estas especies constituyen una alternativa prometedora para el desarrollo de productos fotoprotectores naturales con actividad antioxidante.

Referencias bibliográficas

- Agencia Peruana de Noticias. (2021). Conoce a la thola y su gran potencial para un desarrollo sostenible en la sierra peruana. https://andina.pe/agencia/noticia-conoce-a-thola-y-su-gran-potencial-para-un-desarrollo-sostenible-la-sierra-peruana-832617.aspx#:~:text=13%3A58 %7C Lima%2C feb,quechuas y aimaras del Perú.
- Alzérreca, H., Calle, P., & Laura, J. (2002). Manual de manejo y uso sostenible de la Tola y los tolares. Autoridad Binacional Del Lago Titicaca - Programa de Naciones Unidas Para El Desarrollo PNUD, 1, 59.
- Bohórquez-ballén, J., & Salle, U. D. La. (2007). Radiación ultravioleta. 5(9), 97–104.
- Clavijo, E. (2023). CARACTERIZACION DE COMPUESTOS FENOLICOS DE PARASTREPHIA LEPIDOPHYLLA Y PARASTREPHIA LUCIDA DEL ALTIPLANO BOLIVIANO.
- Dalmeida, R. E., Alberto, M. R., Quispe, C., Schmeda-Hirschmann, G., & Isla, M. I. (2012). Antimicrobial phenylpropanoids from the Argentinean highland plant Parastrephia lucida (Meyen) Cabrera. Journal of Ethnopharmacology, 142(2), 407–414. https://doi.org/10.1016/j.jep.2012.05.010
- Llamuca Ll., L. K. (2024). DESAROOLO Y ELABORACION DE UN PRODUCTO FOTOPORTECTOR CON EL ENFOQUE DE CALIDAD MEDIANTE EL DISEÑO. In ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DE CHIMBORAZO. biblioteca.espoch.edu.ec
- Merin, K. A., Merin, S., & Kameswaran, R. (2018). A Review on Sun Exposure and Skin Diseases. Indian Journal of Dermatology, 63(2), 125–130. https://doi.org/10.4103/ijd.IJD
- Saewan, N., & Jimtaisong, A. (2014). Natural Products as. Journal of Natural Products, 75(3), 311–335.

REVALORIZACIÓN DE RESIDUOS AGRÍCOLAS A PARTIR DE LA PIRÓLISIS DE BIOMASA – EVALUANDO EL POTENCIAL DE DISTINTAS MATERIAS PRIMAS

(Comunicación)

M.Sc. RONALD MAURICIO LARA PRADO
ronaldlara49@gmail.com

Semblanza:

Ronald Lara completo realizó su licenciatura y maestría en la Facultad de Ciencias Puras y Naturales dentro de la Carrera de Ciencias Químicas. Tiene experiencia en la síntesis y caracterización de zeolitas y catalizadores heterogéneos. Actualmente, se halla realizando su doctorado en la revalorización de residuos agrícolas mediante pirólisis para la obtención de productos de valor agregado como ser biochar, syngas y aceites de pirólisis.

Introducción

Bolivia es un país megadiverso en el cual la agricultura representa uno de los pilares económicos al igual que en la mayoría de las áreas rurales [1]. Sin embargo, durante la época de cosecha, la cantidad de residuos puede llegar a alcanzar hasta un 85% dependiendo de la naturaleza de la materia prima [2]. Por ejemplo, productos como el café o la castaña, se caracterizan por generar grandes cantidades de residuos los cuales tienden a acumularse y degradarse en el mismo campo. Sin embargo, lo interesante de procesos termoquímicos como la pirólisis permiten la tranformación de estos residuos en productos de valor agregado contribuyendo al manejo sostenible de tierras [3]. Permitiendo manejar de una manera más eficiente sus suelos y aumentando los réditos de sus cultivos.

Para entender como la pirólisis de biomasa funciona es importante resaltar que parámetros de operación como la temperatura, la rampa de calentamiento y la naturaleza de la materia prima, influyen directamente en la distribución de productos y en la calidad de los mismos . Es por tal motivo que la correcta caracterización de las materias primas es fundamental, ya que por un lado propiedades como el contenido de humedad y ceniza, pueden favorecer la

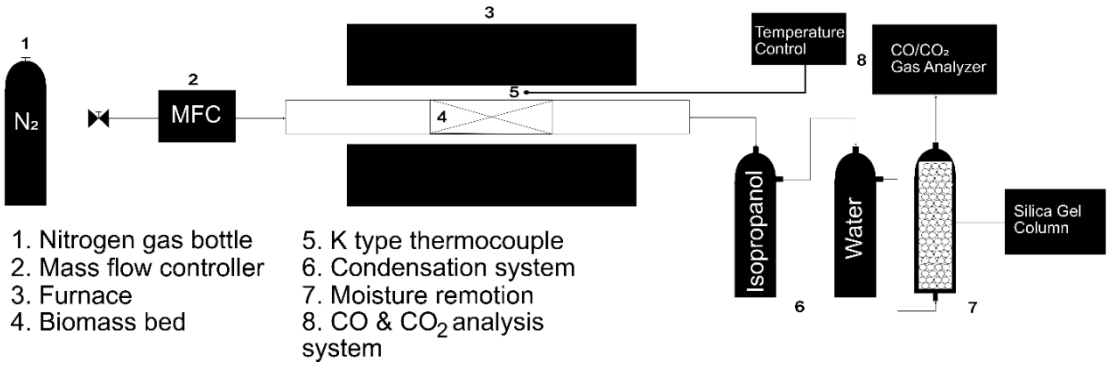
formación de un biochar con mejores propiedades para el suelo. Por otro lado, parámetros como las rampas de calentamiento pueden favorecer descomposiciones más lentas y aumentar los rendimientos de sólidos o de líquidos condensables. Para poder comprender el potencial que distintos tipos de biomasa poseen se debe realizar un análisis sistemático entendiendo la descomposición térmica, la distribución de componentes macro y de naturaleza polimérica entre otros [4], [5].

Metodología

El análisis de biomasa se realizó en función de estudios de descomposición térmica a través de un equipo de Análisis Termogravimétrico (TGA-DSC 1600 de Setaram), el cual se operó en dos modos de análisis diferentes. En el primero se realizó un cambio de atmósfera una vez alcanzada la temperatura deseada. De esta manera, se pudo realizar la medición de carbón fijo y carbón volátil por medio de la combustión forzada a 650°C. El segundo modo de operación se realizó a calentamiento constante hasta 1000°C para favorecer la descomposición térmica de la lignina, celulosa y hemicelulosa a modo de cuantificar las muestras. Previo al tratamiento térmico, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de extracción Sohxlet para eliminar la fracción de extraíbles, para esto se realizaron 5 ciclos de extracción con agua destilada, y 9 ciclos de extracción con etanol al 70% [6].

Para las pruebas de pirólisis se realizaron experimentos cambiando las condiciones de temperatura y tiempo de pirólisis. Las condiciones de estudio se fijaron a 500°C y 600°C, y para las condiciones de tiempo se varió entre 30 y 60 minutos de pirólisis. La distribución de productos fue cuantificada de manera directa por diferencia de masa, mientras que la composición de los mismos se realizó mediante el uso de un cromatógrafo de gases Agilent 7890 A series conectado en serie con un espectrómetro de gases. La muestra líquida fue recolectada con un sistema en serie botellas de lavado de gases usando isopropanol y agua respectivamente. Ver esquema en la figura 1. Los gases fueron analizados en línea con un microcromatógrafo de gases de manera directa. Finalmente, el biochar obtenido fue analizado en función a la densidad, pH y área superficial.

Figura 1. Esquema del reactor de pirólisis.



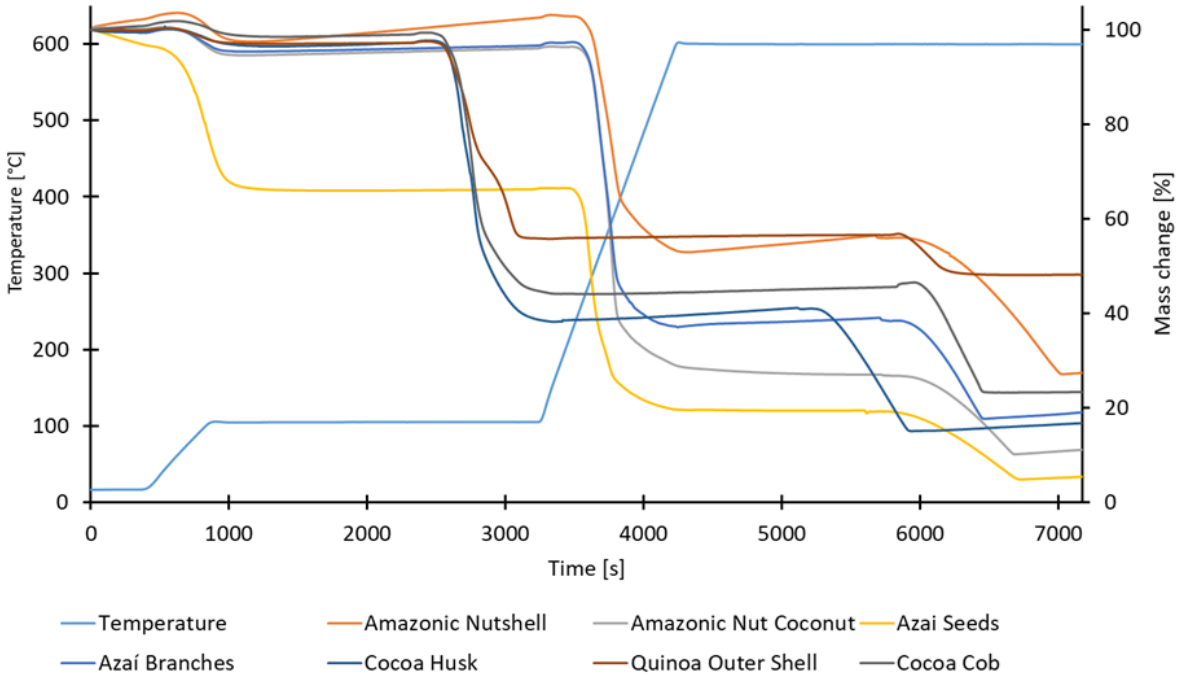
Resultados y discusiones

Los resultados obtenidos de la caracterización de distintas biomasas se halla resumida en la tabla 1. Las condiciones de análisis y el tipo de atmósfera se hallan detallados en el artículo previamente publicado (Pyrolysis of Acai stems and cocoa husk DOI: https://doi.org/10.1007/s13399-024-06325-3). Sin embargo, en esta versión se hallan reportadas biomasas adicionales las cuales también fueron parte del estudio inicial.

Tabla 1. Resumen del análisis proximal de siete diferentes tipos de biomasa.

Biomass Sample	**Humidity (%)**	**VOC`s (%)**	**Fixed Carbon (%)**	**Ash (%)**
Amazonic Nutshell	4.3 - 6.0	46.8 - 62.3	17.0 - 28.8	15.1 - 19.1
Amazonic Nut Coconut	2.3 - 5.6	62.4 - 71.3	11.1 - 21.2	5.2 - 23.2
Azaí Seeds	16.9 - 31.1	40.0 - 46.8	10.8 - 14.3	7.8 - 32.3
Azaí Stems	2.9 - 5.4	51.8 - 62.4	20.8 - 32.9	8.3 - 24.3
Cocoa Husk	3.3 - 5.6	55.6 - 58.4	25.0 - 25.5	12.8 - 13.8
Quinoa Outer Shell	2.0 - 4.7	41.2 - 51.2	8.5 - 9.7	34.4 - 47.3
Cocoa Cob	2.0 - 7.0	54.7 - 61.3	22.1 - 23.1	8.6 - 21.2

Figura 2. Descomposición térmica de las biomasas estudiadas.



Adicionalmente, se puede observar que la distribución de productos y las propiedades más preponderantes de la pirólisis de ramas de azai y de cascarilla de cocoa se hallan resumidas en la tabla 2.

Tabla 2. Resumen de la distribución de productos y propiedades generales de los productos de pirólisis.

Product	**Properties**	**Cocoa Husk**	**Açai Stems**	**Units**
Biochar	Yield	38.1 ± 1.7	33.9 ± 2.0	%
	Density	401.7 ± 28.3	287.2 ± 37.3	kg/m^3
	pH	10.1 - 10.8	10.5 - 11.6	-
Bio-oil	Yield	33.6 ± 17.6	17.0 ± 0.8	%
	Density	0.24 ± 0.03	0.31 ± 0.02	g/ml
	pH	2.2 – 3.0	3.1 – 3.9	-
Biogases	Yield	28.1 ± 17.6	49.1 ± 2.4	%
	CO/CO_2	0.46 ± 0.01	0.76 ± 0.09	mol/mol

Dentro de la distribución de productos, se puede mencionar que tanto la fracción de líquidos obtenidos como la de gases, posee productos mayoritarios de elevado interés. En el caso de los líquidos, se hallaron distintos compuestos ricos en aromáticos y compuestos oxigenados, siendo este un claro indicador de que los aceites de pirólisis requieren ser tratados para mejorar su estabilidad y características generales [6], [7].

NOTA: Los datos mostrados fueron publicados de manera extensa y detallada en dos publicados en dos artículos que actualmente se hallan públicos. Los mismo están referenciados en el presente documento.

Conclusiones

La distribución de productos mostrada permite evidenciar que los productos obtenidos poseen características interesantes, las cuales sugieren realizar estudios a mayor profundidad para determinar el verdadero potencial de las distintas biomasas. Es importante resaltar que la pirólisis es un proceso que permite flexibilidad del proceso, favoreciendo cambios en la distribución de productos e inclusive permitiendo la modificación específica de las propiedades de los productos.

El biochar posee el potencial para ser mejorador de suelos o inclusive puede aplicarse como mejorador de suelos, sin embargo, requiere la modificación con agentes químicos para promover mayor área superficial y distintos grupos funcionales. Por otro lado la presencia de una amplia distribución de productos líquidos, los cuales son ricos en compuestos oxígenados, son un claro indicador de que posterior a un tratamiento de desoxigenación, se puede obtener un bio-crudo para la obtención de combustibles en el rango de gasolina (principalmente) y diesel.

Finalmente, los gases requieren estudios complementarios para determinar los gases que se emiten y la capacidad calorífica de los mismos, para poder recircular los gases y poder disminuir los requerimientos energéticos del sistema en general.

Es debido a estas pruebas que las biomasas analizadas poseen características interesantes para su transformación en productos de valor agregado a través de procesos de pirólisis y se requiere análisis adicionales los cuales se actualmente se están llevando a cabo.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a la ex- alcaldeza de Pando la señota Ana Lucía Reis Melena por proveer la materia prima (açai stems) para realizar esta investigación y al señor Jaime Gonzales (Chocolates Condor, La Paz, Bolivia) por proveer las muestras de bioamsa (cocoa husk). Finalmente, agradecer al subprograma 10 Producción de Materiales Renovables y aplicaciones, como parte de los proyectos Asdi-UMSA, por financiar el presente proyecto.

Referencias bibliográficas

[1] C.-M. Barbu and S. Căpuşneanu, "Agriculture, Environment and Sustainable Development of Rural Areas The Concept Of Sustainable Agricultural Development," 2012. [Online]. Available: www.hrmars.com/journals

[2] S. Chauhan, "Biomass resources assessment for power generation: A case study from Haryana state, India," Biomass Bioenergy, vol. 34, no. 9, pp. 1300–1308, Sep. 2010, doi: 10.1016/j.biombioe.2010.04.003.

[3] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," May 01, 2016, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.rser.2015.12.185.

[4] A. Sharma, V. Pareek, and D. Zhang, "Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies," Jun. 13, 2015, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.rser.2015.04.193.

[5] D. Aboelela, H. Saleh, A. M. Attia, Y. Elhenawy, T. Majozi, and M. Bassyouni, "Recent Advances in Biomass Pyrolysis Processes for Bioenergy Production: Optimization of Operating Conditions," Jul. 01, 2023, Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). doi: 10.3390/su151411238.

[6] R. M. Lara Prado, R. Surculento Villalobos, L. Lopez, H. Kusar, and R. M. L. Prado, "Pyrolysis of Açai Stems (Euterpe Oleracea) and Cocoa Husks (Theobroma Cacao) residues for the generation of added-value 2 products in rural areas."

[7] R. M. Lara Prado, B. Perez Nogales, A. Vega Guzmán, G. Martinez, and L. N. Lopez, "PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE BERTHOLLETIA EXCELSA, NUEZ AMAZÓNICA BOLIVIANA,"

Bolivian Journal of Chemistry, vol. 40, no. 2, pp. 55–60, 2023, doi: 10.34098/2078-3949.40.2.3.

POTENCIAL TÉCNICO-ECONÓMICO PARA LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDO CARMÍNICO EN LA REGIÓN DE RÍO ABAJO: UNA ALTERNATIVA BIOTECNOLÓGICA BASADA EN EL APROVECHAMIENTO DE *OPUNTIA FICUS-INDICA*

(Comunicación)

Lic. ANGEL MALDONADO MONTAÑO
amaldonadom@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Angel Maldonado Montaño recibió la licenciatura en Ciencias Químicas en la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA), La Paz-Bolivia, en enero de 2026. Desarrolló investigaciones en fisicoquímica aplicada al estudio de superficies de suelos agrícolas, con énfasis en adsorción y comportamiento del fósforo, logrando publicaciones científicas en esta área. Asimismo, trabajó en química orgánica y fitoquímica, participando en estudios sobre extracción y elucidación estructural de atranorina en líquenes. Durante su formación universitaria se desempeñó como auxiliar de docencia en Química General, Química Inorgánica, Química Orgánica II, Laboratorio de Química Orgánica II y Química Analítica III.

Resumen

La producción de colorantes naturales ha ganado relevancia global frente a las restricciones de pigmentos sintéticos, posicionando al ácido carmínico como un recurso estratégico. El presente artículo evalúa el potencial de la región de Río Abajo (La Paz, Bolivia) para la obtención de carmín a partir de la cochinilla (*Dactylopius coccus*). Se destaca que las condiciones agroclimáticas de los valles interandinos paceños, caracterizadas por una humedad relativa baja y presencia natural de *Opuntia ficus-indica*, optimizan el ciclo biológico del insecto. Los datos recopilados sugieren rendimientos de ácido carmínico entre el **18% y 22%** en peso seco, utilizando métodos de extracción por digestión acuosa y precipitación química con sales de aluminio. El análisis de viabilidad técnica concluye que el

aprovechamiento de poblaciones silvestres en Río Abajo, sumado a la proximidad logística con centros de procesamiento industrial, representa una oportunidad de bio-negocio altamente competitiva con márgenes de valor agregado superiores a la exportación de materia prima bruta.

Palabras Claves: *Dactylopius coccus*, ácido carmínico, extracción, Río Abajo, rendimiento, colorantes naturales.

Introducción

En la actualidad, la industria global de aditivos está experimentando una transición crítica hacia el uso de colorantes naturales. Esto se debe principalmente a que diversos colorantes sintéticos, como el Rojo 40 o la Azorrubina, han sido cuestionados por organismos de salud. Específicamente, estudios revisados por la FDA y la EFSA han vinculado el consumo de ciertos pigmentos derivados del alquitrán de hulla con efectos adversos en la salud, incluyendo reacciones alérgicas severas y potenciales riesgos carcinogénicos en modelos animales [1,2]. Esta preocupación ha reposicionado al ácido carmínico como el colorante rojo por excelencia para las industrias alimentaria, cosmética y farmacéutica debido a su alta estabilidad al calor y la luz, y su seguridad toxicológica comprobada [3].

Bolivia, y específicamente la región de Río Abajo en el departamento de La Paz, presenta condiciones excepcionales para la producción de este recurso. La altitud (2,400 - 2,800 m.s.n.m.) y la alta radiación solar actúan como factores de estrés biótico que favorecen la síntesis de ácido carmínico en la cochinilla (*Dactylopius coccus*) como mecanismo de defensa [4]. En esta zona, el nopal (*Opuntia ficus-indica*) crece de forma silvestre y natural, eliminando los altos costos de implantación de cultivos iniciales.

El aprovechamiento técnico de estos insectos mediante procesos de extracción química permite obtener el ácido carmínico, un glucósido antraquinónico cuya pureza y rendimiento dependen estrictamente del manejo post-cosecha y los métodos de precipitación empleados. La viabilidad de este proceso en el valle de Río Abajo no solo responde a una necesidad de salud pública internacional, sino que se perfila como un modelo de negocio sostenible con ventajas logísticas inmediatas para la sede de gobierno [5].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis del Entorno Productivo en Río Abajo

Se identificó que la región de Río Abajo posee un índice de radiación UV alto y una humedad relativa promedio del 40-50%, condiciones que, según la literatura, incrementan la concentración de ácido carmínico en la hembra de *D. coccus* como protección ante la desecación [6]. A diferencia de los cultivos en valles cerrados, la ventilación natural de la zona de Mecapaca y Valencia reduce la incidencia de hongos oportunistas en las pencas.

Rendimiento Estimado y Comparativo

Basándose en la densidad de población natural de nopales en la zona, se estima un rendimiento teórico de:

- Materia prima: 150 - 200 kg de cochinilla seca por hectárea/año bajo manejo técnico.
- Concentración de Ácido Carmínico: Se proyecta un rango del 19% al 21%, lo cual sitúa a la producción paceña dentro de los estándares de exportación de "Primera Calidad" (Superior al 18% requerido por el mercado europeo) [7].

Viabilidad de Extracción y Modelo de Negocio

La discusión se centra en la ventaja de costos. Mientras que en otros países el costo de implantación del nopal es elevado, en Río Abajo la infraestructura biológica ya existe. La extracción por métodos de digestión alcalina y precipitación con sales de aluminio (Laca Carmín) presenta una viabilidad técnica alta para laboratorios locales, permitiendo transformar un producto primario de bajo costo en un insumo industrial de alto valor. Se discute que el principal cuello de botella no es la producción, sino la estandarización del color final (colorimetría), lo cual requiere un control riguroso del pH durante el procesamiento [8].

EXPERIMENTAL

A efectos de la presente evaluación técnica, se describe el protocolo de extracción y cuantificación estandarizado para la obtención de ácido carmínico a partir de muestras de *Dactylopius coccus* recolectadas en la zona de Río Abajo.

Preparación de la Materia Prima

Las muestras de cochinilla deben ser recolectadas manualmente y sometidas a un proceso de asfixia térmica (vapor de agua) para detener la actividad enzimática, seguido de un secado solar controlado hasta alcanzar una humedad residual del 8% al 10%. La muestra seca se somete a molienda en un molino de cuchillas hasta obtener un polvo fino con una granulometría de malla 40-60 (ASTM), lo que garantiza una superficie de contacto óptima para el solvente.

Extracción del Ácido Carmínico

La extracción se basa en la solubilidad del pigmento en medios acuosos alcalinos. Se propone una relación sólido-líquido de 1:10 (p/v).

1. Digestión: El polvo de cochinilla se añade a una solución de agua destilada ajustada a un pH de 9,5 mediante la adición de carbonato de sodio Na_2CO_3
2. Tratamiento Térmico: La mezcla se somete a agitación constante a una temperatura de 85°C durante 45 minutos. Este proceso asegura la máxima lixiviación del glucósido antraquinónico.
3. Filtración: El extracto crudo se filtra al vacío utilizando papel filtro de porosidad media para separar los restos quitinosos del insecto del licor de colorante.

Precipitación de la Laca de Carmín

Para la obtención del pigmento sólido (Laca de Carmín), se procede a la formación de un complejo insoluble:

- Se ajusta el pH del extracto filtrado a un rango de 5 a 5,5 mediante la adición controlada de ácido cítrico o ácido clorhídrico diluido.
- Se añade una solución de alumbre (sulfato de aluminio y potasio) al 5%. El ión aluminio Al^{3+} actúa como agente quelante, precipitando el ácido carmínico en forma de laca.
- El precipitado se recupera mediante centrifugación o filtración fina, seguido de un secado a 60 °C hasta peso constante.

Determinación de Rendimiento y Pureza

El rendimiento porcentual R% se calcula mediante la relación:

$$R\% = \frac{Wc}{Wm} \times 100$$

Donde WC es el peso del carmín obtenido y Wm es el peso de la muestra seca inicial. La cuantificación de la pureza se realiza mediante espectrofotometría UV-Vis, midiendo la absorbancia a 494 nm, comparando con una curva de calibración de ácido carmínico estándar.

CONCLUSIONES

Viabilidad Técnica y Rendimiento: Se ha determinado que la región de Río Abajo presenta condiciones agroclimáticas (altitud, radiación UV y baja humedad) que favorecen un rendimiento teórico de ácido carmínico de entre el 18% y 22%, valores que cumplen con los estándares internacionales de calidad para la exportación y uso industrial.

Sustitución de Aditivos Sintéticos: Debido a la creciente evidencia científica que vincula a los colorantes azoicos sintéticos con riesgos carcinogénicos según la FDA, la producción local de ácido carmínico se presenta como una solución biotecnológica urgente y segura para el mercado nacional de alimentos y cosméticos.

Ventaja Estratégica Regional: El aprovechamiento de las poblaciones naturales de *Opuntia ficus-indica* en los valles paceños elimina la barrera económica de inversión inicial en cultivos. La cercanía de Río Abajo con los centros de procesamiento y laboratorios en la ciudad de La Paz optimiza la cadena de valor, haciendo que la extracción de este pigmento sea un modelo de bio-negocio altamente rentable y sostenible.

Potencial Industrial: El protocolo de extracción por vía alcalina y precipitación de lacas de aluminio descrito en este trabajo es técnicamente sencillo y escalable, permitiendo transformar un recurso natural silvestre en un insumo de alto valor agregado para la industria farmacéutica y alimentaria boliviana.

Referencias bibliográficas

- 1 Food and Drug Administration (FDA). (2023). Color Additives History. U.S. Department of Health and Human Services.
- 2 Carocho, M., et al. (2014). Natural colorants: Food and lipsticks in the 21st century. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 13(4), 377-399.

- 3 Müller-Maatsch, J., & Gras, A. (2016). The "Carmine Problem" and potential alternatives. In: Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages. Woodhead Publishing.
- 4 Rodríguez, L. C., & Niemeyer, H. M. (2001). Integrated management of the cochineal insect Dactylopius coccus. Journal of Applied Entomology, 125(1), 5-14.
- 5 Cuentas, M. (2018). Estudio de la cadena productiva de la cochinilla en los valles interandinos de Bolivia. Revista de Investigación e Innovación Agropecuaria y de Recursos Naturales.
- 6 Pérez, M. & Azuara, E. (2020). Efecto del estrés abiótico en la síntesis de antraquinonas en insectos hemípteros. Journal of Natural Pigments & Biotechnology, 15(3), 112-125.
- 7 Cámara de Exportadores de Bolivia (CANEB). (2022). Análisis de mercados emergentes: El potencial de los colorantes naturales en el sector no tradicional. Informe Estadístico Anual, La Paz, Bolivia.
- 8 Zeballos, J. & Quispe, R. (2019). Optimización de parámetros químicos en la formación de lacas de aluminio a partir de Dactylopius coccus. Revista de Investigaciones en Tecnología de Alimentos, 12(2), 45-58.

FUNCIONALIDAD DE LÍPIDOS Y COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DE ORIGEN VEGETAL COMO COMPLEMENTO POTENCIAL PARA FORTALECER LA NUTRICIÓN EN LA ACUICULTURA BOLIVIANA

(Comunicación)

Lic. MIRANDA FLORES DANIELA BEATRIZ
dbmiranda1@umsa.bo

Semblanza:

Daniela Licenciada en Ciencias Químicas, Magíster en Química de Alimentos en la Universidad Mayor de San Andrés. Actualmente, es investigador asociado del instituto de Investigaciones Químicas ha participado en diferentes proyectos del área de alimentos en el subprograma "Valorización de Alimentos Bolivianos con Componentes Macromoleculares Funcionales" de la cooperación sueca ASDI, como "Estudio de alimentos bolivianos" destacando tubérculos andinos, granos, semillas, frutas amazónicas y recientemente su colaboración con el análisis nutricional de peces locales, como trabajos publicados. Su investigación se especializa en caracterización de alimentos funcionales y sus aplicaciones.

Resumen

En Bolivia, el desarrollo de alimentos balanceados para la acuicultura enfrenta limitaciones, incluyendo la dependencia de insumos importados y la escasa diversificación de ingredientes locales, repercutiendo en el desarrollo de peces locales. En este contexto, el estudio de la funcionalidad de biomoléculas y compuestos bioactivos ha cobrado relevancia en nutrición humana y animal. El presente estudio se enfocó en caracterizar distintas variedades de semillas y harinas oleaginosas. El análisis proximal en las harinas oleaginosas mostró mayor valor nutricional en relación al porcentaje de los macronutrientes en comparación a las semillas. Los resultados de la cuantificación de compuestos bioactivos polifenólicos mediante métodos estandarizados y HPLC, presentaron altas concentraciones

en la harina de chía negra, destacándola como un potente agregado antioxidante. El perfil lipídico de la harina de chía blanca medido por GC, mostró una alta proporción de ácidos grasos poliinsaturados, proyectándola como un ingrediente con potencial para contribuir en procesos estructurales y fisiológicos para la producción de peces. Otras harinas oleaginosas como la linaza y sésamo (blanco y negro) presentaron propiedades químicas favorables, como fuentes energéticas y capacidad de retención oleosa, lo que facilita el adecuado diseño de dietas acuícolas. Desde esta perspectiva, la nutrición acuícola desempeña un papel determinante en la calidad nutricional de estos organismos y en la sostenibilidad de los sistemas productivos. La incorporación de estas fuentes vegetales locales representa una alternativa estratégica para mejorar la formulación de piensos, contribuyendo al fortalecimiento de la seguridad alimentaria, movimiento económico y el uso sostenible de los recursos naturales bolivianos.

Introducción

Los alimentos vegetales constituyen una fuente importante de nutrientes esenciales, aunque su biodisponibilidad es distinta en relación a los alimentos de origen animal. Esta diferencia está mediada por la capacidad de transformación metabólica de sus componentes, pero esto posibilita optimizar su uso mediante procesos tecnológicos y formulaciones adaptadas a necesidades particulares (Malik & Riar, 2022; Olivos-Lugo et al., 2010). Actualmente se busca mejorar la producción de animales de consumo con base a sus requerimientos dietéticos para alcanzar garantizar suministros de productos pesqueros para el mercado nacional (Carvajal-Vallejos et al., 2020; Piscicultura-Amazónica-con-Especies-Nativas - OTCA, 2016). Particularmente en la acuicultura se vio el uso desmedido de peces o suplementos sintéticos en alimentos balanceados para mantener el contenido nutricional de los especímenes de comercio, como también el uso de antibióticos como promotores de crecimiento para lograr el tamaño comercial. Sin embargo, esto puede repercutir en la calidad nutricional de los peces para los consumidores y la sostenibilidad en su producción (FAO-*NUTRICIÓN Y ALIMENTACION DE LOS PECES*, 2016). El objetivo de este estudio fue evaluar una fuente vegetal altamente biodisponible para el diseño de dietas acuícolas, además, identificar las funcionalidades de los componentes en semillas

oleaginosas. Las semillas oleaginosas como la Chía (*Salvia hispánica L.),* Sésamo (*Sesamum indicum*), y Linaza (*Lininum usitatissimum*) son alimentos de interés por la proporción elevada de lípidos extraíbles entre otros componentes destacables como fibras y compuestos bioactivos con propiedades beneficiosas (Knez Hrnčič et al., 2020; Pramanik et al., 2023). A pesar que las tres semillas provienen de diferentes familias comparten la misma capacidad funcional, por la biodisponibilidad y la versatilidad aplicativa de sus componentes con características físicoquímicas y reológicas, ya sea en su forma original como semilla y/o procesada como harina. Estas semillas son beneficiosas para el metabolismo de los seres vivos debido a su alto contenido en fitoesteroles, fibra soluble y lípidos insaturados, que reducen la absorción de colesterol en el intestino, por lo que, son adecuadas para prevenir enfermedades degenerativas (Morya et al., 2022). Actualmente, Bolivia se encuentra entre los países exportadores de linaza, chía y sésamo (Campero, 2022; Xingú López et al., 2017) de manera que este recurso pueda ser aprovechado para el movimiento económico y dar mayor seguridad alimentaria.

Metodología / Desarrollo teórico

Se caracterizaron distintas semillas oleaginosas en su forma natural (semilla) y procesada como harina. Las muestras analizadas fueron chía y sésamo en sus variedades blanca y negra además de la linaza. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas mediante análisis proximal, las propiedades funcionales mediante métodos de afinidad en medio acuoso y oleoso, determinando la capacidad de retención en ambos medios y la capacidad de absorción acuosa además de obtener los índices de solubilidad y absorción acuosa. Se obtuvo el perfil de ácidos grasos mediante el análisis de extractos derivatizados por metilación directa cromatografía gaseosa con detector ionización de llama GC-FID. Se cuantificaron los compuestos polifenólicos totales mediante métodos colorimétricos estandarizados con espectroscopia UV-VIS, las concentraciones se calcularon por comparación con una curva estándar. Además, se identificaron compuestos fenólicos mediante cromatografía liquida de alta resolución con detector arreglo de diodos HPLC-DAD. Los resultados se procesaron y evaluaron todos los nutrientes mediante análisis estadístico descriptivo, también se realizaron correlaciones entre análisis de compuestos

polifenólicos para verificar su influencia y para determinar similitudes de las características nutricionales significativas entre las muestras se utilizó el análisis ANOVA bidireccional.

Resultados y discusión

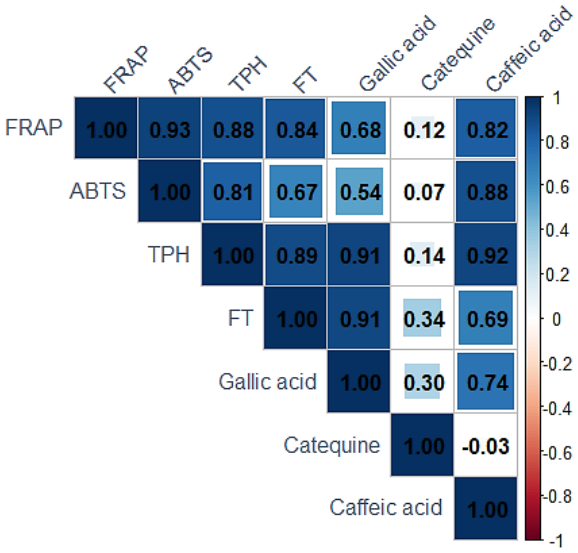
Las características nutricionales analizadas de las semillas oleaginosas dieron un margen del uso y aprovechamiento de nutrientes como lípidos y proteínas. El perfil de lípidos muestra una gran proporción de ácidos grasos poliinsaturados adecuados como fuente potencial para la transformación metabólica en el organismo de los peces contribuyendo al desarrollo estructural y fisiológico óptimo para obtener peces de mayor talla comercial, consecuentemente, generar mayor accesibilidad en el mercado local. El pienso acuícola, es una mezcla de ingredientes con propósitos específicos para el desarrollo de los peces. Este tipo de alimento se formula con base científica para proporcionar adecuadamente los compuestos y la finalidad de los mismos (*FAO*, 2009). Sin embargo, su acceso o producción posee costos elevados por el uso de recursos sintéticos o poco adecuados, como el uso de especímenes. Este estudio podría contribuir al uso medido de recursos vegetales bolivianos para el diseño de dietas acuícolas. Como también poder reducir la importación de insumos o el uso de especies piscícolas introducidas que afectan su conservación y equilibrio ecológico. Aunque que las semillas podrían ser una buena alternativa a algunos nutrientes en la dieta humana aún se analizan las posibilidades de fortalecer la calidad nutricional de animales para consumo, especialmente los peces locales, aprovechando el perfil de los ácidos grasos esenciales de cadena larga favorables que presentan para las funciones corporales humanas y la salud cardiovascular y neurológica (Loayza et al., 2026).

Las propiedades fisicoquímicas analizadas mostraron un comportamiento similar entre las semillas de chías de ambas variedades para el porcentaje de lípidos (32-33%) y carbohidratos (61.9-64.0%). En cambio, para los demás parámetros como cenizas (2.8-5.1%), proteínas (20.9-27.7%) y carbohidratos (61.4-69.4%) se obtuvieron diferentes grupos mostrando características diferentes con valores entre los rangos reportados según el análisis de Anova. Los valores calculados y analizados según la prueba Kruskal-Wallis el aporte calórico mostro la división de dos comportamientos entre harinas y semillas obteniendo mayor aporte energético de las semillas (501.6-576.0 kcal/g). Estos resultados podrían relacionarse

con las propiedades funcionales de retención y absorción en diferentes medios, explicadas por la interacción entre sus compuestos y el medio acuoso u oleoso. Obteniendo mayores valores de las chías en medio acuoso (WAC 3.07-5.47 g agua/g muestra; WHC 5.18-7.83 g agua/g muestra) y mayor retención oleosa para las muestras de sésamo blanco, sésamo negro (OHC 0.69-1.73 g aceite/g muestra) y linaza (OHC 0.56-1.41 g aceite/g muestra). Esto permitirá dar un margen a la afinidad o proporción de su uso en formulaciones (Miranda-Flores et al., 2025).

Los resultados de los compuestos polifenólicos mostraron una buena capacidad antioxidante medidas por los métodos de ABTS y FRAP para la harina de chía negra (8.3 y 26.6 µmol/g, correspondientemente), además de una concentración de 11.7 µmol equivalentes ac gálico/ g para compuestos fenólicos totales y 7.4 µmol equivalentes de catequina/g para flavonoides totales. El uso de polifenoles con actividad antioxidante puede tener un efecto sinérgico benéfico ante el estrés oxidativo de los peces (Ahmadifar et al., 2021). Se lograron identificar tres compuestos polifenólicos que proporcionan la capacidad antioxidante analizada según la correlación de métodos.

Figura 1. Gráfica de correlaciones entre TAC y compuestos fenólicos analizados



La correlación es significativa en el nivel p<0,01 (2 colas). La correlación de Pearson entre compuestos bioactivos y capacidad antioxidante presentan valores positivos. Específicamente, entre FRAP vs. ABTS, FRAP vs. TPH, FRAP vs. FT, TPH-GALLIC ACID,

demostrando así la relación lineal directa entre estas variables que poseen correlaciones altas (>0.70). En cambio, FRAP vs. CATEQUINE, ABTS vs. CATEQUINE es menor (<0.15), lo que podría significar que no se tiene influencia de la catequina sobre la capacidad antioxidante en comparación con el ácido gálico y ácido cafeico. Además, no se tiene una relación entre compuestos fenólicos debido a sus valores por debajo del nivel de significancia.

Figura 2. Comparación de cromatogramas según tiempo de retención y compuestos fenólicos cuantificados para la muestra de chía negra BCS (línea azul), BCF (línea roja)

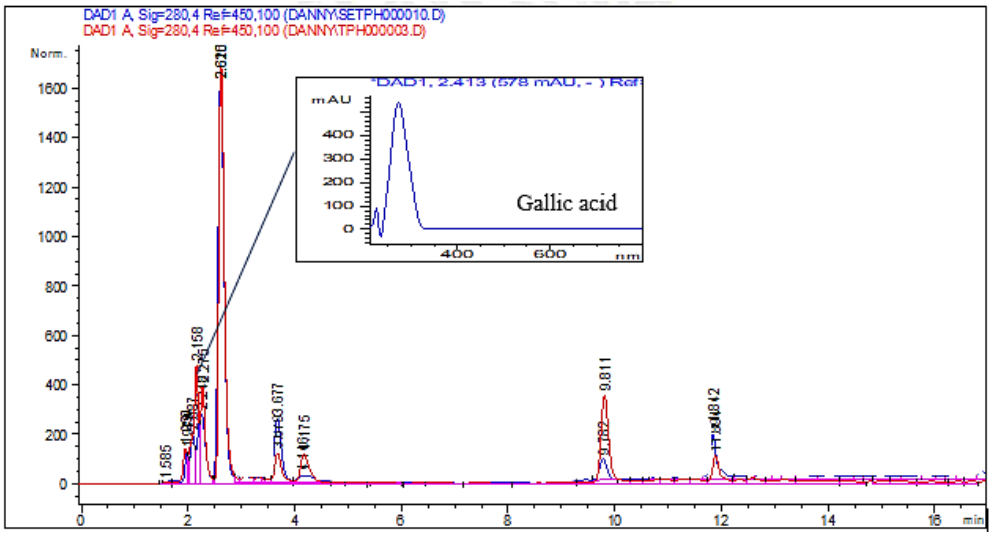
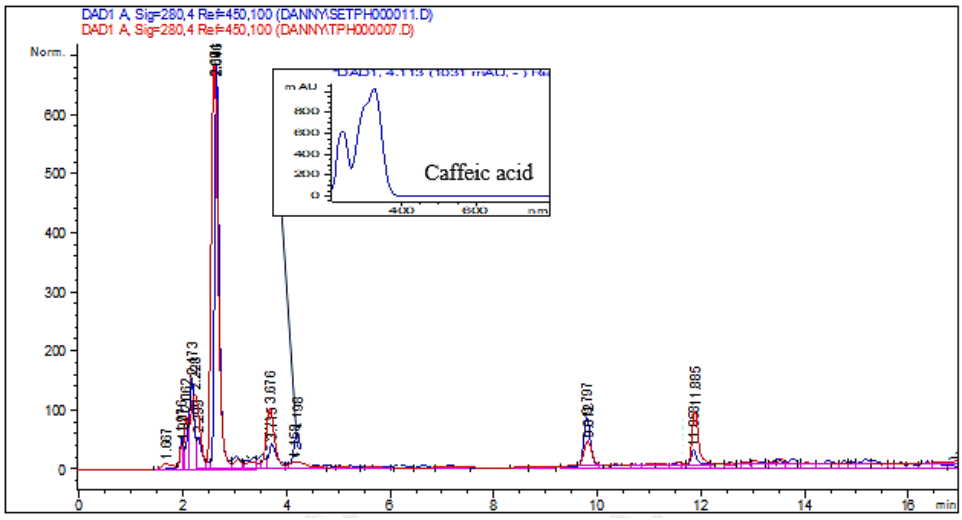
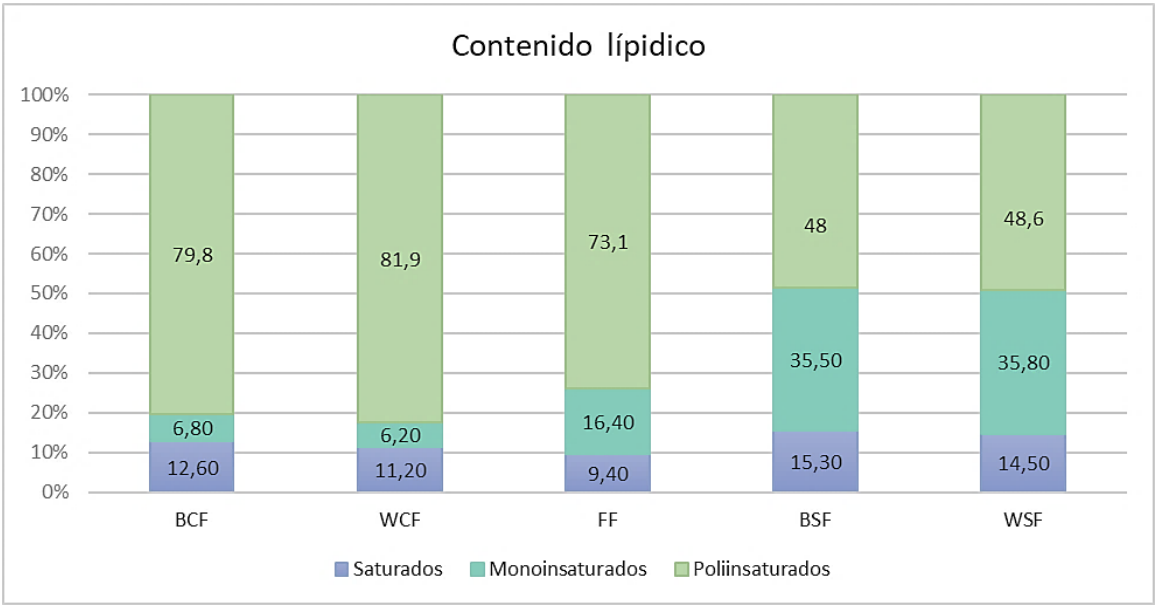


Figura 3. Comparación de cromatogramas según tiempo de retención y compuestos fenólicos cuantificados para la muestra de chía blanca WCS (línea azul), WCF (línea roja)



En cuanto a los ácidos grasos se resume en el siguiente cuadro, mostrando mayores proporciones de ácidos grasos poliinsaturados, como el omega-3 (ac. Linolénico) para la harina de chía blanca. y omega-6 (ac. Linoleico) de cadena corta para la chía negra. De manera que la harina de chía blanca posee mayor potencial como fuente de lípidos poliinsaturados para el pienso acuícola. Sin embargo, se debe tomar en cuenta las propiedades funcionales de todas semillas de manera que se formule un alimento estratégico. Las harinas de sésamo y la harina de linaza mostraron una buena capacidad de retención oleosa, esto podría ayudar a dar mayor soporte a la textura al producto final, con efectos energéticos (Miranda-Flores et al., 2025).

Figura 4. Contenido lipídico de las semillas oleaginosas analizadas



Los pescados son alimentos funcionales como las semillas oleaginosas. Estas son consideradas superalimentos por su composición nutricional beneficiosa en humanos. Por otro lado, la biodisponibilidad de nutrientes como los ácidos grasos entre el pescado y las semillas son diferentes. El pescado puede proporcionar ácidos grasos Omega-3 de cadena larga útiles directamente para para funciones vitales para el cuerpo humano como la salud cerebral, cardiovascular y protección contra enfermedades crónicas. En cambio, los ácidos grasos Omega-3 provenientes de las semillas oleaginosas son de cadena corta y el cuerpo debe convertirlo mediante biosíntesis a uno de cadena larga para poder utilizarlos de manera efectiva en el organismo acuícola (Barry & Trushenski, 2020; Glencross et al., 2024;

Waldmann et al., 2024). De manera que buscar alternativas vegetales para fortalecer la calidad nutricional de fuentes animales genera seguridad alimentaria y sostenibilidad en la industria alimentaria.

Conclusiones

Las semillas oleaginosas mostraron un gran potencial para su uso como ingredientes para el diseño de dietas acuícolas, destacando su composición y las propiedades funcionales de cada una. La evaluación de nutrientes funcionales establecida como finalidad para la alimentación acuícola se desarrolló en relación a los análisis propuestos determinando como potencial complemento vegetal la harina de chía blanca por su alta composición lipídica poliinsaturada y la harina de chía negra como agregado antioxidante por las altas concentraciones de sus compuestos bioactivos polifenólicos para la formulación de alimentos aplicados en dietas para acuicultura. Por el contrario, las harinas de semillas de sésamo y linaza podrían ser una alternativa como fuentes vegetales energéticas para poder aprovechar al máximo el efecto de sus compuestos funcionales con fines nutritivos alimentarios tanto para los peces como para humanos. Dentro del ciclo alimenticio aún se buscan fuentes vegetales alternativas para la alimentación de animales de consumo, especialmente los peces de crianza en condiciones controladas que requieren una dieta cuidadosamente diseñada, ya que su nutrición impacta en su salud y en la calidad de sus productos derivados, consecuentemente con nuestra seguridad alimentaria.

Referencias bibliográficas

- Ahmadifar, E., Yousefi, M., Karimi, M., Fadaei Raieni, R., Dadar, M., Yilmaz, S., Dawood, M. A. O., & Abdel-Latif, H. M. R. (2021). Benefits of Dietary Polyphenols and Polyphenol-Rich Additives to Aquatic Animal Health: An Overview. Reviews in Fisheries Science & Aquaculture, 29(4), 478-511. https://doi.org/10.1080/23308249.2020.1818689
- Barry, K. J., & Trushenski, J. T. (2020). Reevaluating Polyunsaturated Fatty Acid Essentiality in Rainbow Trout. North American Journal of Aquaculture, 82(3), 251-264. https://doi.org/10.1002/naaq.10133

- Campero, J. A. H. (2022). Caso de éxito: AGROEXPORT, Sésamo. IDB Publications. https://doi.org/10.18235/0004118
- Carvajal-Vallejos, F. M., Maldonado, M., & Zeballos, A. J. (2020). Distribución y estado de conocimiento de la trucha (Salmoniformes: Salmonidae) en Bolivia.
- FAO - Oreochromis niloticus. (2009). https://www.fao.org/fishery/docs/CDrom/aquaculture/I1129m/file/es/es_niletilapia.htm
- Glencross, B. D., Bachis, E., Betancor, M. B., Calder, P., Liland, N., Newton, R., & Ruyter, B. (2024). Omega-3 Futures in Aquaculture: Exploring the Supply and Demands for Long-Chain Omega-3 Essential Fatty Acids by Aquaculture Species. Reviews in Fisheries Science & Aquaculture. https://doi.org/10.1080/23308249.2024.2388563
- Knez Hrnčič, M., Ivanovski, M., Cör, D., & Knez, Ž. (2020). Chia Seeds (Salvia Hispanica L.): An Overview—Phytochemical Profile, Isolation Methods, and Application. Molecules, 25(1), 11. https://doi.org/10.3390/molecules25010011
- Loayza, E., Peñarrieta, J. M., Achá, D., & Miranda-Chumacero, G. (2026). Balancing nutrients and mercury: Nutritional composition and total mercury content in fish consumed in the Bolivian Amazon (Beni River). Journal of Food Composition and Analysis, 150, 108840. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.108840
- Malik, A. M., & Riar, C. S. (2022). Difference in the nutritional, in vitro, and functional characteristics of protein and fat isolates of two Indian chia (Salvia hispanica L) seed genotypes with variation in seed coat color. Journal of Food Science, 87(9), 3872-3887. https://doi.org/10.1111/1750-3841.16276
- Miranda-Flores, D., Castañeta, G., Loayza Torrico, E. Z., & Peñarrieta, M. (2025). Assessment of Functional and Nutritional Characteristics in Bolivians Oilseed Varieties. Revista Boliviana de Química, 42, 133-144. https://doi.org/10.53287/kxwh6996bb57e
- Morya, S., Menaa, F., Jiménez-López, C., Lourenço-Lopes, C., BinMowyna, M. N., & Alqahtani, A. (2022). Nutraceutical and Pharmaceutical Behavior of Bioactive

Compounds of Miracle Oilseeds: An Overview. Foods (Basel, Switzerland), 11(13), 1824. https://doi.org/10.3390/foods11131824

- NUTRICIÓN Y ALIMENTACION DE LOS PECES. (2016). https://www.fao.org/fishery/static/FAO_Training/FAO_Training/General/x6709s/x6709s10.htm
- Olivos-Lugo, B. L., Valdivia-López, M. Á., & Tecante, A. (2010). Thermal and Physicochemical Properties and Nutritional Value of the Protein Fraction of Mexican Chia Seed (Salvia hispanica L.). http://dx.doi.org/10.1177/1082013209353087, 16(1), 89-96. https://doi.org/10.1177/1082013209353087
- Pramanik, J., Kumar, A., & Prajapati, B. (2023). A review on flaxseeds: Nutritional profile, health benefits, value added products, and toxicity. eFood, 4(5), e114. https://doi.org/10.1002/efd2.114
- Waldmann, P., Martinez Taylor, L., Rodriguez, Y. E., del Valle, C. J., Asiain, A., Cechi, F., Zanazzi, N. A., & Pereira, N. de los A. (2024). Development of Omega-3 Enriched Fattening Diets for Nile Tilapia (Oreochromis Niloticus) Using Sustainable Marine-Free Ingredients (SSRN Scholarly Paper No. 5028626). Social Science Research Network. https://doi.org/10.2139/ssrn.5028626
- Xingú López, A., González Huerta, A., Cruz Torrez, E. de la, Sangerman-Jarquín, D. M., Orozco de Rosas, G., Rubí Arriaga, M., Xingú López, A., González Huerta, A., Cruz Torrez, E. de la, Sangerman-Jarquín, D. M., Orozco de Rosas, G., & Rubí Arriaga, M. (2017). Chía (Salvia hispanica L.) situación actual y tendencias futuras. Revista mexicana de ciencias agrícolas, 8(7), 1619-1631.

POSTER CIENTÍFICO

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS EN LA *Parastrephia quadrangularis*

(Poster)

MAGNELY ARIAS ILARI
mariasi@fcpn.edu.bo

1. INTRODUCCIÓN

1.1.Antecedentes

La *Parastrephia quadrangularis* es un arbusto resinoso perteneciente a la familia *Asteraceae*, habita la región altoandina del municipio de Uyuni (Potosí, Bolivia) a 3656 m de altitud. Esta especie ha sido utilizada por comunidades originarias como medicina tradicional para tratar diversas dolencias e infecciones, formando de esta manera parte del patrimonio etnobotánico de la región.

Debido a las extremas condiciones de su entorno como la alta radiación solar, temperaturas bajas y escases hídrica, la planta ha desarrollado la capacidad de biosintetizar compuestos fenólicos con actividad antioxidante como mecanismo de defensa. Esta propiedad la convierte en una candidata prometedora para el desarrollo de productos fitoterapéuticos y cosmecéuticos con potencial beneficio para la salud humana.

1.2.Justificación

Los estudios realizados hasta la fecha se han centrado en confirmar actividades biológicas en la *P. quadrangularis* sin optimizar las condiciones de extracción, tampoco han considerado el balance entre el rendimiento fenólico y el costo operativo. La mayoría de los protocolos reportados emplean temperaturas controladas, ajuste de pH, tiempos prolongados o el uso de equipos como el ultrasonido, lo que incrementa significativamente los costos por electricidad y reactivos, limitando su aplicabilidad en laboratorios con recursos restringidos.

1.3.Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Determinar las condiciones de extracción que maximicen la concentración de fenoles totales y la actividad antioxidante en la *P. quadrangularis*, priorizando variables de bajo costo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Colectar muestra de *P. quadrangularis* en el municipio de Uyuni
- Determinar el tiempo de extracción necesario para compuestos totales
- Determinar las 3 mejores condiciones de extracción obtenidas a partir de un diseño factorial con tres variables (tiempo, relación masa: volumen y relación etanol-agua) en tres niveles (Alto, medio y bajo)

2. METODOLOGÍA

2.1.Tratamiento del material vegetal

La *P. quadrangularis* fue colectada en el municipio de Uyuni en Potosí, Bolivia a 3656 m de altitud durante el mes de marzo de 2025. Se utilizó la parte aérea de la planta (tallos y hojas). Fue secado durante dos semanas a temperatura ambiente, posteriormente fue triturado a 1 cm de longitud.

2.2.Screening de tiempo

Se colocaron 50 g de materia vegetal triturado y seco en maceración con etanol a la 96% en relación 1:7 (m/v). Los tiempos evaluados fueron: 0,5; 1; 3; 24 y 48 horas. Para cada tiempo se determinó la masa del extracto seco obtenido en gramos.

El máximo rendimiento se obtuvo a las 3 horas, 13,17g, sin diferencias significativas con tiempos prolongados, 14,33 g a 48 horas incrementando solo 0,46g.

2.3.Diseño experimental

Se empleó un diseño factorial 3^3 con 27 experimentos. Los factores evaluados y sus respectivos niveles se observan en la siguiente tabla:

Tabla 1. Variables de extracción utilizadas en el diseño factorial.

Variables	Niveles
Relación etanol-agua (%EtOH v/v)	48
	67
	96
Tiempo de extracción (h)	2
	3
	4
Relación masa: volumen (g/mL)	1:5
	1:10
	1:11

(Fuente: Propia)

2.4.Obtención de extractos

Se pesó 5 gramos de la materia vegetal y el volumen de solvente utilizado se ajustó según la relación masa: volumen correspondiente a cada experimento. Las extracciones se realizaron en frascos de vidrio a temperatura ambiente y en un sitio oscuro, transcurrido el tiempo de extracción correspondiente al diseño, los extractos fueron filtrados y concentrados en un rotaevaporador a 40°C hasta sequedad.

Los experimentos realizados se encuentran con códigos de la A - Z en la tabla 2.

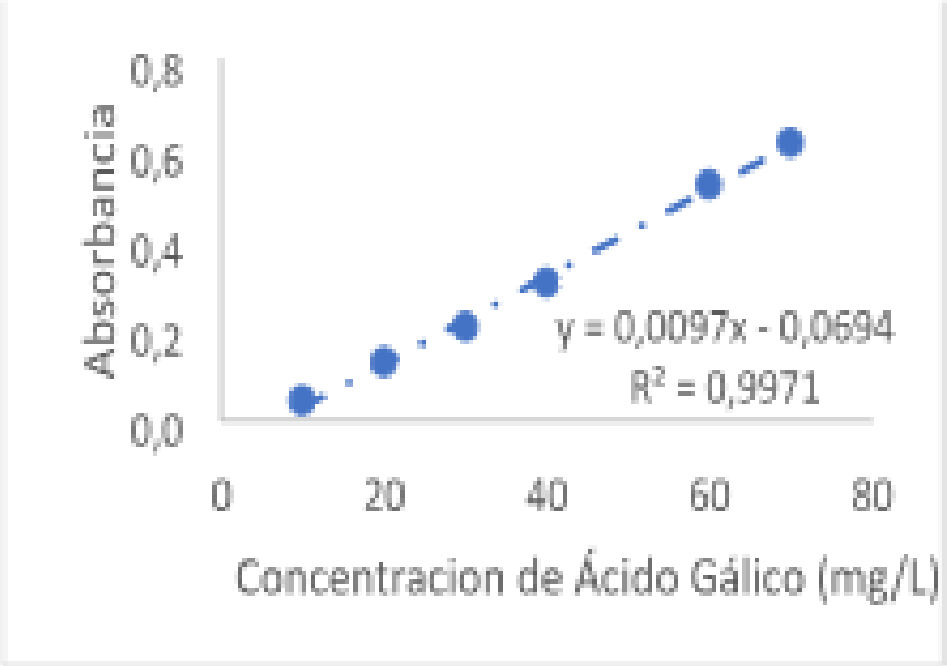
2.5.Cuantificación de fenoles totales por el método Folin-Ciocalteu

2.5.1. Curva de calibración

La curva de calibración se realizó con ácido gálico a diferentes concentraciones: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/L sigue la ecuación y = 0,0097x - 0,0694 (R^2 =0.9971).

Gráfica 1.

Curva de calibración de Ácido Gálico para la determinación del contenido Fenólico Total



(Fuente: Propia)

2.5.2. Determinación fenoles totales en las muestras

Empleando la curva de calibración de Ácido Gálico se obtuvieron los resultados con respecto a las muestras analizadas, mismos que se encuentran en la tabla 2.

2.6.Cuantificación de flavonoides totales

El contenido de flavonoides totales de las muestras, se determinó mediante el método colorimétrico de cloruro de aluminio, en base a la metodología empleada por Horszwald y otros (2013), Rengifo Zevallos (2018) y Dewi & Riska (2019), con ligeras modificaciones.

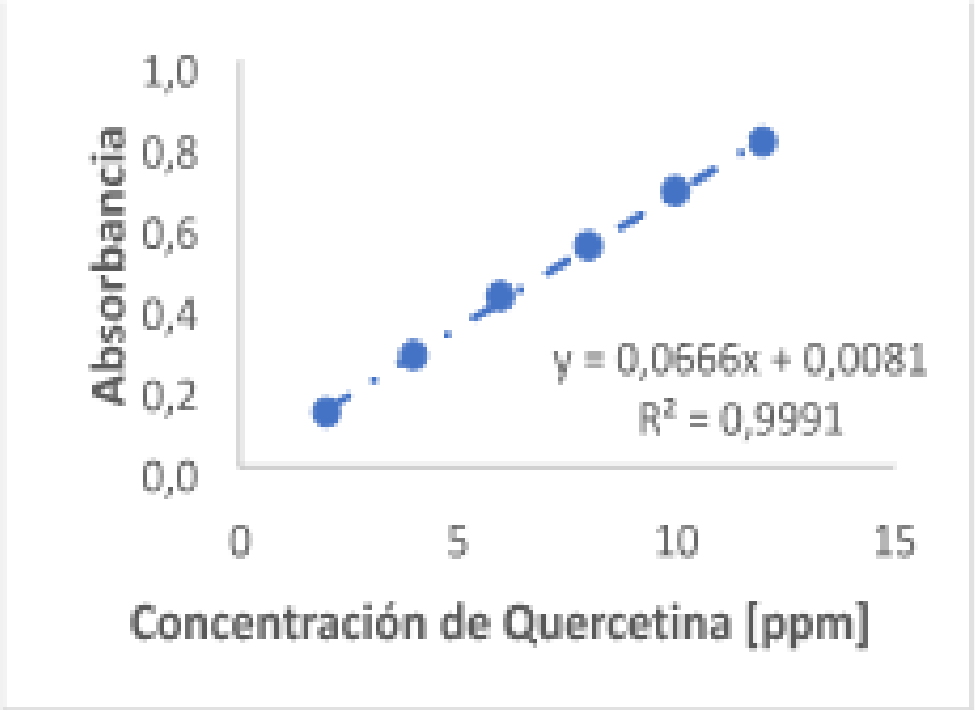
Se mezcló 0,320 mL de la muestra con 1,280mL de Etanol, 2,240mL de H_2O, 0,080mL de AlCl3 al 10% y 0,080mL de acetato de potasio 1M, se agitó las muestras en vórtex durante 15 s y se incubó durante 30 min a 40°C para el desarrollo del color. Luego se midió la absorbancia a 406 nm. Los análisis se realizaron por triplicado y el resultado se expresó como valores promedio y su desviación estándar (DS). Los resultados se expresan como miligramos equivalentes a quercetina por gramo de muestra. (EAQ/g).

2.6.1. Curva de calibración

Se construyó una curva de calibración con quercetina a diferentes concentraciones: 2, 4, 6, 8, 10 y 12 ppm en las mismas condiciones mencionados anteriormente. La curva elaborada sigue la ecuación y = 0,0666x - 0,0081 (R^2 =0.9991), el coeficiente de correlación muestra una buena linealidad. Se trabajó a una concentración final de 80ppm para extractos.

Gráfica 2.

Curva de calibración de Quercetina para la determinación de Flavonoides Totales



(Fuente: Propia)

2.6.2. Determinación de flavonoides totales en las muestras

Empleando la curva de calibración de Quercetina se obtuvieron los resultados con respecto a las muestras analizadas, mismas que se muestran en la tabla 2.

2.7.Determinación de la actividad antioxidante

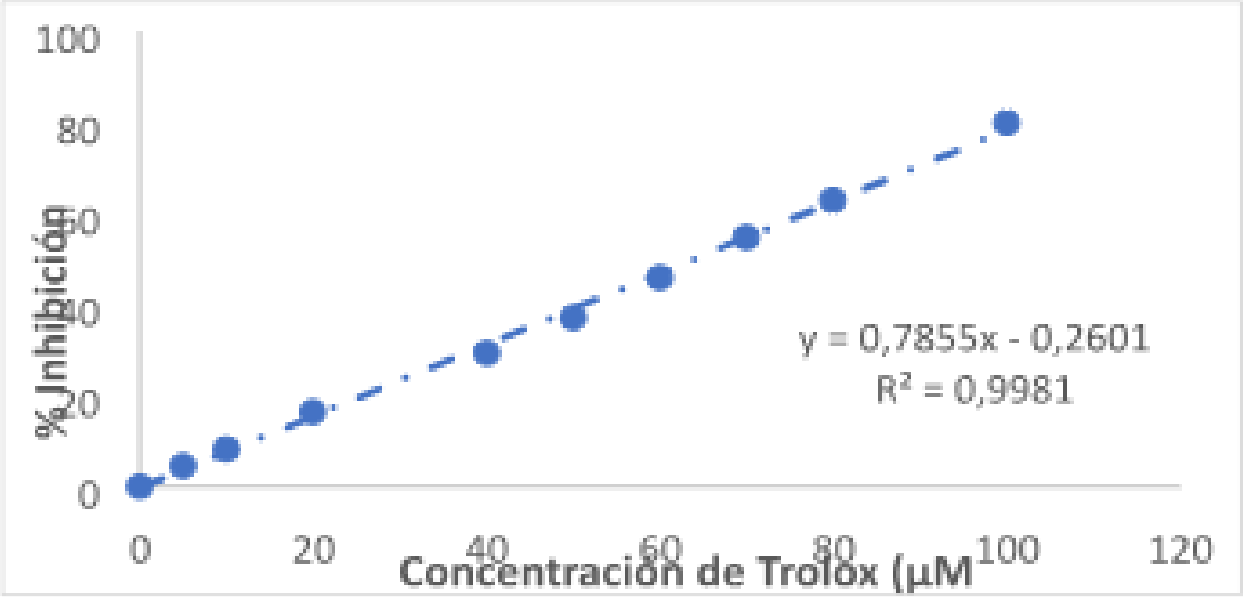
2.7.1. Determinación de actividad inhibitoria de radicales libres ABTS 2.7.1.1.Curva de calibración

La actividad antioxidante equivalente de Trolox, para la prueba de ABTS, de las muestras analizadas se obtuvo gracias a su curva estándar, a diferentes concentraciones: 10, 20, 30,

40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 µM. La curva elaborada sigue la ecuación y = 0,7855x – 0,2601 (R^2=0.9981).

Gráfica 3.

Curva de calibración de Trolox para la prueba de ABTS



(Fuente: Propia)

2.7.1.2. Determinación de la actividad inhibitoria de radicales libres ABTS para las muestras

Empleando la curva de calibración de se obtuvieron los resultados con respecto a las muestras analizadas y se observan en la tabla 2.

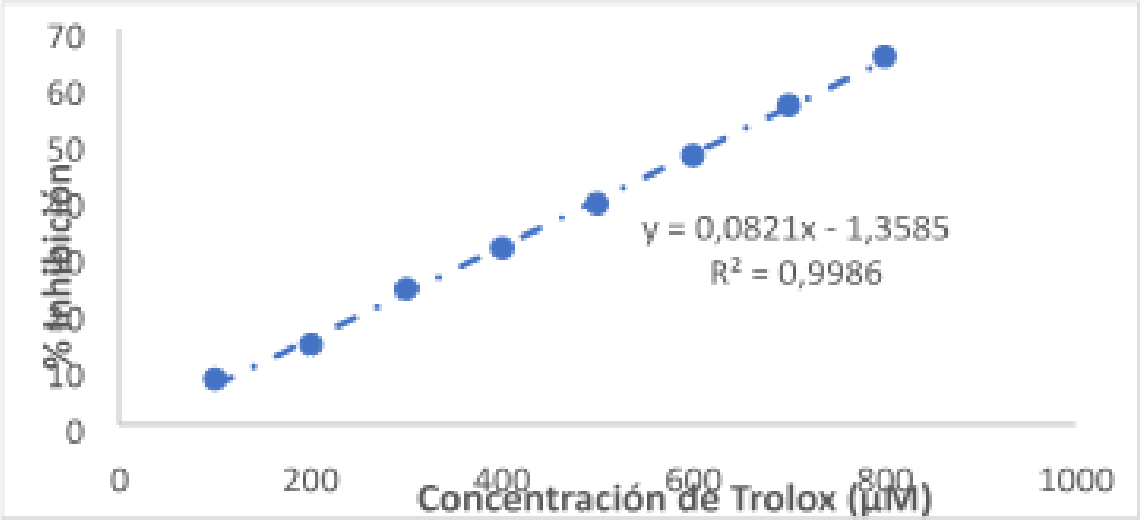
2.7.2. Determinación de la actividad captadora de radicales libres DPPH

2.7.2.1. Curva de calibración

La curva estándar se elaboró con el antioxidante de referencia, Trolox, a diferentes concentraciones: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 y 800 µM. La curva elaborada sigue la ecuación y = 0,0821x – 1,3585 (R^2=0.9986).

Gráfica 4.

Curva de calibración de Trolox para la prueba de DPPH



(Fuente: Propia)

2.7.2.2. Determinación de la actividad captadora de radicales libres DPPH para las muestras

Empleando la curva de calibración de se obtuvieron los resultados con respecto a las muestras analizadas, observadas en la tabla 2.

3.RESULTADOS

Tabla 2.

Resultados de la concentración fenólica, concentración de flavonoides, pruebas antioxidantes de ABTS y DPPH en orden alfabético y sus respectivas condiciones.

					FOLIN-CIOCALTEU		Contenido de Flavonoides Totales		ABTS		DPPH	
1	A	2	96	01:05	352,39	1,71	64,11	0,83	1116,75	9,98	735,01	21,02

2	B	2	96	01:10	363,96	1,37	60,26	1,04	1137,79	4,24	746,51	7,64
3	C	2	96	01:15	381,26	1,13	59,6	0,28	1163,31	6,87	773,34	9,21
4	CH	2	67	01:05	384,24	0,95	67,61	0,19	1187,43	7,67	888,32	6,72
5	D	2	67	01:10	341,63	2,53	57,66	0,51	1203,45	24,92	589,1	12,1
6	E	2	67	01:15	299,13	1,77	62,2	0,39	1202,21	12,11	593,41	10,73
7	F	2	48	01:05	250,79	3,12	59,04	0,1	1275,73	9,59	693,45	2,11
8	G	2	48	01:10	324,1	0,61	66,49	0,55	1278,82	7,66	667,57	12,85
9	H	2	48	01:15	329,03	2,59	66,14	0,96	1341,22	6,8	733,98	10,69
10	I	3	96	01:05	349,3	1,74	59,2	0,39	1167	4,33	560,64	21,06
11	J	3	96	01:10	361,44	2,23	65,73	0,64	1381,38	3,03	755,54	10,04
12	K	3	96	01:15	370,61	2,71	59,57	0,17	1329,48	6,77	664,99	15,92
13	L	3	67	01:05	311,5	0,94	51,6	0,36	1301,68	10,42	718,46	17,52
14	M	3	67	01:10	327,31	1,28	57,16	0,57	1228,35	3,68	704,79	12,77
15	N	3	67	01:15	344,95	1,03	59,67	0,3	1342,4	12,66	880,49	7,03
16	O	3	48	01:05	328,68	3,07	68,33	0,43	1271,35	16,5	739,08	13,18
17	P	3	48	01:10	348,96	1,13	72,46	0,17	1356,74	15,94	799,93	2,66
18	Q	3	48	01:15	283,44	1,59	49,84	0,23	1235,83	2,82	652,51	15,93
19	R	4	96	01:05	381,49	0,91	64,95	0,58	1210,27	4,1	634,52	10,16
20	S	4	96	01:10	374,27	1,48	60,79	0,3	1310,62	2,82	737,36	2,82
21	T	4	96	01:15	380,8	2,4	66,36	0,54	1339,91	12,88	745,93	7,57
22	U	4	67	01:05	315,85	2,06	60,29	0,9	1291,92	17,61	704,79	8,86
23	V	4	67	01:10	249,42	1,18	59,26	0,51	1205,41	12,48	687,62	17,18
24	W	4	67	01:15	341,17	1,88	36,61	0,26	976,59	30,39	594,41	6,48

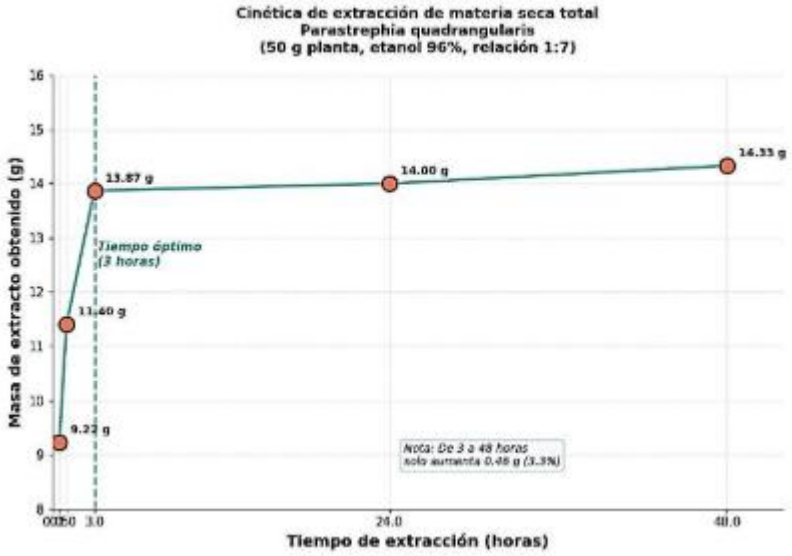
25	X	4	48	01:05	317,11	1,88	54,07	0,1	1156,65	12,55	626,01	3,86
26	Y	4	48	01:10	324,33	1,33	49,72	0,44	1166,13	9,49	645,65	7,25
27	Z	4	48	01:15	294,89	1,2	46,31	0,55	1279,44	12,26	775,64	2,95

Fuente: Propia

3.1. Screening del tiempo de extracción

Gráfica 5.

Cinética de extracción de materia seca total de Parastrephia quadrangularis (50 g planta, etanol 96%, relación 1:7). La masa de extracto aumenta rápidamente durante las primeras 3 horas y luego se estabiliza

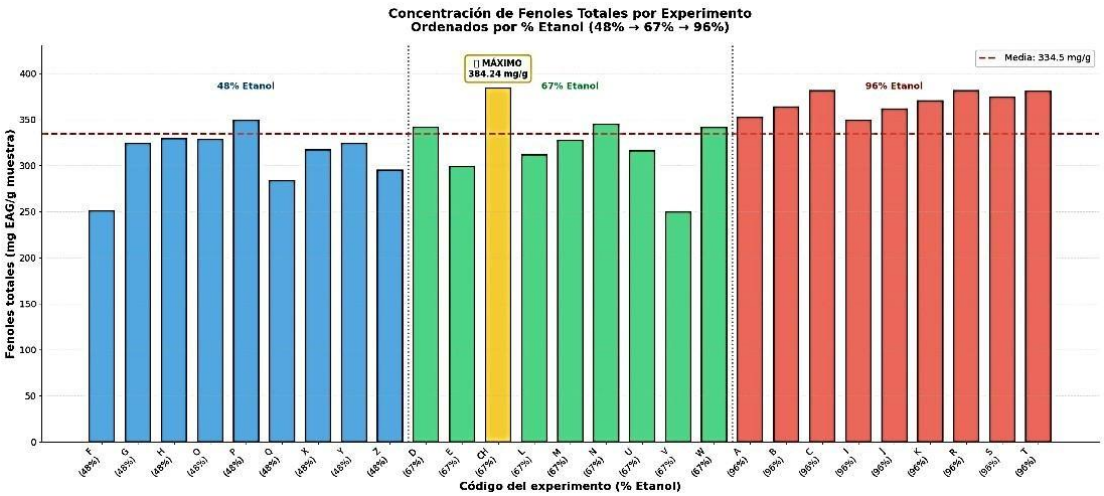


(Fuente: Propia)

3.2.Resultados del diseño factorial 3^3

Grafica 6.

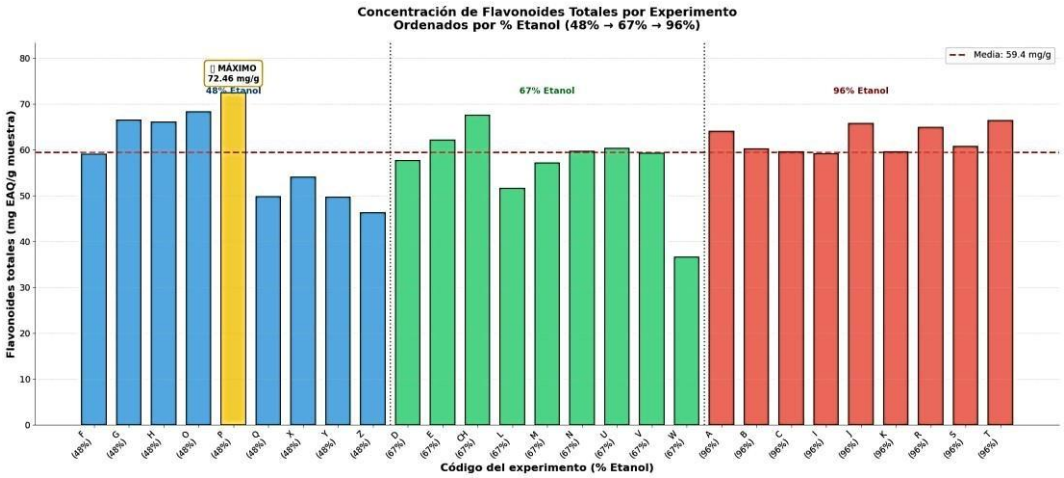
Resultado de la concentración de fenoles totales (mg EAG/g) para los 27 experimentos en orden ascendente de %EtOH. El código CH (67% etanol, 2 horas, relación 1:5) presenta el valor más alto con 384.24 mg/g



(Fuente: Propia)

Grafica 7.

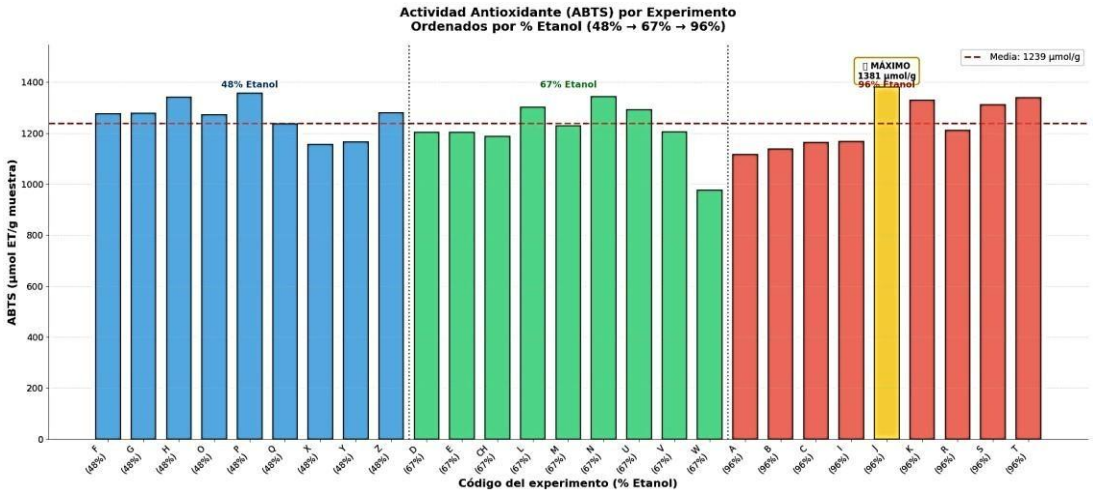
Concentración de flavonoides totales (mg EAQ/g) para los 27 experimentos en orden ascendente de %EtOH. El código P (48% etanol, 3 horas, relación 1:10) es el máximo con 72.46 mg/g, seguido por O (68.33 mg/g) y CH (67.61 mg/g).



(Fuente: Propia)

Grafica 8.

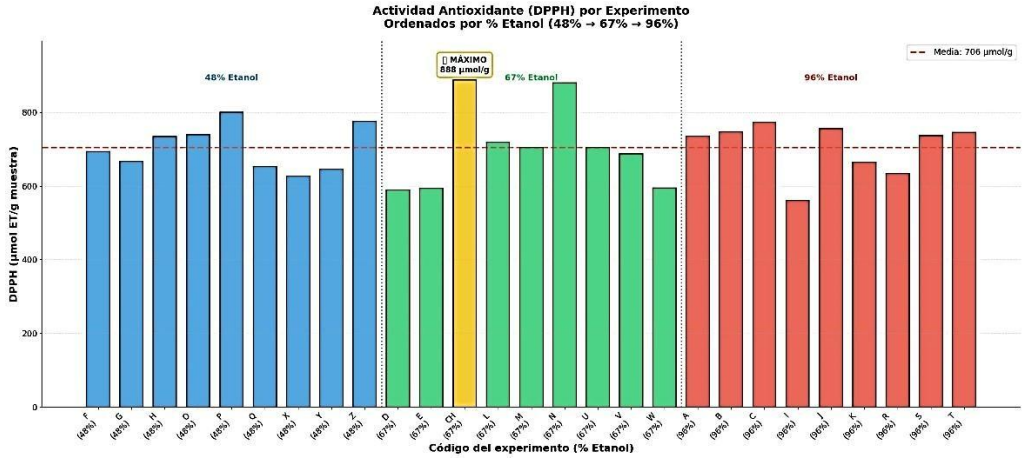
Resultado de la actividad inhibitoria de radicales libres ABTS (µmol ET/g) para los 27 experimentos en orden ascendente de %EtOH. El código J (96% etanol, 3 horas, relación 1:10) es el máximo con 1381.38 µmol/g.



(Fuente: Propia)

Grafica 9.

Resultado de actividad antioxidante DPPH (µmol ET/g) para los 27 experimentos en orden ascendente de %EtOH. El código CH (67% etanol, 2 horas, relación 1:5) es el máximo con 888.32 µmol/g, coincidiendo con el máximo de fenoles totales.



(Fuente: Propia)

4. CONCLUSIONES

La grafica del screening del tiempo de extracción muestra que la masa de extracto obtenido aumenta rápidamente durante la primera 3 horas, pasando de 9,22 g a 13,87 g. A

partir de las 24 horas la curva se estabiliza y los incrementos son mínimos. Esto indica que la extracción de metabolitos se completa aproximadamente a las 3 horas.

La grafica de barras de fenoles totales muestra la variación entre los diferentes experimentos del diseño experimental, siendo el código CH que presenta la barra más alta, alcanzando 384,24 mg EAG/g, se observa también que las condiciones con 96% de etanol obtuvieron valores muy cercanos al máximo, pero difieren en el tiempo de extracción.

Por lo tanto se concluye que la condición CH (67% EtOH, 2 h y relación 1:5) es la mejor para extraer fenoles totales y también es la mejor para actividad DPPH.

El máximo de flavonoides totales (Compuestos fenólicos con 2 anillos aromáticos, A y B, unidos a través de 3 carbonos que forma un anillo central C) se alcanza con 48% EtOH, 3h y 1:10, lo que indica que requiere mayor polaridad para su extracción.

Existe discrepancia entre ABTS y DPPH, lo que sugiere que ABTS podría estar detectando compuestos apolares adicionales como terpenos.

5. BIBLIOGRAFIA

[1]. Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1999). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of FolinCiocalteu reagent. *Methods in Enzymology*, 299, 152-178.

[2]. Zhishen, J., Mengcheng, T., & Jianming, W. (1999). The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chemistry*, 64(4), 555-559.

[3]. Re, R., et al. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26(9-10), 1231-1237.

[4]. Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.

ESTUDIO DE LA PRODUCCIÓN DE BIOGAS RICO EN METANO MEDIANTE ELECTRODIGESTIÓN ANAEROBIA EMPLEANDO CÁSCARA DE NARANJA COMO SUSTRATO

(Poster)

Egr. LIMBERTH EDDY ARUQUIPA COCA
aruquipa.9902388@gmail.com

Semblanza:

Limberth Eddy Aruquipa Coca es investigador en formación y egresado de la carrera de Ingeniería Química en la Universidad Mayor de San Andrés. Actualmente se desempeña como Auxiliar de Investigación en el área de Digestión Anaerobia en el Instituto de Investigación de Procesos Químicos. Su perfil destaca por su interés en los procesos electroquímicos, la investigación científica y la simulación de procesos. Está comprometido con la divulgación académica y el desarrollo tecnológico, buscando siempre aportar soluciones analíticas e innovadoras en el campo de la ingeniería.

Introducción

Actualmente, el municipio de La Paz cuenta con un sistema de gestión de residuos basado en la clasificación diferenciada de desechos, donde los residuos orgánicos representan aproximadamente el 65 % de las más de 201 mil toneladas de basura generadas anualmente. Sin embargo, debido al crecimiento poblacional, la cantidad real de residuos orgánicos continúa incrementándose, lo que evidencia la necesidad de implementar alternativas sostenibles para su aprovechamiento.

A nivel internacional, la cáscara de naranja es considerada un residuo con alto potencial de valorización por su elevado contenido de materia orgánica biodegradable, siendo utilizada en procesos como digestión anaerobia, producción de bioetanol y obtención de compuestos orgánicos. En Bolivia, su aprovechamiento aún es limitado y generalmente se destina a usos tradicionales o simplemente se desecha como residuo orgánico.

En los últimos años, la electrodigestión anaerobia ha surgido como una tecnología innovadora para mejorar la eficiencia de los sistemas de digestión anaerobia. Este proceso incorpora electrodos dentro del reactor para favorecer la transferencia de electrones mediante la aplicación de un potencial eléctrico, lo que puede incrementar la producción de biogás rico en metano. En este contexto, la cáscara de naranja representa un sustrato con potencial energético debido a su abundancia y composición orgánica.

Por ello, la presente investigación propone evaluar el aprovechamiento de la cáscara de naranja mediante un sistema de electrodigestión anaerobia a escala laboratorio, equipado con recirculación y asistencia eléctrica. El estudio utilizará la cáscara sin pretratamiento, con el objetivo de analizar su comportamiento en el reactor y determinar su potencial para la producción de metano y generación de biogás mediante esta tecnología.

Metodología/Desarrollo Teórico:

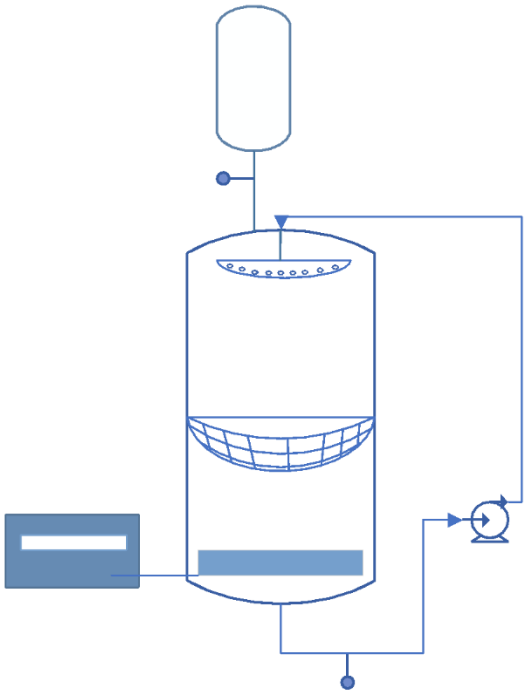
La presente investigación tiene como finalidad evaluar el comportamiento de la cáscara de naranja como sustrato en un sistema de electrodigestión anaerobia para la producción de metano, mediante un enfoque experimental a escala de laboratorio. Para ello, se utilizará un sistema bioelectroquímico basado en estudios previos relacionados con la digestión anaerobia de residuos orgánicos. La materia prima es cascara de naranja la cual es sometida a un proceso de pretratamiento que incluirá trituración, pesaje y almacenamiento refrigerado, con el objetivo de preservar sus propiedades fisicoquímicas. Posteriormente, se realizará la caracterización del sustrato mediante parámetros como sólidos totales, sólidos volátiles, demanda química de oxígeno y pH.

El estudio se desarrollará en un reactor tipo batch de 8 litros operado bajo condiciones mesofílicas a 35 °C, utilizando lodo metanogénico como inoculo microbiano, la relación es 2:1 cascara:inoculo, principalmente debido que según literatura esta relación pone en estrés a los microorganismos generando una inestabilidad en el pH la cual se espera ser estabilizada por el sistema electrico. El reactor bioelectroquímico contará con dos electrodos de acero inoxidable conectados a una fuente de corriente continua, aplicando inicialmente un potencial eléctrico de 0,7 V.

Durante la fase experimental se monitorearán parámetros como el pH, la producción de biogás, el voltaje y la corriente eléctrica, con el fin de evaluar el desempeño del sistema. Finalmente, se realizará la caracterización del digestato y el análisis de la composición del biogás mediante cromatografía de gases, para determinar principalmente la concentración de metano generada en el proceso.

El sistema electrolizado tiene la siguiente estructura la cual se detalla a continuación:

FIGURA 1: Esquema del reactor con asistencia eléctrica



Fuente: Elaboración propia

Las partes del equipo:

1. Recolector de biogás
2. Toma muestra
3. Dispersor de fluidos líquidos
4. Tamiz para materia semisólida
5. Electrodos de acero inoxidable
6. Fuente de corriente continua
7. Bomba peristáltica

Resultados

Actualmente, el proyecto ha culminado con éxito la fase de diseño y construcción del sistema experimental, logrando un reactor de electrodigestión con hermeticidad garantizada y un sistema de recirculación funcional. Se espera que, tras la inoculación, el sistema inicie una fase de estabilización microbiológica donde la asistencia eléctrica de bajos voltajes actúe como un catalizador para la transferencia directa de electrones. Los resultados proyectados apuntan a una producción de biogás con una concentración de metano superior respecto a sistemas convencionales y una mejor estabilidad del pH, superando los rendimientos de la digestión anaerobia convencional para este sustrato, que suele verse limitada por la acumulación de ácidos.

Conclusiones

A partir del desarrollo alcanzado, se concluye que la implementación de la electrodigestión anaerobia representa una solución técnica innovadora y eficiente para la valorización energética de residuos cítricos. La arquitectura del reactor diseñado permite mitigar de manera integral las barreras críticas de acidez extrema y la toxicidad intrínseca del D-limoneno, factores que tradicionalmente inhiben la metanogénesis. El diseño a utilizarse no solo optimiza la degradación de la materia orgánica, sino que elimina la dependencia de pretratamientos químicos costosos o de diluciones hídricas excesivas, aumentando la estabilidad operativa del proceso. Asimismo, la ejecución de este proyecto permitirá establecer condiciones de operación optimizadas con un alto potencial de escalabilidad industrial.

Referencias bibliográficas

- Ding, L., Wang, Y., Lin, H., van Lierop, L., & Hu, B. (2022). Facilitating solid-state anaerobic digestion of food waste via bio-electrochemical treatment. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 166, 112637. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112637

- Gobierno Autónomo Municipal de La Paz. (2023). Estudio de caracterización de residuos sólidos del municipio de La Paz. https://lapaz.bo/wp-content/uploads/2023/11/Estudio-de-Caracterizacion-de-residuos-solidos-La-Paz.pdf
- Ministerio de Medio Ambiente y Agua. (2022). Diagnóstico de la gestión de residuos sólidos en Bolivia. Viceministerio de Agua Potable y Saneamiento Básico.
- Wang, X., Huang, S., Wang, S., Chen, S., Dong, S., & Zhu, Y. (2024). Effect of D-limonene on volatile fatty acids production from anaerobic digestion of waste-activated sludge under pH regulation: Performance and mechanisms. SSRN. https://doi.org/10.2139/ssrn.4924617

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS ÓPTIMOS PARA MÁXIMA EFICIENCIA DE B-1,3-1,4-GLUCANASA RECOMBINANTE EN LA DEGRADACIÓN DE B-GLUCANOS DE AVENA (AVENA SATIVA)

(Poster)

Lic. MARÍA FERNANDA CÁCERES CRUZ
mcaceresc@fcpn.edu.bo

Semblanza:

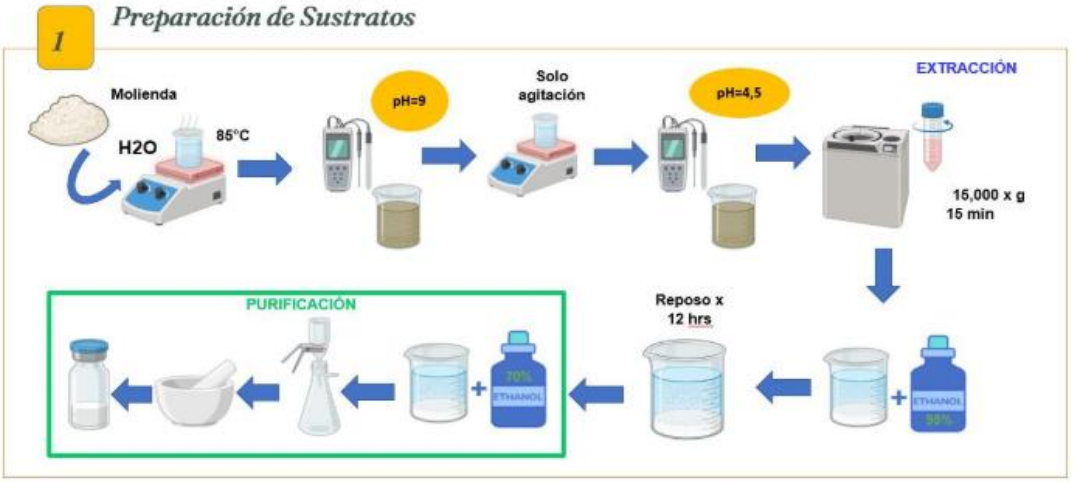
María Fernanda Cáceres Cruz es Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Mayor de San Andrés y actual maestrante en la misma institución. Destaca por su trayectoria en biotecnología y bioquímica de enzimas, habiendo obtenido el primer lugar en el Premio Plurinacional de Ciencia y Tecnología 2023. Cuenta con experiencia en investigación molecular, hidroquímica y desarrollo de bioplaguicidas. Su labor científica incluye publicaciones sobre degradación de β-glucanos y un fuerte compromiso con la divulgación y el liderazgo en redes académicas.

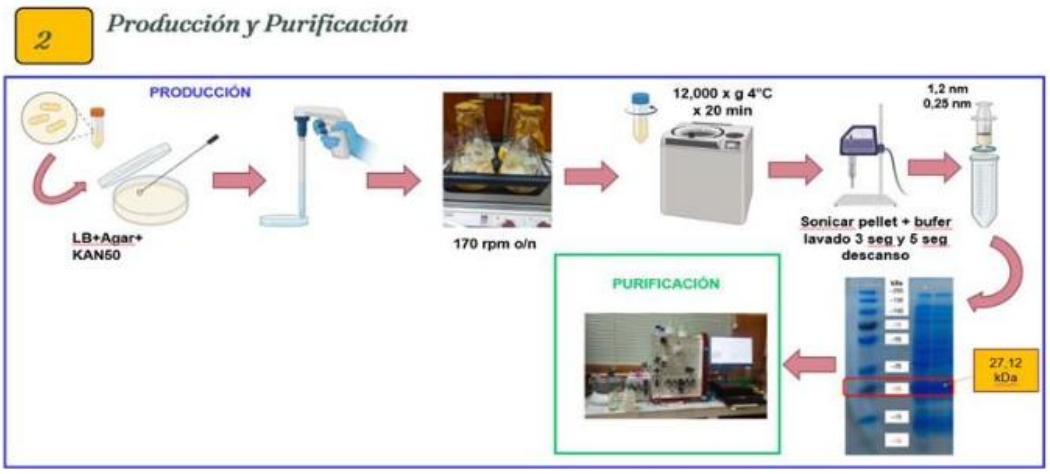
Introducción

Los β-glucanos son polisacáridos de glucosa presentes en la pared celular de cereales como la avena. Su alta viscosidad en soluciones acuosas limita su uso en procesos industriales (cervecería, alimentación animal). El uso de enzimas específicas como la β-1,3-1,4-glucanasa permite hidrolizar estos compuestos.

·**Problema**: La eficiencia enzimática depende estrictamente de condiciones del entorno.
·**Objetivo:** Determinar el pH y la temperatura óptima, así como los parámetros cinéticos de la enzima recombinante para maximizar su actividad catalítica.

Metodología

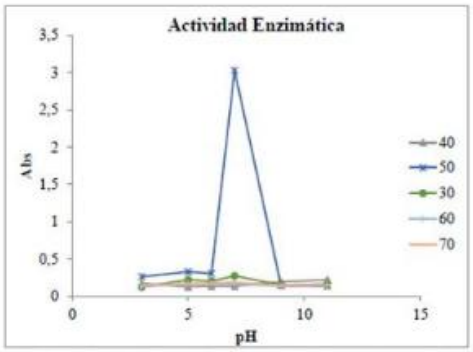




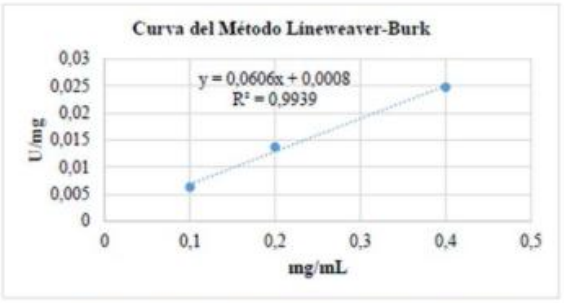


RESULTADOS

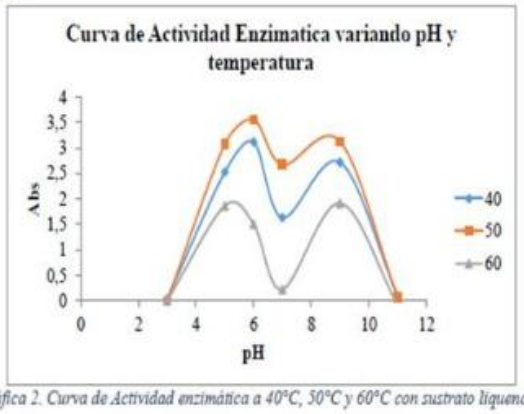
La caracterización de la enzima recombinante Bgls determinó que su máxima eficiencia catalítica ocurre a una temperatura de 50 °C y un pH de 6,0; mostrando además una notable estabilidad operativa en rangos alcalinos hasta pH 9,0. Al evaluar su afinidad por los ß-glucanos extraídos de avena (Avena sativa), se obtuvieron parámetros cinéticos de K_m de 18,06 mg/mL y una V_{max} de 33,52 U/min, lo que confirma la funcionalidad de la enzima frente a sustratos naturales. En cuanto al efecto de cofactores, se observó que el Calcio (Ca^{2+}) a baja concentración (1 mM) actúa como activador incrementando la actividad en un 6%, mientras que concentraciones elevadas (10 mM) de Magnesio (Mg^{2}*) y Potasio (K^{+}) ejercen un efecto inhibitorio, reduciendo la actividad hasta en un 48%. Estos resultados demuestran que, aunque la enzima posee una alta capacidad de degradación, su rendimiento está estrictamente ligado al control de la temperatura y a la composición mineral del entorno de reacción, siendo el cobre el metal que mejor tolera a altas concentraciones.



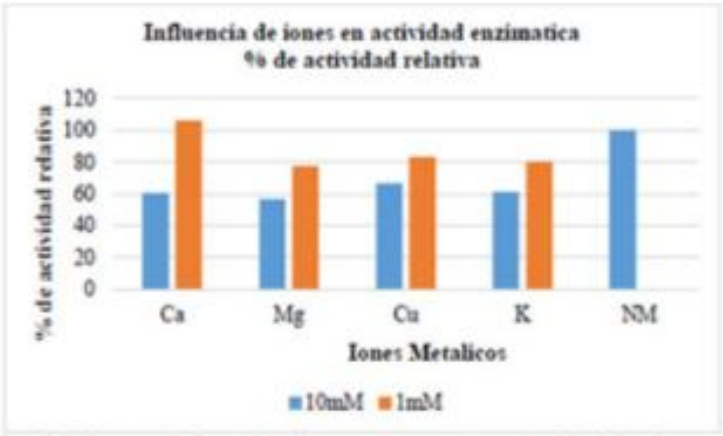
Gráfica 1. Curva de Actividad enzimática variando la Temperatura vs. Absorbancia usando beta glucano de avena.



Gráfica 6. Curva del Método Lineweaver-Burk para la linealización de los resultados obtenidos.



Gráfica 2. Curva de Actividad enzimática a 40°C, 50°C y 60°C con sustrato liquenasa.



Gráfica 7. Influencia de Iones Metálicos a una concentración 10 mM en la actividad enzimática de bglS.

Conclusiones

Se logró con éxito la producción de la enzima β-1,3-1,4-glucanasa recombinante (BglS) con una concentración final de 0,290 µg/mL, estableciendo que sus condiciones óptimas de operación son una temperatura de 50 °C y un pH de 6,0, parámetros que garantizan su estabilidad y eficiencia en procesos industriales. La caracterización cinética demostró una alta afinidad de la enzima por los β-glucanos extraídos de avena (Avena sativa), obteniendo una constante de Michaelis-Menten (K_m) de 18,06 mg/mL. Asimismo, se determinó que la presencia de cofactores metálicos es determinante para su rendimiento: mientras que concentraciones bajas de Calcio (Ca^{2+}) potencian la actividad catalítica, concentraciones elevadas de Magnesio (Mg^{2+}) actúan como un potente inhibidor, reduciendo la eficiencia en un 48%. Estos resultados validan el potencial biotecnológico de la enzima BglS para la hidrólisis efectiva de polisacáridos de cereales, siempre que se mantenga un control estricto del entorno iónico y fisicoquímico.

Referencias bibliográficas

- Cáceres Cruz, M. F. (2024). Determinación de los parámetros fisicoquímicos óptimos para máxima eficiencia de β-1,3-1,4-glucanasa recombinante en la degradación de β-glucanos de avena (Avena sativa) [Trabajo de Grado de Licenciatura, Universidad Mayor de San Andrés]. Repositorio Institucional UMSA.

- Lazaridou, A., & Biliaderis, C. (2007). Molecular aspects of cereal β-glucan functionality: Physical properties, technological applications and physiological effects. Journal Of Cereal Science, 46(2), 101-118. https://doi.org/10.1016/j. jcs.2007.05.003
- Wood, P. J. (2007). Cereal β-glucans in diet and health. Journal of Cereal Science, 46(3), 230-239. https://doi.org/10.1016/j. jcs.2007.06.012

MOLECULAR DOCKING ANALYSIS OF 1,8-CINEOLE WITH SARS-COV-2 MAIN PROTEASE MPRO AND MACRODOMAIN MACI: INSIGHTS INTO POTENTIAL WEAK INTERACTIONS

(Poster)

Ph. D. VÍCTOR HUGO CAVERO-OLGUIN
vhcavero@umsa.bo

Semblanza:

Bioquímico con un Ph.D. en biotecnología obtenido en la Universidad de Lund, Suecia. Trabajo doctoral desarrollado en el área industrial. Hábil en el diseño de reactores de alta densidad celular, acelerando los ciclos de producción así como la optimización de la composición de nutrientes y el uso de técnicas como Evolución Adaptativa de Laboratorio e inducción por estrés metabólico obteniendo cepas tolerantes y mejoradas para un mejor control de su metabolismo durante la producción de moléculas de interés comercial. Alto interés en el uso de recursos bioinformáticos y vínculo con la generación de nuevas ideas conocimientos y resultados publicables.

Resumen

El acoplamiento molecular es un enfoque computacional que predice interacciones entre ligandos y dianas proteicas basándose en energías de enlace. En este estudio, se analizaron las interacciones potenciales del 1,8-cineol (uno de los componentes predominantes del aceite esencial de *Eucalyptus globulus*) con la proteasa principal (M^{pro}) y el macrodominio (MacI) del SARS-CoV-2 mediante acoplamiento molecular. Se evaluaron como receptores nueve estructuras M^{pro} y cuatro MacI disponibles en el Protein Data Bank (PDB). Los resultados mostraron afinidades de enlace que oscilaban entre −2,1 y −6,3 kcal/mol, principalmente mediadas por interacciones hidrofóbicas. Los complejos con mayor estabilidad se obtuvieron con MacI (PDB: 5RVR, −6,380 kcal/mol) y M^{pro} (PDB: 5R81, −5,402 kcal/mol). Aunque las interacciones fueron relativamente débiles, estos resultados sugieren

que el 1,8-cineol podría interactuar con M^{pro} y MacI del SARS-CoV-2, y sientan las bases para futuros estudios experimentales que validen su efecto. Dado que el vapor de aceite de eucalipto se utiliza ampliamente en la región andina de Bolivia para prevenir enfermedades respiratorias, este trabajo ofrece una primera justificación *in silico* para estas prácticas tradicionales.

Varios compuestos naturales con aplicaciones en diferentes problemas y condiciones de salud se encuentran en plantas utilizadas en la medicina tradicional en todo el mundo. Un buen ejemplo es el éter cíclico y monoterpenoide 1,8-cineol, también conocido como eucaliptol. Producido por diferentes plantas pertenecientes a las familias Myrtaceae, Lamiaceae y Zingiberaceae, existen más de 900 especies en el género *Eucalyptus* de la familia Myrtaceae. *Eucalyptus kochii* subsp. *borealis* se considera la planta con mayor contenido de 1,8-cineol, ya que contiene aproximadamente el 97,32 % de este compuesto en su aceite esencial. El 1,8-cineol se considera beneficioso en algunas condiciones clínicas relacionadas con la inflamación, como la colitis, el asma y la pancreatitis; como compuesto activo, desempeña un papel importante en el tratamiento de enfermedades respiratorias, cánceres, trastornos digestivos, disforia, enfermedad de Alzheimer (EA), enfermedades cardiovasculares y otras, aparentemente disminuyendo los niveles de citocinas proinflamatorias. Se ha informado que mejora la actividad de enzimas antioxidantes, atenuando el estrés oxidativo y la inflamación.

Se han observado distintos niveles de interacción antibacteriana del 1,8-cineol en varios estudios, que van desde la interferencia con el metabolismo de carbohidratos, la interferencia con la síntesis de proteínas de la membrana externa a nivel de ARNm, hasta el aumento de la absorción de amoxicilina en los intestinos, prolongando también su vida media. Otros mecanismos incluyen la acción sinérgica con diferentes antibióticos, reduciendo la afinidad por la actividad de la enzima β-lactamasa. Se ha observado un efecto sinérgico interesante con la penicilina G y la amoxicilina cuando el 1,8-cineol se utilizó en concentraciones inferiores al efecto inhibidor. También se demostró que interfiere con la síntesis de metabolitos implicados en el *quorum sensing*, un proceso fundamental en el desarrollo de biopelículas, estructuras que aumentan la resistencia a los antibióticos. Una

acción similar de control de la formación de biopelículas se observó en tratamientos contra hongos patógenos como *Fusarium solani*, *Candida albicans* y *Candida glabrata* tras tratamiento in vitro con 1,8-cineol. La actividad antimicrobiana aún está por descubrirse completamente, y su uso podría potenciarse mediante su combinación con otros agentes antimicrobianos. Hasta ahora, los mecanismos adecuados mediante los cuales el 1,8-cineol ejerce una acción antimicrobiana no se comprenden completamente. La administración de 1,8-cineol se realiza principalmente mediante presentaciones farmacéuticas, como cápsulas, aunque su baja solubilidad en agua resulta en una baja absorción en administraciones oral, nasal y pulmonar. La necesidad de mejores presentaciones farmacéuticas para mejorar la absorción constituye un campo de investigación.

El control de microorganismos patógenos en el aire es motivo de preocupación, ya que la propagación de diversas enfermedades infecciosas podría empeorar en el futuro cercano. Los estudios sobre la eficacia del uso de antibióticos en aerosoles han demostrado su efectividad. Suspensiones de imitadores sintéticos basados en polímeros de péptidos antimicrobianos (SMAMPs) han mostrado eficacia contra suspensiones de *S. aureus* y *E. coli*, demostrando actividad antimicrobiana y, en algunos casos, incluso efectos bactericidas. Las condiciones circundantes afectan a las partículas suspendidas, ya que todos los microbios en el aire experimentan desecación; las bacterias gramnegativas y los virus con lípidos demostraron cambios de fase en sus membranas externas de bicapa fosfolipídica debido a cambios concomitantes en el contenido de agua y/o la temperatura. Las partículas individuales de virus rara vez persisten en el aire, ya que tienden a agregarse rápidamente. Por lo tanto, dependiendo del tamaño y la distribución de las partículas en el aire, las partículas de aerosol que contienen virus son una mezcla compleja de diversos componentes (sales, proteínas y otras materias orgánicas e inorgánicas, incluidas partículas virales). Es esencial reconocer que el tamaño de la partícula viral en sí no determina el tamaño de la partícula en el aire. Dado que el virus SARS-CoV-2 tiene aproximadamente 100 nm de diámetro, su capacidad para penetrar las vías aéreas superiores humanas es un hecho; por lo tanto, los intentos de controlar su dispersión mientras está suspendido podrían mitigar fácilmente el riesgo de enfermedad. Dado que la atomización ultrasónica

es un método eficaz para nebulizar el 1,8-cineol y mitigar lesiones pulmonares o de las vías respiratorias, su uso en el control del SARS-CoV-2 en el aire podría ser prometedor .

La proteasa principal (Mpro), también conocida como peptidasa principal, 3CL o 3CLpro debido a su acción tipo quimotripsina, es esencial para el ciclo de vida del virus SARS-CoV-2. Mpro presenta una diversificación única al poseer un residuo catalítico Cys poco convencional. La ausencia de homólogos estrechamente relacionados en humanos hace que los inhibidores sean poco propensos a ser tóxicos; de este modo, Mpro se convierte en un objetivo atractivo para el diseño de fármacos antivirales. A diferencia de otras enzimas tipo quimotripsina y muchas hidrolasas Ser (o Cys), presenta una díada catalítica Cys-His en lugar de la tríada canónica Ser (Cys)-His-Asp (Glu). Además, el bolsillo de Mpro está altamente conservado entre todos los coronavirus; por lo tanto, encontrar un solo compuesto antiviral eficaz podría ayudar a prevenir más infecciones por coronavirus. La estructura cristalina de Mpro en complejo con un peptidomimético sintético llamado N3 fue reportada en 2016 y depositada en el Protein Data Bank (PDB) con el código 6LU7. Estudios de acoplamiento molecular (*docking*) revelaron que es un inhibidor irreversible capaz de ajustarse dentro del bolsillo de unión del sustrato. Mientras que la interacción objetivo-ligando en 6LU7 es de naturaleza covalente, el inhibidor natural potente de amplio espectro no covalente X77 forma un acoplamiento no covalente con Mpro, disponible en el PDB con el código 6W63. Se considera un objetivo molecular prometedor para el desarrollo de compuestos que puedan inhibir esta proteína. La estructura cristalina 2GX4 (PDB) se forma mediante la interacción del ligando NOL con un residuo de histidina de la cadena lateral mediante enlaces de hidrógeno. Esta estructura sirvió como plataforma para estudios de acoplamiento de 12 compuestos de hidroxixantona, conocidos por sus actividades antivirales.

Por otro lado, recientemente, el macrodominio de la proteína no estructural 3 (NSP3) del SARS-CoV-2 ha surgido como un objetivo atractivo para antivirales. El macrodominio, también conocido como MacI, S2-MacroD o dominio X, hidroliza grupos ADP-ribosa de proteínas virales mono-ADP-ribosiladas, interfiriendo así con la señalización antiviral del huésped. Estudios adicionales han demostrado que MacI es fundamental para la replicación

viral. Por lo tanto, MacI es un objetivo interesante para el 1,8-cineol. La lista de estructuras recuperadas del RCSB PDB consideradas en este trabajo se muestra en la Tabla 1.

Aunque existen informes que muestran fuertes afinidades de unión de los aceites esenciales de *Eucalyptus* frente a la proteína espiga y proteasas del SARS-CoV-2 en estudios *in silico*, no hay muchos estudios de acoplamiento con 1,8-cineol como ligando para Mpro como objetivo, y no hay estudios sobre la interacción del 1,8-cineol con MacI. No obstante, un estudio utilizando pseudo-SARS-CoV-2 sugirió incluso una actividad proviral de los aceites esenciales. El acoplamiento molecular es una herramienta computacional ampliamente utilizada en el descubrimiento moderno de fármacos, que predice la afinidad de unión de los ligandos con la proteína receptora objetivo. Este trabajo abordó las interacciones moleculares entre el 1,8-cineol y las proteínas Mpro y MacI del SARS-CoV-2, sugiriendo la viabilidad de la inactivación del virus.

MATERIALES Y MÉTODOS

Extracción de aceite de *Eucalyptus globulus*

Las hojas de eucalipto fueron recolectadas en la localidad de Quime, La Paz, Bolivia (16°98′25″S 67°24′47″W), a 3000 metros sobre el nivel del mar. Una muestra de 2500 g fue compactada y colocada en un equipo convencional de arrastre por vapor durante 5 horas. La fracción oleosa fue separada de la solución acuosa, obteniéndose 10,2 mL de aceite esencial, que luego fue secado con sulfato de sodio anhidro y almacenado bajo refrigeración en frascos ámbar. El aceite esencial seco obtenido fue posteriormente sometido a cromatografía de gases seguida de espectrometría de masas (GC-MS).

Análisis GC-MS del aceite de *Eucalyptus globulus*

Los análisis de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) se realizaron utilizando un equipo Shimadzu QCMSQP2020, con una columna capilar Rxi®-5Sil MS RETEK de 30 m de longitud. El volumen de inyección fue de 1 µL, con un flujo total de 21,6 mL/min y un flujo en la columna de 0,60 mL/min; la temperatura se programó para mantenerse a 60 °C durante 1 minuto, luego incrementarse a una tasa de 10 °C/min hasta mantenerse finalmente durante 6 minutos a 280 °C.

Validación del protocolo de *docking*

El protocolo de acoplamiento molecular fue validado utilizando Chimera (Universidad de California) y el software AutoDock Vina. Un valor umbral de 2,0 Å para la desviación cuadrática media (RMSD) se acepta generalmente como el límite superior para validar una pose de acoplamiento molecular exitosa frente a una estructura de referencia. Se utilizaron las interacciones de las estructuras cristalográficas PDB ID: 6W63 (X77), 2GX4 (NOL) y 5RTY (HBD) para la validación del protocolo. Los resultados mostraron similitud entre la pose del ligando y la pose coordinada [RMSD = 0,22 Å (6W63), 0,49 Å (5RTY) y 0,71 Å (2GX4)], con afinidades de unión de −3,25 kcal/mol, −3,777 kcal/mol y −4,181 kcal/mol, respectivamente. Estos resultados demostraron que el protocolo utilizado es confiable, ya que los valores de RMSD fueron inferiores al límite de 2,0 Å.

Modelado del 1,8-cineol

La estructura del 1,8-cineol fue modelada utilizando teoría del funcional de la densidad (DFT) con el conjunto base B3LYP/6-31G en vacío (software Spartan 18). La molécula optimizada ($C_{10}H_{18}O$; peso molecular 154,25 uma) presentó una energía de −467,14 u.a. y un momento dipolar de 1,30 D. Las energías de los orbitales frontera fueron EHOMO = −6,24 eV y ELUMO = 1,86 eV. Los descriptores QSAR predichos incluyeron área superficial molecular (195,66 $Å^2$), área superficial polar (6,506 $Å^2$), volumen molecular (181,95 $Å^3$), ovalidad (1,26), logP (1,86) y polarizabilidad (54,22). La molécula no presenta donadores de enlaces de hidrógeno y posee un aceptor de enlaces de hidrógeno.

Receptores para acoplamiento con 1,8-cineol

Trece estructuras cristalográficas de SARS-CoV-2 fueron seleccionadas como estructuras receptoras para estudios de acoplamiento con 1,8-cineol (eucaliptol), el principal componente del aceite esencial de eucalipto. Los receptores incluyeron la proteasa principal (Mpro/3CL/3CLpro) y las proteínas macrodomain de NSP3 (Tabla 1). Todas las estructuras fueron obtenidas del RCSB PDB y preparadas en UCSF Chimera antes del acoplamiento con AutoDock Vina.

Los receptores fueron elegidos en función de la disponibilidad de datos cristalográficos de alta resolución y la presencia de inhibidores co-cristalizados, lo que facilitó la validación del

protocolo de acoplamiento. La eficacia de unión se evaluó mediante dos criterios principales: (i) el valor más bajo de energía de unión (BE), que indica la interacción más estable, y (ii) las interacciones con residuos clave del sitio activo, principalmente interacciones hidrofóbicas, ya que el ligando no posee donadores de enlaces de hidrógeno y solo un aceptor. Las secuencias de aminoácidos de las estructuras también fueron analizadas mediante alineamiento múltiple utilizando el servidor Clustal Omega (1.2.4).

Tabla 1. Estructuras moleculares utilizadas para preparar los receptores.

Receptor	**PDB code**	**Comments**	**Resolution (Å)**
Main protease (M^{pro})	6LU7	*In complex with an inhibitor N3*	2.16
Main protease (M^{pro})	6W63	*In complex with an inhibitor X77*	2.10
Main protease (M^{pro})	6W79	*In complex with an inhibitor X77*	1.47
Main protease (M^{pro})	6XHL	*In a covalent complex with the inhibitor*	1.47
Main protease (M^{pro})	5REG	*in complex with Z1545313172*	1.67
Main protease (M^{pro})	5R81	*in complex with Z1367324110*	1.95
Main protease (M^{pro})	2A5K	*In complex with an inhibitor, aza-peptide epoxide*	2.30
Main protease (M^{pro})	2GX4	*In complex with an inhibitor*	1.93
Main protease (M^{pro})	2QIQ	*Structure-based peptidomimetic inhibitor*	1.90
NSP3 macrodomain (MacI)	5RSZ	*in complex with ZINC000004218283*	1.02
NSP3 macrodomain (MacI)	5RVC	*in complex with ZINC000933940912*	1.00
NSP3 macrodomain (MacI)	5RVR	*in complex with ZINC000016052862*	1.04
NSP3 macrodomain (MacI)	5RTY	*in complex with ZINC000000157088*	1.00

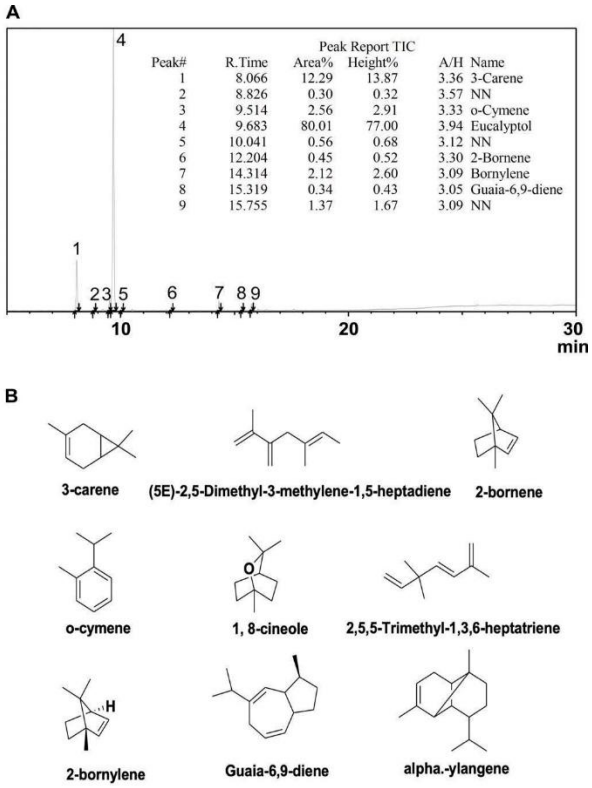
Resultados

En Bolivia, el uso tradicional de las hojas de eucalipto se ha practicado durante siglos y ha sido incorporado en diversos sistemas de medicina tradicional. Durante la pandemia de COVID-19, en la región andina de Bolivia, el aceite de eucalipto vaporizado fue utilizado en muchos hogares, incluidos hospitales. El aceite de eucalipto se obtuvo mediante destilación por arrastre de vapor de hojas recolectadas en la localidad de Quime, La Paz, Bolivia.

El análisis por GC-MS del aceite de eucalipto reveló la presencia de 1,8-cineol (eucaliptol), aproximadamente en un 80 %, siendo el componente más abundante y el único componente oxigenado en la mezcla. Además, también se encontraron en menores proporciones 3-careno (12,3 %), o-cimeno (2,6 %) y 2-bornileno (2,1 %) (Fig. 1).

Considerando los numerosos reportes previos sobre los efectos farmacológicos del 1,8-cineol, este trabajo establece un estudio inicial *in silico* de este compuesto utilizado en la medicina tradicional.

Figura 1. Compuestos más abundantes en el aceite de Eucalyptus globulus. (A) Cromatograma GC-MS, (B) Estructuras moleculares.



Análisis de la secuencia de aminoácidos

El alineamiento múltiple de las secuencias de aminoácidos mostró secuencias idénticas para el macrodominio (Mac1), mientras que la proteasa principal (Mpro) presentó 11 mutaciones (Fig. 2). Estas mutaciones pueden atribuirse a diferentes cepas virales. Sin embargo, la mayoría de ellas se localizan lejos del sitio activo y, por lo tanto, es poco probable que afecten directamente la unión del sustrato o las interacciones con inhibidores (Fig. 3).

Solo la sustitución Ser-46-Ala se encuentra en la entrada del bolsillo del sitio activo en Mpro y podría influir en las interacciones con ligandos, ya que la alanina es más hidrofóbica y estéricamente más pequeña que la serina. Estudios funcionales futuros sobre esta mutación serían de particular interés.

Figura 2. Alineamiento múltiple de las estructuras de la proteasa principal Mpro utilizadas como receptor. En amarillo se indican las mutaciones y en cian los aminoácidos catalíticos. Donde (*) denota un aminoácido conservado o idéntico, (:) un aminoácido conservativo o con propiedades bioquímicas similares, y (.) semiconservativo.

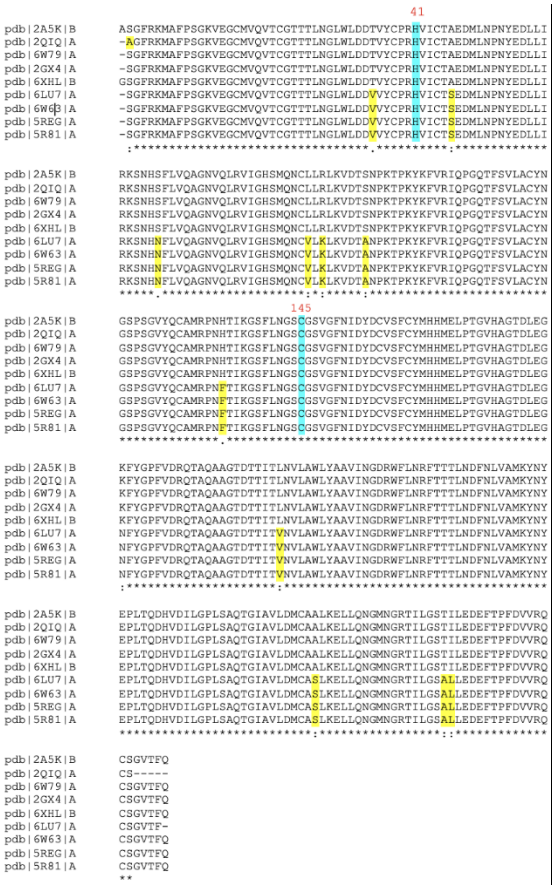
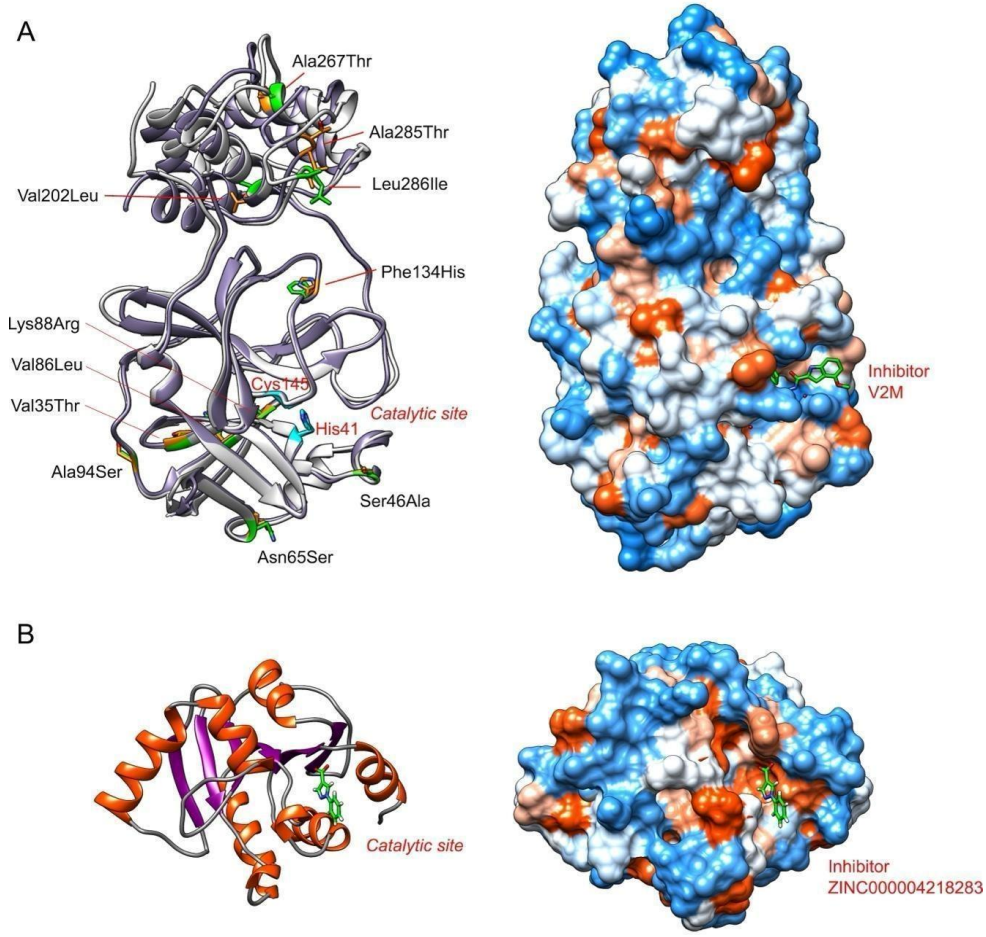


Figura 3. Estructuras moleculares de las proteínas Mpro y Mac1. (A) Izquierda: proteínas Mpro superpuestas que muestran mutaciones (PDB: 6LU7 y 6XHL). Derecha: superficie de hidrofobicidad de Mpro e inhibidor V2M (PDB: 6XHL). (B) Proteína Mac1 con un ligando, representaciones en cintas y de hidrofobicidad.

Las superficies hidrofóbicas representan los residuos no polares en rojo y los polares en azul, mientras que el color blanco representa áreas de polaridad intermedia.



El análisis de la superficie de hidrofobicidad mostró que tanto Mpro como Mac1 presentan regiones hidrofóbicas en sus sitios activos (Fig. 3), lo que puede facilitar las interacciones con ligandos hidrofóbicos como el 1,8-cineol. Además, Mac1 presenta una superficie hidrofóbica significativamente mayor en su sitio activo que Mpro, lo que sugiere que podría representar un mejor objetivo para el 1,8-cineol. No se identificaron otros bolsillos en la superficie de la proteína para posibles interacciones con ligandos, lo que indica que es probable que los inhibidores se unan dentro del bolsillo del sitio activo.

Acoplamiento molecular entre 1,8-cineol y Mpro

El acoplamiento molecular del 1,8-cineol con receptores proteicos (ID PDB): 6LU7, 6W63, 2GX4 y 5RTY reveló diferentes conformaciones del ligando para cada receptor (Tabla 2). Las distancias interatómicas en las interacciones moleculares fueron menores a 6 Å en todos los casos. Los resultados muestran interacciones hidrofóbicas con los residuos Phe-140, Asn-142, Ser-144, Cys-145, His-163 y His-172, mientras que la interacción con Glu-166, perteneciente a la cadena lateral S1 de 6LU7, también fue reportada previamente por Shana V. Stoddard et al.

Tabla 2. Resumen de las conformaciones de acoplamiento más estables del 1,8-cineol con las proteínas del SARS-CoV-2 Mpro y MacI.

Receptor	**PDB**	**Best Energy binding (kcal/mol)**	**Key interacting residues**
Main protease (Mpro)	5R81	-5.402	His-163, Met-165, Glu-166, Cys-145, Asn-142.
	6W79	-4.944	Met-49, Cys-44, Phe-66, Asn-142.
	6XHL	-4.299	Met-165, Cys-145, Phe-140, Asn-142.
	6LU7	-4.287	Asn-142, Cys-145, Ser-144, Phe-140, Leu-141.
	2GX4	-4.181	Thr-25, Leu-27, His-41, Cys-44, Met-49, Asn-142.
	2A5K	-3.86	Met-165, Val-171, His-172, Thr-190.
	6W63	-3.25	Met-49, Asn-142, Glu-166, Gln-189.
	2QIQ	-3.149	Thr-25, His-41, Val-42, Met-49.
	5REG	-2.188	Pro-108, Ala-129, Val-202, Leu-242.
NSP3 Macrodomain (MacI)	5RVR	-6.380	Pro-125, Ala-129, Leu-160, Val-155.
	5RVC	-5.587	Pro-125, Ala-129, Leu-160, Val-155.
	5RSZ	-4.981	Pro-32, Ala-89, Val-121, Leu-123.

Receptor	PDB	Best Energy binding (kcal/mol)	Key interacting residues
Main protease (Mpro)	5R81	-5.402	His-163, Met-165, Glu-166, Cys-145, Asn-142.
	6W79	-4.944	Met-49, Cys-44, Phe-66, Asn-142.
	6XHL	-4.299	Met-165, Cys-145, Phe-140, Asn-142.
	6LU7	-4.287	Asn-142, Cys-145, Ser-144, Phe-140, Leu-141.
	2GX4	-4.181	Thr-25, Leu-27, His-41, Cys-44, Met-49, Asn-142.
	2A5K	-3.86	Met-165, Val-171, His-172, Thr-190.
	6W63	-3.25	Met-49, Asn-142, Glu-166, Gln-189.
	2QIQ	-3.149	Thr-25, His-41, Val-42, Met-49.
	5REG	-2.188	Pro-108, Ala-129, Val-202, Leu-242.
	5RTY	-3.777	Pro-125, Ala-129, Leu-160, Pro-136, Ile-131.

La interacción más estable entre el 1,8-cineol y Mpro se observó con 5R81, con una energía de unión de −5,402, involucrando los siguientes residuos clave: Glu-166, Met-165, Asn-142, His-163 y Cys-145 (Tabla 3 y Fig. 4). Al comparar el complejo 5R81/1,8-cineol con el complejo cristalográfico redockeado 5R81/ZINC_108126011, este último muestra una mayor estabilidad de unión, con valores que oscilan entre −6,82 kcal/mol y −9,39 kcal/mol en la conformación más estable del ligando.

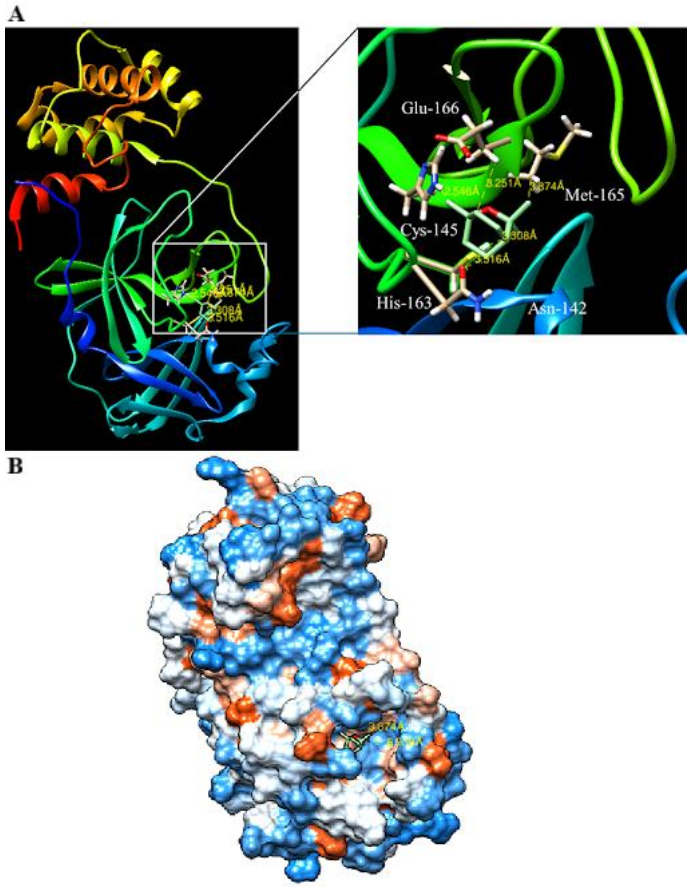
En este complejo, el ligando ZINC_108126011 forma tanto enlaces de hidrógeno como interacciones hidrofóbicas con los residuos Met-165 y Glu-166. La mayor estabilidad de la interacción puede atribuirse a los múltiples enlaces de hidrógeno formados por

ZINC_108126011 con el receptor, mientras que el 1,8-cineol presenta solo un aceptor de enlace de hidrógeno y carece de grupos donadores de enlaces de hidrógeno.

Tabla 3. Distancia (Å) del acoplamiento molecular entre 1,8-cineol y 5R81.

(kcal/mol)	His-163	Met-165	Glu-166	Cys-145	Asn-142
-5.402	2.546	3.874	3.251	3.308	3.516
-4.738	4.489	3.156	3.163	5.075	4.320
-4.620	4.335	3.201	3.296	4.969	5.143
-4.560	3.209	2.932	3.009	3.760	3.828
-4.554	2.750	2.985	4.435	4.064	3.732

Figura 4. Complejo Mpro (5R81)/1,8-cineol. (A) Interacciones del 1,8-cineol con Glu-166, Met-165, Asn-142, His-163 y Cys-145 de 5R81 (−5,402 kcal/mol). (B) Representaciones de la hidrofobicidad del receptor: los residuos no polares en rojo y los polares en azul, mientras que el color blanco representa áreas de polaridad intermedia. El ligando se muestra en forma de varillas, en verde (átomos de C) y rojo (átomo de O).



El acoplamiento molecular realizado para 6W79 (−4,944 kcal/mol) reveló interacciones con Met-49, Cys-44, Phe-66 y Asn-142, mientras que el acoplamiento para 6XHL (−4,299 kcal/mol) mostró interacciones con Met-165, Cys-145, Phe-140 y Asn-142, siendo este último un residuo común entre ambos resultados de acoplamiento en el presente trabajo.

Las energías de unión (kcal/mol) entre el 1,8-cineol y 6LU7 fueron −4,287, −3,692, −4,229, −4,086 y −4,01, presentando interacciones con los residuos Gln-189, Asn-142, Ser-144 y His-163. Otro estudio con 6UL7 reveló una energía de unión de −5,86 kcal/mol y 11 enlaces hidrofóbicos con los aminoácidos Met-49, Met-165, His-164, Arg-188 y Pro-52; una interacción pi-sigma con His-41; y cuatro fuerzas de van der Waals con los residuos Asp-187, Gln-189, Tyr-54 y Phe-181.

Otros estudios con la estructura 6LU7 y aceites esenciales de *Matricaria recutita* L. y *Zingiber officinale* Roscoe mostraron que los hidrocarburos sesquiterpénicos (E,E)-farneseno y (E)-farneseno obtuvieron las mejores puntuaciones, ocupando el sitio de unión del sustrato, flanqueado por Gln-189, Arg-188, Met-165, His-41 y Asp-187; todos ellos diferentes de los encontrados interactuando con el 1,8-cineol en este trabajo.

Las energías de unión (kcal/mol) del 1,8-cineol con 2GX4 fueron −4,181 (Tabla 2), −4,174, −4,13, −4,004 y −3,146, mostrando interacciones con los residuos Thr-25 y His-41 de naturaleza hidrofílica, mientras que las interacciones con Val-42 y Met-49 fueron de naturaleza hidrofóbica.

Las energías de unión (kcal/mol) del 1,8-cineol con 6W63 fueron −3,25 (Tabla 2) y −2,863, mostrando interacciones con el sitio S1 en los residuos Asn-142, Glu-166, Gln-189 y Met-49. El acoplamiento molecular de Mpro realizado con el ligando X77 (PDB: 6W63) en su estructura cristalográfica reveló una energía de unión de −5,38 kcal/mol, donde Gln-189 forma una interacción por enlace de hidrógeno, mientras que Met-49, Cys-44, His-41, Met-165, Arg-188, Pro-52 y Tyr-54 participan en interacciones hidrofóbicas, siendo los residuos Gln-189 y Met-49 comunes con los encontrados en este trabajo.

El acoplamiento molecular también se llevó a cabo para 2QIQ (−3,149), encontrando interacciones hidrofóbicas, de manera interesante, con Thr-25, His-41, Val-42 y Met-49, los mismos residuos descritos para 2GX4 (ver arriba), mientras que el acoplamiento para 2A5K

(−3,86) reveló interacción hidrofóbica con Thr-190, His-172, Val-171 y Met-165; aunque son residuos similares, se encontraron en diferentes posiciones. El acoplamiento molecular realizado para 5REG mostró la energía de unión menos estable (−2,188 kcal/mol), encontrando como residuos hidrofóbicos de interacción a Pro-108, Ala-129, Leu-242 y Val-202.

Las interacciones del 1,8-cineol con el objetivo, Mpro, mostraron su capacidad de actuar como inhibidor, habiendo tenido acceso a la región hidrofóbica adyacente a Met-49 en el sub-sitio S2 con 6LU7, 6W63 y 2GX4 (Tabla 2). También existiría una mayor afinidad de unión en el residuo Gln-189 en la cadena principal observada en 6LU7 y 6W63. De manera similar, los enlaces de hidrógeno formados por Ser-144, His-163 y Asn-142 observados con 6LU7 y 6W63, respectivamente, podrían conferir alta afinidad.

Acoplamiento molecular entre 1,8-cineol y MacI

La estructura con la interacción más estable se encontró que fue 5RVR, con una energía de unión de −6,380 kcal/mol y los residuos clave de interacción: Pro-125, Ala-129, Leu-160 y Val-155 (Tabla 4 y Fig. 5). Otra conformación del ligando interactuó con los mismos residuos con una energía de unión menor (−5,587 kcal/mol).

Otras energías de unión (kcal/mol) del 1,8-cineol con 5RTY fueron −3,777, −3,66, −0,922 y −1,45; mientras que los residuos de interacción encontrados fueron Leu-160, Phe-156, Ala-129, Pro-136 e Ile-131. Excepto por Ala-129 y Pro-136, todos los residuos hidrofóbicos se encontraban en regiones flanqueantes; los valores de propensión hidrofóbica para estos residuos se consideran de región 1, lo que favorece el acceso del 1,8-cineol a esta zona hidrofóbica, aunque Ala-129 se considera parcialmente hidrofóbico.

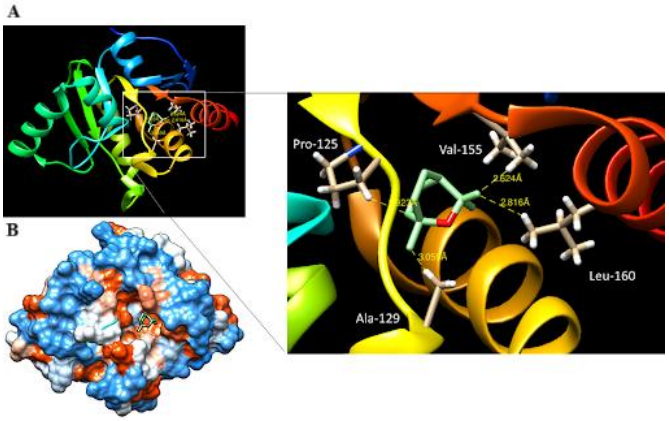
El acoplamiento para 5RSZ (−4,981) mostró interacciones hidrofóbicas formadas por Pro-32, Ala-89, Leu-123 y Val-121, los mismos cuatro residuos de interacción hidrofóbica involucrados en 5R81 y 5REG, aunque todos en diferentes posiciones (ver arriba).

Tabla 4. Distancia (Å) del acoplamiento molecular entre 1,8-cineol y 5RVR.

(kcal/mol)	Leu-160	Val-155	Ala-129	Pro-125
-6.380	2.816	2.624	3.059	2.923
-6.151	2.741	2.935	3.133	2.753

-5.904	2.545	2.722	3.140	3.534
-5.878	2.768	2.750	3.537	4.823
-5.822	2.869	2.789	3.385	3.235
-5.719	3.023	2.642	2.892	3.549
-5.673	3.873	3.148	2.514	3.550
-5.520	2.700	2.665	2.880	3.338
-5,425	3.445	2.684	2.887	3.118
-5.369	3.361	3.665	3.077	4.402

Figura 5. Complejo MacI (5RVR)/1,8-cineol. (A) Interacciones del 1,8-cineol con Pro-125, Ala-129, Leu-160 y Val-155 de 5RVR (–6,380 kcal/mol). (B) Representaciones de la hidrofobicidad del receptor: los residuos no polares en rojo y los polares en azul, mientras que el color blanco representa áreas de polaridad intermedia. El ligando se muestra en forma de varillas, en verde (átomos de C) y rojo (átomo de O).



Discusión

Se ha demostrado que el vapor de hojas de *Eucalyptus globulus* es muy activo contra el virus de la influenza tras una exposición de solo 10 minutos. El eucalipto se utiliza ampliamente en la medicina tradicional boliviana, particularmente en las regiones andina y subandina, principalmente contra los resfriados en invierno. Se emplea en forma de vapores en decocciones, como lavado antiséptico de heridas, en inhalaciones para la bronquitis y el catarro, y en fumigaciones como antiséptico y desinfectante.

Los resultados del trabajo realizado por Shana V. Stoddard indican que el estudio de acoplamiento molecular por conjunto reveló varias herramientas que pueden utilizarse para optimizar los candidatos actuales a fármacos para la Mpro del SARS-CoV-2 y las preferencias de unión en los subsitios. La unión en los subsitios S1', S2 y S4 puede facilitarse tanto por interacciones hidrofóbicas como por interacciones de enlaces de hidrógeno. El subsitio S2 fue uno de los sitios de unión más destacados utilizados en el modo inhibidor: el acceso a este subsitio puede lograrse mediante la inclusión de sustituyentes hidrofóbicos que interactúen con Met-49, o mediante la inclusión de átomos donadores o aceptores de enlaces de hidrógeno, que pueden acceder al punto caliente de enlaces de hidrógeno formado por la cadena principal de los residuos Asp-187, Arg-188, Gln-189 y la cadena lateral de Tyr-54.

Los compuestos pueden desarrollarse para acceder al subsitio S1 con alta afinidad mediante la interacción con el punto caliente de enlaces de hidrógeno formado por Leu-141, Ser-144, His-163 y Asn-142.

Los residuos catalíticos Cys-145 y His-41 encontrados en las interacciones del 1,8-cineol con 2GX4 (Tabla 2), ubicados en una cavidad del sitio activo en la superficie de la proteína, fueron capaces de acomodar cuatro residuos del sustrato en las posiciones P1' a P4, flanqueados por residuos de ambos dominios I y II. Estos aminoácidos también se encontraron involucrados en interacciones moleculares con cinco compuestos naturales (Withanosides V y VI, Racemosides A y B, y Shatavarin IX) en estudios previos de acoplamiento molecular.

En el presente trabajo, el acoplamiento molecular permitió confirmar interacciones ligando-receptor basadas en energías de unión entre el 1,8-cineol y las estructuras cristalinas PDB: 6LU7, 6W63, 6W79, 6XHL, 5REG, 5R81, 5RSZ, 5RVC, 5RVR, 5RTY, 2GX4, 2QIQ y 2A5K; sin embargo, las interacciones superficiales relevantes se encontraron únicamente con 6LU7, 6W63, 2GX4 y 5RTY. La estructura de Mpro sin ligando a temperatura ambiente puede ser la más relevante fisiológicamente para realizar estudios de acoplamiento molecular orientados a estimar la unión de fármacos y facilitar su diseño, lo que respalda el uso

tradicional del vapor de aceite en la región andina de Bolivia para prevenir enfermedades respiratorias.

El uso de otros recursos de software de acoplamiento como 1-click Docking, PatchDock y SwissDock reveló interacción entre el 1,8-cineol y Mpro (−6,04 kcal/mol) en el bolsillo de unión del sitio activo, mediada por dos interacciones hidrofóbicas a través de Met-6, Phe-8, Asp-295 y Arg-298, sin interacciones por enlaces de hidrógeno.

La unión relativamente débil del 1,8-cineol es coherente con sus propiedades estructurales. Es un terpenoide bicíclico de bajo peso molecular, lo que resulta en una estructura rígida que reduce su adaptabilidad conformacional, limitando su unión óptima con los receptores. Esta pequeña molécula es altamente hidrofóbica, interactuando con los receptores casi exclusivamente mediante fuerzas de van der Waals y contactos hidrofóbicos.

Con base en estos resultados, el uso de 1,8-cineol podría representar un posible tratamiento para COVID-19, actuando como inhibidor de Mpro. Sin embargo, es de suma importancia continuar con estudios in vitro e in vivo, ya que el acoplamiento molecular carece de evidencia sólida; solo representa la interacción ligando-proteína y no el efecto de dicha interacción (estabilización o inhibición).

Conclusiones

Este estudio investigó el acoplamiento molecular del 1,8-cineol con la Mpro del SARS-CoV-2 y el macrodómino NSP3 (MacI). Los resultados mostraron energías de unión modestas pero consistentes, con el 1,8-cineol interactuando principalmente con residuos hidrofóbicos en los sitios activos de ambas proteínas.

De manera interesante, MacI presentó bolsillos hidrofóbicos más grandes y afinidades predichas más fuertes en comparación con Mpro, lo que sugiere que podría representar un objetivo más favorable para el 1,8-cineol.

Si bien estas interacciones no constituyen evidencia de inhibición, resaltan posibles puntos de contacto dentro del sitio activo de la proteasa que podrían investigarse más a fondo. Es importante destacar que estos resultados in silico deben considerarse como un paso preliminar y generador de hipótesis hacia experimentos experimentales.

Se requieren estudios experimentales, incluidos ensayos bioquímicos de inhibición y pruebas antivirales, para validar si el 1,8-cineol o derivados relacionados tienen actividad medible contra el SARS-CoV-2. Dado el uso tradicional del vapor de aceite de eucalipto en la región andina para afecciones respiratorias, este estudio proporciona una primera base computacional para su posible relevancia en la investigación antiviral.

Referencias bibliográficas

- Zi-Min Cai, Jian-Qing Peng, et.al., J Asian Nat Prod Res. 2021 Oct;23(10):938-954. doi: 10.1080/10286020.2020.1839432.
- Cosima C Hoch, Julie Petry, et.al., Biomed Pharmacother. 2023 Nov: 167: 115467. doi:10.1016/j.biopha.2023.115467.
- Yuan Cui, Qiaojian Zhang, et. al., Ecotoxicology and Environmental Safety Volume 206, 15 December 2020, 111151.
- Akhmouch AA, Hriouech S, Mzabi A, Tanghort M, Chefchaou H, Remmal A, Chami N. Antibiotics (Basel). 2022 Jul 26;11(8):1002. doi: 10.3390/antibiotics11081002. PMID: 35892393; PMCID: PMC9331605.
- Kumar JS, Umesha S, Prasad KS, Niranjana P. Curr Microbiol. 2016 Mar;72(3):297-305. doi: 10.1007/s00284-015-0953-0. Epub 2015 Dec 1. PMID: 26620535.
- Zinnat Shahina, Ali Molaeitabari, et. al., Microorganisms. 2022 Oct 8;10(10):1989. doi: 10.3390/microorganisms10101989.
- Lei Qu, Tongjie Chai, Zhiyun Guo, Zhaopeng Zhang, Ziqiu Huang, Ning Li, Poultry Science, Volume 103, Issue 2, 2024, 103365, ISSN 0032-5791, https://doi.org/10.1016/j.psj.2023.103365.
- Al-Ahmad A, Zou P, Solarte DL, Hellwig E, Steinberg T, Lienkamp K. PLoS One. 2014 Oct 31;9(10): e111357. doi: 10.1371/journal.pone.0111357. PMID: 25360525; PMCID: PMC4216082.
- Cox, C. S. (1989). Airborne bacteria and viruses. Science Progress (1933-), 73(4 (292)), 469–499. http://www.jstor.org/stable/43421049.

- Verreault D, Moineau S, Duchaine C. Microbiol Mol Biol Rev. 2008 Sep;72(3):413-44. doi: 10.1128/MMBR.00002-08. PMID: 18772283; PMCID: PMC2546863.
- Pillaiyar T, Manickam M, Namasivayam V, Hayashi Y, Jung SH. J Med Chem. 2016 Jul 28;59(14):6595-628. doi: 10.1021/acs.jmedchem.5b01461. Epub 2016 Feb 29. PMID: 26878082; PMCID: PMC7075650.
- Jin, Z., Du, X., Xu, Y. et al. Nature 582, 289–293(2020). https://doi.org/10.1038/s41586-020-2223-y.
- Kneller, D.W., Phillips, G., O'Neill, H.M. et al. Nat Commun 11, 3202 (2020). https://doi.org/10.1038/s41467-020-16954-7.
- Ertan-bolelli, T., Bolelli, K., et al. (2023). Turkish Computational and Theorical Chemistry, 7(2), 34-57, doi.org/10.33435/tcandtc.1151841.
- Fernandez MS, da Silva FS, Freitas, Mol Inform. 2021, Feb:40(2):e2000096 doi: 10.1002/minf.202000096.
- Yuanita, E., Sudirman, S., Dharmayani, N. K. T., Ulfa, M., Hadisaputra, S., & Syahri, J. (2022): Jurnal Ilmiah Kimia, 17(1),1 https://doi.org/10.20884/1.jm.2022.17.1.5600.
- Björn W. Schuller, Anton Batliner, et al., The INTERSPEECH 2021 Computational Paralinguistics Challenge, https://doi.org/10.48550/arXiv.2102.13468
- Iqhrammullah, M., Rizki, D. R., Purnama, A., Duta, T. F., Harapan, H., Idroes, R., & Ginting, B. (2023). Antiviral Molecular Targets of Essential Oils against SARS-CoV-2: A Systematic Review. Scientia Pharmaceutica, 91(1), 15. https://doi.org/10.3390/scipharm91010015.
- González-Maldonado P, Alvarenga N, Burgos-Edwards A, Flores-Giubi ME, Barúa JE, Romero-Rodríguez MC, Soto-Rifo R, Valiente-Echeverría F, Langjahr P, Cantero-González G, Sotelo PH. Screening of Natural Products Inhibitors of SARS-CoV-2 Entry. Molecules. 2022 Mar 7;27(5):1743. doi: 10.3390/molecules27051743. PMID: 35268843; PMCID: PMC8911944.
- Shana V. Stoddard, Et. al., Viruses 2020, 12, 942; doi:10.3390/v12090942.
- Razzaghi-Asl N, Ebadi A, Shahabipour S, Gholamin D. Identification of a potential SARS-CoV2 inhibitor via molecular dynamics simulations and amino acid

decomposition analysis. J Biomol Struct Dyn. 2021 Oct;39(17):6633-6648. doi: 10.1080/07391102.2020.1797536. Epub 2020 Jul 24. PMID: 32705953; PMCID: PMC7441780.

- Panikar S, Shoba G, Arun M, Sahayarayan JJ, Usha Raja Nanthini A, Chinnathambi A, Alharbi SA, Nasif O, Kim HJ. Essential oils as an effective alternative for the treatment of COVID-19: Molecular interaction analysis of protease (Mpro) with pharmacokinetics and toxicological properties. J Infect Public Health. 2021 May;14(5):601-610. doi: 10.1016/j.jiph.2020.12.037. Epub 2021 Feb 10. PMID: 33848890; PMCID: PMC7874929.
- Silva JKRD, Figueiredo PLB, Byler KG, Setzer WN. Essential Oils as Antiviral Agents. Potential of Essential Oils to Treat SARS-CoV-2 Infection: An In-Silico Investigation. Int J Mol Sci. 2020 May 12;21(10):3426. doi: 10.3390/ijms21103426. PMID: 32408699; PMCID: PMC7279430.
- Fitriani IN, Utami W, Zikri AT, Santoso P. In Silico Approach of Potential Phytochemical Inhibitor from Moringa oleifera, Cocos nucifera, Allium cepa, Psidium guajava, and Eucalyptus globulus for the treatment of COVID-19 by Molecular Docking. Research Square; 2020. DOI: 10.21203/rs.3.rs-42747/v1.
- Shambhu Malleshappa Gowder, et.al., The Scientific World Journal Volume 2014, Article ID 971258, 7 pages http://dx.doi.org/10.1155/2014/971258.
- Selvarani Vimalanathan, James Hudson, American Journal of Essential Oils and Natural Products 2014; 2 (1): 47-53.
- Patel, C.N., Jani, P., Jaiswal, D.G. et al., Sci Rep. 11, 20295 (2021). https://doi.org/10.1038/s41598-021-99165-4.
- SHARMA, A. D., & KAUR, I. (2020). Molecular docking and pharmacokinetic screening of eucalyptol (1,8 cineole) from eucalyptus essential oil against SARS-CoV-2. Notulae Scientia Biologicae, 12(3), 536–545. https://doi.org/10.15835/nsb12210711.
- Mieres-Castro D, Ahmar S, Shabbir R, Mora-Poblete F. Antiviral Activities of Eucalyptus Essential Oils: Their Effectiveness as Therapeutic Targets against Human

Viruses. Pharmaceuticals (Basel). 2021 Nov 23;14(12):1210. doi: 10.3390/ph14121210. PMID: 34959612; PMCID: PMC8706319.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Cu/MgO-Al2O3 PARA LA DESHIDROGENACION DE BIOETANOL (Poster)

Egr. VÍCTOR ALFREDO CHAVEZ HERRERA
chavezherrerava@gmail.com

Semblanza:

Víctor Chávez es egresado de la carrera de Ingeniería Petroquímica y estudiante de Ingeniería Química en la Universidad Mayor de San Andrés. Actualmente se desempeña como auxiliar de investigación en las líneas de Catálisis y Petroquímica, y Procesos Químicos del Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ) de la Facultad de Ingeniería Química. Asimismo, forma parte del subprograma UMSA/ASDI de Escalamiento de Procesos Químicos Renovables, participando en proyectos relacionados con valorización de biomasa y desarrollo de catalizadores. Ha publicado un artículo científico en la revista Refining Review de Ingeniería Petrolera y cuenta con experiencia en el área industrial como auxiliar de producción en Pretensa Ltda.

Introducción

INTRODUCCION

ANTECEDENTES

El incremento de la demanda energética y el consumo excesivo de combustibles fósiles han intensificado la búsqueda de fuentes de energía renovables y sostenibles. En este contexto el bioetanol destaca no solo como combustible, sino también como materia prima para la obtención de productos químicos de valor agregado, como el acetaldehído, dietil éter y etileno. (Sun & Wang, 2014)

Entre los productos derivados del bioetanol, el acetaldehído es un intermediario clave en la síntesis de compuestos como acido acético, esteres y glicoles. Tradicionalmente se obtiene a partir de etileno mediante el proceso Wacker Hoechst, sin embargo, la deshidrogenación de etanol ha cobrado interés como una alternativa sostenible.(Pampararo, y otros, A study

of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over support catalysts: Catalytic activity, deactivation and regeneration, 2020)

Los catalizadores heterogéneos desempeñan un papel fundamental en estos procesos, debido a que permiten mejorar la actividad, selectividad y estabilidad de reacción. En particular, los óxidos mixtos MG-AL, como el soporte PURAL MG 30, impregnados con cobre mostraron resultados prometedores en la producción de acetaldehído. (Pampararo, y otros, Ethanol dehydrogenation to acetaldehyde with mesoporous Cu-SiO2 catalysts prepared by aerosol-assisted sol–gel, 2023)

A partir de lo expuesto, surge la necesidad de evaluar el efecto de la incorporación de cibre sobre soportes calcinados de Mg-Al, considerando sus propiedades fisicoquímicas, con el fin de optimizar la producción de acetaldehído a partir de biodiesel.

IMPORTANCIA TEORICA

El presente estudio contribuye al conocimiento en el área de catálisis heterogénea aplicada a la valorización de bioetanol, al analizar la influencia de la incorporación de cobre sobre soportes de óxidos mixtos MG-AL en la reacción de deshidrogenación hacia acetaldehído.

Desde una perspectiva teórica, la investigación permite profundizar en la relación entre las propiedades fisicoquímicas del catalizador, tales como acidez, basicidad y dispersión metálica, y su desempeño catalítico en términos de actividad y selectividad.

Asimismo, los resultados aportan información relevante sobre el comportamiento de sistemas catalíticos basados en cobre soportado, contribuyendo a la comprensión de los mecanismos involucradas en la conversión de etanol a productos intermedios de valor agregado.

OBJETIVOS

1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar el catalizador Cu/MgO-Al2O3, para su aplicación en la reacción de deshidrogenación de bioetanol para la obtención de acetaldehído.

2. Objetivos específicos

Caracterizar los catalizadores Cu/MgO-Al2O3 calcinado, impregnado y reducido mediante el análisis de sus propiedades físicas, texturales y estructurales.

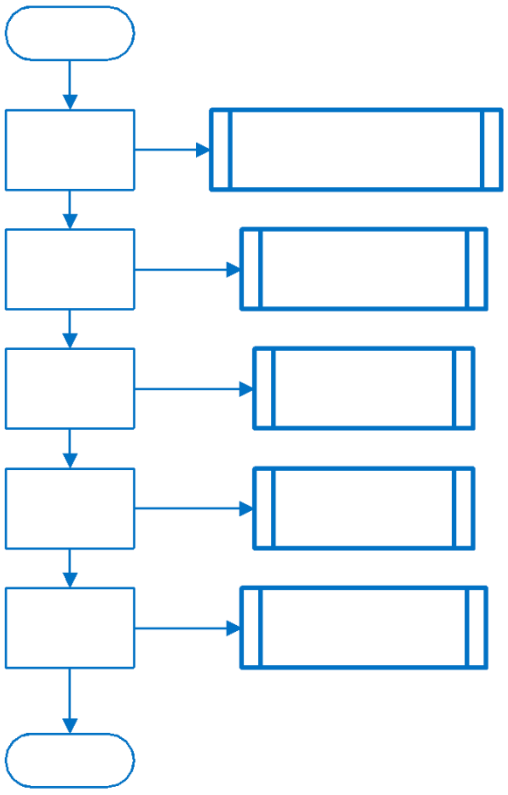
Evaluar la actividad catalítica del sistema Cu/MgO-Al2O3 en la reacción de deshidrogenación de etanol, simulando teóricamente un reactor de lecho fijo.

Evaluar la activación del catalizador Cu/MgO-Al2O3 mediante técnicas de reducción en el reactor de lecho fijo y el cromatógrafo de gases.

METODOLOGIA

EL proyecto de investigación se desarrollo en tres etapas principales. En la primera etapa, se realizó la preparación del catalizador Cu/MgO-Al2O3 mediante la técnica de impregnación húmeda, con el objetivo de obtener una adecuada dispersión de la fase activa.

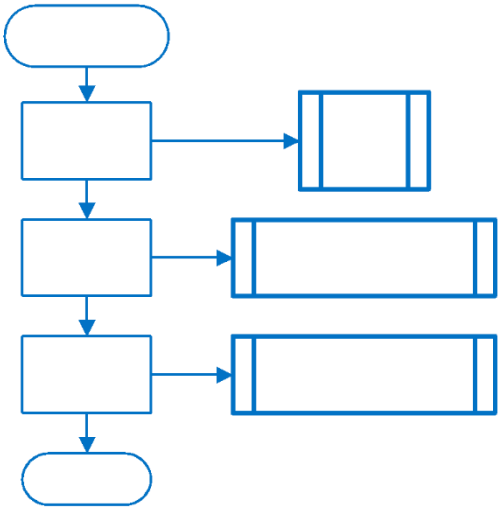
Figura 1 Diagrama metodológico para la Impregnación Húmeda



Fuente: Elaboración Propia

En la segunda etapa, se realizó la caracterización fisicoquímica de los catalizadores sintetizados, incluyendo el análisis de sus propiedades como basicidad y estructura, con el fin de comprender su influencia en el desempeño catalítico.

Figura 2: Diagrama Metodológico Para La Caracterización Del Catalizador



Fuente: Elaboración Propia

Finalmente, en la tercera etapa, se evaluó la actividad catalítica mediante la reacción de deshidrogenación de bioetanol en un reactor de lecho fijo de manera teórica mediante MATLAB, analizando la conversión, selectividad y los productos obtenidos.

RESULTADOS

1. Síntesis y activación del catalizador

Se prepararon catalizadores Cu/MgO-Al2O3 , mediante la técnica de impregnación húmeda, empleando cargas metálicas de 5% y 10% en masa. Las muestras obtenidas fueron calcinadas a 550°C, condición previamente determinada como optima para preservar las propiedades texturales del material.

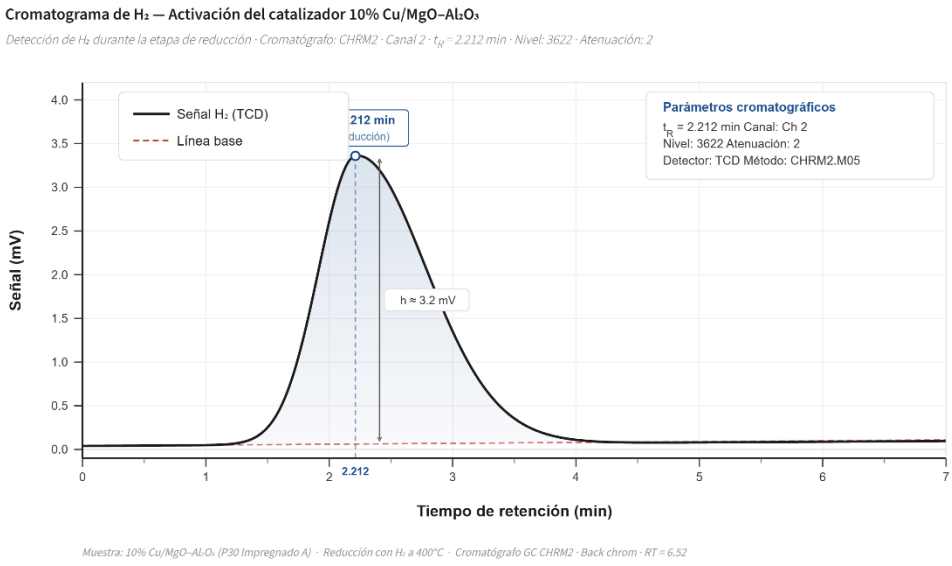
Figura 4: Impregnación De Cobre Mediante Agitación



Fuente: Elaboración Propia

Posteriormente los catalizadores fueron activados mediante un proceso de reducción con hidrogeno, con el objetivo de generar la fase metálica activa de cobre sobre el catalizador. EL proceso de reducción fue monitoreado por cromatografía de gases.

Figura 5: Cromatograma Consumo De Hidrogeno En La Activación Catalítica

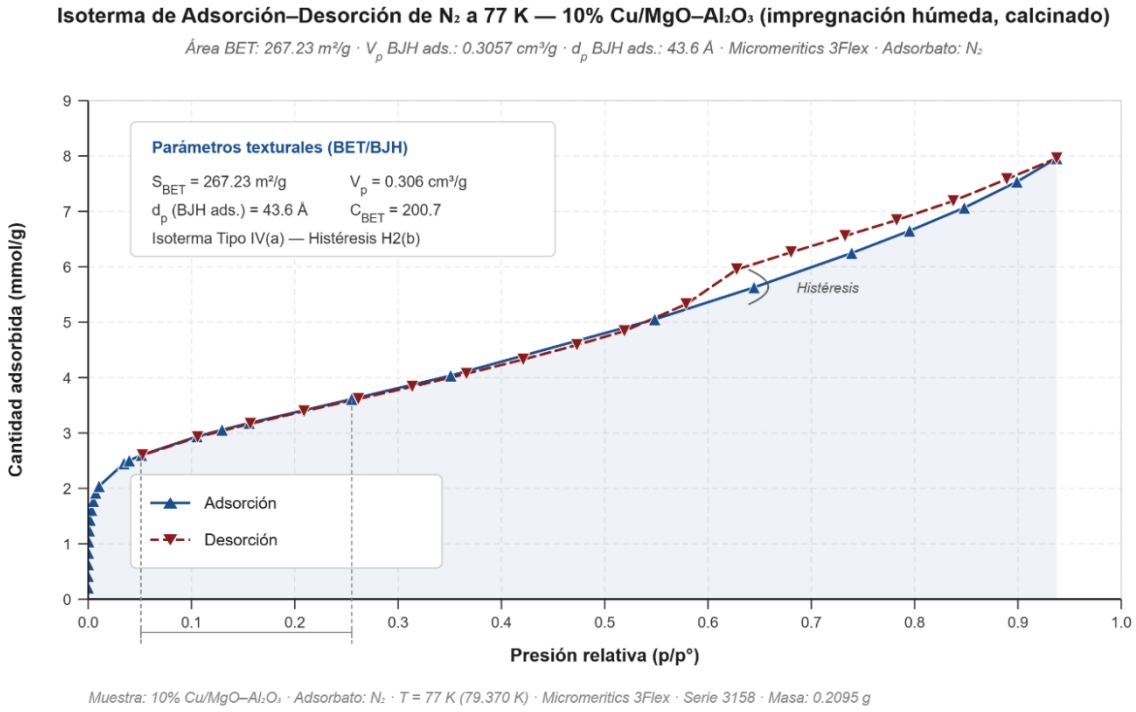


Fuente: Elaboración Propia Cromatógrafo de Gases

1. **Caracterización Estructural.**

Los análisis de fisisorción BET evidenciaron que el catalizador calcinado a 550 °C presento un área superficial especifica de aproximadamente 267 m2/gr, indicando una estructura altamente porosa. La isoterma de adsorción-desorción mostro un comportamiento característico de materiales mesoporos os

Figura 6: Isotermas BET Catalizador Impregnado



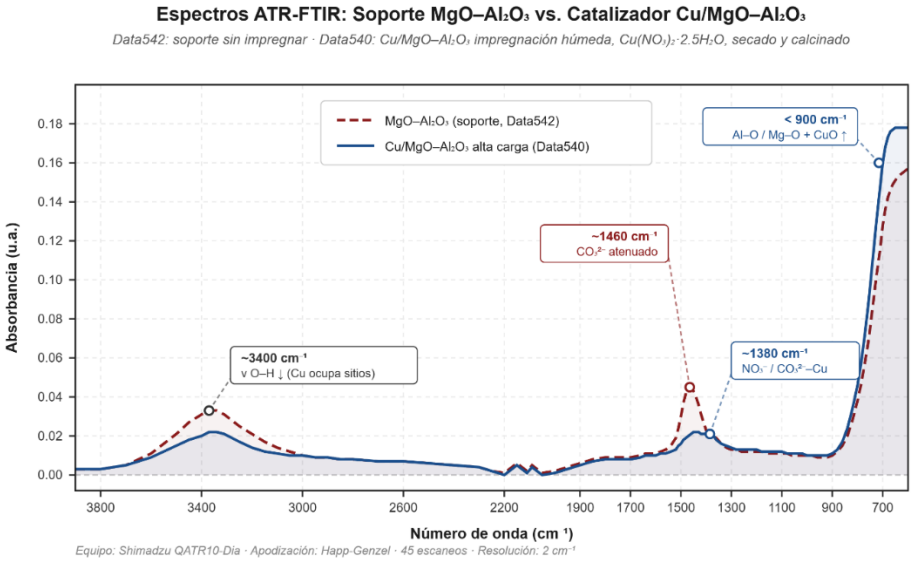
Fuente: Elaboración Propia Equipo 3flex Micromeretics

El análisis de fisisorción de Nitrógeno mostro una isoterma de tipo IV característica de los materiales mesoporosos. La distribución de tamaño de poro, determinada mediante el método BJH, demostró un diámetro de partícula entre el rango de 3 a 4 nm. Esto confirma que el material presenta una estructura adecuada para aplicaciones catalíticas favoreciendo la difusión de reactivos.

El análisis FTIR permitió identificar las bandas características del soporte MG-Al, tras la impregnación con cobre se observaron ligeras variaciones en la intensidad de algunas bandas, lo que sugiere una interacción entre la fase metálica y el soporte, así también se evidencio una disminución en la banda O-H (3400 cm-1), indicando que los grupos hidroxilo

actúan como sitios de anclaje para el cobre. La atenuación de la señal en 1380cm-1 sugiere una interacción directa con el soporte, mientras que la conservación de las bandas estructurales(1100cm-1) confirma la estabilidad de la matriz tras la impregnación.

Figura 7: Espectro FTIR Catalizador Cu/MgO-Al2O3

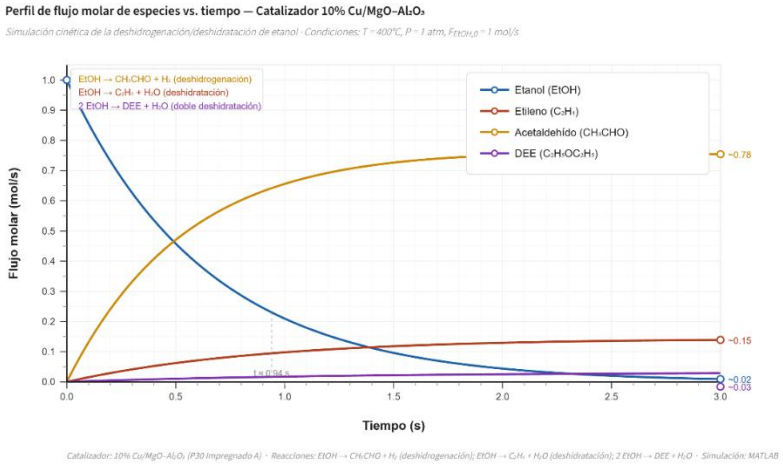


Fuente: Elaboración Propia FTIR

1. **Evaluación Teórica de la actividad Catalítica**

La actividad catalítica fue evaluada de manera teórica mediante el desarrollo de un modelo matemático implementado en MATLAB, con el fin de describir el comportamiento de la reacción de deshidrogenación de etanol hacia acetaldehído.

Figura 8: Modelo Matematico Teorico Consumo Y Produccion De Especies



Fuente: Elaboración Propia MATLAB

CONCLUSIONES

La síntesis de catalizadores Cu/MgO-Al2O3 mediante impregnación húmeda permitió la incorporación efectiva de cobre sobre el soporte, confirmada tras el proceso de reducción.

Los análisis de fisisorción evidenciaron una estructura mesoporosa con un área superficial de 267 m2/gr, considerando la temperatura de 550°C de calcinación la ideal para el tratamiento del catalizador.

Los análisis de FTIR confirmaron la correcta impregnación de la fase activa demostrando la reducción de los grupos oxidrilo sin afectar la matriz del catalizador.

Los resultados indican que el catalizador Cu/MgO-Al2O3 presenta características prometedoras para la aplicación en la producción de productos químicos intermedios a través de bioetanol.

Referencias bibliográficas

- Pampararo, G., Garbarino, G., Riani, P., Villa Garcia, M., Sanchez Escribano, V., & Busca, G. (2020). A study of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde over support catalysts: Catalytic activity, deactivation and regeneration. Catalysis Today, 167-175.
- Pampararo, G., Garbarino, G., Riani, P., Vykoukal, V., Busca, G., & Debecker, D. (2023). Ethanol dehydrogenation to acetaldehyde with mesoporous Cu-SiO2 catalysts prepared by aerosol-assisted sol–gel. Chemical Engineering Journal, 142715.
- Phung, T. K. (2022). Copper-based catalysts for ethanol dehydrogenation and dehydrogenative coupling into hydrogen, acetaldehyde and ethyl acetate. International Journal of Hydrogen Energy, 42234-42249.

CALIDAD HIDROQUÍMICA DE AGUAS DE CONSUMO EN LOS MUNICIPIOS DE CURAHUARA DE CARANGAS Y TURCO DEL DEPARTAMENTO DE ORURO

(Poster)

Lic. NANCY CHAVEZ PACO
nchavezp@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Soy investigadora en el área de medio ambiente e hidroquímica, perteneciente al IIQ–UMSA, con experiencia en hidroquímica de aguas y análisis de suelos contaminados por metales pesados. He participado en proyectos internacionales (SWISS LA CENTER – Univ. de Berna; IGSP–UNESCO sobre biogeoquímica del arsénico en el Altiplano Puna; evaluación de arsénico y elementos traza en la Amazonía boliviana). Asimismo, participé en el programa HIDROGEOLOGÍA / BIOGEOQUÍMICA DE AGUAS Y SUELOS (UMSA–ASDI). Actualmente trabajo en el proyecto WASACA, parte del Instituto de Investigaciones Francesas (IRD), enfocado en suelos contaminados de áreas mineras de Oruro.

Introducción

En la actualidad uno de los grandes problemas que aqueja a gran parte de la población en Bolivia es el acceso al agua potable, que es uno de los temas más importantes a trabajar y desarrollar. Los estudios en Bolivia muestran que ~86% de la población en el área urbana tiene un acceso a agua potable; sin embargo, existe una gran brecha entre las áreas urbanas y rurales; es decir, que actualmente solo el 43% de la población en el área rural cuenta con agua de buena calidad y el restante no cuenta con agua potable (Cooperación Alemana, 2019). Es alarmante la degradación de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas en Bolivia por actividades naturales y antropogénicas (minería y agricultura). Además, en las zonas urbanas y rurales, los desechos domésticos son fuente de contaminación en aguas superficiales y se infiltran en los acuíferos, afectando el uso de estas aguas para consumo humano o para riego (Van Damme, 2002).

Métodos y Materiales

Se recolectaron un total de 54 muestras en un periodo final húmedo y un periodo seco durante la gestion 2022, donde se tuvo acceso dentro de cada comunidad a una pila de distribución, un tanque de almacenamiento y fuente de captación (Manantiales) (Fig. 4).
Las muestras fueron recolectadas según la NB 496. Los parámetros como: pH, CE, Temperatura (T), Potencial Ox – Red (ORP) y TDS fueron medidos en campo con un Multiparámetro HANNA. También se determinó la Alcalinidad en campo por una valoración clásica (Ácido – Base). Los análisis de aniones y cationes mayoritarios se los realizaron en los laboratorios de Hidroquímica y Química Ambiental perteneciente al Instituto de Investigaciones Química (IIQ). Se analizó aniones mayoritarios como: Cl^-,NO_3^-, PO_4^{3-} y SO_4^{2-} por la técnica de Cromatografia Iónica – ICS 1100. Los cationes mayoritarios preservados en campo con ácido fueron: Na^+,K^+,Ca^{2+}y Mg^{2+} se cuantificaron mediante Espectrometría de Absorción Atómica Analytik Jena ContrAA 800.

Resultados

Características de Campo
Los parámetros de campo analizados en ambas campañas mostraron que no existió una diferencia significativa por ejemplo en Curahuara de Carangas el pH se mantuvo en un rango de 6,5 – 7,5 (1ra Campaña) y 6,7 – 8,1 (2da Campaña); en CE: 76,8 – 1567 µS/cm y 92 - 1143 µS/cm, y en temperatura de 10 – 21,3 y 9,7 – 21,4 °C. En Turco el pH estuvo de 6,1 – 6,5 (1ra Campaña) y 6,1 – 7,3 (2da Campaña); en CE: 119 – 261 µS/cm y 156 - 243 µS/cm, y en temperatura de 11,7 – 14 y 7,1 – 13,9 °C.

Figura 1. Parque Nacional Sajama



Figura 3. Municipio de Turco



Figura 3. Puntos de trabajo parametros de campo



Diagramas Piper

Los aniones y cationes se muestran en concentraciones relativamente bajas y esto indica que las aguas de consumo dentro de estos dos municipios son aguas naturales. También las muestras analizadas indicaron una diversidad de tipos de agua que esta relacionado con las diversas formaciones geológicas (Fig. 4), en su mayoría bicarbonatadas en aniones y en cationes existe un intermedio con una tendencia hacia calcio (Fig. 5).

***Figura 4*:** Mapa geológico y puntos de muestreo

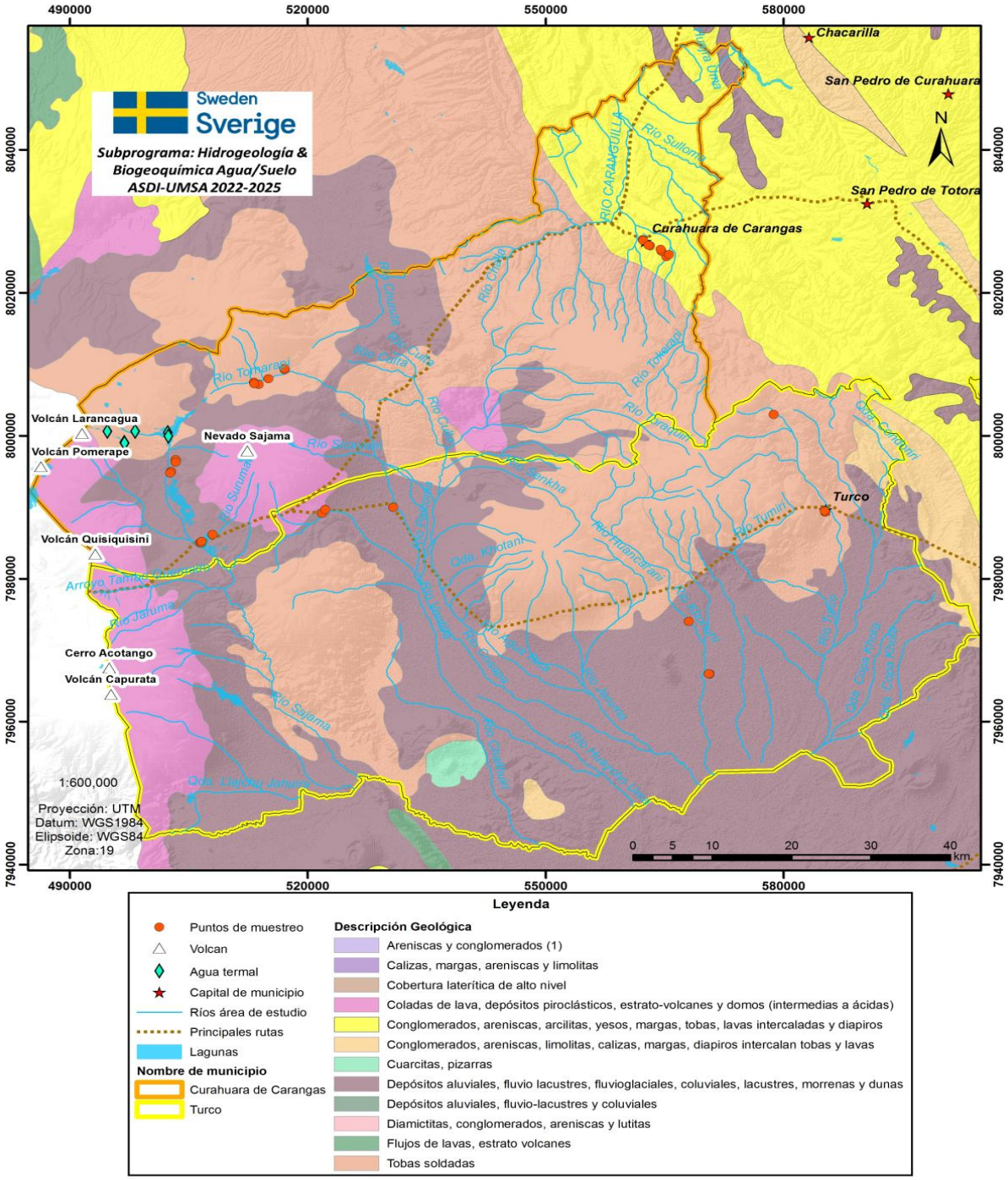


Figura 5: Diagrama de Piper del tipo de agua

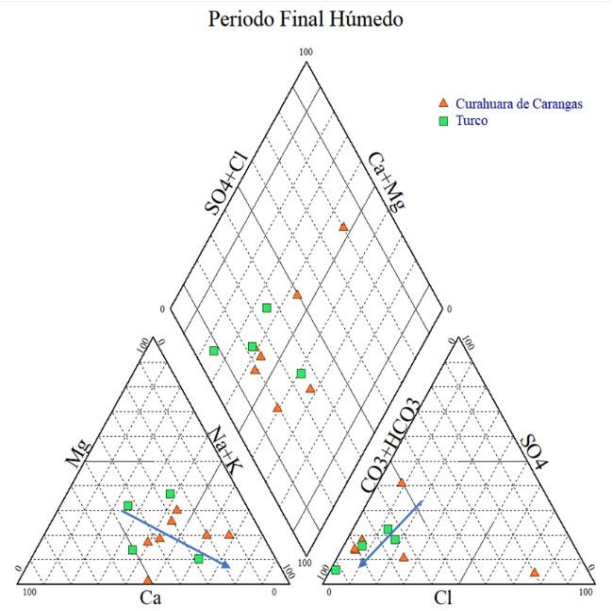


Figura 6: Espacialización de los puntos de muestreo dentro de los dos Municipios

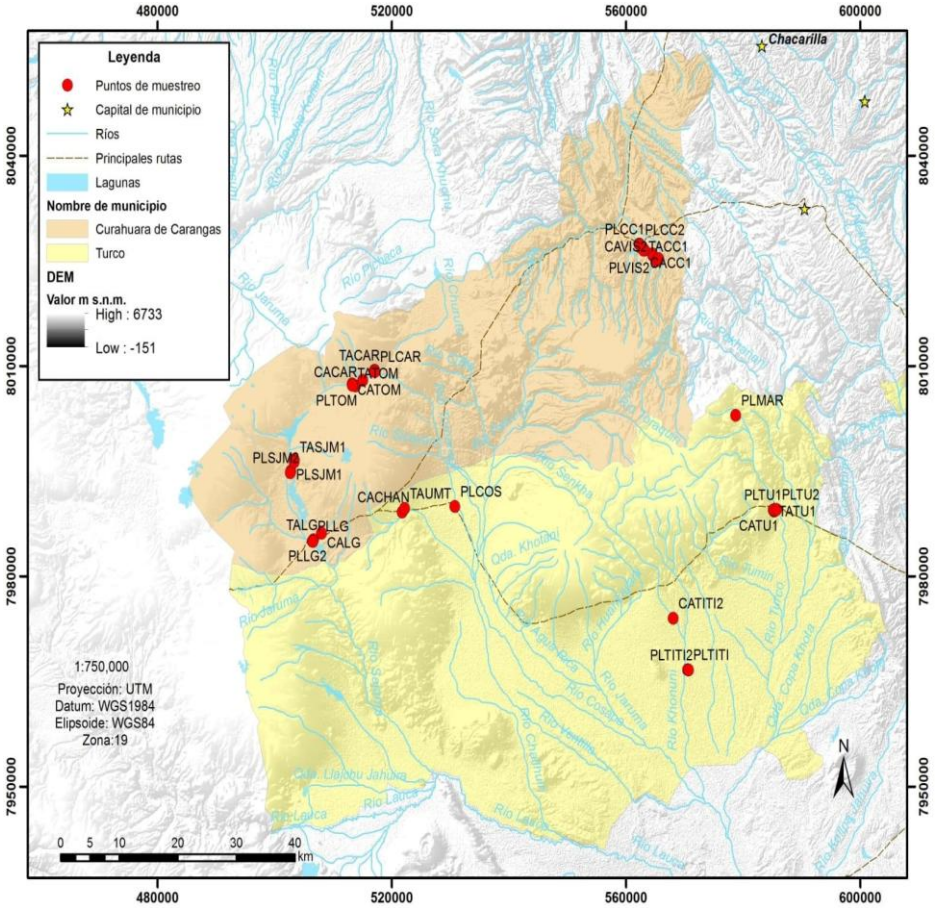
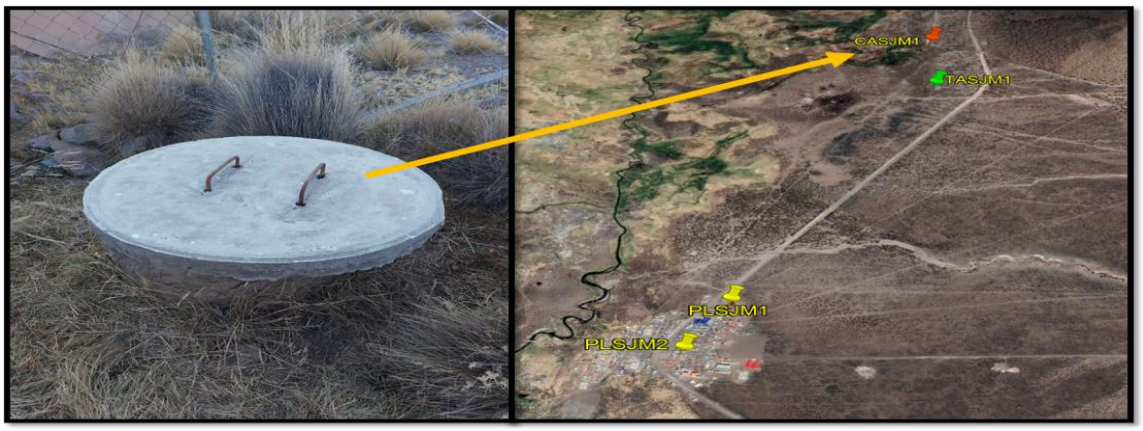


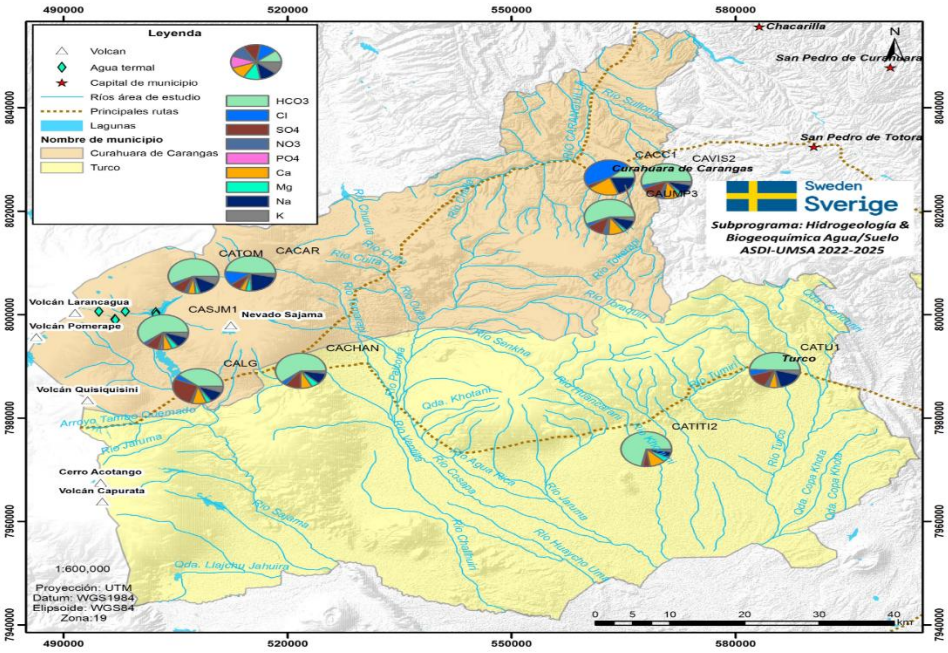
Figura 7: Ubicación satelital del sistema de la comunidad de Sajama



Espacialización de Iones Mayoritarios

La espacialización de los iones mayoritarios para ambas campañas mostraron (Fig. 6 y 7) que se tiene como ion dominante al Bicarbonato en la mayoria de los casos (HCO_3^-) y unicamente Clorurada (Cl^-) en Curahuara de Carangas seguido del ion Sulfatos (SO_4^{2-}) y en cationes se observó la presencia de Calcio (Ca^{2+}) seguido de Sodio (Na^+) en mayor concentración en la mayoria de los puntos de muestreo y esto se repitio para ambas campañas y también en los sistemas ubicados en cada comunidad.

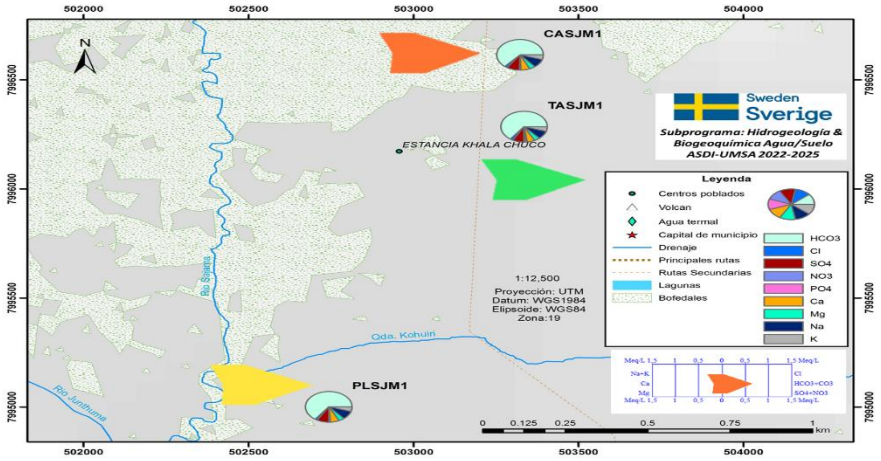
***Figura 8*:** Espacialización de iones mayoritarios



Diagramas de Stiff

Se realizó un análisis de los diferentes sistemas (fuente de captacion – tanque – pila) dentro de cada comunidad par ver si existe algun cambio durante el recorrido del agua, se evidencio que el agua mantuvo sus características durante todo su recorrido, el cual se observó con los Diagramas de Stiff (Fig. 9).

***Figura 9*:** Espacialización con diagramas de Stiff por sistemas dentro de cada comunidad



Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a partir del estudio hidroquímico realizado en los municipios de Curahuara de Carangas y Turco son las siguientes:

- Los diagramas de Piper mostraron una tendencia o evolución hacia aguas bicarbonatadas cálcicas sódicas. En cuanto a los tipos de agua, se constató una diversidad, indicando una heterogeneidad debido a la variada geología de cada punto, esto se repitió para ambas campañas de muestreo.
- Los diagramas de Stiff analizados por sistemas de captación -tanque –pila mostraron que no hubo variaciones para ambas campañas. Se identificaron 10 sistemas, en los cuales no se observaron cambios significativos, es decir se mantuvo su composición química hasta la pila de distribución.
- De acuerdo con los resultados obtenidos, se procedió a clasificar los cuerpos de agua según la Ley N°1333 en las fuentes de captación, donde todas las aguas fueron clasificadas como Clase A en función de los parámetros evaluados para este trabajo durante la gestión 2022.

Agradecimientos

- Se agradece el apoyo financiero del subprograma Hidrogeología & Biogeoquímica Agua/Suelo con financiamiento de la Agencia Sueca de Cooperación Internacional para el Desarrollo (ASDI).

Referencias bibliográficas

- Ormachea Muñoz, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J., &Bundschuh, J. (2013). Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopó Basin, Bolivian Altiplano. Journal of Hazardous Materials. Pág: 924-940.
- Van Damme P. (2002). Disponibilidad, Uso y Calidad de Los Recursos Hídricos en Bolivia. Pag: 86 – 106

INVESTIGACIÓN DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN ACEITES COMESTIBLES MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

(Poster)

NATALIE NICOLE ESCOBAR FLORES
enatalienicole@gmail.com

Semblanza:

Estudiante de séptimo semestre de la Carrera de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Puras y Naturales, UMSA, Bolivia. Formo parte del Laboratorio de Productos Naturales y síntesis orgánica.

Participé en congresos científicos como comité organizador y cuento con tres artículos publicados en la Revista Boliviana de Química: Investigation of thermal degradation in edible oils through Fourier Transform Infrared spectrscopy FTIR; Isolation of rutin and 2-nonanone from Ruta graveolans 2-non's calculated and esperimental ^{1}H, ^{13}C NMR spectracompared; Molecular docking analysis of 1,8-cineole with SARS-Cov-2 main protease Mpro and macrodomain Macl:insights into potential weak interactions.

Introducción

La reutilización de aceites comestibles en procesos de fritura favorece reacciones de oxidación y degradación térmica que generan compuestos secundarios potencialmente tóxicos, entre ellos peróxidos y compuestos nitrogenados. Durante el calentamiento prolongado, los lípidos insaturados sufren transformaciones estructurales que modifican sus propiedades fisicoquímicas y favorecen la formación de productos de oxidación.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y los cálculos teóricos DFT constituyen herramientas útiles para la identificación e interpretación de productos de degradación presentes en aceites reutilizados.

El objetivo del presente trabajo fue identificar productos de oxidación y compuestos nitrogenados presentes en aceites reutilizados mediante FTIR y cálculos teóricos DFT.

Fig. 1. Moléculas del Ácido Oleico y Ácido Linoleico

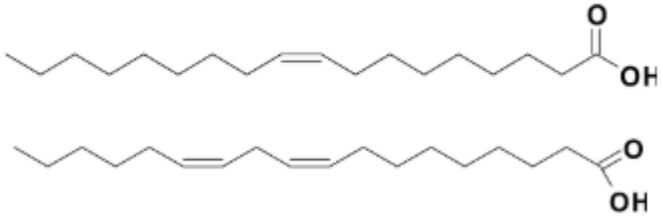
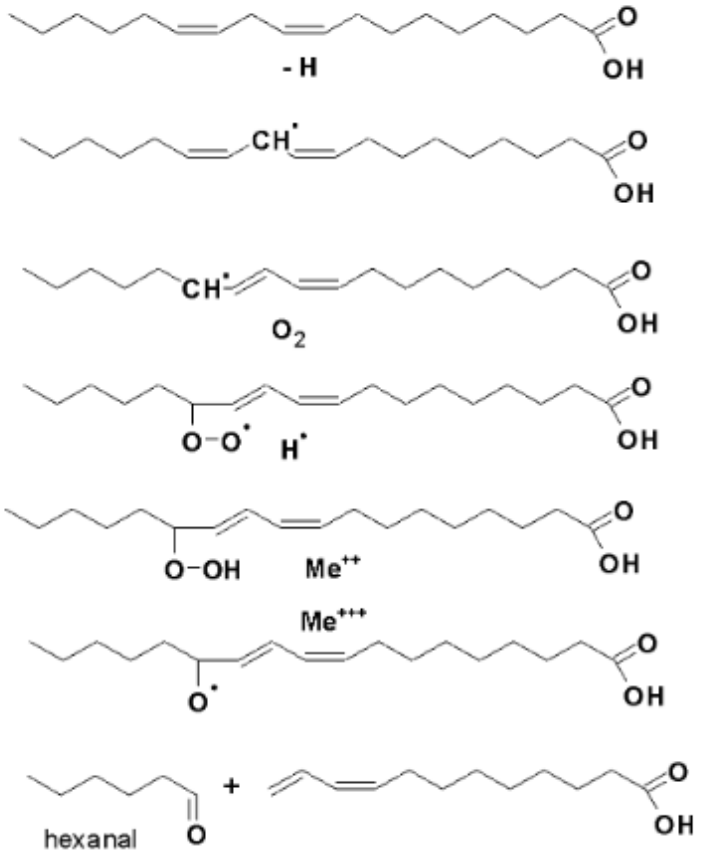


Fig. 2. Mecanismo general de degradación oxidativa o peroxidación lipídica (Rancidez)



Metodología

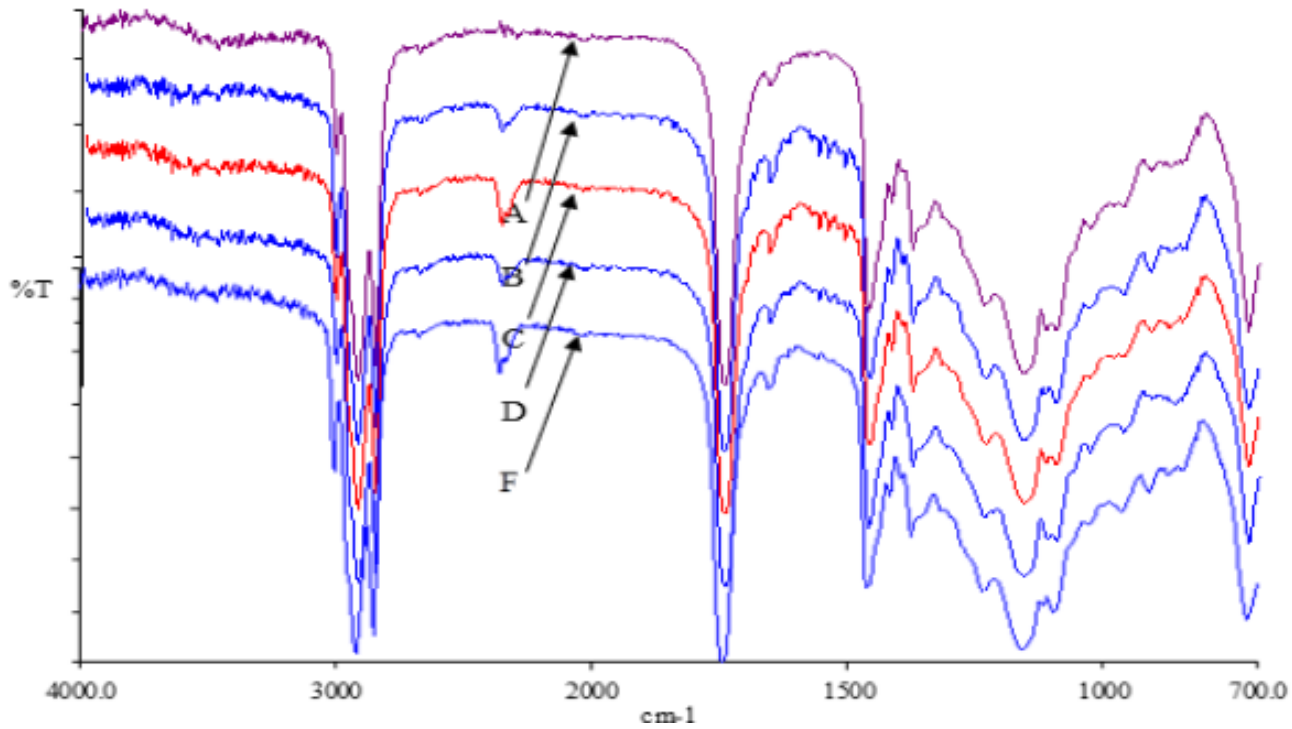
Se recolectaron cuatro muestras de aceites reutilizados provenientes de puestos de comida de la ciudad de El Alto, La Paz, además de un aceite fresco utilizado como referencia. Las muestras fueron evaluadas mediante análisis organoléptico y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La interpretación de las vibraciones observadas en los espectros se realizó mediante cálculos teóricos utilizando DFT a nivel EDF2/6-31G* empleando el software Spartan 18.

Resultados

Las muestras reutilizadas presentaron cambios organolépticos asociados a procesos de degradación térmica, incluyendo aumento de viscosidad y olor característico de rancidez. En los espectros FTIR se observaron señales entre 852–888 cm^{-1} asociadas a vibraciones O–O y RO–O correspondientes a peróxidos. Asimismo, en las muestras B, C y D se detectaron bandas entre 1488–1575 cm^{-1} relacionadas con vibraciones N–H, asociadas a compuestos nitrogenados, posiblemente la acrilamida. En las muestras A, B, C y D se detectaron bandas entre 1030–1230 cm^{-1} relacionadas con vibraciones de peróxidos y esteres. Finalmente, en la muestra F se detectó una señal en 912 cm^{-1} relacionada con vibraciones de los dobles enlaces de ácidos grasos, cuya señal disminuye en los aceites reutilizados.

Fig. 10. Espectros de comparación de IR de los aceites A, B, C, D y F



Los cálculos teóricos mostraron concordancia con las señales experimentales observadas mediante FTIR, respaldando la asignación vibracional de los productos de oxidación identificados.

Fig. 12. Isómeros del ácido linoleico calculados, con respecto a la posición O-O.

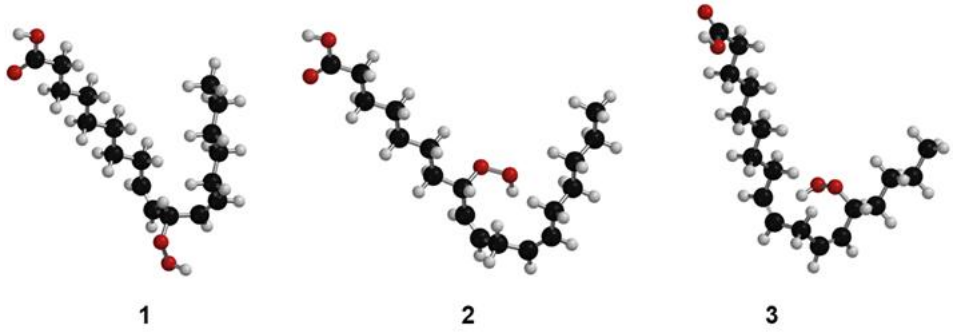
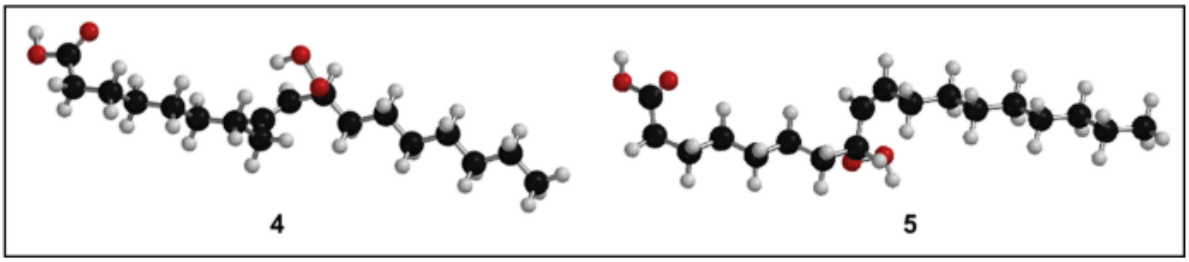


Fig. 12. Isómeros del ácido oleico calculados, con respecto a la posición O-O



Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian un alto grado de degradación térmica y oxidación en los aceites reutilizados analizados.

La presencia de señales correspondientes a enlaces O–O y RO–O confirmó la formación de peróxidos, mientras que las bandas N–H sugieren la presencia de compuestos nitrogenados derivados como la acrilamida.

Los cálculos teóricos realizados mediante DFT permitieron respaldar la interpretación vibracional observada experimentalmente mediante FTIR.

Estos hallazgos resaltan la importancia de controlar la reutilización de aceites en procesos de fritura debido al potencial riesgo asociado para la salud.

POTENCIAL DE LA ARCILLA PHASA COMO SOPORTE CATALÍTICO: EVALUACIÓN TEXTURAL PRELIMINAR (Poster)

Ing. IVAN GABRIEL LARICO LOAYZA
gabriellarico2020@gmail.com

Semblanza:

Daniela Andrea Arteaga Voigt es una bióloga y perita en Biología y Genética Forense con más de diez años de trayectoria en la Policía Boliviana y el IITCUP. Ha dirigido unidades clave como el Centro de Investigación Genética, liderando proyectos de identificación humana, historia genética indígena y vida silvestre. Con una maestría en Ciencias Forenses, es una destacada docente e investigadora internacional. Su trabajo ha sido galardonado en múltiples ocasiones con el Premio Plurinacional de Ciencia y Tecnología. Además, es autora de numerosos artículos científicos y ha sido consultora internacional en técnicas forenses contra el tráfico de fauna silvestre.

Introducción

Las arcillas naturales son materiales de bajo costo, alta disponibilidad y composición variable, estudiados como soportes catalíticos por su estructura de aluminosilicato, superficie activa y capacidad de intercambio iónico (Bergaya & Lagaly, 2013; Vaccari, 1999). En Bolivia, la PHASA es una arcilla comercializada en mercados y tiendas de medicina tradicional, especialmente en La Paz y Oruro, y se asocia a usos digestivos tradicionales (Ministerio de Salud y Deportes de Bolivia, s. f.). Esta disponibilidad local permite plantear su revalorización como material catalítico.

Químicamente, una arcilla puede entenderse como una matriz de láminas de silicatos de aluminio, donde los enlaces Si-O-Al, grupos hidroxilo superficiales y cationes interlaminares pueden influir en propiedades ácido-base, adsorción e interacción con especies activas (Murray, 2007). De forma análoga a estudios sobre arcillas modificadas, tratamientos como

activación ácida, intercambio iónico o impregnación metálica pueden aumentar la accesibilidad superficial y favorecer la dispersión de fases catalíticas (Vaccari, 1999).

Metodología

La muestra PHASA fue seleccionada como arcilla de estudio y sometida a un tratamiento progresivo para mejorar su limpieza y evaluar sus propiedades texturales. Primero se realizó un lavado con agua desionizada para retirar impurezas solubles y material fino no adherido, seguido de un secado para eliminar humedad. Luego, la arcilla fue tratada con H_2O_2 con el objetivo de remover materia orgánica presente en la muestra, y posteriormente con HCl para favorecer la eliminación parcial de impurezas minerales y modificar la superficie del material.

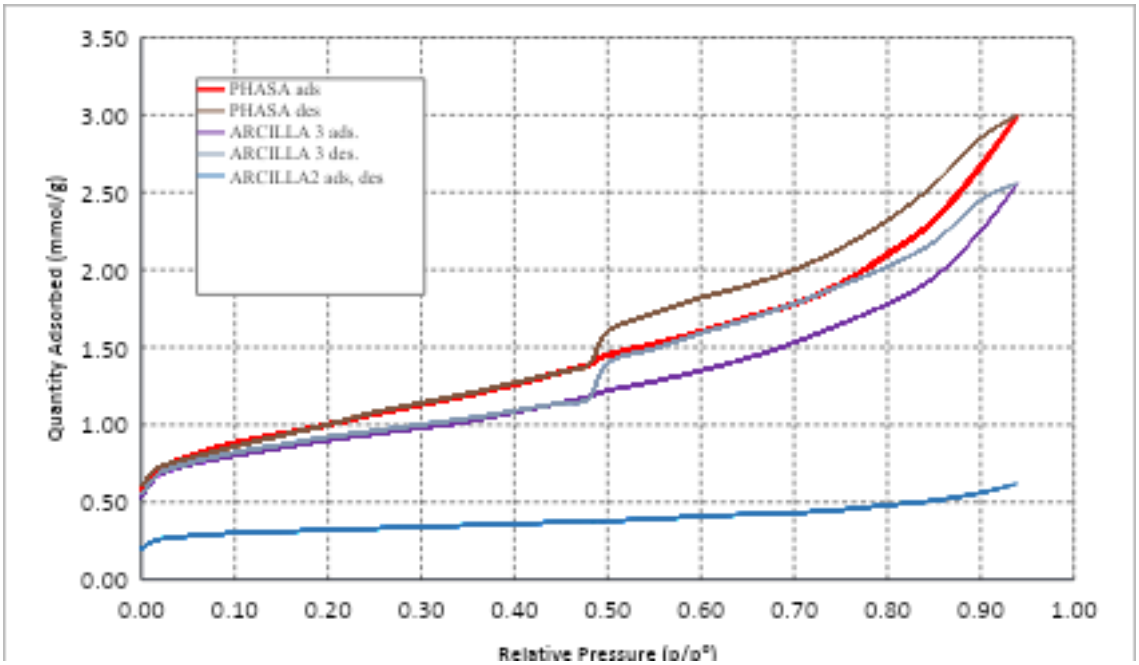


Después del tratamiento, la PHASA final fue secada y preparada para su desgasificación, etapa necesaria para eliminar agua y gases adsorbidos antes del análisis de fisisorción de N_2. Con los datos obtenidos se aplicó el método BET y el análisis de porosidad, permitiendo comparar el efecto del tratamiento sobre el área superficial, volumen de poro y comportamiento textural de la arcilla.

Resultados y discusión

Entre las arcillas evaluadas, PHASA presentó la mayor área superficial, lo que la posiciona como la muestra más prometedora desde el punto de vista textural. Este resultado no permite afirmar directamente que la PHASA sea un potencial soporte de catalizador activo; sin embargo, sí justifica su selección como candidata para estudios posteriores como soporte catalítico.

Comparación de área superficial BET



La curva superior de color rojo/marrón corresponde a la muestra PHASA, la cual presentó la mayor cantidad de N_2 adsorbido en todo el rango de presión relativa, indicando una mayor área superficial y desarrollo poroso. La curva de color morado corresponde a la ARCILLA3, que mostró una capacidad de adsorción intermedia. Finalmente, la curva azul corresponde a la ARCILLA2, la cual presentó la menor adsorción de nitrógeno y, por tanto, una menor superficie específica y desarrollo poroso respecto a las demás muestras.

Parámetros texturales de las arcillas evaluadas

Muestra	**Área BET, m^2/g**	**Volumen de poro, cm^3/g**	**Diámetro medio de poro,** A	**Observación**
PHASA	80.2	0,1056	55,79	Mayor área superficial
Arcilla 2	24,8	0,0168	54,751	Menor desarrollo textural
Arcilla 3	71,1	0,0869	59,250	Comportamiento intermedio

Criterio	Justificación
Mayor área superficial	Indica mayor superficie disponible para modificación e interacción superficial.
Bajo costo y disponibilidad local	Es una arcilla comercializada localmente, lo que facilita su acceso.
Valor tradicional	Su uso popular permite plantear una revalorización tecnológica de un material conocido.
Potencial como matriz natural	Puede estudiarse como soporte para impregnación, activación ácida o intercambio iónico.
Aplicación moderada	Por su naturaleza arcillosa, debería evaluarse inicialmente en procesos de baja a moderada temperatura.

La fisisorción de N_2 mostró que la PHASA presentó el mayor desarrollo textural entre las arcillas evaluadas, evidenciando mayor superficie disponible para interacción química y potencial aplicación como soporte catalítico. Bajo este enfoque, PHASA se propone como candidata preliminar para el desarrollo de soportes catalíticos de bajo costo en procesos de baja a moderada temperatura.

Conclusiones

Los resultados de fisisorción permitieron identificar a la PHASA como la arcilla con mayor área superficial entre las muestras evaluadas, mostrando potencial preliminar como soporte catalítico. Sin embargo, para su aplicación en procesos catalíticos se requiere complementar el estudio mediante caracterización estructural, análisis de acidez superficial y pruebas de impregnación/evaluación catalítica.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Agencia Sueca de Cooperación Internacional para el Desarrollo (Asdi), en el marco del programa de colaboración con la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA).

Referencias bibliográficas

- Bergaya, F., & Lagaly, G. (Eds.). (2013). Handbook of clay science (2nd ed., Vol. 5). Elsevier.
- Ministerio de Salud y Deportes de Bolivia. (s. f.). Medicina tradicional: Phasa ayuda a superar las afecciones gastrointestinales. https://www.minsalud.gob.bo/5761-medicina-tradicional-phasa-ayuda-a-superar-las-afecciones-gastrointestinales
- Murray, H. H. (2007). Applied clay mineralogy: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays. Elsevier. https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02008-3
- Vaccari, A. (1999). Clays and catalysis: A promising future. Applied Clay Science, 14(4), 161-198. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00058-1

OBTENCIÓN DE ZEOLITAS TIPO LTA MODIFICADAS CON MG A PARTIR DE ARCILLAS DE MICAYA PARA SU POTENCIAL APLICACIÓN COMO CONSTITUYENTE DE DETERGENTES (Poster)

CARLA MIRELLA LARUTA MACO CHAPI
clarutam@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Carla Mirella Laruta Maco Chapi

Estudiante investigadora de la Carrera de Ciencias Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). Su labor académica y de investigación se enfoca en el área de Química de Materiales y Nanotecnología, con especial énfasis en la síntesis de aluminosilicatos a partir de precursores minerales regionales. Ha desarrollado investigaciones sobre la optimización de propiedades ópticas y estructurales de zeolitas sintéticas, orientadas a la valorización de recursos naturales bolivianos y su aplicación en procesos industriales de alto valor agregado y otras aplicaciones de importancia.

Resumen

Introducción: Este estudio investiga la síntesis de zeolita tipo A empleando arcilla de Micaya (La Paz, Bolivia) como precursor. El objetivo principal es mitigar el impacto de las impurezas ferrosas naturales que degradan la reflectancia del producto, limitando su uso industrial.

Metodología: Se empleó el método de fusión alcalina seguido de tratamiento hidrotérmico. Se evaluó la incorporación de Magnesio (Mg^{2+}) en la matriz estructural durante la etapa de fusión como estrategia de optimización óptica. La Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT) se cuantificó mediante saturación con Mg^{2+} y valoración complexométrica con EDTA, aplicando factores de corrección para el reporte en base seca.

Resultados y Discusión: Los análisis demuestran que el Mg(II) incrementa significativamente la blancura al enmascarar los centros cromóforos de hierro sin distorsionar la red cristalina. La adición de Magnesio no generó impactos negativos

significativos en la capacidad de secuestro de iones, manteniendo un desempeño estable frente a la dureza del agua.

Conclusión: Se valida el potencial técnico de los aluminosilicatos regionales bolivianos para obtener materiales funcionales con propiedades ópticas optimizadas, cumpliendo estándares de calidad para aplicaciones tecnológicas avanzadas, los resultados tienen gran potencial al ser comparables en el uso de cualquier arcilla natural.

Palabras clave: Zeolita A, Arcilla de Micaya, Capacidad de Intercambio Catiónico, acomplejante de Oxido Magnesio .

Introducción

La síntesis de materiales microporosos a partir de recursos minerales regionales representa una estrategia fundamental para el desarrollo tecnológico sostenible en Bolivia. En este contexto, la arcilla de Micaya (La Paz) se identifica como un precursor aluminosilicatado de alto potencial debido a su composición química rica en SiO_2 y Al_2O_3. Sin embargo, la presencia intrínseca de impurezas ferrosas en el material natural constituye un desafío técnico crítico para su aplicación en la industria de detergentes, donde se exigen elevados estándares de reflectancia y blancura para los constituyentes tipo zeolita A.

El problema central radica en que los centros cromóforos de hierro degradan las propiedades ópticas del producto sintetizado mediante métodos convencionales. Para abordar esta limitación, la presente investigación propone el uso de Magnesio Mg^{2+} como un agente de modificación estructural durante la etapa de fusión alcalina. Se postula que la incorporación coordinada de Magnesio en la red cristalina puede actuar como un mecanismo de enmascaramiento óptico frente al hierro, permitiendo la obtención de un material con blancura optimizada sin comprometer la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Objetivo del estudio: El objetivo primordial es sintetizar y caracterizar una zeolita tipo LTA (4A) a partir de arcillas de Micaya, evaluando el efecto de la adición de magnesio sobre la reflectancia y la eficiencia de secuestro de iones Ca^{2+}, validando así su viabilidad técnica como insumo industrial con valor agregado.

Metodología

El desarrollo experimental se dividió en cuatro etapas críticas: pre-tratamiento del precursor, síntesis por fusión alcalina, cristalización hidrotérmica y caracterización físico-química.

Pre-tratamiento de la Materia Prima

Se utilizó arcilla proveniente de la región de Micaya (La Paz), la cual fue sometida a un proceso de molienda y tamizado hasta alcanzar una granulometría uniforme. La composición química elemental se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), identificando los niveles de precursores SiO_2 y Al_2O_3 e impurezas cromóforas Fe_2O_3.

Síntesis mediante Fusión Alcalina Modificada

La activación de los aluminosilicatos se realizó mediante fusión alcalina. Se mezcló la arcilla con Hidróxido de Sodio (NaOH) en una relación molar de 2. En esta etapa, se incorporó el agente de modificación óptica, **Magnesio Mg^{2+}** en proporciones controladas para evaluar su efecto en la reflectancia final. La mezcla fue calcinada en un crisol de acero inoxidable a **600 °C** durante 1 hora, transformando las fases inertes en silicatos y aluminatos sódico-magnésicos reactivos.

Tratamiento Hidrotérmico y Cristalización

El producto de la fusión se disolvió en agua destilada e hidróxido de aluminio bajo agitación mecánica vigorosa para la formación del gel precursor. El proceso de cristalización se llevó a cabo en condiciones hidrotérmicas a **100 °C** durante un periodo de 4 a 6 horas. Posteriormente, el material sólido se recuperó mediante filtración al vacío y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH de equilibrio (9-10), procediendo finalmente al secado a 100 °C.

Cuantificación de la Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT)

La eficiencia de la zeolita sintetizada se evaluó mediante la determinación de la CICT. Se empleó el método de saturación catiónica con una solución de $CaCl_2$ 0.05 M. La cuantificación del calcio remanente en el filtrado se realizó mediante **valoración complexométrica con EDTA** (sal disódica), utilizando Murexida como indicador en medio alcalino (pH > 12).

Para el reporte de resultados, se aplicó un factor de corrección por humedad ($) para expresar la capacidad de secuestro de iones en miliequivalentes por cada 100 gramos de muestra en base seca (meq/100g),

Resultados y Discusión

Evaluación de la Estructura Cristalina

Mediante Difracción de Rayos X (DRX), se confirmó la obtención de la fase **Zeolita A (LTA)** como fase mayoritaria. La cristalinidad no se vio afectada por la adición de Magnesio durante la fusión alcalina. Esto demuestra que el Mg^{2+} se incorpora de manera armónica en la matriz de aluminosilicato sin generar fases amorfas significativas o distorsiones en la celda unitaria cúbica característica.

Efecto del Magnesio en las Propiedades Ópticas

Los resultados de reflectancia demuestran que la incorporación de Magnesio mejora sustancialmente el grado de blancura del producto final. Químicamente, el Mg(II) actúa como un **agente de enmascaramiento** de los centros cromóforos de Fe^{3+}. Al competir por los mismos sitios o estabilizar el entorno electrónico del hierro, se logra mitigar la coloración amarillenta de las zeolitas obtenidas de arcillas blancas, acercando el producto a los estándares visuales de las zeolitas comerciales grado detergente.

Capacidad de Intercambio Catiónico (CICT)

La CICT fue evaluada para determinar la funcionalidad del material en el secuestro de dureza Ca^{2+} Los valores obtenidos (reportados en base seca mediante el factor de corrección K indican un desempeño competitivo.

Se observó que el Magnesio añadido no bloquea los canales de acceso (ventanas de 8 miembros) de la superjaula alfa, permitiendo una cinética de intercambio eficiente.

Conclusiones

Se logró sintetizar con éxito la **Zeolita tipo A (LTA)** a partir de arcilla de Micaya mediante el método de fusión alcalina seguido de tratamiento hidrotérmico, demostrando la viabilidad de este precursor mineral regional para la obtención de aluminosilicatos de alta cristalinidad.

La incorporación de **Magnesio Mg^{2+}** en forma de óxido durante la etapa de fusión resultó en una estrategia efectiva de optimización óptica. Se confirmó que el magnesio actúa como un agente de enmascaramiento frente a las impurezas de hierro ($1,30\% Fe_2O_3$), logrando un incremento significativo en la reflectancia y blancura del material sin alterar su red cristalina.

La **Capacidad de Intercambio Catiónico Total (CICT)** del material sintetizado se mantuvo en niveles funcionales para su aplicación en la industria de detergentes. Se determinó que el magnesio estructural no obstruye los sitios de intercambio ni las ventanas de los poros, permitiendo un secuestro eficiente de iones Ca^{2+}

Este estudio valida la soberanía tecnológica al transformar recursos minerales locales en insumos industriales de alto valor agregado, cumpliendo con los estándares técnicos internacionales y promoviendo el desarrollo de procesos químicos sostenibles en Bolivia.

Referencias bibliográficas

- Ali, I. O., Hassan, A. M., El-Shall, M. S., & El-Roudi, A. M. (2015). Synthesis of nano-zeolite A from natural clays for water treatment applications. Microporous and Mesoporous Materials, 213, 25-34.
- Chaves Martín, S. (2017). Ensayos de intercambio catiónico de zeolitas naturales con elementos de tierras raras. [Trabajo de Fin de Máster, Universidad Politécnica de Madrid]. Repositorio Institucional UPM.
- Mebratu, T., Chandravanshi, B. S., & Gebremariam, K. T. (2016). Conventional versus alkali fusion synthesis of zeolite A from low grade kaolin. Journal of Materials Science and Engineering, 5(4), 1000257.
- Ríos, C. A., Williams, C. D., & Castellanos, O. M. (2009). Synthesis of zeolite LTA from low-grade kaolinitic clays using an alkaline fusion-hydrothermal method. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (50), 39-49.
- Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2007). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Fifth Revised Edition, Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association by Elsevier.

HIDROQUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA EMPLEADA PARA EL CONSUMO HUMANO EN LA CUENCA BAJA DEL RÍO LAUCA

(Poster)

Lic. LEONOR NINA MOLLISACA
lninam@fcpn.edu.bo

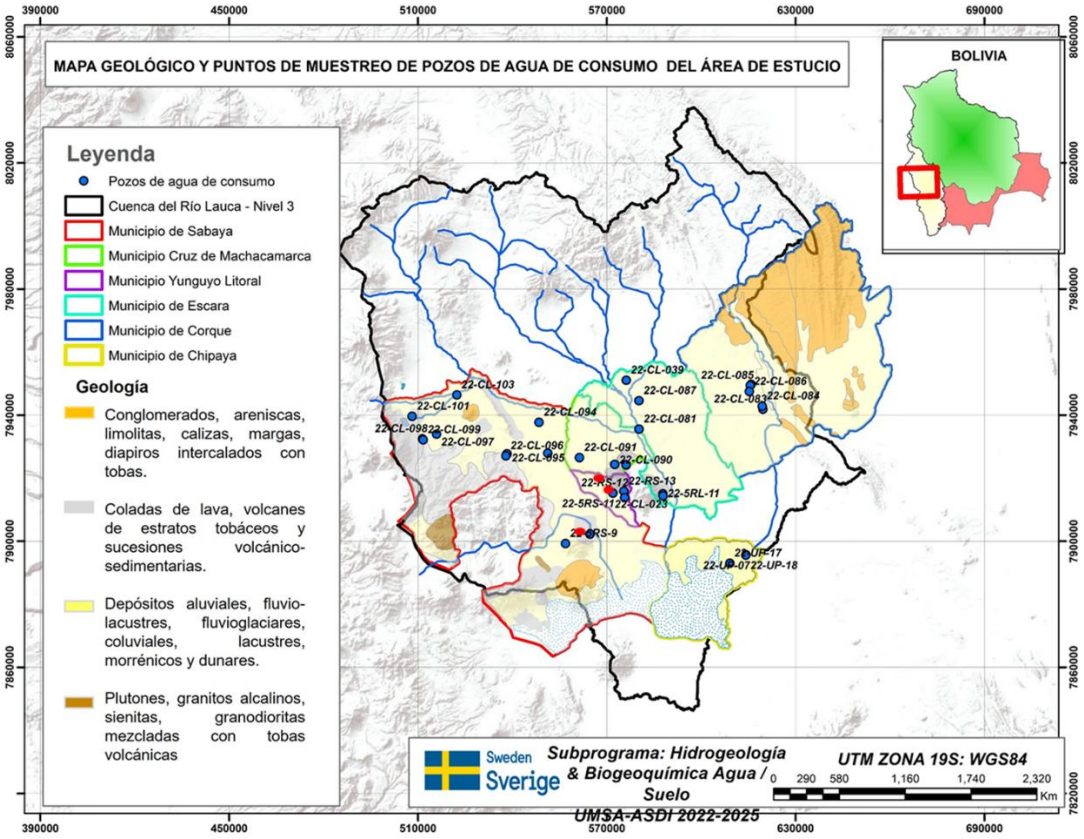
Semblanza:

Soy Licenciada en Ciencias Químicas y actualmente desarrollo actividades de investigación en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ-UMSA), participando en proyectos relacionados con el análisis de aguas, sedimentos, suelos y material en suspensión, así como en la determinación de elementos mayoritarios y metales traza mediante técnicas instrumentales.

Introducción

La cuenca del río Lauca se encuentra ubicado en el departamento de Oruro-Bolivia, el área de estudio se ubica en la parte baja de la cuenca del río lauca en los municipios de Sabaya, Cruz de Machacamarca, Yunguyo del Litoral, Chipaya, Escara y Corque. La geología en el área de estudio es bien variada se encuentra desde conglomerados, depósitos aluviales, limolitas, calizas y otros.

Figura 1: Mapa geológico del área de estudio



Materiales y métodos

En mayo y junio del 2022 se recolectaron 33 muestras de agua provenientes de pozos, manantiales y fuentes termales en la parte baja de la cuenca del río Lauca. Las muestras se recolectaron siguiendo el protocolo estándar para el muestreo de agua. El pH, potencial redox (Eh), conductividad eléctrica y temperatura se midieron en campo utilizando un multiparámetro HANNA Modelo HI 98194 y HACH Modelo HQ 40D y la alcalinidad se midió in situ utilizando un valorador digital HACH.

Los análisis de aniones y cationes se realizaron en el laboratorio de hidroquímica y química Ambiental del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ), La Paz, Bolivia. Los aniones principales **Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, y SO_4^{2-}** se analizaron utilizando un cromatógrafo de iones marca DIONEX, modelo ICS-1100. Los cationes principales, **Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}** se analizaron en las muestras de agua acidificada filtrada utilizando un espectrómetro de absorción atómica

marca PERKIN ELMER modelo AANALYST 200 y con otro espectrómetro de absorción atómica marca ANALYTIK JENA modelo CONTRAA 800.

Resultados

Los valores de pH son ligeramente alcalinos comprendidos entre 6,7-8,5 con un promedio de 7,6, la temperatura depende de las características climáticas de la región, el rango de temperatura varía entre 8,4 a 22,3 °C. La CE en la cuenca baja del río Lauca es variada de acuerdo a la geología del lugar, el aumento de este parámetro se debe a la disolución y lixiviación de la gran cantidad de sales minerales y metales presentes en el suelo y la litología de la cuenca. La conductividad eléctrica varía entre valores de 125 a 4325 µS/cm con un promedio de 978,3. En la Figura 2 se observa cómo incrementa la CE de Norte a Sur donde se encuentra el salar de Coipasa

Figura 2: Distribución de la conductividad eléctrica en cuerpos de agua en la cuenca baja del río Lauca

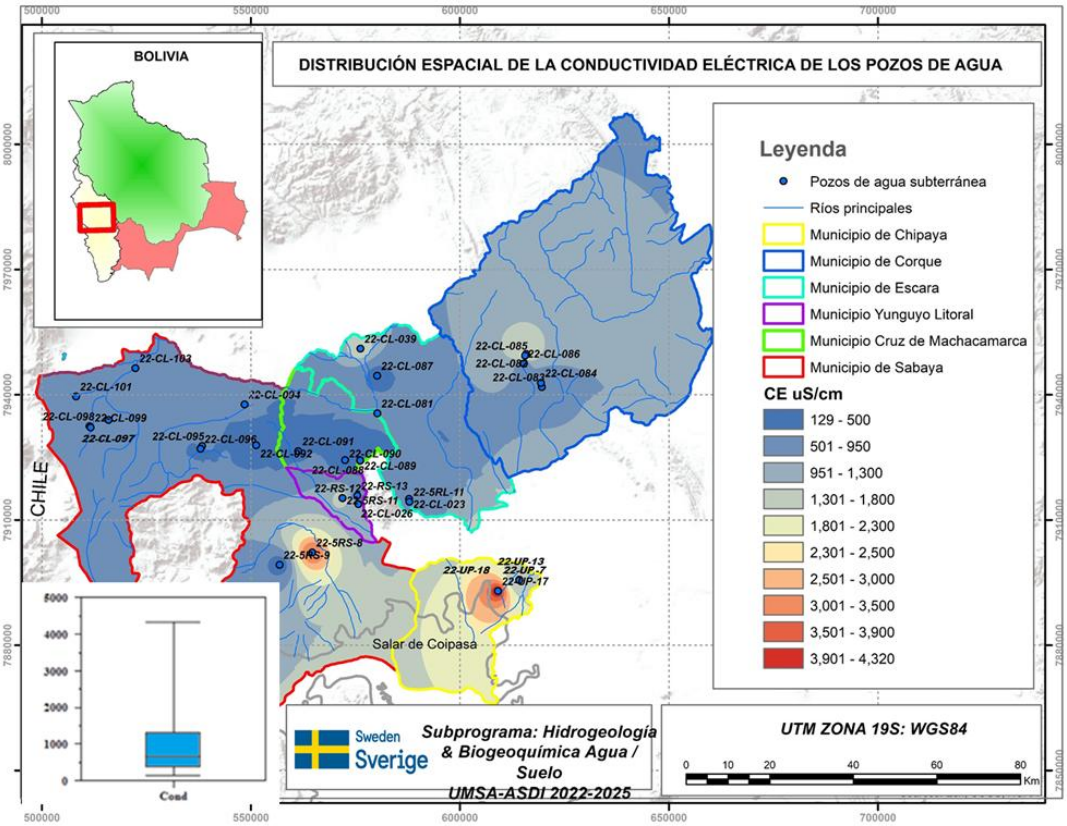


Figura 3: Iones mayoritarios de cuerpos de agua en la cuenca baja del río Lauca.

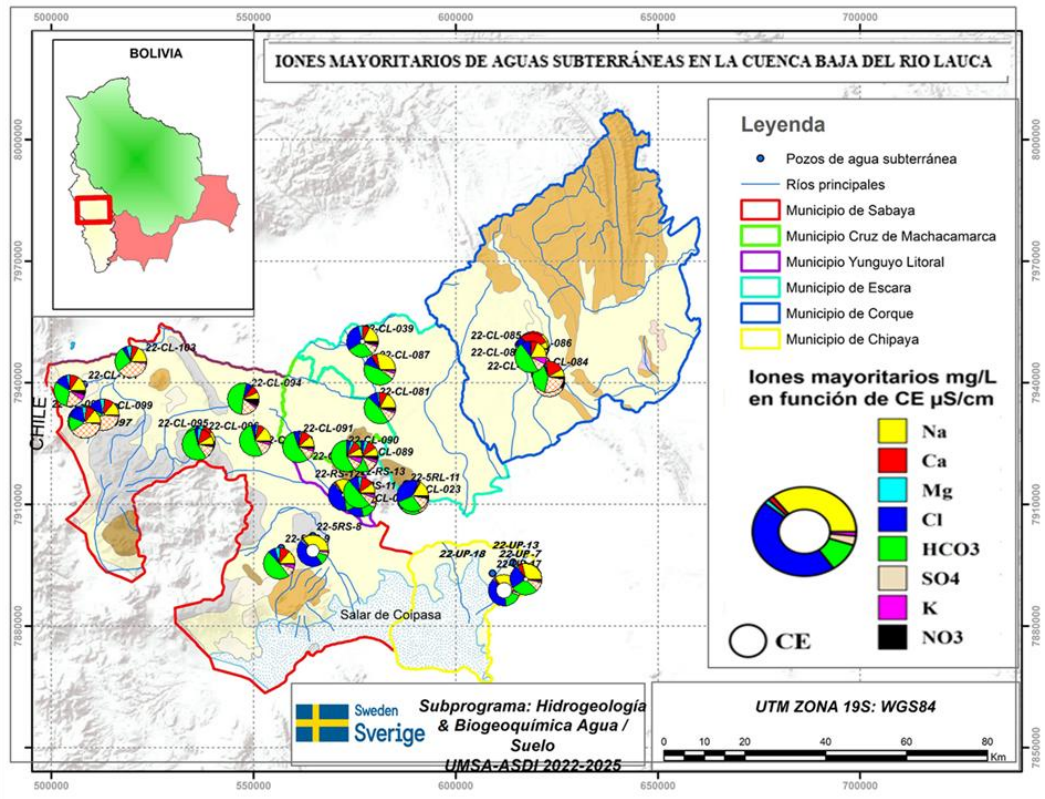
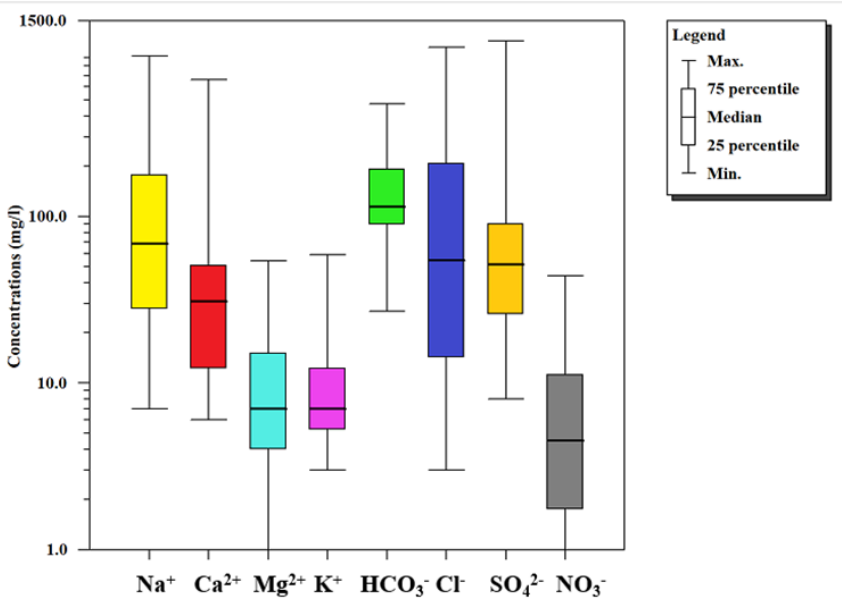


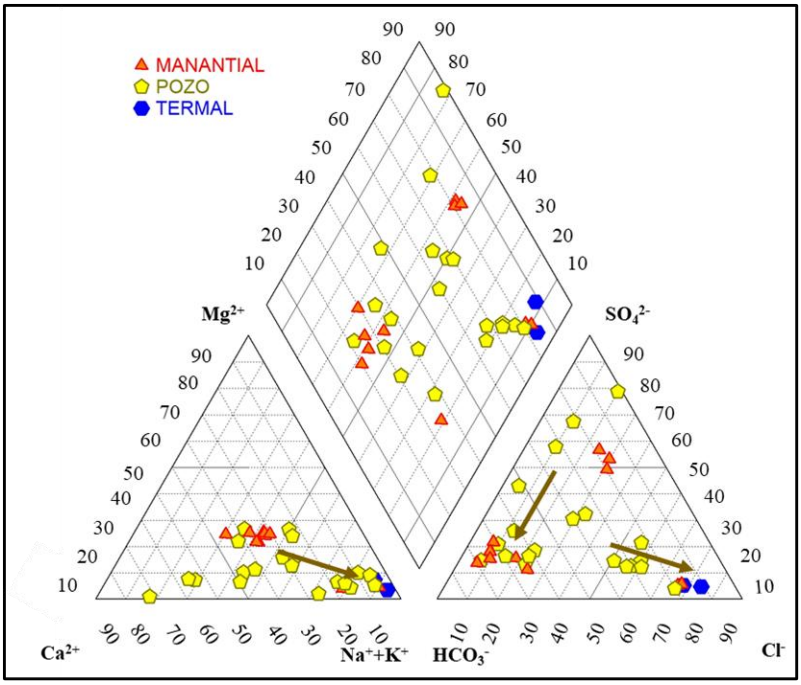
Figura 4: Representación del diagrama de Box y Whisker de los iones mayoritarios



La concentración de aniones muestra la siguiente tendencia: $Cl^- \cong HCO_3^- > SO_4^{2-} > NO_3$, la concentración de cationes muestra la siguiente tendencia: $Na^{+-} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$.

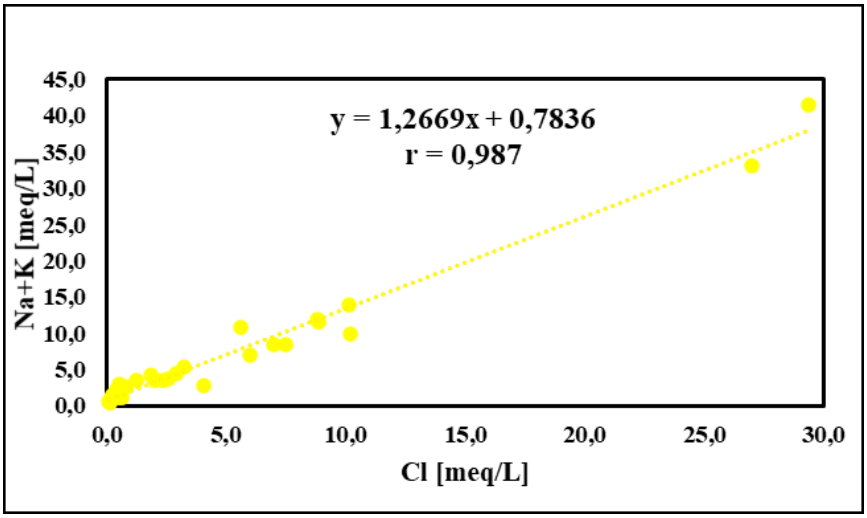
Las muestras de aguas subterráneas tienen un carácter mixto debido a que el área de estudio es una zona árida donde tiende a concentrarse los minerales como alcalino y alcalinotérreos debido a la evaporación que existe, estas aguas tienen ciertas tendencias a la salinización.

Figura 5: Diagrama de Piper, caracterización de tipos de agua



Existe una fuerte correlación entre los iones Na^+ y Cl^- Figura 6 con un valor de r = 0,987, la presencia de sodio y cloruro probablemente se deba a la fase mineral halita que podría dar el origen a la composición química de muestras específicas que tiene esta característica.

Figura 6: Correlación entre Na^++K^+ y Cl^- en la cuenca baja del río Lauca



Conclusiones

Las muestras recolectadas de pozos y manantiales se utilizan como fuentes de agua potable, la CE tiene una tendencia de incrementarse de Norte a Sur, los valores de pH son neutras o ligeramente alcalinos, la temperatura varia de 8,4-16,6°C, existen fuentes termales que sobrepasan la media con valores hasta un máximo de 22,3°C; las lecturas de ORP mostraron un carácter levemente reductor en pozos cerrados y características oxidativas en pozos abiertos. Se encontró que en la mayoría de las muestras las concentraciones del ion bicarbonato es predominante conjuntamente con el ion cloruro frente a los otros aniones; también, se determinaron los cationes mayoritarios donde se evidencia que el catión predominante es el sodio frente a los restantes.

Con el diagrama de Piper se caracterizó el tipo de agua mostrando una tendencia de evolución hacia bicarbonatada clorurada sódica, se pudo encontrar una amplia diversidad de tipos de agua desde salinas a mixtas. Se evidencio que existe una fuerte correlación entre Na^+ y Cl^-; Ca^{2+} y SO_4^{2-}+HCO_3, estas correlaciones indican la posible presencia de fases minerales tipo carbonatadas, halita, yeso y calcita que podrían ser el origen de la composición química del agua subterránea en la cuenca baja del río Lauca.

Referencias bibliográficas

- Appelo C. A. J. & Postman D. (2004). Geochemistry, groundwater and pollution.
- Ormachea Muñoz, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla, J., &Bundschuh, J. (2013). Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopó Basin, Bolivian Altiplano. Journal of Hazardous Materials, 262, 924-940.

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE LITIO TITANIO ($LI_4TI_5O_{12}$) MEDIANTE EL MÉTODO PECHINI (RUTA CITRATO)

(Poster)

Lic. SAÚL BENJAMIN PAYE FERRANO
spayef@fcpn.edu.bo

Semblanza:

Saúl Benjamin Paye Ferrano es egresado de la carrera de Ciencias Químicas y actualmente cursa la maestría en la misma área. Participó activamente en NanoAndes 2024 como organizador, participante y auxiliar, fortaleciendo su experiencia en investigación científica. En 2025 fue aceptado en Chile para presentar un póster científico relacionado con su línea de investigación, mientras que en 2026 presentó nuevamente su trabajo, encontrándose a la espera de resultados. Ha trabajado en la síntesis del material anódico LTO mediante el método Pechini (ruta citratos) y en laboratorios de la carrera. Actualmente desarrolla investigación en análisis post-mortem de baterías ion-litio utilizando sistemas fotovoltaicos.

Introducción

La creciente demanda energética y el impacto ambiental de los combustibles fósiles han forzado una transición hacia energías renovables. Debido a que estas fuentes dependen de la intermitencia, se han desarrollado sistemas de almacenamiento basados en baterías de iones de litio, donde este elemento es crucial por su alta densidad energética y ligereza. En este ámbito, Bolivia juega un papel estratégico al poseer las mayores reservas mundiales de litio en el Salar de Uyuni, Por otro lado, la carrera de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales de la Universidad Mayor de San Andrés, aporta el conocimiento científico sobre los materiales electroactivos (cátodos, ánodos, electrolitos, y separadores) quienes componen las baterías mediante transferencia tecnológica. El rendimiento de estas baterías depende del ánodo. Aunque el grafito es el estándar por su bajo costo, presenta riesgos de seguridad por la formación de dendritas. El silicio, por su parte, aunque tiene

gran capacidad de carga, se degrada físicamente por su expansión volumétrica. Como alternativa, la espinela del óxido de titanio litio ($Li_4Ti_5O_{12}$ o LTO) destaca por su excelente estabilidad térmica y seguridad, manteniendo un potencial constante de 1.5 V, a pesar de tener una baja conductividad electrónica. Para optimizar el LTO, es fundamental la nanoestructuración, que reduce la distancia de difusión de los iones y mejora la transferencia de carga. Dado que las propiedades del material dependen del método de síntesis, el método sol-gel Pechini es una buena alternativa. Este proceso permite obtener materiales homogéneos utilizando ácido cítrico como agente quelante, utilizando carbonato de litio y butóxido de titanio para producir un material con morfología controlada y alto rendimiento electroquímico.

METODOLOGÍA:

El procedimiento propuesto por (Stenina et al., 2015), para la obtención de nanopartículas de LTO se divide en tres etapas. A demás de que se realizó la variación en la relación molar Li:Ti.

- **1ra ETAPA: Preparación de precursores**

En un vaso de precipitado se agregó etanol y ácido nítrico relación volumen 1:5 en agitación constante a temperatura ambiente, luego se agregó lentamente el butóxido de titanio IV (TBT, 97% Sigma-Aldrich) hasta una homogenización de la solución, manteniendo la agitación, posteriormente se agregó lentamente el carbonato de litio para evitar la formación de precipitados, y finalmente se agrega el ácido cítrico (Comercial) que actúa como agente quelante.

- **2da ETAPA: Formación de la resina**

El vaso de precipitado se mantuvo en agitación contante hasta disolver todos precursores agregados (a temperatura constante), una vez diluido se sube la temperatura a 85°C hasta formar la resina, esto pasa cuando se reduce el volumen hasta un 80% y empieza a emitirse un vapor naranja correspondiente al NO2.

- **3ra ETAPA: Tratamiento térmico**

Una vez formado la resina, se trasvasa a una capsula de calcinación y posteriormente se lleva a calcinación a 750°C por 10 horas en un horno TUBULAR.

RESULTADOS:

Resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X:

Figura 1. *Difractograma de rayos X de las muestras sintetizadas variando la relación molar [Li:Ti], con patrones de referencias de las fases presentes.*

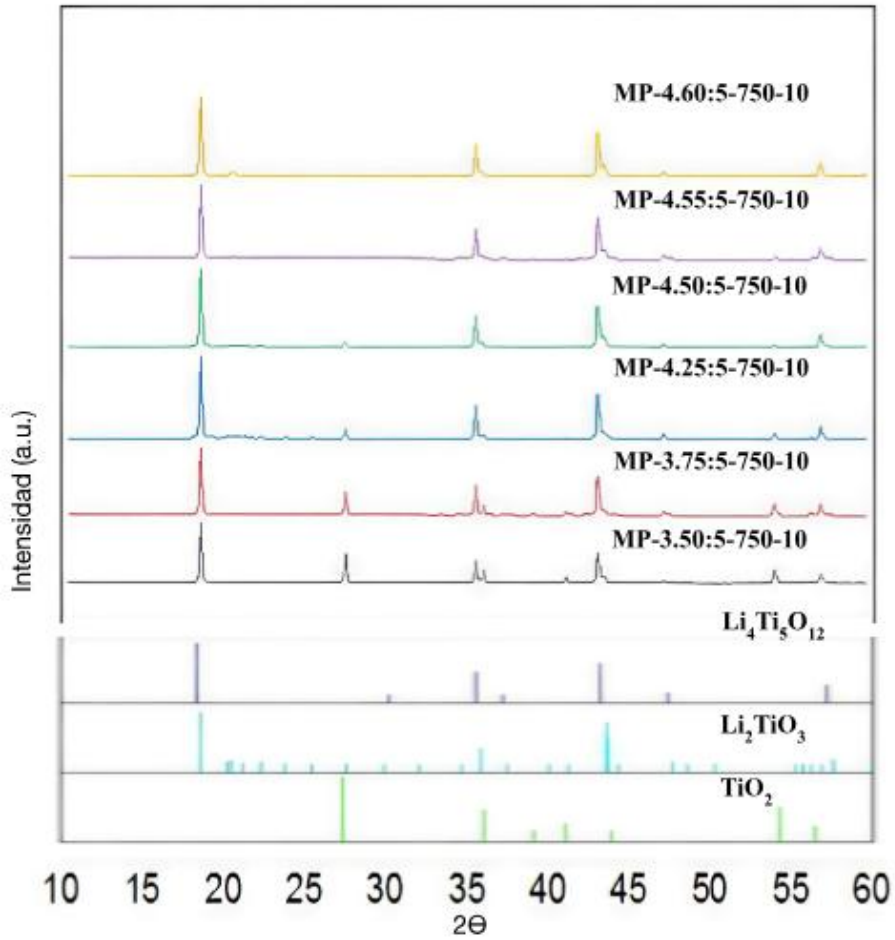


Tabla 1. *Relación de las fases variando la relación molar [Li:Ti].*

Rotulo	% LTO	% Li2TiO3	%TiO2
MP-3.50:5-750-10	56,10	16,80	27,00
MP-3.75:5-750-10	65,50	14,30	20,20
MP-4.25:5-750-10	72,00	20,00	8,00
MP-4.50:5-750-10	66,10	29,90	3,90
MP-4.55:5-750-10	66,20	32,00	1,70
MP-4.60:5-750-10	66,10	33,40	0,40

De acuerdo a los resultados obtenidos la relación [4.6:5], muestra menor presencia de contaminantes por lo que se trabaja con esa muestra para las pruebas electroquímicas.

Tabla 2. *Resultados obtenidos del LTO sintetizado con la relación [4,6:5].*

Muestra	**% LTO**	**% Li2TiO3**	**% TiO2**	**Tamaño microdominio cristalino (nm)**
MP-4.6:5-750-10	66,10	33,40	0,40	53,30
Área superficial específica (m^2/g)				
13,63				

Figura 2. *Análisis de carga y descarga inicial*



CONCLUSIONES:

Con base en los resultados obtenidos en la síntesis del material anódico $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) mediante los métodos Pechini (ruta de los citratos), se establecen las siguientes conclusiones:

- El material anódico Li4Ti5O12 fue sintetizado satisfactoriamente, se obtuvo la fase espinela característica del LTO, lo que confirma que las condiciones de síntesis seleccionadas fueron adecuadas para la obtención del material de interés.
- La caracterización estructural y morfológica de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis textural por porosimetría (método BET de punto único). Los resultados de DRX evidenciaron la formación de la fase espinela Li4Ti5O12 con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ en ambas muestras, acompañada de fases secundarias como Li2TiO3

y trazas de TiO_2 y el análisis BET indicó un valor relativamente bajo de área superficial específica, atribuibles a los procesos de sinterización y crecimiento de los cristalitos durante la síntesis

- Las propiedades estructurales, morfológicas, texturales y electroquímicas del $Li_4Ti_5O_{12}$ sintetizado reflejó en un buen desempeño electroquímico inicial, caracterizado por una capacidad específica alrededor de 145 mAh/g y una estabilidad del plateau de descarga en el intervalo de 1,55–1,60 V.

El método Pechini se perfila como una alternativa especialmente atractiva debido a su menor costo, reducción de tiempos de procesamiento, reproducibilidad y potencial de escalamiento, características de gran relevancia para su eventual implementación a nivel industrial



I CONGRESO INTERNACIONAL

Ciencia, Tecnología e Innovación (CI-FCPN)