



REPORTES CIENTÍFICOS

D E L A F A C E N

ISSN 2078-399X (impreso)

ISSN 2222-145X (online)

Volumen 15

Suplemento A

2024

Memorias del III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones 1 al 3 de noviembre de 2023



FACEN
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción



**GOBIERNO DEL
PARAGUAY**

**CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA**



PROCIENCIA
PROGRAMA PARAGUAYO PARA EL DESARROLLO DE LA CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Con el apoyo de:
Feei
Fondo para la Estimulación de la
Educación y la Investigación

PUBLICACIÓN CIENTÍFICA
DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN-PARAGUAY

REPORTES CIENTÍFICO DE LA FACEN



Reportes Científicos de la FACEN, es una revista de acceso libre y gratuito y es la publicación científica oficial de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción. Es emitida semestralmente y publica artículos originales, artículos de revisión, tópicos actuales, reportes de casos, comunicaciones cortas y cartas al editor, en las áreas de Biología, Química, Física, Matemática Pura, Matemática Estadística, Geología, Biotecnología y Tecnología de Producción. Los trabajos y opiniones publicados en la revista son de exclusiva responsabilidad de los autores.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Prof. Dra. Zully Concepción Vera de Molinas
Rectora

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Prof. Constantino Nicolás Guefos Kapsalis, MAE
Decano

Dirección Web
www.facen.una.py

REPORTES CIENTÍFICOS DE LA FACEN

Dirección postal

Reportes Científicos de la FACEN, Dirección de
Investigación, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Campus Universitario, Casilla de Correo 1039, San Lorenzo,
Paraguay

Teléfono/Fax

595 21 585600 interno 237

E-mail

reportescientificos@gmail.com

Dirección web

<http://www.facen.una.py/es/publicaciones-cientificas/>

Editor en Jefe

Lic. Fernando José Méndez Gaona
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

Comité Editorial Permanente

Dr. Bolívar Rafael Garcete Barrett
FACEN - UNA

Lic. Nery López
FACEN - UNA

M. Sc. Andrea Weiler de Albertini
FACEN - UNA

M. Sc. Fredy Julián Gómez Grance
FACEN - UNA

M. Sc. Miguel Ángel Martínez Cabrera
FACEN - UNA

M. Sc. Danilo Fernández Ríos
FACEN - UNA

Dra. Celeste Vega
CEDIC

Dra. Miriam Rolon
CEDIC

Dra. Antonieta Rojas de Arias
OPS - Paraguay



Organizadores del III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones

Comisión Directiva

Carolina Samudio

Oscar Cristaldo

Comité Organizador

Griselda Giménez

Gloria Villalba

Laura Arévalos

Rubén Marín

María Liz Barrios

Juan Chaparro

Lourdes Duarte

Rosana Portillo

Comité Científico y de Evaluación

Sergio Rodríguez

Letizia Grau

Domitila Villalba

Laura Chaparro

Rossana Benítez

Claudia Avalos

Pablo Casanova

Francisco Ferreira

Gerardo Alvarenga

Julio Benítez

Felicia Díaz

Alfredo Leguizamón

Evento declarado: de *Interés Científico y Académico* por el Consejo Superior Universitario de la Universidad Nacional de Asunción por resolución N°544-00-2023; de *Interés Académico y Científico* por el Consejo Directivo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN-UNA) por Resolución N°591/2023, y de *Interés Científico* por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por Resolución N°599/2023.

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vól. 15, Supl. A	Abril de 2024	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	---------------------	---------------	---

La presente publicación ha sido elaborada con el apoyo del CONACYT. El contenido de la misma es responsabilidad exclusiva de los autores y en ningún caso se debe considerar que refleja la opinión del CONACYT

REPORTES CIENTÍFICOS DE LA FACEN



Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol. 15, Supl. A	Abril de 2024	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	---------------------	---------------	---

Memorias del III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones 1 al 3 de noviembre de 2023



GOBIERNO DEL
PARAGUAY

CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Con el apoyo de:
Feei
Entidad para la Promoción de la
Educación y la Investigación

**Este evento fue cofinanciado por el Consejo Nacional de
Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el apoyo del FEEI**

La presente publicación ha sido elaborada con el apoyo del CONACYT. El contenido de la misma es responsabilidad exclusiva de los autores y en ningún caso se debe considerar que refleja la opinión del CONACYT

REPORTES CIENTÍFICOS

DE LA FACEN

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol. 15, Supl. A	Abril de 2024	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	---------------------	---------------	---



5	Organizadores y auspiciantes
7	Organismos de apoyo
9	Prólogo
11-21	Conferencias
23-83	Comunicaciones orales
85-187	Pósters
189-191	Premiación a mejores pósters
193	Agradecimientos



Memorias del

III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones

1 al 3 de noviembre de 2023

Organizan:

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, a través del Departamento de Química
Asociación de Licenciados en Ciencias Químicas del Paraguay

Cofinancia:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del programa PROCENCIA,
con el apoyo del FEEL.

Auspician:

Chaco Internacional S.A.; Merck Group; Büchi Labortechnik AG; CMD Import & Service; Italquímica S.A.;
Macroscience S.A.; Coomecimar Ltda.; Fisc Group; Labmedical Group & GBOMedical S.R.L.

Comisión Directiva

Carolina Samudio
Oscar Cristaldo

Comité Organizador

Griselda Giménez
Gloria Villalba
Laura Arévalos
Rubén Marín
María Liz Barrios
Juan Chaparro
Lourdes Duarte
Rosana Portillo

Comité Científico y de Evaluación

Sergio Rodríguez
Letizia Grau
Domitila Villalba
Laura Chaparro
Rossana Benítez
Claudia Avalos
Pablo Casanova
Francisco Ferreira
Gerardo Alvarenga
Julio Benítez
Felicia Díaz
Alfredo Leguizamón



LABMEDICAL GROUP & GBOMEDICAL

PRODUCTOS PARA LABORATORIOS, FARMACIAS, VETERINARIAS E INDUSTRIAS
Tte. Coronel Ramos casi Tortola- Fernando de la Mora - Paraguay / +59521675072 | 678106 | 672399 | 683271
www.gbomedical.com.py

Institución asociada:



GOBIERNO DEL
PARAGUAY

CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



PRÓLOGO

El Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción ha realizado el III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones del 01 al 03 de noviembre de 2023, mediante la cual se han presentado el valioso aporte que realizan los investigadores nacionales e internacionales invitados a la comunidad científica, así también, difundir los avances y alcances de la Química.

El evento tuvo un impacto importante en las instituciones científicas, ya que fue declarado de Interés Académico y Científico por el Consejo Directivo de la FACEN – UNA, de Interés Científico y Académico por el Consejo Superior Universitario, de Interés Científico por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Paraguay.

El espíritu del congreso fue la de que los investigadores compartan los productos de muchas horas de trabajo de investigación en los laboratorios, intercambios de conocimientos entre colegas y trabajos de campo.

Este congreso tiene sus antecedentes en los dos encuentros científicos ya realizados, en el año 2011 y en el año 2019. En ésta III Edición, se ha abarcado casi todas las áreas de la química, como la Fisicoquímica, Química Biológica y Biotecnología, Química Ambiental y Química Verde, Química de los Materiales, Química Medicinal y de Productos Naturales, Química forense, Química Teórica y Computacional y la Educación en Química, con la participación de renombrados investigadores nacionales e internacionales.

Se ha dado la apertura para formación de redes de investigación multidisciplinarios e inter facultades, así como se han realizado debates sobre los temas actuales, los mecanismos de la obtención de cooperación y fondos, así como la de generar el interés y motivación de los estudiantes hacia la investigación.

Las memorias, del III Congreso de Química Pura y sus Aplicaciones contiene los aspectos relevantes de las investigaciones presentadas que fueron presentados mediante conferencias magistrales, conferencias cortas, ponencias, mesas redondas, videoconferencias y exposición de pósteres.

En nombre del Comité organizador agradezco a las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción y a las empresas que patrocinaron este evento tan importante para el desarrollo de la Química en nuestro país. Así también agradecer a los que con mucho entusiasmo han participado en este evento científico, tanto en carácter de expositor, disertante de su trabajo y como participante para adquirir conocimientos, así también a las personas que de una u otra forma han colaborado con el evento.

Prof. Dra. María Carolina Samudio Pérez

Directora del Departamento de Química – FACEN – UNA

Miembro del la Comisión Directiva



Memorias del
III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones
1 al 3 de noviembre de 2023

CONFERENCIAS



**GOBIERNO DEL
PARAGUAY**

**CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA**



Conferencia:**Química de superficies en reacciones de catálisis heterogénea y nanomateriales**Florencia C. Calaza^{1*}¹Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - CONICET – UNL*Correo: fcalaza@intec.unl.edu.ar.

Resumen: En esta charla se mostrarán resultados obtenidos desde el campo de Ciencias de Superficies mediante técnicas físico-químicas en ultra-alto vacío (IRAS, XPS, STM and TPD) en el estudio de catalizadores heterogéneos modelo demostrando así como el entendimiento básico de estos sistemas a nivel atómico puede contribuir al diseño inteligente de los mismos. El primer ejemplo ilustra como la interacción de glicerol, un subproducto de la preparación de biodiesel, sobre superficies de cristales Pd(111) y Au(111) puede ser modificada desde su total descomposición (Pd) o interacción débil (Au) a distintos productos de oxidación selectiva debido a la presencia de especies oxígeno quimisorbidas. En el segundo ejemplo se demuestra como la molécula de dióxido de carbono (usualmente inerte en condiciones de UHV) podría ser convertida a productos de mayor interés a través de su activación y reducción solo en el perímetro de nano partículas de Au (Au/MgO/Ag(001)) que presentan formas 2D muy particulares de tamaños pequeños y que se encuentran cargadas negativamente en la interface metal-óxido metálico. De esta manera se demuestra la importancia de identificar el sitio activo de reacción localmente, mediante microscopía y caracterizar las especies adsorbidas mediante técnicas espectroscópicas. Como último ejemplo se mostrarán resultados sobre la interacción de la molécula de H₂ con superficies modelo (películas delgadas) de CeO₂, donde se observa la penetración de átomos de hidrogeno en el seno del material y se discutirá el posible rol de este fenómeno en reacciones de hidrogenación y/o activación de moléculas, también demostrándose estos mismos resultados en catalizadores de alta área superficial donde se observa formación de especies de oxígeno activas, peróxidos y superóxidos, sobre ceria policristalina o nanoestructurada.

Conferencia:**Química verde y nanopartículas**Vladimir Lavayen^{1*}¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre - RS - Brasil. CEP: 91501-970*Correo: vladimir.lavayen@ufrgs.br.

Resumen: La química verde se define como el diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso o generación de sustancias peligrosas. Ciertos principios, desarrollados en la década de los 90's, crean las bases teóricas para el diseño y uso de productos químicos con el objetivo de minimizar los peligros asociados en su manipulación y descarte. La investigación con sistemas nanoestructurados está avanzando de forma muy acelerada. Oro, plata, cobre y europio son algunos de nanopartículas metálicas que pueden ser estudiados bajo los conceptos de la química verde. Por ejemplo, nanopartículas de plata (Ag-NPs) exhiben propiedades antibactericidas, antioxidantes. Como se encuentran dentro las ciertas formulaciones en productos de cosmética. En este trabajo se abordará conceptos de nanotecnología junto a química verde en sistemas metálicos nanoparticulados. Se presentará estudios de caso, así como resultados desarrollados en nuestro laboratorio.

Conferencia:**Cristalografía y la ciencia de los materiales**Magna Monteiro^{1*}¹Laboratorio de Materiales Cerámicos, Grupo de Investigación en Biomateriales, Facultad Politécnica, UNA, San Lorenzo, Paraguay*Correo: mmonteiro@pol.una.py.

Resumen: La Ciencia de la Cristalografía consiste en el estudio de la estructura de los objetos sólidos. Es un método científico de suma importancia aplicado para comprender las propiedades de los materiales líquidos, gelatinosos y sólidos, incluyendo proteínas y virus, para el diseño y desarrollo de nuevos materiales incluyendo a los nanomateriales. Esta ciencia nos permite entender cómo la organización de los átomos en el espacio tridimensional influye directamente en las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los diferentes materiales que participan de nuestras vidas diarias. Este trabajo tiene como principal objetivo presentar a los estudiantes la utilidad y la importancia de la ciencia de la cristalografía en el estudio de los materiales, sean de ingeniería o no, así como su aplicación en las diferentes áreas de la ciencia.

Conferencia:

Determinación de residuos de plaguicidas y contaminantes emergentes en muestras ambientales y de origen vegetal por cromatografía de líquidos y de gases acoplados a espectrometría de masas

Mario Masis^{1*}

¹Universidad de Costa Rica – Costa Rica

*Correo: mariomasismora@gmail.com.

Resumen: El uso de los plaguicidas y de medicamentos es algo que no se puede evitar, los cultivos se ven afectados por diferentes plagas y esto causa en ocasiones el uso desmedido de las estas moléculas, por otro lado, los medicamentos y otras moléculas de cuidado personal se encuentran en nuestras aguas residuales y no sabemos si presentan algún tipo de degradación.

La charla se concentró en dos temas de desarrollo, la aplicación de un sistema de biopurificación, conformado por suelo, compost y un material lignoceluloso, generando así biomezcla que colabore en la degradación de residuos de plaguicidas en los campos de aplicación, reduciendo la contaminación puntual, es decir, los momentos cuando se lavan los equipos, el momento de la preparación del formulado, entre otros.

Se hizo una recapitulación de varias de las investigaciones aplicadas en Costa Rica, en donde se se trabajó con pruebas de laboratorio en condiciones controladas de humedad y temperatura y de campo con formulados, utilizando un grupo de más de 40 plaguicidas distribuidos entre las familias de organofosforados, triazinas y triazoles.

La otra parte de la charla está relacionado al monitoreo de esos medicamentos y productos de cuidado personal en aguas residuales y superficiales. El estudio mostró la aparición de algunas de estas moléculas, identificadas como antibiótico, analgésicos, anti-inflamatorios, disruptores endocrinos, reguladores de lípidos, entre otras, en aguas superficiales y aguas residuales posteriores a la planta de tratamiento, llegando a tener un monitoreo de más de 40 moléculas categorizadas como contaminantes emergentes.

Junto a esto, se mostró las tablas de toxicidad y de riesgo de cada una de las moléculas detectadas en alguno de los cuerpos de agua evaluados.

Para ambas investigaciones se trabajó con el equipo de cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas, con metodologías pensadas en la reducción de uso de reactivos químicos y metodologías rápidas que permitan hacer varias muestras al mismo tiempo.

Se evidenció la aplicación de la química y de técnicas químicas para el monitoreo y control de contaminantes en el ambiente.

Conferencia:

Eficacia de la espectroscopia vibracional combinada con métodos quimiométricos multivariante para la detección, identificación y diferenciación de manchas de fluidos biológicos

Gemma Montalvo^{1*}, Cristina Cano-Trujillo¹, Carmen García-Ruiz¹, Anna Barbaro¹ y Fernando Ortega-Ojeda¹

¹Universidad de Alcalá de Henares – España

*Correo: gemma.montalvo@uah.es.

Resumen: Los fluidos corporales suelen ser pruebas fundamentales en la escena de un crimen. Es vital que se detecten y analicen correctamente para obtener la máxima información posible. Además, establecer el tiempo transcurrido desde la deposición de una mancha puede ayudar a determinar si una muestra es relevante para la investigación del delito y a verificar las coartadas de las personas implicadas.

Actualmente, la identificación de fluidos corporales se realiza con técnicas presuntivas y confirmatorias, que son inespecíficas y destructivas, respectivamente. Por estas razones, es necesario investigar y validar técnicas selectivas, no destructivas y rápidas para su uso en investigaciones forenses. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (ATR FTIR) puede analizar manchas muy pequeñas sin destruirlas, lo que permite su posterior análisis con técnicas complementarias. Esta técnica proporciona grandes cantidades de datos, por lo que procesamiento de datos es esencial para lograr una correcta interpretación de los mismos. Esto puede lograrse mediante métodos quimiométricos.

Esta comunicación se centra en la aplicación de la espectroscopia ATR-FTIR para estudiar problemas científicos forenses como la detección de manchas de fluidos corporales en sustratos porosos y su proceso de envejecimiento, entre otros. Los resultados muestran que el Análisis Discriminante de Mínimos Cuadrados Parciales Ortogonales (OPLS-DA) de los espectros IR de las muestras estudiadas es capaz de: i) diferenciar las manchas de fluidos orales y sangre de otras sustancias interferentes que son fuentes habituales de falsos positivos debido a su similitud visual con la sangre (por ejemplo, salsa de tomate, BBQ, chocolate, etc.) y que aparecen en sustratos comunes presentes en las escenas del crimen; ii) distinguir (identificar y clasificar) la fuente de las manchas de fluidos corporales como de origen humano o animal; y iii) diferenciarlas por el tiempo transcurrido, desde la deposición hasta tres meses después. Esta investigación se ha desarrollado en el marco del proyecto europeo Real-time on-site forensic trace qualification (EU-H2020-SUFCT020-883116).

Conferencia:**Producción y caracterización de precursores de grafeno mediante instrumentaciones avanzadas a partir de materiales a base de carbono**

Julio César Benítez Villalba^{1*}, Daniela Molas Benítez¹, Juan Esteban Chaparro Figueredo¹, Edher Zacarías Herrera¹, Alex Mato Da Silva Costa¹

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, San Lorenzo, Paraguay

*Correo: juliobenitez@facen.una.py.

Resumen: El grafeno, un material bidimensional compuesto por una sola capa de átomos de carbono dispuestos en una estructura hexagonal, ha despertado un gran interés debido a sus propiedades únicas y prometedoras aplicaciones en diversas áreas, especialmente en la electrónica. Sin embargo, en Paraguay, la producción y comercialización de grafeno son inexistentes debido a la falta de entidades dedicadas a su producción y distribución, así como a las altas inversiones económicas requeridas para establecer esta industria. El objetivo de esta investigación fue sintetizar y caracterizar precursores de grafeno a partir de diferentes materiales a base de carbono (carbón activado, carbón vegetal y ecológico) utilizando la técnica de Hummers Modificado. Esta técnica, basada en la oxidación controlada de estos materiales, ha demostrado ser efectiva en la producción de óxido de grafito, óxido de grafeno y grafeno reducido. Se implementó un diseño experimental cualitativo dentro de la metodología analítica para optimizar el proceso de síntesis. Para validar los resultados, se llevaron a cabo técnicas de caracterización. La espectroscopía UV-Visible se utilizó para analizar las propiedades ópticas de los precursores sintetizados, mientras que la espectroscopía infrarroja FT-IR permitió estudiar las bandas de vibración y determinar la presencia de grupos funcionales en los materiales. Estas técnicas confirmaron que el proceso de síntesis fue exitoso, ya que la presencia de grupos O-H se redujo significativamente a lo largo del proceso. Además, se empleó microscopía electrónica para examinar la morfología de las muestras y determinar su composición química. Esto permitió verificar la pureza de los productos obtenidos y evaluar su estructura a nivel nanoscópico. Los resultados obtenidos con la metodología desarrollada y las técnicas de caracterización utilizadas fueron consistentes con investigaciones de referencia en el campo del grafeno reducido. Demostrando la viabilidad de sintetizar y caracterizar precursores de grafeno a partir de estos materiales utilizando la técnica de Hummers Modificado. Los resultados obtenidos respaldan la producción exitosa de óxido de grafito, óxido de grafeno y grafeno reducido. Estos hallazgos contribuyen al avance del conocimiento científico en Paraguay, donde la producción de grafeno es escasa, y sientan las bases para futuras investigaciones y aplicaciones de este material innovador.

Conferencia:**Química de los productos naturales: tendencias y desafíos**Francisco Ferreira^{1*}¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Asunción*Correo: franciscoferreira@facen.una.py.

Resumen: La química de los productos naturales es una rama de la química que se ocupa del estudio de la estructura, la composición y las propiedades de los compuestos químicos que se encuentran en la naturaleza. Los productos naturales se encuentran en todo el mundo, en plantas, animales, hongos y microorganismos. La química de los productos naturales enfrenta una serie de desafíos, entre los que se incluyen: la complejidad de los productos naturales los cuales suelen ser compuestos complejos con estructuras moleculares únicas. Esto puede dificultar su aislamiento, identificación y caracterización. Otro desafío incluye a la variabilidad de los productos naturales quienes pueden variar en su composición y estructura dependiendo de la fuente de la que se extraigan. Esto puede dificultar la estandarización de sus propiedades y su uso en aplicaciones comerciales. Por último, la sostenibilidad de los productos naturales, especialmente en lo que concierne a la demanda de productos naturales (en aumento), lo que plantea preocupaciones sobre su sostenibilidad. Es importante encontrar formas de desarrollar productos naturales de forma sostenible, sin agotar los recursos naturales. La química de los productos naturales se encuentra en evolución, impulsado por una serie de tendencias, entre las que se incluyen:

- El desarrollo de nuevas tecnologías: El desarrollo de nuevas tecnologías, como la espectroscopia de masas y la cromatografía, está facilitando el aislamiento e identificación de productos naturales.
- El uso de la biología molecular: El uso de la biología molecular está permitiendo a los científicos comprender mejor la biosíntesis de los productos naturales.
- El desarrollo de nuevos métodos de síntesis: El desarrollo de nuevos métodos de síntesis está permitiendo a los científicos producir productos naturales de forma sintética, lo que puede reducir su dependencia de las fuentes naturales.

La química de los productos naturales tiene una amplia gama de aplicaciones, entre las que se envuelven a la medicina especialmente aquellas fuentes naturales que son empleados en una variedad de medicamentos, como antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios. Otra área de aplicación es la agricultura cuando son empleados como pesticidas, fungicidas y herbicidas. En la alimentación los productos naturales se utilizan como aditivos alimentarios, aromatizantes y colorantes; la cosmética en una variedad de productos cosméticos, como cremas, lociones y perfumes. La química de los productos naturales es un campo en crecimiento que tiene el potencial de proporcionar nuevos avances en una variedad de campos.

Conferencia:

La toxicología analítica en nuestras vidas

Eleuterio Umpierrez^{1*}

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales – Universidad Nacional de Asunción

*Correo: eleuterioumpierrez@gmail.com.

Resumen: La ponencia trato de mostrar como a partir de la Toxicología Analítica se puede pasar de la química pura a la química aplicada. Primero se vio como los programas de TV nos motivan y nos condicionan a lo que creemos como Toxicología/Toxicología Forense. Se detalló las distintas ramas de la Toxicología y como la Toxicología Analítica es transversal a todas ellas. Se fue exponiendo con ejemplos, como la Toxicología está presente en el día a día de todos. Se hizo hincapié en experiencias y participaciones de nuestro laboratorio en temas relacionados con el convenio de Minamata y como eso nos llevó a tener proyectos internacionales como por ejemplo con el Instituto de Investigaciones de la Amazonía Peruana de Madre de Dios y las misiones de campo a la minería ilegal y su impacto.

Otro ejemplo fue todo lo que implicó químicamente implementar la Ley de Regulación del Cannabis de uso recreacional y medicinal en Uruguay y desde la Química que retos implicó y cuales continúan apareciendo. Se desarrolló los pasos que involucra un peritaje de drogas de abuso y las variables a tener en cuenta como: la vía de administración, como se metaboliza, como se excreta en las distintas matrices y sus interpretaciones, con ejemplos para cannabis y cocaína. Se discutió un ejemplo de un caso realizado con distintas marcas de inmunocromatografía lateral. Y como afecta el resultado final el tipo/marca de test utilizado. Y se hizo una mención de las nuevas sustancias psicoactivas y los retos que conllevan su detección.

El desarrollo de la química pura está asociada a la química aplicada, son dos caras de una misma moneda donde la química aplicada tracciona la necesidad de nuevos conocimientos para la solución de problemas reales. Contar con los dos perfiles potencia la obtención de recursos para el crecimiento de ambos. El objetivo de la ponencia fue tratar de mostrar casos reales donde la química pura y aplicada coexisten logrando dar soluciones a necesidades o problemas reales.

Conferencia:

Síntesis de productos naturales a partir de dioles de origen microbiano

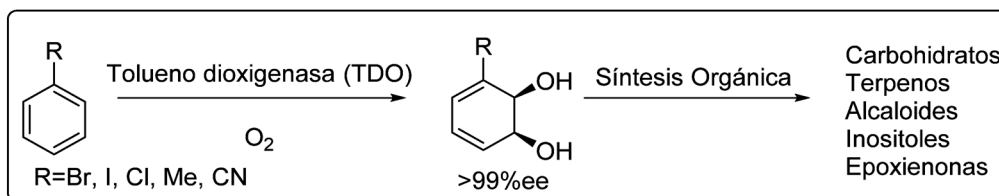
Enrique Pandolfi^{1*}

¹ Universidad de la República – Uruguay

*Correo: epandolf@gmail.com.

Resumen: Las biotransformaciones son una herramienta fundamental para la producción de intermediarios para la síntesis química de compuestos de alto valor agregado. La ventaja principal de este proceso es la quimio, regio y estereoselectividad que se obtiene en el proceso en condiciones suaves y a escala de gramos.

Esta herramienta se basa en la capacidad de ciertos organismos de transformar compuestos químicos sencillos mediante la maquinaria enzimática de su metabolismo secundario en productos de mayor complejidad estructural. Nuestro grupo de investigación se especializó desde hace unos años en la síntesis enantioselectiva de productos naturales o sus derivados, en particular epoxienonas. Como material de partida para estas rutas sintéticas utilizamos cis-ciclohexadiendoles obtenidos mediante biotransformación de bencenos monosustituídos (ver figura).



Para lograr esto se utiliza una cepa recombinante de E.Coli la cual sobreexpresa la enzima tolueno-dioxigenasa (TDO), la cual a su vez es la enzima responsable de dihidroxilar el ciclo aromático.

En nuestra exposición se resume algunas estrategias sintéticas exitosas para la obtención de moléculas naturales de origen marino como: el (+)-ácido ambuico, la (+)-bromoxona, la (+)-epoformina, (+)-gabosina (A), (+)-especiosina (A), entre otros. Partiendo de dioles monosustituídos con más del 99% de exceso enantiomérico, se describen las diferentes rutas sintéticas incluyendo las condiciones de reacción, la utilización de grupos protectores, y una breve descripción sobre los datos espectroscópicos más relevante para la identificación de los productos finales.



Memorias del
III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones
1 al 3 de noviembre de 2023

COMUNICACIONES ORALES



**GOBIERNO DEL
PARAGUAY**

**CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA**



Caracterización de nanopartículas de CuO obtenidas mediante tratamiento térmico con polivinilpirrolidona

S. Rodríguez Bonet^{1*}, Kazi Haniun Maria², M. Bosco¹ y F. C. Calaza¹

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL/CONICET, Santa Fe, Argentina

² Department of Physics, University of Dhaka, Dhaka, Bangladesh

*Correo: srodriguez@santafe-conicet.gov.ar

Palabras clave: espectroscopia fotoelectrónica, adsorción de CO, PVP

Introducción

Los óxidos de cobre han sido ampliamente estudiados debido a sus diversas aplicaciones, que incluyen sensores de gas, catálisis, fotocatalisis, baterías, superconductores de alta temperatura crítica y conversión de energía solar, como agente antimicrobiano, entre otras (Singh et al., 2016). Se han investigado varios métodos de síntesis para preparar nanopartículas de Cu_xO con diferentes formas y tamaños. El control del crecimiento específico de las nanopartículas de CuO es esencial para optimizar sus propiedades físico-químicas, como reactividad química, energía superficial, capacidad adsorbente y estructura electrónica del material (Aguilar et al., 2022).

En el presente trabajo, se propone un método sencillo de síntesis de nanopartículas de Cu_xO mediante tratamiento térmico de una solución de nitrato de cobre y Polivinilpirrolidona (PVP: C_6H_9NO). El PVP actúa como agente de recubrimiento y moderador del tamaño de las nanopartículas, el cual se elimina posteriormente durante el tratamiento térmico. Se espera obtener un material de alta pureza con propiedades consistentes mediante un proceso amigable con el medio ambiente, ya que no se generan materiales tóxicos ni se requiere una gran cantidad de químicos para su producción. La temperatura óptima de calcinación será determinada para obtener Cu_xO ($x=1-2$) de alta pureza y con un control sobre el estado de oxidación del cobre. Las propiedades estructurales, morfológicas y la composición química de las nanopartículas resultantes serán analizadas en detalle.

Materiales y métodos

Preparación de las Cu_xO -NPs: El PVP (PM = 40.000 g/mol) y el nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) 99,1%, utilizados para la síntesis de los materiales fueron de la marca Anedra. La disolución de PVP se preparó disolviendo 2 g o 4 g de PVP en 100 mL de agua desionizada, la cual se agitó magnéticamente durante 2 h a 60 °C para asegurar la obtención de una mezcla homogénea. A la disolución se le agregó 0,2 g de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ y se continuó con agitación magnética a 60°C por 2 h. La mezcla obtenida se secó en estufa a 70 °C por 24 h hasta obtener un sólido quebradizo de color celeste que posteriormente molido en un mortero de ágata y calcinado en mufla a 300, 350, 400, 450 y 500 °C sin rampa de temperatura y en atmósfera de aire durante 4h.

Análisis y caracterización: Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se determinó la temperatura mínima de calcinación para eliminar completamente el PVP, la que resultó >350 °C. La estructura cristalina fue estudiada mediante difracción de rayos X (XRD), usando radiación Cu K α con 2θ en el rango de 10° a 80° con pasos de 0,05°. La morfología y estructura de las Cu_xO -NPs se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio JEM-2100 Plus, operando a 200 kV. La composición química superficial (~ 5 a 10 nm de profundidad) de la muestra se estudió mediante espectroscopia fotoelectrónica por rayos X (XPS) para lo cual los espectros se recogieron con un equipo XPS VG ESCA2000 del Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies – INFAP (San Luis). Se analizó además el estado de oxidación del cobre en la superficie por quimisorción de CO seguida por espectroscopia infrarroja (FTIR),

en la que se observó la unión característica del CO-Cu. El análisis de adsorción de CO fue realizado en modo transmisión en una celda de vacío ($P = 1.10^{-4}$ Torr) con un espectrofotómetro Nicolet 8700 FTIR con detector de Hg-Cd-Te (MCT).

Resultados y discusión

Mediante TEM se observó la presencia de agregados de nanopartículas policristalinas, con tamaños que varían de manera muy heterogénea entre 20 a 120 nm aproximadamente.

En la Fig. 1 se observan algunos planos con distancias interplanares de 1,9 Å, 2,3 Å, 2,5 Å y 2,7 Å que corresponden a planos (-202), (111), (200), (002) y (110) respectivamente, los cuales se corresponden con los observados en el análisis por XRD. Se continúa con el análisis de las imágenes para determinar cuáles son las facetas expuestas de las nanopartículas.

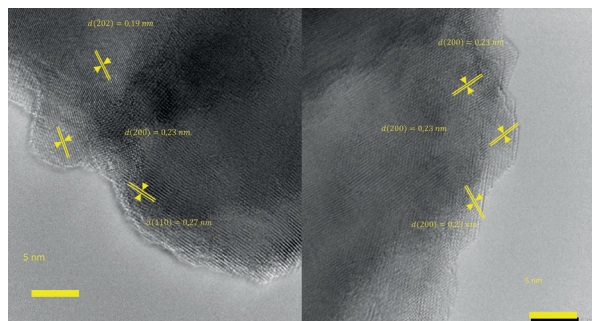


Figura 1. Imágenes de TEM de la muestra de CuO preparada con 4 g de PVP de alta magnificación.

En la Fig. 2 se muestran los patrones XRD de las muestras antes y después de la calcinación. Se observa que a mayores temperaturas de calcinación ocurre una transformación de un estado amorfo (correspondiente al PVP) a una fase cristalina. La muestra calcinada a 300°C exhibió un pico no definido que se podría asignar a la fase Cu⁰ (De Los Santos Valladares et al., 2012).

Sin embargo, temperaturas de calcinación > 300°C condujeron a la aparición de picos de difracción correspondientes a diferentes planos de cristal, que se asignan a la fase monoclinica de CuO (JCPDS Card no.48-1548). Se determinaron las constantes de red de la fase CuO $a = 4,69$ Å, b

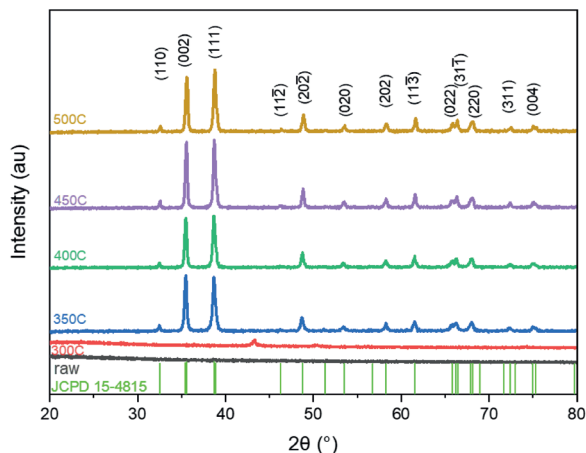


Figura 2. Patrones XRD de CuO-NPs a varias temperaturas de calcinación.

$= 3,42$ Å y $c = 5,13$ Å. A mayores temperaturas, los picos de difracción se vuelven más intensos y estrechos, lo que sugiere una cristalinidad mejorada y un tamaño de partícula más grande. Estos hallazgos concuerdan con investigaciones previas sobre la oxidación térmica de películas delgadas de Cu_xO (Aktar et al., 2020).

En el análisis del espectro completo (0 a 1200 eV) tomados con ánodos de Al y Mg no se observan señales que puedan pertenecer otros elementos (datos no mostrados). Se detectaron señales de O1s (529,5 eV) correspondiente al oxígeno de la red de CuO y la señal a 531,8 eV puede ser atribuida a otras especies de oxígeno como ser oxidrilos (OH⁻) o iones O²⁻ intrínsecos que podrían ser de defectos (Priyanka et al., 2023). Datos no mostrados.

En el espectro de la Fig. 3, se observan picos característicos correspondientes a los niveles internos del Cu2p_{1/2} (~952,7 eV) y Cu2p_{3/2} (~932,9 eV) con una diferencia de ~19,8 eV, las que corresponden a señales características de Cu²⁺. Se observa además las señales de los picos satélites (shake-up) del Cu2p a ~940,9, ~943,3 y ~961,4 eV que son atribuidos a CuO. En el espectro de la muestra calcinada a 300°C se observa un corrimiento a energías más bajas lo que puede corresponder a señales de Cu⁺ o Cu⁰. Para determinar el ambiente químico en el que se encuentra el cobre en esta muestra, se realizó un análisis de las señales de transición Auger

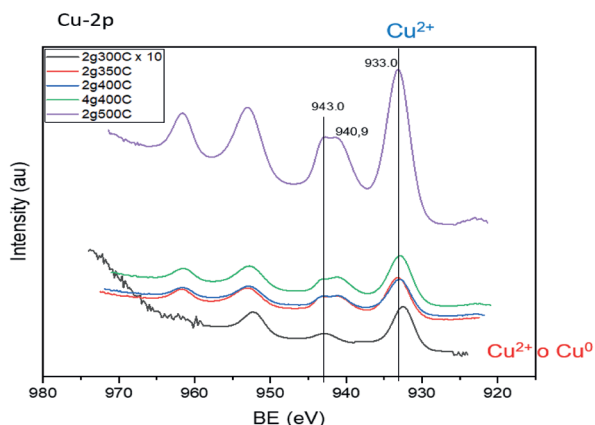


Figura 3. Espectros XPS de la región Cu-2p de las muestras calcinadas a distintas temperaturas

L_3 MM del Cu (Figura 4). Se observa que las señales de las muestras calcinadas a temperaturas mayores a 300 aparecen a 918,1 eV en energía cinética. Estos valores de energía son coherentes para CuO, y son consistentes con lo reportado por Biesinger (2017). Sin embargo, la muestra calcinada a 300C muestra un espectro de intensidad muy baja y además con un corrimiento a menores energías. El análisis del parámetro Auger para determinar el estado de oxidación del Cu en esta muestra no fue concluyente.

El análisis de adsorción de CO en el material se realizó para las muestras calcinadas a distintas

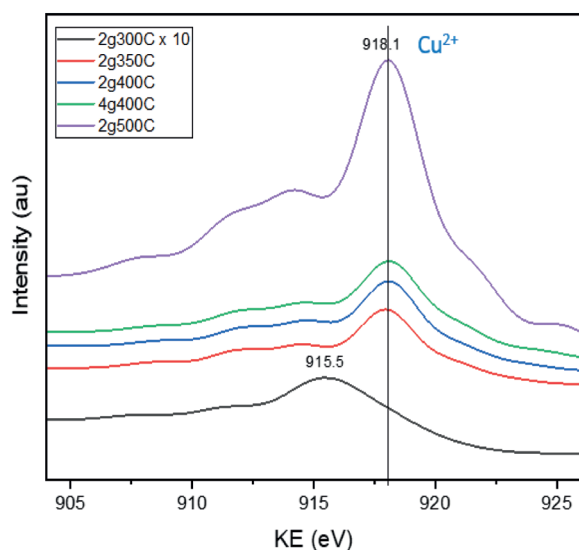


Figura 4. Espectros XPS de la transición Auger de Cu LMM de las muestras calcinadas a distintas temperaturas.

temperaturas. La muestra calcinada a 500°C no mostró sitios de adsorción de CO (datos no mostrados), sin embargo, en la Fig. 5 pueden observarse señales características de CO adsorbido en sitios correspondientes a Cu^0 o Cu^+ (2115 – 2108 cm^{-1}) (Baidya et al., 2020), para las muestras calcinadas a 350, 400 y 450 °C. Estas especies adsorbidas fueron estables en la muestra calcinada a 450C hasta > 150 °C y la intensidad de las señales fue mucho mayor para la muestra que en las otras muestras. La muestra calcinada a 300 °C (S300) no mostró ninguna señal característica de CO adsorbido, posiblemente porque aún se encuentran restos de PVP en la superficie que cubren estos los sitios activos.

Adsorción de CO-FTIR (RT, P=40Torr)

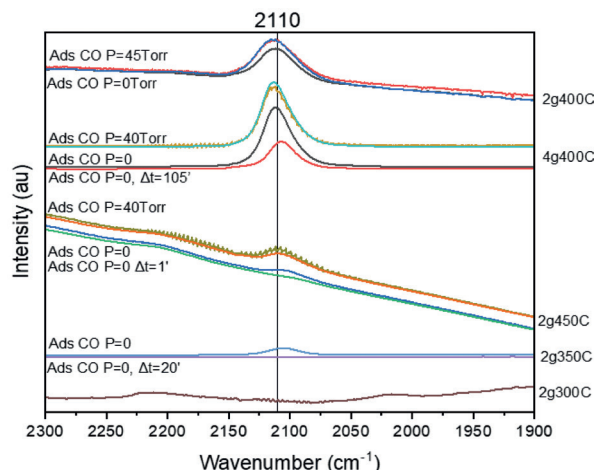


Figura 5. Espectros IR de adsorción de CO sobre Cu_xO -NPs

Conclusiones

El tratamiento térmico de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con PVP produjo nanopartículas policristalinas de óxido de cobre de alta pureza y con amplia variabilidad en sus formas y tamaños. La cristalinidad y el tamaño de nanopartícula se mejoran con el aumento de la temperatura de calcinación. Temperaturas de calcinación mayores a 350 °C asegura la eliminación de residuos de PVP de las muestras.

Si bien el efecto de la cantidad de PVP en el tamaño de partícula no pudo comprobarse por TEM, futuros estudios en rangos más amplios de esta variable y por técnicas de XRD podrían arrojar información más concluyente al respecto.

En cuanto a los análisis por XPS y XRD no detectaron la presencia de especies de Cu^+ o Cu^0 , sin embargo, la quimisorción de CO a temperatura ambiente seguida por FTIR comprueba la existencia de estos sitios en las muestras a temperaturas intermedias de calcinación (350 – 450C). Estos resultados sugieren que la temperatura de calcinación influye en el estado de oxidación de Cu y que mediante técnicas específicas con mayor sensibilidad a especies superficiales pueden ser observarlas aun cuando no se detectan por XRD y XPS, probablemente por encontrarse en tamaños o concentraciones inferiores a sus límites de detección.

Bibliografía

- Aguilar, M. S., Mares-Briones, F., García, L. G., & Rosas, G. (2022). Effect of PVP surfactant on the synthesis of CuO nanoribbons by the chemical reduction method. *Journal of Crystal Growth*, 600.
- Baidya, T., Mazumder, T., Koltunov, K. Y., Likhar, P. R., Clark, A. H., Tiwari, K., Sobolev, V. I., Payra, S., Murayama, T., Lin, M., Bera, P., Roy, S., Biswas, K., Safonova, O., Srinivasa Rao, B., & Haruta, M. (2020). Low-Temperature Propylene Epoxidation Activity of CuO-CeO₂ Catalyst with CO + O₂: Role of Metal-Support Interaction on the Reducibility and Catalytic Property of CuO Species. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(26), 14131–14146. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00777>
- Biesinger, M. C. (2017). Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 49(13), 1325–1334. <https://doi.org/10.1002/sia.6239>
- De Los Santos Valladares, L., Salinas, D. H., Dominguez, A. B., Najarro, D. A., Khondaker, S. I., Mitrelias, T., Barnes, C. H. W., Aguiar, J. A., & Majima, Y. (2012). Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidation of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Solid Films*, 520(20), 6368–6374. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.06.043>
- Priyanka, Yadav, S., Dutta, S., Rana, P., Arora, B., Sharma, R. K., Srivastava, A., & Sharma, R. K. (2023). Unleashing the catalytic potency of nanoporous copper oxide particles derived from copper 5-nitroisophthalate MOF towards the multicomponent synthesis of 2,3-dihydroquinazolinones. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 661.
- Singh, J., Kaur, G., & Rawat, M. (2016). A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications. *J Bioelectron Nanotechnol*, 1(1).

Estudio de análisis termico en la obtención de polvos cerámicos del sistema $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ con adición de $x=0,0\%$; $1,0\%$; $3,0\%$ e $5,0\%$ de Mn^{4+}

E. R. de Almeida^{1*}, J. A. C. Suarez¹

¹ Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA)

*Correo: er.almeida.2018@aluno.unila.edu.br

Palabras clave: CCTO, Propiedades multifuncionales, Dieléctrico, Síntesis

Introducción

En el vasto panorama de la investigación científica y tecnológica, ciertos materiales emergen como auténticos protagonistas debido a sus propiedades excepcionales y potencial para revolucionar múltiples aplicaciones. Uno de estos materiales que ha atraído la atención de la comunidad científica es el compuesto cerámico $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, conocido como CCTO. Su versatilidad y propiedades multifuncionales han despertado un interés creciente, proyectando su utilidad en diversas esferas tecnológicas. Sin embargo, a pesar de sus ventajas prometedoras, el camino hacia su plena explotación no ha estado exento de desafíos intrigantes.

Una de las características más destacadas del CCTO es su excepcional constante dieléctrica, que alcanza valores notables en torno a 10000 en un amplio rango de temperaturas y frecuencias, como demostraron los estudios iniciales llevados a cabo por Subramanian et al. (2000). Esta propiedad, junto con otras como la capacidad varistora, sensibilidad y fotoluminiscencia, abre un abanico de posibilidades en campos como la electrónica y su uso en sensores. No obstante, el entusiasmo generado por estas propiedades ha sido moderado por las pérdidas dieléctricas que limitan su viabilidad comercial.

Ante esta encrucijada, varios investigadores han dirigido sus esfuerzos hacia la modificación de la composición del CCTO, explorando la sustitución o dopaje con iones como Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} y Sr^{2+} entre otros, con la intención de superar las limitaciones y potenciar sus beneficios. Además, se han investigado nuevas formas de aplicación, como cerámicas porosas y películas delgadas, así como su respuesta como catalizadores, o sistemas de almacenamiento de energía, especialmente enfocadas en aplicaciones en sensores y dispositivos dieléctricos.

Este estudio se centra en un enfoque específico: comprender las propiedades eléctricas y sensoras del CCTO en diversas configuraciones, estableciendo un vínculo directo entre su estructura y su funcionalidad. Al abordar esta investigación, se contribuye al desarrollo de materiales versátiles y eficientes que encuentran aplicación en campos tan diversos como la electrónica avanzada y la conservación ambiental. A través de un análisis profundo y sistemático, se busca allanar el camino para el aprovechamiento pleno de las capacidades del CCTO, superando obstáculos y acelerando su integración en tecnologías de vanguardia.

Materiales y métodos

El CCTO con adición de Mn^{4+} fue sintetizado utilizando el método de reacción de estado sólido, con cuidadoso pesaje de los reactivos y molienda en un molino de alta energía utilizando alcohol isopropílico como medio líquido. Los reactivos usados fueron Carbonato de Calcio (Synth), Óxido de Titanio IV (Exodo Científica), Óxido de Cobre (Aldrich), Óxido de Manganeseo (Aldrich), todos con tamaño de partícula próximos y de pureza mayor que 98%. La molienda se realizó a 300 rpm durante 2 horas, con pausas cada 30 minutos para evitar el sobrecalentamiento. Después de la molienda, el solvente fue eliminado en una campana de extracción, seguido de un secado a 90°C durante 2 horas para la estabilización. El material fue desaglomerado, tamizado con malla 200 para uniformidad. El proceso incluyó molienda,

extracción, secado y control de granulometría, como mencionado anteriormente.

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) después del tamizado de las muestras para determinar la temperatura necesaria para la obtención de la fase deseada, este estudio de temperatura fue realizado con atmósfera de nitrógeno (99,8%) y también con oxígeno (99,8%), y a partir de los resultados, fueron analizados los diferentes eventos.

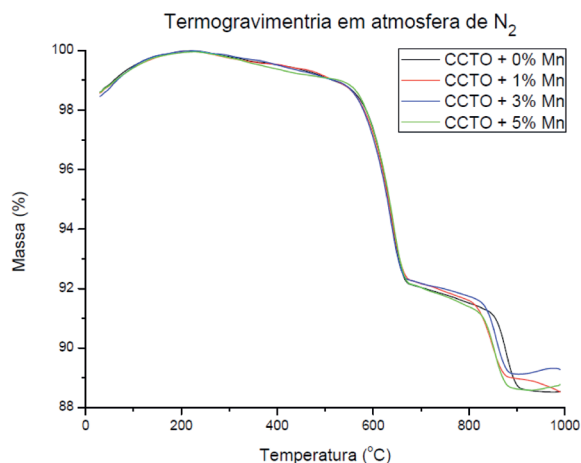


Figura 1. Comparación de las curvas de TGA de las muestras de CCTO con distintos contenidos de manganeso (0%, 1%, 3% y 5%) en atmósfera de nitrógeno (N_2).

Resultados y discusión

La Figura 1 presenta una esclarecedora comparación de las curvas termogravimétricas obtenidas de diversas muestras de CCTO con variados niveles de contenido de manganeso, bajo una atmósfera de nitrógeno. Un aspecto que salta a la vista es que, a pesar de las distintas concentraciones de manganeso en las muestras, las temperaturas en las que tienen lugar los eventos de pérdida de masa exhiben notables similitudes. Esta observación conduce a una sugerente conclusión: la presencia de manganeso parece no ejercer una influencia considerable en los mecanismos de descomposición térmica del CCTO en esta atmósfera específica.

Por otro lado, el análisis termogravimétrico también revela que, entre las temperaturas de 25°C a 150°C, hay un aumento en la masa, lo cual representa un punto de interés digno de exploración detallada. Esta variación de masa sugiere una serie

de posibles mecanismos en acción. Puede indicar la adsorción de gases por la muestra o cambios en la distribución de partículas en su interior. Además, los procesos de interacción en la superficie de la muestra pueden estar desempeñando un papel significativo en este fenómeno. Una comprensión más profunda de estos procesos requerirá una investigación más detallada.

Por otro lado, el análisis revela dos pérdidas notables de masa en momentos específicos: una cercana a los 625°C y otra a alrededor de 850°C. Estas pérdidas de masa sugieren procesos de descomposición o reacciones termoquímicas que ocurren en esos rangos de temperatura. La presencia de múltiples etapas de pérdida de masa puede estar asociado a transformaciones complejas durante su descomposición térmica. Además, de reflejar la existencia de fases o la formación de óxidos, subóxidos u otros productos gaseosos o compuestos intermedios con diferentes niveles de estabilidad térmica.

La Figura 2 presenta los gráficos de tasa de descomposición (DTG) lo cual permite evidenciar que para el primer evento no hay alteración de la temperatura, siendo esta aproximadamente a 625 °C, pudiendo ser asociada a la salida de C correspondiente al Carbonato de Calcio. Sin embargo, el segundo evento tiene una disminución de la

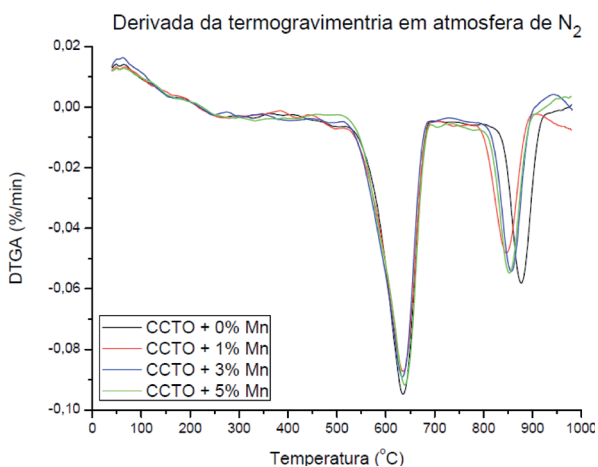


Figura 2. Comparación de los gráficos de DTG de las muestras de CCTO con diferentes contenidos de manganeso (0%, 1%, 3% y 5%) en atmósfera de nitrógeno (N_2).

temperatura lo que puede ser asociado a segregación de CuO debido al aumento de Mn y que será corroborado con la difracción de Rayos X.

La Figura 3 muestra las curvas de TGA de las mismas muestras de CCTO, esta vez en una atmósfera de oxígeno. Si bien las temperaturas de los eventos de pérdida de masa siguen siendo similares entre las distintas concentraciones de manganeso, se aprecia una pérdida general de masa más pronunciada en comparación con las condiciones de atmósfera de nitrógeno. En estas se puede visualizar también, que hay un aumento de masa para todas las muestras entre las temperaturas de 25 a 150°C, sin embargo, cuando son comparadas con las muestras en atmósfera de nitrógeno, vemos que en las muestras de oxígeno esta ganancia de masa cambia de muestra para muestra, lo que está relacionado con la formación de moléculas de como H_2O_2 , en el caso de vapor de agua, H_2O cuando un enlace se produce entre iones de moléculas de H_2 o OH en la presencia de iones de Hidrogeno

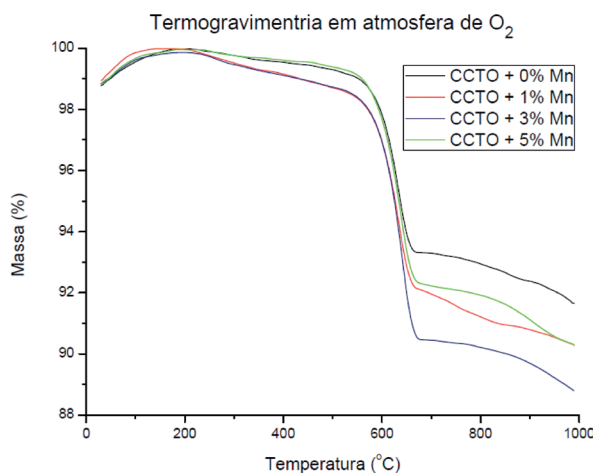


Figura 3. Curvas de TGA de las muestras de CCTO con diferentes contenidos de manganeso (0%, 1%, 3% y 5%) en atmósfera de oxígeno (O_2).

En la figura 3 se puede ver bien una grande pérdida de masa, la cual se encuentra en torno de unos 650°C, lo cual es confirmado en el DTG presente en la Figura 4, confirmando lo mencionado durante el análisis en atmósfera de nitrógeno, y que esta pérdida de masa se corresponde con la liberación de carbono en forma de dióxido de carbono (CO_2).

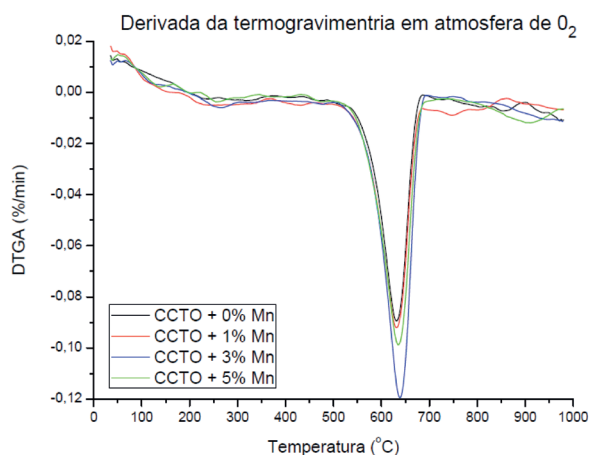


Figura 4. Curvas de DTG de las muestras de CCTO con diferentes contenidos de manganeso (0%, 1%, 3% y 5%) en atmósfera de oxígeno (O_2).

Es relevante señalar que en una atmósfera de oxígeno se aprecia una diferencia en la pérdida de masa. Concretamente, las muestras con 0%, 1% y 5% de manganeso exhiben una menor pérdida de masa en comparación con la muestra que contiene 3% de manganeso. Esta variación podría vincularse a las interacciones entre el manganeso y el oxígeno durante el proceso de descomposición térmica.

Por otro lado, en una atmósfera de oxígeno, donde hay un mayor acceso a dicho gas, las reacciones de oxidación son más eficientes y simplificadas. Consecuentemente, se reducen los pasos de descomposición, manifestándose en un único evento de pérdida de masa en el TGA. Estas observaciones resaltan cómo las condiciones atmosféricas pueden influir en la cinética y la secuencia de las reacciones de descomposición térmica en las muestras de CCTO con distintos contenidos de manganeso.

Conclusiones

Las evaluaciones llevadas a cabo mediante el TGA desempeñan un rol esencial en las etapas siguientes del proceso de investigación, abarcando la calcinación y sinterización de las muestras. La comprensión de los perfiles de pérdida de masa permite ajustar las condiciones de temperatura y atmósfera durante estos momentos, con el propósito de lograr una microestructura optimizada y las propiedades deseadas en los materiales. La

correlación entre la información extraída de los análisis del TGA y los resultados obtenidos de las evaluaciones de caracterización posteriores será de gran relevancia para determinar las condiciones de procesamiento ideales para alcanzar los objetivos de la investigación.

Agradecimientos

Universidad Federal da Integración Latino-Americana (UNILA) por la beca de iniciación científica, laboratorio de síntesis e caracterización de materiales (LAB-SICAMAT).

Bibliografía

- Bender, B. a., & Pan, M.-J. (2005). The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Sci. Eng. B*, 117(3), 339–347.
- Boonlakhorn, J., & Thongbai, P. (n.d.). Mg-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ nanocrystalline powders prepared by a modified sol – gel method : Preparation , characterization , and their giant dielectric response.
- Huang, Y., Liu, L., Shi, D., Wu, S., Zheng, S., Fang, L., Hu, C., & Elouadi, B. (2013). Giant dielectric permittivity and non-linear electrical behavior in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ varistors from the molten-salt synthesized powder. *Ceram. Int.*, 39(6), 6063–6068.
- Li, T., Fang, K., Hao, J., Xue, Y., & Chen, Z. (2011). The effect of Ca-rich on the electric properties of $\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_{3-x}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ polycrystalline system. *Mater. Sci. Eng. B*, 176(2), 171–176.
- Liu, L., Huang, Y., Li, Y., Shi, D., Zheng, S., Wu, S., Fang, L., & Hu, C. (2012). Dielectric and non-Ohmic properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics modified with NiO , SnO_2 , SiO_2 , and Al_2O_3 additives. *J. Mater. Sci.*, 47(5), 2294–2299.
- Moura, F., Simões, A. Z., Deus, R. C., Silva, M. R., Varela, J. A., & Longo, E. (2013). Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders. *Ceram. Int.*, 39(4), 3499–3506.
- Mu, C. H., Liu, P., He, Y., Zhou, J. P., & Zhang, H. W. (2009). An effective method to decrease dielectric loss of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloys Compd.*, 471(1–2), 137–141.
- Ponce, M. a., Ramirez, M. a., Schipani, F., Joanni, E., Tomba, J. P., & Castro, M. S. (2015). Electrical behavior analysis of n-type $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thick films exposed to different atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35(1), 153–161.
- Sequinel, T., Garcia, I. G., Tebcherani, S. M., Kubaski, E. T., Oliveira, L. H., Li, M. Siu, Longo, E., & Varela, J. A. (2014). Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. *J. Alloys Compd.*, 583, 488–491.
- Singh, L., Rai, U. S., Mandal, K. D., & Singh, N. B. (2014). Progress in the growth of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and related functional dielectric perovskites. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, 60(2), 15–62.
- Subramanian, M. a. a., Li, D., Duan, N., Reisner, B. a. a., & Sleight, a. W. W. (2000). High Dielectric Constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ Phases. *J. Solid State Chem.*, 151(2), 323–325.
- Wang, J., Feng, L., Lei, A., Zhao, K., & Yan, A. (2014). Preparation and Dielectric si of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Ceramics with Different Additives. *J. Mater. Eng. Perform.*, 23(9), 3133–3140.
- Wu, L., Zhu, Y., Park, S., Shapiro, S., Shirane, G., & Taftø, J. (2004). Defect Structure of the High-Dielectric-Constant Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.
- Zhao, Y., Gao, R., Su, G., Lin, H., Wang, C., & Cheng, C. (2013). Effect of dispersant on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ powders synthesized by oxalate co-precipitation method. *Mater. Lett.*, 91, 187–190.

Lana de borrego recubierta con nanopartículas de plata (Ag) sintetizada a partir de plata recuperada de películas radiográficas

G. F. Salgado^{1,2}, D. A. Muñoz², y K. D. Freire² J. E. Silva^{1,2*}

¹ Grupo de Investigación de Materiales Avanzados GIMA; Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba-Ecuador

² Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias, Riobamba-Ecuador.

*Correo: jorge.silvay@espoch.edu.ec

Palabras clave: lana de borrego, nanopartículas de plata, películas radiográficas, bactericida, *Ovis aries*.

Introducción

Las películas radiográficas de rayos X constituyen desechos derivados de los servicios de radiología en los hospitales alrededor del mundo, estas películas contienen Ag en forma de haluros. Se utilizan alrededor de 5 a 15 g de Ag para preparar 1 kg de película radiográfica (Urriquia et al., 2020).

En esta investigación se plantea que esos desechos pueden constituir materia prima para la obtención de plata metálica mediante la reducción de los haluros y esta plata puede ser utilizada para la obtención de nanopartículas.

En las últimas décadas, la nanotecnología ha tenido de rápido crecimiento con numerosas aplicaciones. Las nanopartículas de plata (AgNPs) han tenido un gran impacto en aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades antivirales, antifúngicas y antibacterianas (Mikhailova, 2020).

Por otra parte el diseño de nanotextiles inteligentes con propiedades innovadoras ha surgido para dotar a los tejidos con distintas propiedades (Mura et al., 2015). Las AgNPs adheridas en fibras textiles tienen un papel antimicrobiano eficaz (Montes-Hernandez et al., 2021). Una aplicación relevante es el desarrollo de textiles para vestimenta orientada a personas que sufren epidermólisis ampollosa (Lamet et al., 2022), el soporte de nanopartículas de plata podría evitar la infección de las heridas provocadas por la enfermedad, análogo a lo que ocurre con textiles que contienen nanopartículas de cobre (Nourbakhsh et al., 2017). El soporte de nanopartículas sobre las fibras de lana dota además de propiedades multifuncionales, como la mejora de teñido así como de la protección UV (Rehan et al., 2023).

El objetivo de esta investigación fue obtener nanopartículas de plata a partir de la plata presente en radiografías de rayos X para su posterior soporte en lana de borrego (*Ovis aries*).

Materiales y métodos

La plata se recuperó de películas radiográficas, mediante la metodología propuesta por Urriquia et al., (Urriquia et al., 2020).

La lana de borrego (*Ovis aries*) se adquirió en una plaza local de artesanos, sin ningún tratamiento, se lavó con detergente y agua para eliminar residuos y se secó en la estufa por 2 horas a 40 °C. Se dividió en 2 partes, una muestra se hidrolizó en ácido sulfúrico 0,5 M por 1 hora a 60-70 °C, se enfrió y dejó reposar en la solución por 12 horas y finalmente se llevó a un pH 7 por lavado; la otra muestra se dejó sin hidrolizar.

Para sintetizar las AgNPs, se separaron las pequeñas esferas de plata obtenidas del proceso de recuperación, se las sumergió en ácido nítrico 0,1 M para la formación de nitrato de plata, una vez que todas las esferas de plata se disolvieron se colocó en un vaso de precipitación la mitad de la solución y se llevó a calentar con agitación constante de 80 °C a 90 °C, se sumergió la lana no hidrolizada y se añadieron gotas de borohidruro de sodio 0,01 M como agente reductor hasta presenciar un cambio en la tonalidad de la muestra. El mismo proceso se realizó con la solución de nitrato de plata y la lana hidrolizada.

Para caracterizar las muestras y la presencia de AgNPs se realizó una espectroscopía Ultravioleta visible (UV-Vis), una espectroscopía infrarroja (IR), una microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX) y una microscopía óptica.

Resultados y discusión

Luego del proceso de calcinación se pudo observar esferas de color metálico lo cual corresponde a plata metálica (Fig. 1).

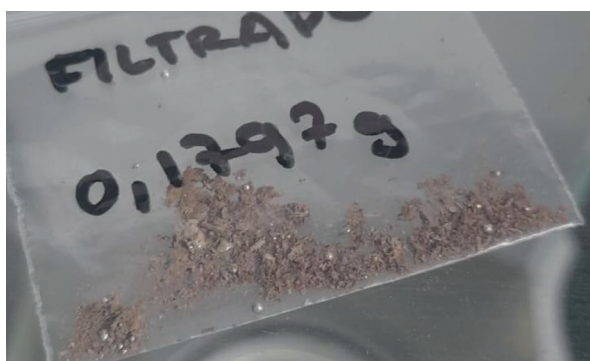


Figura 1. Esferas que corresponden a plata metálica.

El análisis óptico mostró un cambio notorio en la tonalidad de la lana. La Fig. 2 corresponde al soporte de AgNPs sobre lana no hidrolizada observándose solo en ciertas zonas una coloración ámbar, mientras que en la Fig. 3 se observa la tonalidad ámbar en su totalidad lo cual demuestra que el proceso de hidrólisis ayudó a la adsorción de nanopartículas de plata en la lana de borrego.

La microscopía electrónica de barrido (Fig. 4 - 5)

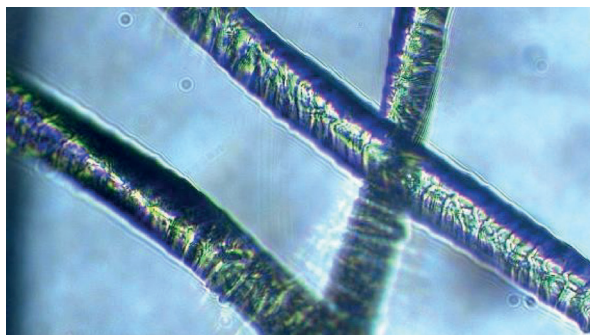


Figura 2. Análisis óptico de la lana no hidrolizada con AgNPs.

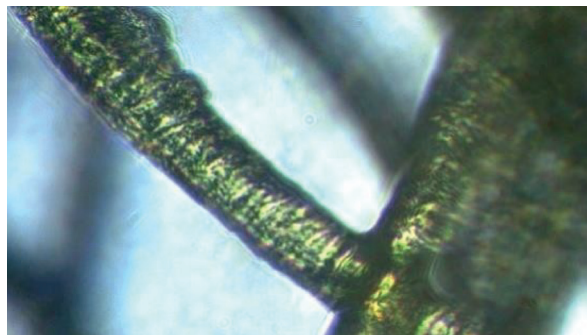
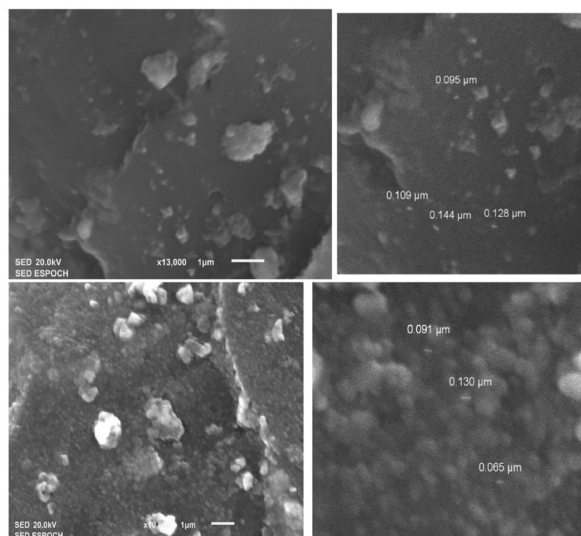


Figura 3. Análisis óptico de la lana hidrolizada con AgNPs.

muestra la presencia de micro, nanopartículas de plata y agregados soportadas sobre la estructura de las fibras de lana sin hidrolizar e hidrolizada.

Se aprecian formas esféricas con tamaños que llegan a la escala nanométrica, recuadros de las Fig. 4 - 5.



Figuras 4-5. Microscopía electrónica del ana de borrego no hidrolizada con AgNPs.

Se observa un menor número de partículas en la lana sin hidrolizar (Fig. 4) en comparación con la lana hidrolizada, en la cual se observa un mayor número de partículas (Fig. 5) que bordea y llega a la escala nanométrica.

La cantidad de nanopartículas observadas en las microscopías se correlaciona con la tonalidad ámbar observada en las microscopías ópticas. La forma de las nanopartículas sería la responsable del

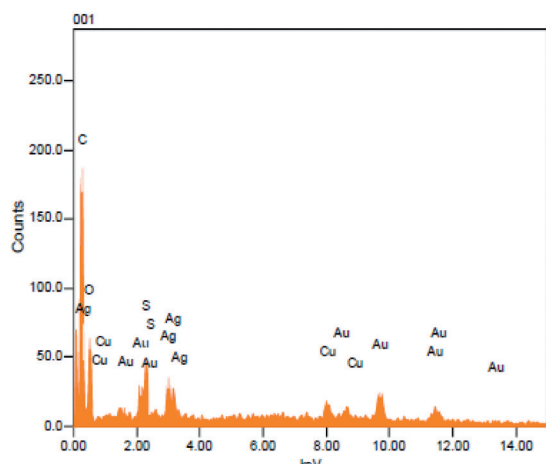


Figura 6. Análisis EDX de lana de borrego no hidrolizada con AgNPs.

color ámbar (Tang et al., 2012).

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (Fig. 6 - 7) muestra la presencia de plata en las partículas formadas sobre las fibras de lana sin hidrolizar e hidrolizada, lo cual evidencia que se trata de partículas de plata. En la tabla 1 se especifica el porcentaje de plata en la muestra sin hidrolizar e hidrolizada.

Conclusiones

Se pudo sintetizar y soportar nanopartículas de

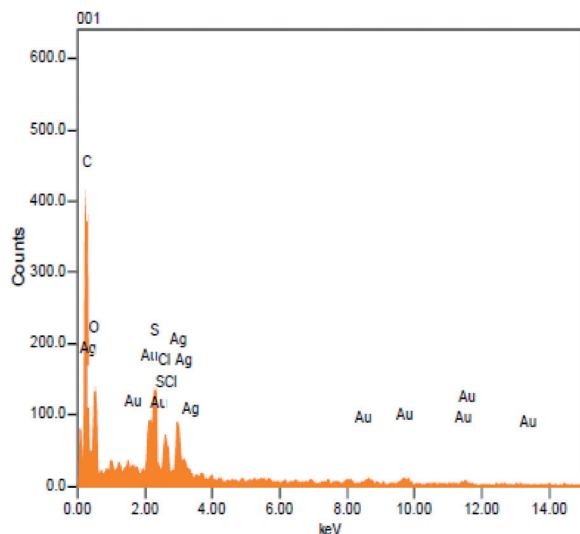


Figura 7. Análisis EDX de lana de borrego hidrolizada con AgNPs.

Tabla 1. Porcentaje de plata determinado mediante EDX de lana de borrego sin hidrolizar e hidrolizada con AgNPs.

	Muestra sin hidrolizar	Muestra hidrolizada
mass%	0.27	0.46
Atom%	0.98	1.07
Sigma	0.01	0.02

plata con forma esférica sobre lana de borrego sin hidrolizar e hidrolizada a partir de plata recuperada de películas radiográficas procedentes de los residuos radiológicos, siendo mayor el soporte en la lana de borrego hidrolizada en comparación con la no hidrolizada.

Agradecimientos

Al Bq. Benjamín Román, Dr. Mauricio Álvarez y Dra. Patricia Layedra por facilitar el uso de sus respectivos laboratorios y equipos. Al Grupo de Investigación en Materiales Avanzados de la Facultad de Ciencias de la ESPOCH.

Bibliografía

- Lam, N. Y. K., Luo, X., & Li, L. (2022). Investigation on skin-protective clothing that addresses needs of epidermolysis bullosa patients/children with epidermolysis bullosa and their parents. *Journal of the Textile Institute*, 113(6), 1185–1196. <https://doi.org/10.1080/00405000.2021.1918881>
- Mikhailova, E. O. (2020). Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application. *Journal of Functional Biomaterials*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/jfb11040084>
- Montes-Hernandez, G., Di Girolamo, M., Sarret, G., Bureau, S., Fernandez-Martinez, A., Lelong, C., & Eymard Vernain, E. (2021). In Situ Formation of Silver Nanoparticles (Ag-NPs) onto Textile Fibers. *ACS Omega*, 6(2), 1316–1327. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04814>
- Mura, S., Greppi, G., Malfatti, L., Lasio, B., Sanna, V., Mura, M. E., Marceddu, S., & Lugliè, A. (2015). Multifunctionalization of wool fab-

- ricsthrough nanoparticles: A chemical route towards smart textiles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 456, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.06.018>
- Nourbakhsh, S., Habibi, S., & Rahimzadeh, M. (2017). Copper nano-particles for antibacterial properties of wrinkle resistant cotton fabric. *Materials Today: Proceedings*, 4(7), 7032– 7037. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.034>
- Rehan, M., Mashaly, H. M., Montaser, A. S., & Abdelhameed, R. M. (2023). Decoration of wool fibers with mono or bimetallic nanoparticles for use in versatile applications. *Journal of Molecular Liquids*, 387, 122603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mol-liq.2023.122603>
- Tang, B., Wang, J., Xu, S., Afrin, T., Tao, J., Xu, W., Sun, L., & Wang, X. (2012). Function improvement of wool fabric based on surface assembly of silica and silver nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.082>
- Urriquia, J. C., Rheinhardt, P. M. C., Tanggol, N. N. T., Gapusan, R., & Balela, M. D. L. (2020). Optimization of silver recovery from waste X-ray radiographic films by oxalic acid extraction with response surface methodology. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 17(August), 100294. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.1002>

Estudio de la cinética de remoción de microcontaminantes de origen farmacéutico mediante sistema de tratamiento hidropónico

G.M Duré^{1*}, L. Medina^{1,2}, S. Rodríguez^{2,3}, T.R. López¹, F. Ferreira⁴, P. Sezerino⁵

¹ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Grupo de Investigación en Biotecnología Ambiental (GIBTA)

² Instituto Nacional de Tecnología, Normalización y Metrología. INTN. Departamento de Investigación y Desarrollo

³ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química

⁴ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Laboratorio de Análisis de Recursos Vegetales LARED

⁵ Universidad Federal de Santa Catarina UFSC. CTC – Centro Tecnológico ENS – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- Florianópolis Brasil.

*Correo: giselledure@facen.una.py

Palabras clave: *macrófitas, paracetamol, ibuprofeno, mesocosmos, tratamiento*

Introducción

La presencia de compuestos farmacéuticos en cuerpos de agua y sus efectos ecotoxicológicos se han convertido en un tema de interés mundial, se encuentran en el ambiente por la eliminación ineficiente en los procesos de tratamientos convencionales, primarios, secundarios y biológicos, empleados en las estaciones depuradoras de las aguas residuales. (Patiño et al 2014; Madera-Parra et al., 2018).

Entre los grupos de microcontaminantes más investigados se encuentran, los productos de origen farmacéuticos. Este grupo de contaminantes no están incluidas en los programas de monitoreos de rutina y en algunos casos no existe regulaciones al respecto. (Peña et al., 2015; Robledo et al., 2017).

En la actualidad se han desarrollado diversas metodologías de remediación entre ellas la fitorremediación mediante el uso de tratamiento con macrófitas, llamados también filtros verdes o biofiltros, con el fin reducir la concentración o peligrosidad de los contaminantes. (Kaur et al., 2020; Pavlineri et al., 2017)

El objetivo de la presente investigación es estudiar la cinética de remoción de microcontaminantes de origen farmacéutico, mediante tratamiento hidropónico a escala de mesocosmos.

Materiales y métodos

Colecta y aclimatación

Los ejemplares de *Typha dominguensis* fueron colectados de los humedales de la zona de la Playa Municipal de Ypacaraí, Las macrófitas fueron trasladadas y aclimatadas en el invernadero 30 días antes del inicio del experimento para su adaptación y reproducción (Fig.1).

Durante la aclimatación, se realizó el reemplazo gradual del agua de origen por el agua de grifo con medio nutritivo APHA Modificado (Peterson and Moody, 1997).

Diseño Experimental

Ensayo en tratamiento hidropónico a escala mesocosmos

El ensayo a escala mesocosmos se llevó en la segunda semana del mes de septiembre de 2020, utilizando un ejemplar de la macrófita de *Typha dominguensis* en cada sistema con agua de grifo y solución nutritiva APHA Modificado (Peterson and Moody, 1997).

Se realizó un diseño en bloques completamente al azar, a una concentración de 25 mg. L⁻¹, ambos microcontaminantes, fueron añadidos a los tratamientos, el control positivo (sin macrófita y microcontaminantes) Como control negativo se utilizaron ejemplares de *T. dominguensis* en agua de grifo sin microcontaminantes, con tres réplicas cada sistema (Fig. 2). Se tuvo en cuenta el tamaño (80 cm±5), peso (260g± 10), números de hojas (6±2) de las macrófitas a ser utilizadas.



Figura 1. Aclimatación de macrófitas.

Montaje y toma de muestras

EL montaje del ensayo se realizó en el invernadero del Laboratorio de Biotecnología Ambiental de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

El tiempo del ensayo en las condiciones de exposición fue de 14 días. En cada unidad experimental se tomaron alícuotas de 10 mL de muestra en los tiempos 0, 1, 3, 7, 14 días de exposición, en frascos adecuados y refrigerados hasta el momento del análisis. (Fig. 3)

Compuestos farmacéuticos

Los compuestos comerciales del paracetamol e ibuprofeno fueron adquiridos de farmacias locales, en su presentación en tabletas con principios activos de 400 mg y 500 mg. Se pesaron cada comprimido por separado, se trituraron para homogeneizar, luego se agregaron a cada unidad experimental correspondiente a la cantidad adecuada para tener 25 mg. L⁻¹ de los fármacos.

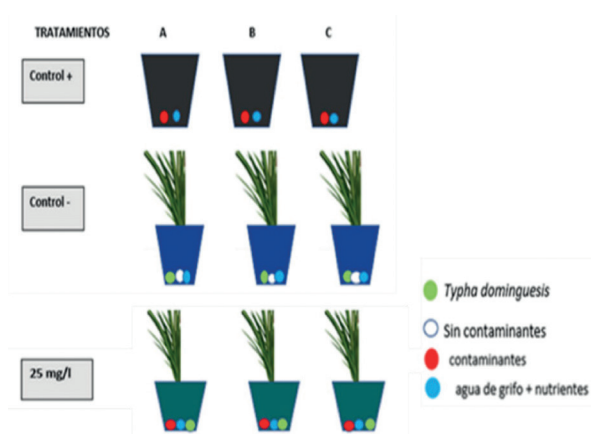


Figura 2 Representación esquemática del ensayo en tratamiento hidropónico.

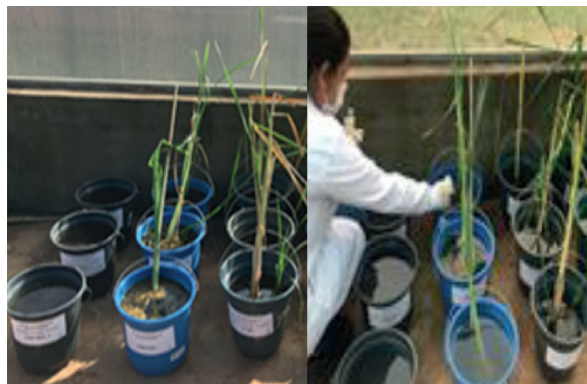


Figura 3. Montaje del ensayo y toma de muestras.

Procesamiento y cuantificación

La cuantificación de los compuestos farmacéuticos fue realizada en el laboratorio del Departamento de Investigación y Desarrollo (OIAT) del Instituto de Tecnología, Normalización y Metrología (INTN). Para la determinación los analitos se validó un método cromatográfico basado en The United States Pharmacopeia, National Formulary, NF (USP 41-NF36) con modificaciones.

Condiciones cromatográficas: columna C18 de 250mm x 4.6mm y 5 μ m de tamaño de partícula, temperatura del horno a 40°C, fase móvil acetonitrilo y buffer de fosfato monobásico de potasio.

Las modificaciones se realizaron para optimizar el método y determinar ambos analitos en el mismo análisis. Se evaluaron los siguientes parámetros hasta obtener cromatogramas con buena resolución de los picos de cada analito: pH, flujo de la fase móvil, volumen de inyección, y la longitud de onda del detector.

Las muestras del ensayo hidropónico fueron colectadas en cada uno de los tratamientos y luego filtrados directamente a través de filtros de jeringa de poliamida de 0,45 μ m y los análisis se realizaron por HPLC-UV en las condiciones descritas. Las muestras fueron analizadas por triplicado.

Resultados y discusión

Validación del método

Una vez optimizadas las condiciones cromatográficas en cuanto al pH = 6, longitud de onda λ = 230 nm, flujo = 1,00 mL.min⁻¹ y volumen de inyección

Tabla 1. Resultado de los parámetros de la validación del método para la cuantificación de Paracetamol e Ibuprofeno.

Parámetro	Paracetamol	Ibuprofeno
Intervalo de concentración (mg.L ⁻¹)	1 - 50	1 - 50
Tiempo de retención (min)	2,7	3,8
Ecuación de la línea recta	$y = 27759x + 13187$ $R^2 = 0,999$	$y = 16834x + 71320$ $R^2 = 0,9988$
LD (mg.L ⁻¹)	0,08	0,12
LQ (mg.L ⁻¹)	0,27	0,38
Precisión (sr%)	2,3	1,7
Sesgo (%)	98,1	99,3

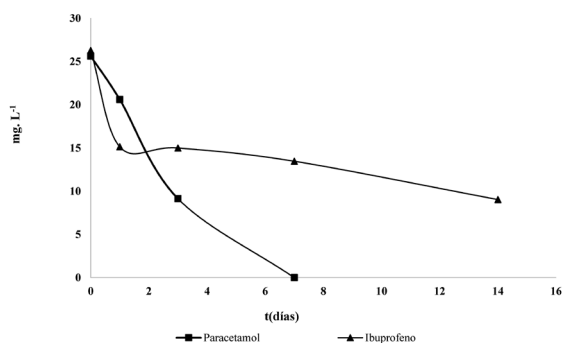
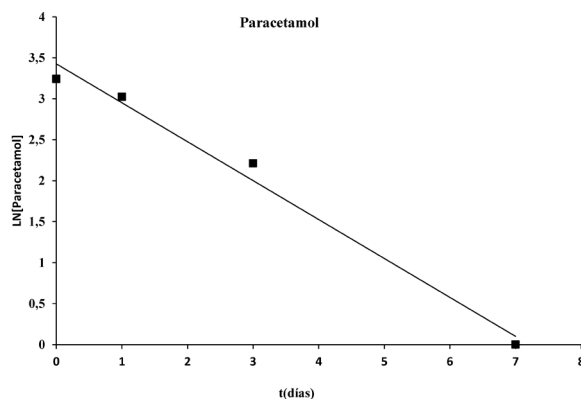
= 10 µL, se determinaron la linealidad, precisión y sesgo, límite de detección (LD) y cuantificación (LQ). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

La validación se realizó con la misma matriz del ensayo con n=6 para la determinación de LD y LQ. La precisión y el sesgo se determinaron para una muestra preparada a 10 mg.L⁻¹ con un mix de estándares de ambos compuestos en la matriz experimental (n=5).

El método presenta buena linealidad, recuperación y precisión y sensibilidad para ambos analitos en el intervalo de trabajo.

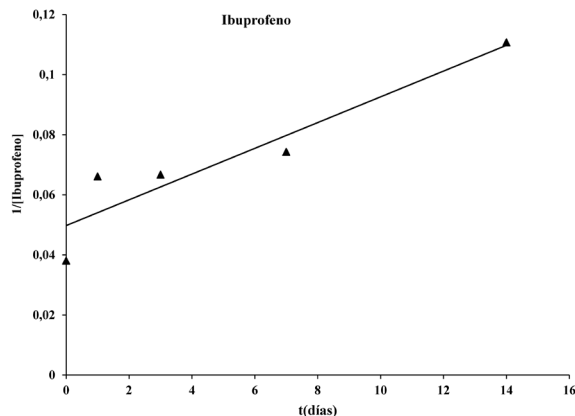
Remoción de microcontaminantes

El estudio de la cinética de remoción de microcontaminantes ibuprofeno y paracetamol en las condiciones de ensayo muestra que la mayor parte del decaimiento de la concentración ocurrió en los primeros siete días para el compuesto del paracetamol, sin embargo, con decaimiento

**Figura 4.** Variación de la concentración de microcontaminantes en el tratamiento empleado.**Figura 5.** Modelo cinético de primer orden.

exponencial y gradual lento para el ibuprofeno (Fig. 4).

La cinética de remoción de los fármacos presenta distintos órdenes de decaimiento. El paracetamol se ajusta mejor a un modelo cinético de primer orden con $R^2 = 0,98$ y la constante de velocidad de decaimiento de la concentración $k = 0,47$ días⁻¹ y tiempo de vida media del analito t

**Figura 6.** Modelo cinético de segundo orden.

$t_{1/2} = 1,5$ días (Fig. 5).

El comportamiento del ibuprofeno se ajusta relativamente mejor a un modelo de segundo orden con $R^2 = 0,87$, constante de velocidad de decaimiento de la concentración $k = 0,004$ (mg.L⁻¹) días⁻¹ y tiempo de vida media del analito $t_{1/2} = 9,5$ días (Fig. 6).

En la figura 7 se observan los porcentajes de

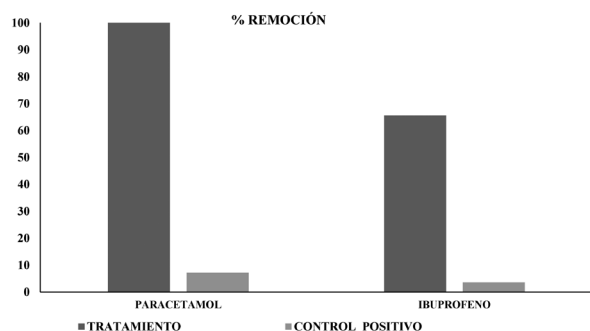


Figura 7. Porcentajes de eficiencia de remoción.

remoción al final del tratamiento. La eficiencia de remoción para el compuesto del paracetamol fue del 100 %, mientras que para el control fue de 7,2 %. Para el ibuprofeno el porcentaje de eficiencia de remoción fue del 65,6% y el control de 3,6 %.

Al final del ensayo las macrófitas se mantuvieron sin alteraciones visibles de fitotoxicidad, por lo que toleraron las condiciones del ensayo.

La eficiencia de remoción en sistemas plantados depende en gran medida de la biomasa y los exudados de la planta y biopelículas formadas en sus superficies (Zhang et al., 2018).

La biodegradación es uno de los principales mecanismos de remoción de microcontaminantes (Vymazal et al., 2017).

Conclusiones

El estudio de la cinética de remoción de microcontaminantes, permitió demostrar que la remoción ocurrió principalmente durante los siete días de exposición del paracetamol con porcentaje de remoción del 100 %, al final del ensayo para el compuesto del ibuprofeno con 65,6% de remoción. El comportamiento del paracetamol puede asimilar a una cinética de primer orden, sin embargo, para el ibuprofeno a una cinética de segundo orden.

La validación del método permitió optimizar una adecuada cuantificación para ambos analitos en las condiciones del ensayo. Estos sistemas de tratamiento podrían considerarse como opción sustentable y amigable con el medio ambiente,

para tratar la problemática de la presencia de microcontaminantes de origen farmacéutico.

Agradecimientos

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Conacyt por Financiamiento de la Maestría. A Familiares, Profesionales y Amigos que apoyaron y acompañaron el proyecto.

Bibliografía

- Kaur, R., Talan, A., Tiwari, B., Pilli, S., Sellamuthu, B., & Tyagi, R. D. (2020). Constructed wetlands for the removal of organic micro-pollutants. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 87-140). Elsevier.
- Pavlineri, N., Th, N., & Tsihrintzis, V. A. (2017). Constructed Floating Wetlands: A review of research, design, operation and management aspects, and data meta-analysis. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1120–1132. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.14>
- Patiño, Y., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento. *Avances en ciencias e ingeniería*, 5(2), 1-20.
- Peña-Salamanca, E. J., Madera-Parra, C. A., Sánchez, J. M., & Medina-Vásquez, J. (2013). Bioprospección de plantas nativas para su uso en procesos de biorremediación: Caso *Heliconia psittacorum* (Heliconiaceae). *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 37(145), 469-481.
- Peterson, H. y Moody, M. 1997. Modified APHA Medium for Testing *Lemna* sp. minor. Saskatchewan Research Council, Water Quality Section Laboratory
- Robledo Zacarías, Víctor Hugo, Velázquez Machuca, Martha Alicia, Montañez Soto, José Luis, Pimentel Equihua, José Luis, Vallejo Cardona, Alba Adriana, López Calvillo, María Dolores, & Venegas González, José. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industria-

- les de Morelia, Michoacán, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 33(2), 221–235. <https://doi.org/10.20937/rica.2017.33.02.04>
- Vymazal, J., Březinová, T. D., Koželuh, M., & Kule, L. (2017). Occurrence and removal of pharmaceuticals in four full-scale constructed wetlands in the Czech Republic—the first year of monitoring. *Ecological Engineering*, 98, 354–364
- USP 41 NF 36. *Farmacopea de los Estados Unidos, Formulario Nacional.*, (2018)
- Zhang, L., Lyu, T., Zhang, Y., Button, M., Arias, C. A., Weber, K. P., Carvalho, P. N. (2018). Impacts of design configuration and plants on the functionality of the microbial community of mesocosm-scale constructed wetlands treating ibuprofen. *Water Research*, 131, 228–238. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.050>

Tecnología basada en técnica de película nutritiva para remoción de mercurio en aguas contaminadas

L. Medina ^{1,2*}, G. A. Troche ², y G.M. Duré², S.P. McGahan², T.R. López²

¹ Instituto Nacional de Tecnología Normalización y Metrología, Dpto. Investigación y Desarrollo. Paraguay

² Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Grupo Biotecnología Ambiental (GIBTA) Paraguay

*Correo: leonidamedina@gmail.com

Palabras clave: *P. stratiotes*, *E. crassipes*, cultivo tipo NFT

Introducción

La técnica de película nutritiva (NFT, Nutrient Film Technique) es una forma eficiente y controlada de cultivar plantas en un medio acuoso, permitiendo un suministro constante de nutrientes y un uso más eficiente del agua. Es ampliamente utilizada en la producción de cultivos de hojas verdes, pero también se puede aplicar a otros tipos de cultivos. La solución nutritiva se recupera fácilmente al final del canal, se devuelve al reservorio para volver a aplicar a las raíces de la planta (Clemente et al., 2022). El empleo de esta tecnología en mitigación de agua contaminada es insipiente. El mercurio es un elemento no esencial para los organismos a diferentes escalas tróficas y hasta le resulta tóxico. Además, este elemento es bioacumulable en plantas y peces que son de consumo humano (Al-Yaari & Saleh, 2022). Una de la fuente antrópica del mercurio en el ambiente es la minería informal o artesanal a pequeña escala (MAA-PE) para la extracción principalmente de oro en los países en desarrollo, esta actividad pone en peligro el ambiente, por la utilización del mercurio para el lavado del mineral generando riesgos para la salud del hombre, así como para el medio ambiente (Gerson et al., 2018). Las leyes de reducción y eliminación del uso del mercurio en la MAAPE han sido poco efectivas (Garzón-Gutiérrez & Rodríguez-Miranda, 2015).

El objetivo de este trabajo fue evaluar la remoción de mercurio en la técnica de película nutritiva para la mitigación de contaminación artificial de aguas superficiales por mercurio.

Materiales y métodos

El sistema hidropónico tipo NFT fue instalado en el invernáculo del Laboratorio de Biotecnología Ambiental del Departamento de Biotecnología, FACEN - UNA. Siguiendo los criterios de dimensiones y funcionamiento de (Troche et al., 2021) como muestra la figura 1. Y condiciones de operación como se muestra en la tabla 1, con reposición del volumen de agua.

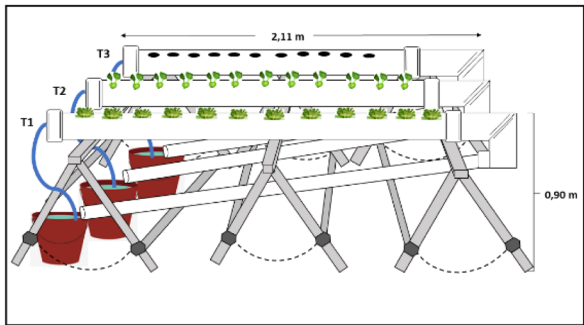


Figura 1. Esquema del sistema hidropónico basado en NFT.

Tabla 1. Configuración del sistema hidropónico tipo NFT.

Parámetros	Valores.
Temperatura promedio	35 °C
pH	5-6
Volumen	35 L
Conc. de mercurio	47,35 µg/L
Tubo (T1)	<i>Pistia stratiotes</i>
Tubo (T2)	<i>E.crassipes</i>
Tubo (T3)	Control positivo
Tiempo de operación	2,5 días
Caudal	7,6 L/min
Long. De los tubos	2,11 m
Altura	0,90 m
Pendiente	0,4%

Se emplearon ejemplares de *Eichhornia crassipes* y *Pistia stratiotes* (Figura 2B) aclimatadas con aguas colectadas de su medio natural, con reemplazo gradual por agua de grifo con solución nutritiva APHA Modificado realizado por Peterson y Moody (1997, citado en Gomez et al., s. f.). El agua para el sistema se colectó del arroyo Gasory del municipio Paso Yobái del Departamento Guairá, aguas abajo a 100 metros de la zona de actividad del beneficio del oro (Figura 2A) y se contaminó artificialmente agregando solución estándar de mercurio.

Se colectaron 50 ml de muestras de cada tubo en seis tiempos para evaluar la remoción del Hg en el

sistema. Al final del experimento se evaluó también el contenido de Hg en las macrófitas (raíz y parte aérea). La cuantificación de este analito se realizó en el Instituto Nacional de Tecnología Normalización y Metrología (INTN), mediante Espectrofotometría de Absorción atómica por vapor frío según (APHA, 2012; Ortiz et al., 2016 y EPA 245.8) (Figura 2C).

Resultados y discusión

Para los sistemas con macrófitas T1 *P.stratiotes* y T2 *E.crassipe* el porcentaje de remoción de la concentración inicial del mercurio fue mayor a 60 % antes de las primeras cinco horas y 90 % a las 54 horas. El T3 control positivo también se encontró 60 % de disminución de la concentración inicial de mercurio entre 5 horas y 54 horas. Y alrededor de 13,7 % en el control negativo agua arroyo Gasory con macrófitas que contenía en promedio 6,00 µg/L pero este valor es inferior al límite de cuantificación del método (10,89 ±0,89).

La remoción de en los sistemas T1 y T2 se deben a la comprobada capacidad de estas macrófitas acuáticas de remover metales en medio acuoso, y

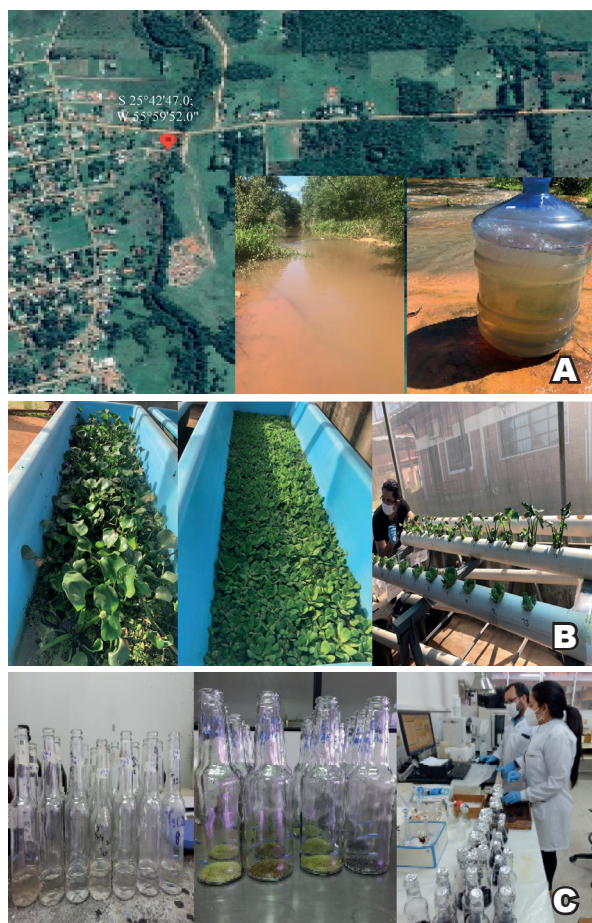


Figura 2. Colecta de muestras, aclimatación, adaptación y ensayos. A. Punto de muestreo de aguas del arroyo Gasory- Paso Yobái. B. Aclimatación en el invernáculo y adaptación de las macrófitas en el sistema tipo NFT. C. Ensayos en laboratorio.

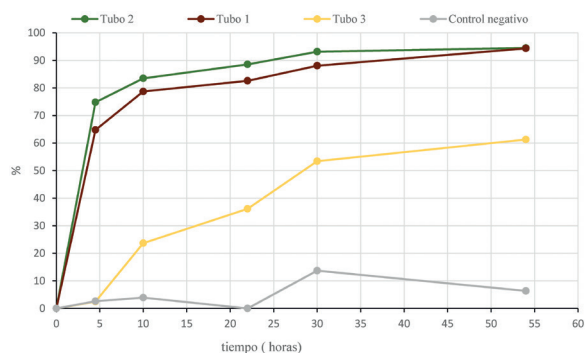


Figura 3. Remoción de mercurio en los sistemas

la disminución en el T3 se puede atribuir a la presencia de diversos aniones quelantes provenientes de las soluciones nutritivas (por ejemplo, fosfatos, nitratos, sulfatos) que afectan a la solubilidad del mercurio y otros iones que pueden formar complejo con este metal en solución, proveniente del agua del arroyo Gasory, cuyos parámetros fisicoquímicos no fueron analizados en este estudio.

En el análisis de la varianza con nivel de

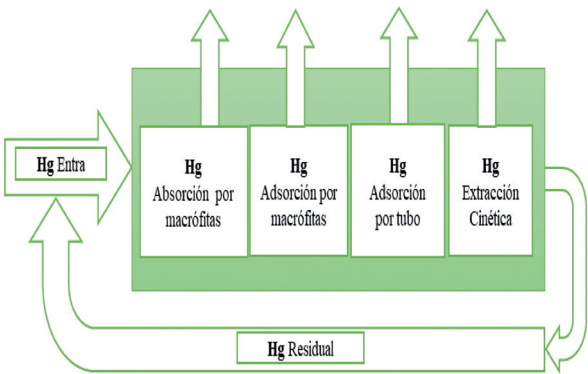


Figura 4 Proceso de sistema hidropónico recirculante

significancia 0,05 no mostro diferencia entre la capacidad de remoción de los sistemas T1yT2 sin embargo este mismo análisis con el T3 si muestran diferencias significativas.

El proceso de este sistema hidropónico recirculante se representa en la figura 4, cuya ecuación de balance de masa de Hg corresponde a: donde: Abs: absorbidos, Ads: adsorbidos, Ext: extraído

Y los resultados en las tablas 2 y 3. La dife-

$$Hg_{Entra} = Hg_{Abs.macrof} + Hg_{Ads.macrof} + Hg_{Abs.tubos} + Hg_{Ext.cinetica} + Hg_{residual}$$

rencia representa los faltantes de mercurio en los T1 y T2 18,69 % y 3,36 % respectivamente, esto podría deberse a un error de medición en cada parte del proceso, y valores comerciales del volumen de los reservorios de agua de los sistemas que no fueron calibrados previamente. Además, la relativa complejidad del sistema para el cálculo de balance de masas en cantidades trazas (en el orden de µg/L).

Tabla2. Balance de masa Hg (µg) sistema T1

Hg entrada	1657,15	Diferencia
Hg abs. macrófitas	826,37	
Hg ads. macrófitas	19,51	
Hg Ads. tubo	318,71	309,78
Hg ext. cinética	4,41	18,69 %
Hg residual	178,58	
Hg total proceso	1347,58	

Tabla3. Balance de masa Hg (µg) sistema T2

Macrófitas	FT	FB
<i>E. creassipes</i>	0,12	1647
<i>Pistia stratiotes</i>	0,08	1454

El estudio del contenido de Hg en los tejidos vegetales reveló los valores del factor de bioacumulación (FB) y del factor de translocación (FT) que se muestran en la tabla 4, El valor del FT menor a 1 y FB mucho mayor a 1 indican poca translocación del Hg desde la raíz hacia la parte

Tabla 4. Parámetros de capacidad

Hg entrada	1657,15	Diferencia
Hg abs. macrófitas	919,15	
Hg ads. macrófitas	80,72	
Hg Ads. tubo	416,58	55,45
Hg ext. cinética	3,98	3,35 %
Hg residual	181,27	
Hg total proceso	1601,70	

aérea y elevada a acumulación del metal en las raíces (figura 5).

Conclusiones

la técnica de película nutritiva con *P. stratiotes* y la

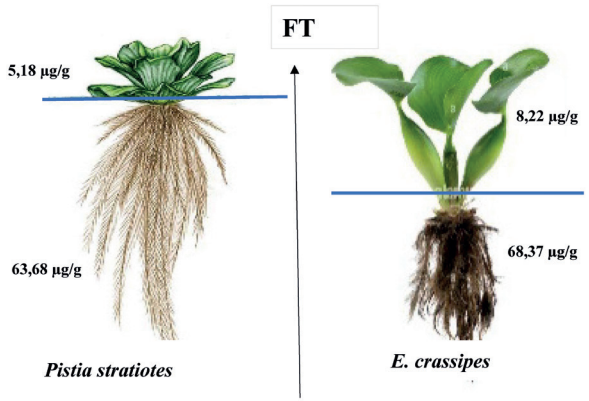


Figura 5. Contenido de Hg (µg/g) en las macrófitas

E. Crassipes remueve mercurio de aguas superficiales y se podría emplear para mitigar el problema de vertido de mercurio a los cursos hídricos por parte de la minería informal o artesanal a pequeña escala de los países en desarrollo. Los resultados muestran que operando este sistema por 5 horas la remoción de mercurio se atribuye solamente a la capacidad de las macrófitas. Esto hace que esta técnica sea prometedora, además de operación sencilla y bajo costo. Los valores de factor de translocación y bioacumulación indican que el mayor sumidero de mercurio en los sistemas se encuentra en las raíces de la macrófitas.

Agradecimientos

Al Rectorado de la universidad Nacional de Asunción, Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica por la financiación del Proyecto FACEN/03/2. A la Lic. Cynthia Blanco del Dpto. de Ensayos Ambientales del OIAT-INTN. A Lic. Sergio Rodríguez del Dpto. Investigación y Desarrollo del OIAT-INTN. A Lic. Mauricio Rebollo del Dpto. Ensayos instrumentales del OIAT-INTN.

Bibliografía

Al-Yaari, M., & Saleh, T. A. (2022). Mercury Removal from Water Using a Novel Composite of Polyacrylate-Modified Carbon. *ACS Omega*, 7(17), 14820-14831. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00274>

APHA (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Clemente, I., Yesmin, W., Sulca, D. L., & Ton, Y. (s. f.). *Tesis para obtener el título profesional de: Ingeniera Ambiental*.

Garzón-Gutiérrez, J. M., & Rodríguez-Miranda, J. P. (s. f.). Gestión ambiental de aguas residuales industriales con mercurio proveniente de la minería aurífera a nivel mundial: Estado del arte. *Universidad y Salud*.

Gerson, J. R., Driscoll, C. T., Hsu-Kim, H., & Bernhardt, E. S. (2018). Senegalese artisanal gold mining leads to elevated total mercury and methylmercury concentrations in soils, sediments, and rivers. *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 11. <https://doi.org/10.1525/elementa.274>

Gomez, B., Salemi, V. R., Kassis, Y. E., Gomez, C., & de Cabo. (s. f.). *Tolerancia al cromo en tres especies de macrófitas flotantes libres*.

Ortiz Villa, A. Y., Araque Marín, P., & Peláez Jaramillo, C. A. (2016). Cuantificación de mercurio en pasto tratado con biosólidos por espectrofotometría de absorción atómica con generador de hidruros. *Revista EIA*, 13(25), 147-155. <https://doi.org/10.24050/reia.v13i25.1023>

Troche Arias, G. A., Duré, G., Velázquez Decoud, L., & López Arias, T. R. (2021). Reutilización del efluente de un humedal construido de flujo subsuperficial vertical en un cultivo hidropónico tipo NFT de Lactuca sativa. *Revista de la Sociedad Científica del Paraguay*, 26(1), 35-48. <https://doi.org/10.32480/rscp.2021.26.1.35>

Síntesis y caracterización de membranas flexibles de Titanato/Óxido de grafeno reducido

Fegadoli, Ively Maria Pereira^{1*}; Brito, Guilherme Nascimento¹; Dias, Fabricia Emanueli Moreira¹; Rodrigues, Daniela Cristina Manfroi¹; Villalba, Julio César Benítez²

1 Universidad Estatal de Mato Grosso do Sul (UEMS), Naviraí - Brasil.

2 Universidad Nacional de Asunción (UNA), San Lorenzo – Paraguay. †

*Correo: ivelyfegadoli22@gmail.com

Palabras clave: *Biotemplate; Titanto Sódico; Membrana.*

Introducción

Dado que los procesos industriales de la sociedad requieren una gran demanda y estabilidad para suministrar energía, esta producción energética suele realizarse a través de fuentes renovables como la hidroeléctrica, la eólica, la solar y varias otras (Freitas, G.C. & Dathein, 2013). En esta situación, el uso de titanato de sodio o de titanato de óxido de grafeno, que se obtienen en capas por métodos hidrotérmicos, son fáciles de manipular, tienen intercambio iónico en el espacio entre capas y son químicamente estables y respetuosos con el medio ambiente (Zhou et al., 2016). Con la ayuda de la caña de azúcar, que tiene celulosa, hemicelulosa y lignina, que son cadenas largas y tienen muchos grupos OH, esto favorece enormemente la formación de enlaces de hidrógeno entre la estructura cristalina superficial de los semiconductores y las moléculas de celulosa (Orozco, 2011). Por lo tanto, este proyecto pretende utilizar residuos de caña de azúcar como biotemplato en la síntesis hidrotérmica de membranas flexibles de titanato de sodio y titanato de sodio modificado con óxido de grafeno, investigando el impacto de la biomasa en la estructura y propiedades del material.

Materiales y métodos

Para sintetizar las muestras de membrana, se pesaron y reservaron 1,0 g de biomasa (bagazo de caña de azúcar triturada y seca) ahora llamado biotemplate. En una campana extractora se mezclaron 5,0 mL de isopropanol (C_3H_8O) y 5,0 mL de isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) y se añadieron al recipiente de teflón, al agitador magnético y se añadió. A continuación, se añadió una solución de 50 mL de hidróxido de sodio 10 M y se cerró el frasco de teflón y se dejó agitar durante 4 horas. Una vez transcurrido el tiempo, selle la olla de teflón y colóquela en el autoclave de acero inoxidable y se colocó en el baño termostático a una temperatura de 110 °C durante 24 horas. A continuación, la solución se lavó en la centrifugadora con agua desionizada hasta que alcanzó un pH neutro.

El precipitado blanco formado durante el proceso de síntesis hidrotérmica se dejó secar en una placa de Petri a temperatura ambiente. Tras el secado, se formó una membrana denominada B-ISO-110C.

También se obtuvieron muestras con óxido de grafeno en la siguiente proporción 0,2%, como sigue: tras mezclar isopropóxido de titanio y alcohol isopropílico en la misma proporción que antes, se añadieron 0,0020 g de óxido de grafeno y se dejó agitar. A continuación, se añadió bagazo de caña de azúcar al sistema hidrotérmico, seguido de una solución 10 M de hidróxido de sodio. La reacción tuvo lugar en las mismas condiciones anteriores. El precipitado se lavó con agua desionizada hasta alcanzar un pH neutro. Para el proceso de secado, el precipitado se añadió a una placa Petri acrílica y se secó a temperatura ambiente. Esta muestra formó una membrana gris denominada B-OG-ISO-110C.

Los espectros en la región infrarroja (4.000 a 650 cm^{-1}) de los materiales sintetizados se obtuvieron utilizando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet IS50 con un accesorio de reflectancia atenuada, con los siguientes parámetros 64 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . A continuación se analizó el difractograma de rayos X en el equipo Rigaku Miniflex, en el rango de 5 – 80°, con un paso de 0.01°. Se rea-

lizaron análisis RAMAN en el equipo i-RAMAN, en el rango $100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, con el láser verde. Para completar las caracterizaciones, se utilizó un equipo de microscopía fotoelectrónica de barrido (SEM) en el COXEM CX-200 plus. No obstante, las muestras se aplicaron a procesos fotocatalíticos utilizando luz UVC (ultravioleta), utilizando colorante azul de metileno como molécula patrón, a una concentración de $0,01\text{ Mol/L}$, y se analizaron los tipos en UV-VISIBLE (espectrofotómetro de barrido Varian Cary 50).

Resultados y discusión

En el análisis los espectros de la figura 1, las muestras se caracterizaron mediante la técnica de modo de modo de reflexión total atenuada de la espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (ATR) ($4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$) que mostró las amuestra B-ISO-110° y B-ISO-OG-110° principalmente las características de los compuestos lignocelulósicos, con las bandas de 3400 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} indicando la presencia de celulosa ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$), y las bandas de 1500 cm^{-1} del grupo OH (hidroxilo) características de los nanomateriales de titanato sódico y la banda a 600 cm^{-1} referida al enlace Ti-O. Los espectros de las muestras ISO-110° y ISO-OG-110°, también muestran una banda de H_2O a 3500 cm^{-1} , y una banda de CO_2 (dióxido de carbono) a 200 cm^{-1} , muy

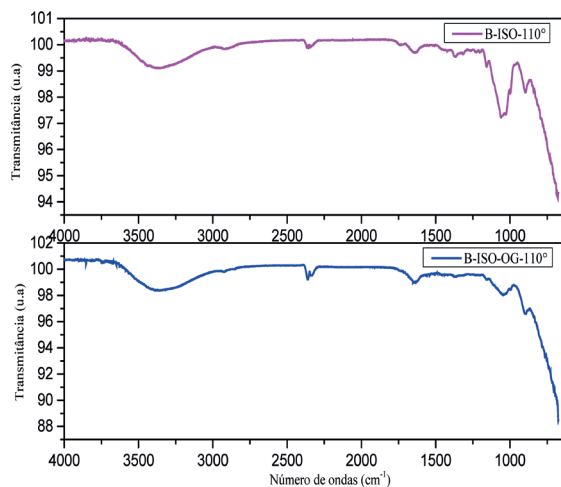


Figura 1. Espectros infrarrojos en modo de Reflexión Total Atenuada (ATR) de las amuestras: B-ISO-110°; B-ISO-OG-110°.

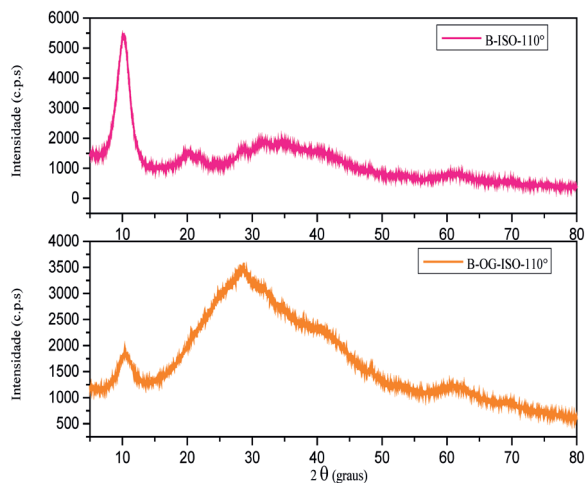


Figura 2. Difractogramas de las muestras: B-ISO-110°; B-ISO-OG-110°.

presente en todas las muestras en todas las muestras. A 1500 cm^{-1} , hay una banda de hidroxilo, que serían enlaces OH, indicativos de la nanoestructura obtenida mediante el proceso hidrotérmico. Cerca de 500 cm^{-1} , TiO_2 está presente en las muestras (Mata Márquez, 2019).

La figura 2, muestra el análisis de todas las muestras mediante difracción de rayos X, para obtener más información sobre las estructuras y la cristalización de la celulosa. Al analizar los espectros en la figura 2, la muestra B-ISO-110° y la B-ISO-OG-110° a $2\theta = 10^\circ$ son características de la estructura de TiO_2 presente en las membranas, a 20° a 40° es la formación de estructuras cristalinas causadas por la celulosa en la biomasa, lo cual es indicativo de la formación de las membranas y también estos picos 2θ más amplios entre 20° y 30° es la formación de nanoestructuras en la amuestra. Luego, en las muestras ISO-110° y ISO-OG-110°, observando los 2θ a 10° hay la formación de estructuras de TiO_2 , en los picos más agudos entre 20° y 30° hay la formación de iones de sodio y también de 20° a 40° son la formación de estructuras cristalinas mostrando la caracterización de la formación de nanoestructuras (Cid et al., 2012).

En el análisis de espectroscopia RAMAN, figura 3, se observaron las vibraciones que provocan determinados picos, mostrando la identificación

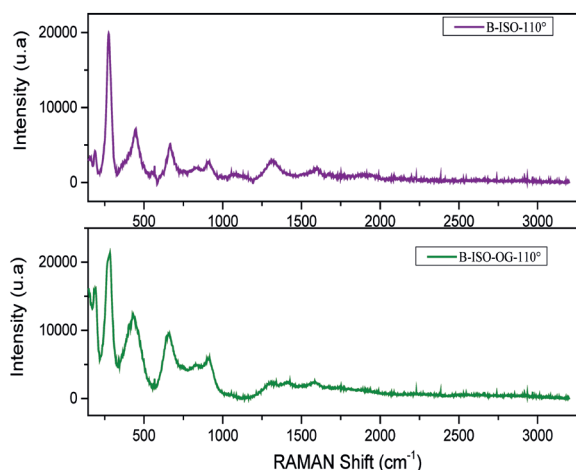


Figura 3. Espectroscopia RAMAN de las muestras: B-ISO-110°;B-ISO-OG-110°.

de cada compuesto presente en las muestras. En las muestras, se observa un pico a 289 cm^{-1} que se refiere a un material con nanopartículas y cristalino, a 443 cm^{-1} se relaciona con la interacción Ti-O

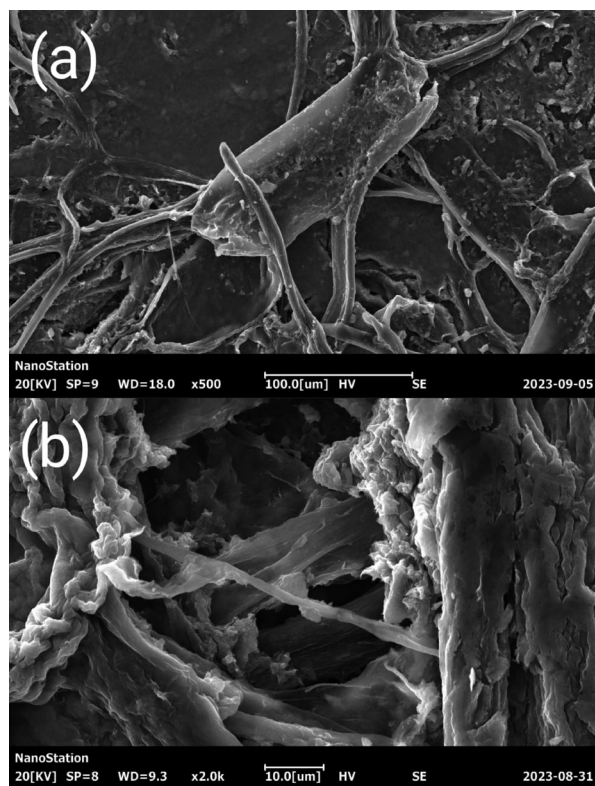


Figura4. Imágenes de microscopía electrónica de las Muestras: a) B-ISO-110°; b) B-ISO-OG-110°.

(titanato de óxido), a 663 cm^{-1} Ti-O₆ forma una sustancia octaédrica y la vibración de 915 cm^{-1} se reconoce como un estiramiento de simetría del enlace Ti-O en relación con la vibración del sodio (Mujib et al., 2020).

En la caracterización por microscopía electrónica, figura 4, se utilizó el barrido SEM y se vieron las estructuras de las muestras. La membrana B-ISO-110 se emitió a 20 kV de tensión de electrones y el haz estaba a 9 dm, con una distancia de trabajo del foco de 18 N.m. Mostró tener poros, fibras, varias capas, presentó las nanopartículas y cristalinas causadas por Ti-O. La membrana B-ISO-OG-110 se analizó a 20 kV, 8 dm y con un foco de trabajo de 9,3 N.m. La imagen muestra las fibras de celulose, la parte cristalina del material y las partículas de óxido de grafeno que recubren la fibra (Orozco, 2011).

La figura 5 muestra las gráficas obtenidas de los ensayos fotocatalíticos y sus porcentajes de eliminación (%) del colorante azul de metileno por tiempo de irradiación de luz UVC (minutos). Sin embargo, todas las muestras presentaron una eficiencia decreciente desde el primer ciclo hasta el tercero, con aproximadamente un 20% de eliminación del colorante para todas en el último punto. Este porcentaje está relacionado con la fotólisis y no con el catalizador en sí. La membrana B-ISO-110 mostró una eliminación del tinte del 10% y fue

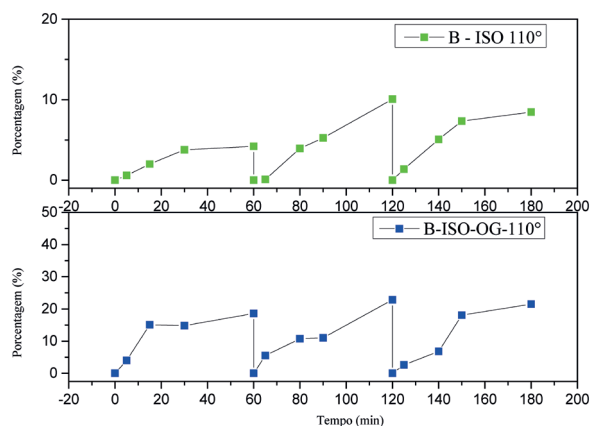


Figura 5. Gráfico del % de eliminación del colorante azul de metileno en función del tiempo para las muestras B - ISO - 110° ;B-ISO-OG-110°.

más eficiente en el segundo ciclo, mientras que la membrana B-ISO-OG-110 tuvo una eficiencia del 22,83% en el segundo ciclo.

Conclusiones

Luego de todas las caracterizaciones realizadas, se pudo observar que el uso de biomasa de caña de azúcar como biotemplate fue eficiente para la formación de nanoestructuras, que incorporaban titanatos de sodio a las membranas a través de fibras de celulosa.

La presencia de grupos relacionados con nanoestructuras de celulosa y también de titanato de sodio se verifica mediante análisis FTIR y Raman. A través de SEM se observaron claramente las fibras que entrelazaban las estructuras cristalinas. Se destaca la formación de un compuesto de celulosa/titanato de sodio y celulosa/titanato de sodio/óxido de grafeno.

Este compuesto se aplicó en fotocatalisis, sin embargo, no se obtuvo una buena decoloración del tinte. Cabe destacar que estas muestras podrían probarse en el futuro como almacenamiento de energía, como baterías de iones de sodio.

Agradecimientos

Agradezco al CNPQ, a FUNDECT por el apoyo a los proyectos, a la beca PIBICIN-UEMS, a la Universidad Nacional de Asunción por el período de intercambio, a mis compañeros de trabajo y

profesores.

Bibliografía

- Cid, EA., Arguello LA, A., Romano, A., Flores, C., & Pérez, M. (2012). Síntesis y Caracterización de Grafeno.
- Freitas, G.C.; Dathein, R. (2013). As energias renováveis no Brasil: uma avaliação acerca das implicações para o desenvolvimento socioeconômico e ambiental. *Revista Nexos Econômicos*, v. 7, n. 1, p. 71-94.
- Mata Márquez, Jesús Arturo. (2019) Síntesis y caracterización de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido y su aplicación en fotocatalisis.
- Mujib, Shakir Bin et al. (2020). Cassava-and bamboo-derived carbons with higher degree of graphitization for energy storage. *Nanomaterials and Energy*, v. 9, n. 1, p. 54-65.
- Orozco, Reinaldo David Matínez. (2011). Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio. Instituto Potosino de Investigación y tecnología AC.
- Zhou, Z.; Xiao, H.; Zhang, F.; Zhang, X.; Tang, Y. (2016). Solvothermal synthesis of Na₂Ti₃O₇ nanowires embedded in 3D graphene networks as an anode for high-performance sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*, v. 211, p. 430–436.

Development of Fe_2O_3 /Graphene Oxide films electrode for the supercapacitor application

A. P. S. Castro^{1,2*}, C. Stanhaus², F. P. Fernandes¹, J. R. C. Salgado², J. C. Padilha^{1,2}, L. F. Marchesi^{1,3} & M. Sousa Góes^{1,2}

¹ Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GIMavFun), Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, 85.867-900, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade (PPGIES), Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, 85.867-900, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil

³ Grupo de Estudos em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (GEIS), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 84017-220, Ponta Grossa, PR, Brasil.

*Correo: anapaulappgies@gmail.com

Keywords: Hematite; graphene oxide; high-energy ball milling; films; supercapacitors.

Introduction

Due to the growing demand for new energy storage devices, supercapacitors have been considered promising to meet society's needs and reduce the energy shortage. These devices are among the most sought-after materials for energy storage and conversion, as it present renewable and sustainable issues. Basically, supercapacitors can be divided into two types: those based on reversible ion adsorption and those based on the faradaic redox reaction (Gogotsi & Penner, 2018). Typical supercapacitor materials are metal oxides, carbon-based materials and conducting polymers, as well as their combination to increase their applicability as an electrical device (Afif *et al.*, 2019; Gopi *et al.*, 2020; Wei *et al.*, 2022). The hematite phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is a low-cost material presenting interesting physical and chemical properties such as high theoretical specific capacity, potential window, corrosion resistance, availability and eco-friendly, which gives it certain advantages and a range of applications (More *et al.*, 2017; Camenar *et al.*, 2018; Busti *et al.*, 2021). In this way, hematite in modified electrodes for supercapacitive applications has been used. The combination it with carbon-based materials, such as graphene and carbon nanotubes, which are materials presenting a large specific surface area, could enhance the electrochemical performance of the hybrid material leading to a superior supercapacitive performance (Meng *et al.*, 2016; Segundo and Vilar, 2017; Tamang *et al.*, 2023). Considering the exposed above, this work aims to synthesize and characterize the supercapacitive properties of a modified electrode based on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and graphene.

Materials and methods

The films were prepared from the precursor powder of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained by means of a mechanical "ball milling" process performed by Stanhaus *et al.* (2020). Basically, the commercial Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) (Sigma-Aldrich) precursor material was dry milled in a planetary mill (Retsch PM 100) for 45 hours. An exfoliation synthesis route following the methodology of Cayambe *et al.* (2021), was used to obtain graphene from commercial powder (2DM Xtra Premium Graphene; 2DM Solutions®). The process was carried out using nanographite and isopropyl alcohol, in which the present technique is a junction of two steps, where the exfoliation and separation of nanographite/graphene is necessary, using ultrasound and centrifugation. First, the nanographite (0.2 g) was "sonicated" (500 W/20 min) in 100 mL of isopropyl alcohol and then the nanographite was separated from the graphene oxide. The graphene or its oxide remains in suspension after the sonication process. First, 60 mg of hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was weighed into a ceramic crucible and macerated for 5 minutes. Then, 60 μL of PEG-1500-(0.3 mol L^{-1}) solution (Sigma-Aldrich®) was added to the macerated powder, with 5 minutes of maceration between each addition; 2 μL of acetylacetone (Metaquímica®), 20 μL of PEG-1500-(0.3 mol L^{-1}) (Sigma-Aldrich®), 2.4 μL Triton

X-100 (Sigma-Aldrich®), 2 μL absolute ethanol (Chemicals®) and 20 μL PEG-1500-(0.3 mol L⁻¹) (Sigma-Aldrich®). The process was continued until the desired paste consistency was achieved. Upon completion of the paste process, the spreading was performed manually using a glass rod on the transparent conductive substrates, in this case the FTO (fluorine-doped tin oxide) coated glass slide. After depositing the paste on the substrates, they were subjected to heat treatment in a muffle furnace ("JUNG", model: LF00614 - 1400 °C) at 500 °C/30 min.

The films were removed from the furnace at the end of the process and when the temperature was below 100 °C. The films were then subjected to a lateral insulation process by applying an epoxy resin (Araldite Hobby). After the drying process of this process, a silver conductive paint (PC-145) was applied to the upper part of the electrodes and placed in the oven for 15 min at 100 °C for the paint curing process. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and cyclic voltammetry (CV) techniques were used to analyze the prepared films. The different electrodes studied are summarized (sample code) as: **FF** for FTO + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; **FF/GO-4 μL** for FTO

+ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 4 μL graphene oxide and **FF/GO-8 μL** for FTO + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + 8 μL graphene oxide).

Results and discussion

Fig. 1 shows the diffractograms for the composite

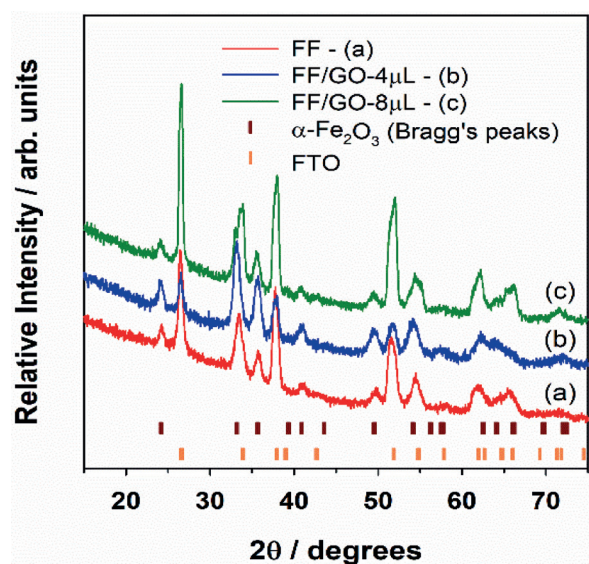


Figura 1. XRD results of the deposited nanostructure films analyzed.

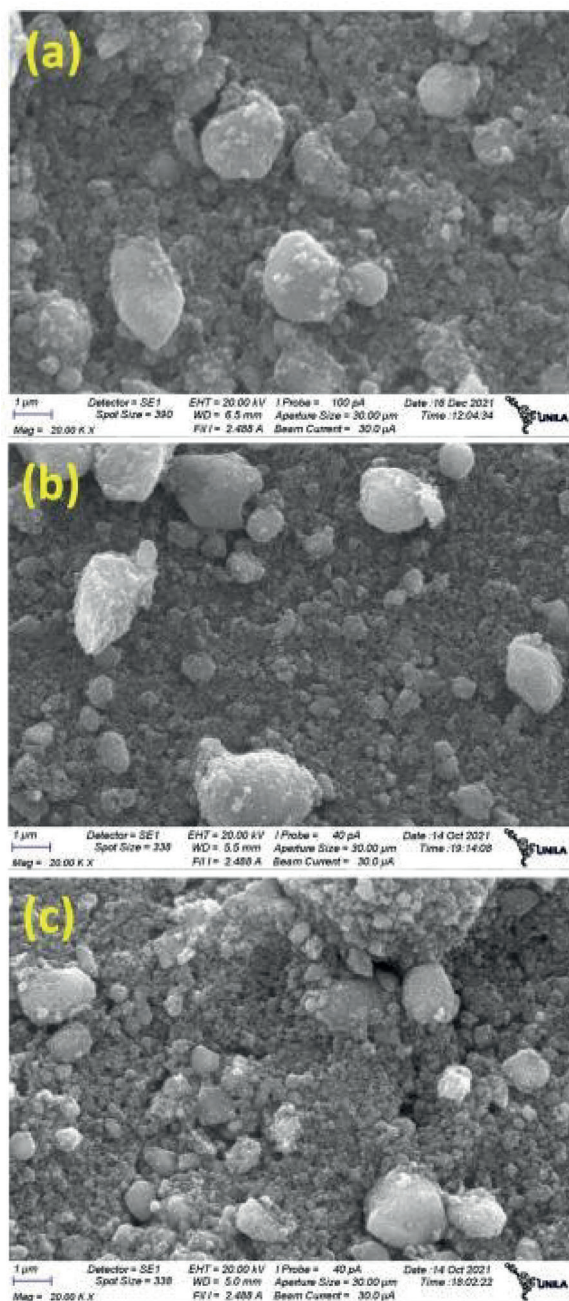


Figura 2. SEM of films after calcination at 500°C. (a) FF, (b) FF/GO-4 μL and (c) FF/GO-8 μL .

films (Fe_2O_3 /graphene oxide). The Bragg peaks at 26° ; 33° ; 38° and 52° (2θ), which refer to the FTO substrate, while the other observed peaks agree with the position of the peaks referring to the phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (according to Inorganic Crystal Structure Database no. 15840). After quantitative analysis by the Rietveld method, it was observed the only presence of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase (Stanhaus *et al.*, 2020). The main peaks referring to the graphite, graphene and graphene oxide phases are observed upto 30° (2θ) (Almeida *et al.*, 2018). Initially, no clear peaks are observed for the graphite, graphene and/or graphene oxide phases. In particular, for graphene oxide, the main peak is found at 11° (2θ), but we cannot discard it since it coincides in the region with greater "broadening" from 5 to 20° (2θ). In addition, it is necessary to consider that the percentages (oxide) of graphene used in the work may be below the detection limit of the equipment.

The SEM images show that the films have agglomerated particles of different sizes, even after the maceration process and the heat treatment, and low porosity. The samples with FF iron oxides (Fig. 2a), and the FF/GO-4 μL nanocomposite films both apparently without cracks on their surface, and with particles in good "connection", presenting compact format for the samples (Fig. 2b-c).

The electrochemical performance of the as-prepared samples by CV method was investigated (Fig. 3a-c). It can be observed a very typical pseudocapacitive response of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for all modified electrodes, i.e., a quasi-rectangular shape with broad peaks. However, FF sample there is mix of blunt and slanted CV profiles corresponding to the effect of the parallel and series resistance, respectively (Boonpakdee *et al.*, 2018; Mathis *et al.*, 2019). In order to evaluate the specific capacitances (C_{sp}) of the electrodes at different scan rates were calculated, the following equation was used (Yadav *et al.*, 2016):

$$C_{sp} = \frac{1}{mv\Delta V} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV$$

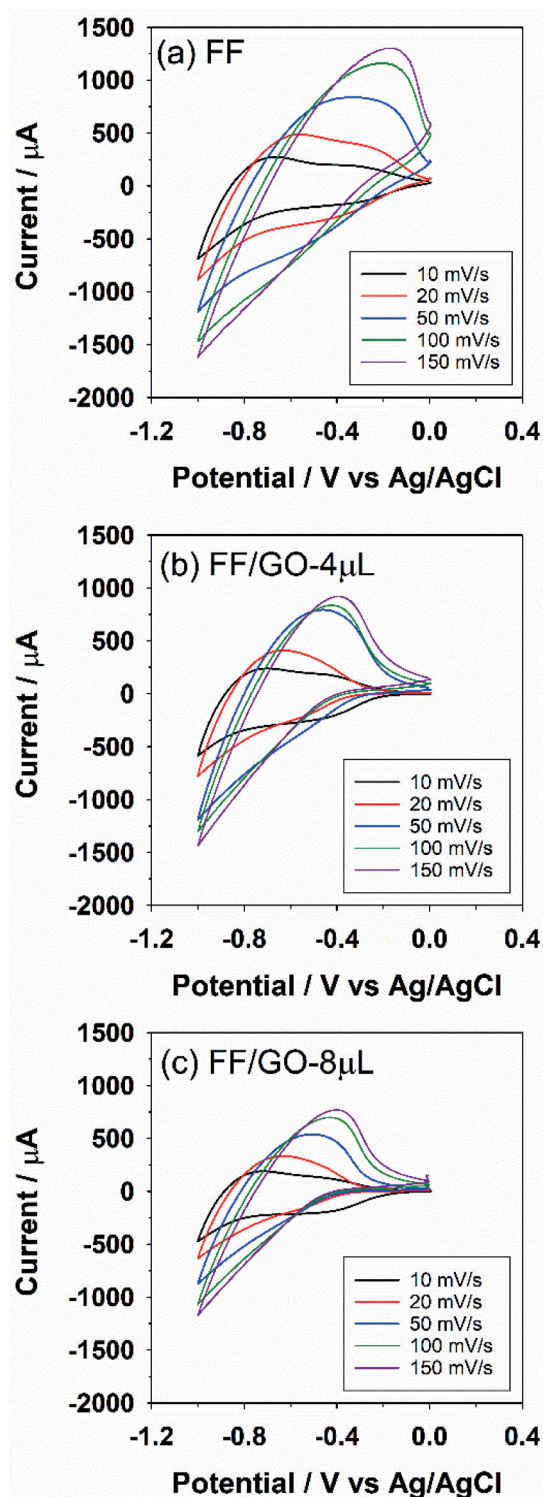


Figura 3. CV curve of composite films performed in $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ electrolyte solution. (a) FF, (b) FF/GO-4 μL and (c) FF/GO-8 μL .

where C_{sp} is the specific capacitance ($F\ g^{-1}$); v is the scan rate ($mV\ s^{-1}$); ΔV is the potential range (V); $\int_{V_1}^{V_2} I(V) dV$ is the integrated area under CV and m (g) is the mass.

The calculated values presented in Table 1 show that there was a slight improvement in the C_{sp} values for the modified electrode with graphene, which can be attributed to a synergy effect of graphene and $\alpha-Fe_2O_3$ materials. In addition, the effect of the thickness of the films cannot be excluded, since it can cause interfacial effects. It was also observed that the C_{sp} values decrease with the scan rate, which can be related to the available time of ionic diffusion, adsorption, and charge transfer at the electrode.

Films	Scan rate (mV/s)				
	10	20	50	100	150
FF	22.7	15.0	9.1	5.1	4.4
FF/GO-4 μ L	33.3	16.2	14.9	6.5	5.4
FF/GO-8 μ L	29.9	15.6	10.6	6.0	4.0

Table 1. Specific capacitance ($F\ g^{-1}$) of films FF, FF/OG- 4 μ L and FF/OG-8 μ L.

The amount of the active materials present in the films and the thickness of the films are important because the energy density depends on these factors (Wang *et al.*, 2023). For these reason, thinner films may provide better response in terms of capacitance, a factor that will be explored in future work in the Group. In each case, the effect of the carbon-based material improved the performance of the electrode as a supercapacitor by an average of 23%. In this sense, the compound, especially for FF/GO-4 μ L sample, the improvement can be related, according to Wei *et al.* (2022), as provided a large number of accessible active sites and a huge interfacial area, which greatly facilitated electrolyte diffusion, electron transfer and pseudocapacitive reactions.

Conclusions

The films showed good adhesion to the substrate during electrode development. The XRD

characterization of the (powder) showed only the $\alpha-Fe_2O_3$ phase from ball milling. SEM showed a morphology with agglomerated particles, and for the samples with graphene oxide there is a decrease in agglomeration. The electrochemical studies, showed an interesting response in the specific capacitance, being on average 23% higher than the composite without graphene oxide. These results demonstrate the potential of the electrode for application in supercapacitors.

Acknowledgements

This work was supported by the CAPES; CNPq; Araucaria Foundation; FINEP, PPGIES and UNILA/PRPPG.

References

- Afif, A., Rahman, S. M., Azad, A. T., Zaini, J., Islan, M. A., & Azad, A. K. (2019). Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage—A review. *Journal of Energy Storage*, 25, 100852.
- Almeida, C. G., Trindade, T. N. D. S., Silva, M. V.S. D., & Silva, L. A. Evaluation of the graphene oxide (GO) role in the photocatalytic generation of hydrogen in binary (GO-CdS) and ternary (Pt-GO-CdS) systems. *Química Nova*, 41(7), 748-755, 2018.
- Boonpakdee, D., Yévenes, C. F., Surareunchai, W., & La-o-vorakiat, C. (2018). Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitor from an equivalent circuit perspective. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 7162.
- Busti, N. D., Parra, R., & Sousa Góes, M. (2021). Synthesis, Properties, and Applications of Iron Oxides: Versatility and Challenges. In *Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules* (p. 349-385). Cham: Springer International Publishing.
- Caménar, E. L., Bach, M. A., de Carvalho Jr, R. M., Marangoni, R., & Zatta, L. (2018).

- Synthesis and characterization of mixed Fe (III): Al hydroxides and oxides with potential application as pigments obtained from the mixture of goethite and boehmite gels. *Cerâmica*, 64, 331-340.
- Cayambe, M., Zambrano, C., Tene, T., Guevara, M., Usca, G. T., Brito, H., ... & Gomez, C. V. (2021). Dispersion of graphene in ethanol by sonication. *Materials Today: Proceedings*, 37, 4027-4030.
- Gogotsi, Y., & Penner, R. M. (2018). Energy storage in nanomaterials-capacitive, pseudocapacitive, or battery-like?. *ACS nano*, 12(3), 2081-2083.
- Gopi, C. V. M., Vinodh, R., Sambasivam, S., Obaidat, I. M., & Kim, H. J. (2020). Recent progress of advanced energy storage materials for flexible and wearable supercapacitor: From design and development to applications. *Journal of Energy Storage*, 27, 101035.
- Mathis, T. S., Kurra, N., Wang, X., Pinto, D., Simon, P., & Gogotsi, Y. (2019). Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. *Advanced Energy Materials*, 9, 1902007.
- Meng, Q., Wang, Z., Chai, X., Weng, Z., Ding, R., & Dong, L. (2016). Fabrication of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles using electrochemical deposition. *Applied Surface Science*, 368, 303-308.
- More, P. D., Jadhav, P. R., Ghanwat, A. A., Dhole, I. A., Navale, Y. H., & Patil, V. B. (2017). Spray synthesized hydrophobic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin film electrodes for supercapacitor application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 17839-17848.
- Segundo, J. E. D. V., & Vilar, E. O. (2016). Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 11(2), 54-57.
- Stanhaus, C., Alves, L. L., Ferrari, J. L., Padilha, J. C., & Sousa Góes, M. (2020). Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pure and doped with Eu^{3+} obtained by high-energy ball milling process. *Materials Chemistry and Physics*, 254, 123385.
- Tamang, S., Rai, S., Bhujel, R., Bhattacharyya, N. K., Swain, B. P., & Biswas, J. (2023). A concise review on GO, rGO and metal oxide/rGO composites: Fabrication and their supercapacitor and catalytic applications. *Journal of Alloys and Compound*, 947, 169588.
- Wang, F., Lee, J., Chen, L., Zhang, G., He, S., Han, J., Ahn, J., Cheong, J. Y., Jiang, S. & Kim, I.-D. (2023). Inspired by Wood: Thick electrodes for Supercapacitor. *ACS Nano*, 17, 8866-8898.
- Wei, G., Yufeng, L., Jitao, Z., Zhe, Z., Weiwei, T., Jun, W., Zhenyu, W., & Zhenyu, L. (2022). Design and preparation of Graphene/ Fe_2O_3 nanocomposite as negative material for supercapacitor. *Chemical Research Chinese Universities*, 38(4), 1097-1104.
- Yadav, A. A., Deshmukh, T. B., Deshmukh, R. V., Patil, D. D., & Chavan, U. J. (2016). Electrochemical supercapacitive performance of Hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thin films prepared by spray pyrolysis from non-aqueous medium. *Thin Solid Films*, 616, 351-358.

Electrochemical analysis of metal alloys as an alternative for H₂ gas production in BMI.BF₄ ionic liquid electrolyte

R. Shahbaz¹, E. E. Zerda¹, G. J. Gomes¹, M. Sousa Góes^{1,2}, y J. C. Padilha^{1,2*}

¹ Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GIMavFun), Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil

² Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade (PPGIES), Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), C.P. 2044, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil

*Correo: janine.padilha@unila.edu.br

Keywords: *Hydrogen production; ionic liquid; water electrolysis; alternative materials.*

Introduction

Energy, more specifically the energy transition, has been discussed because fossil fuel energy sources contribute to global warming and need to be replaced. Renewable sources of energy include solar, wind and hydroelectric power, but one way of storing them is to use hydrogen (H₂).

Hydrogen can be produced mainly by steam reforming and electrolysis of water. Despite the high cost, water electrolysis produces high purity hydrogen. Therefore, one way of making this form of energy storage viable is to look for alternative materials for water electrolysis that can replace the classic alkaline medium, KOH, and electrode materials such as platinum.

Commercial electrolyzers currently use polymer membranes as electrodes, or KOH, nickel electrodes, which are cheaper than platinum, but the corrosive environment reduces their useful life. Another highlight is the need to be able to build an electrolyser with easily accessible materials and national technology.

The hydrogen evolution reaction (HER) by water electrolysis using BMI.BF₄ was tested previously with platinum (Pt), nickel (Ni), 304 stainless Steel (SS), low carbon steel (LCS) (Padilha 2007) and molybdenum (Mo) (Padilha 2009), compared with KOH electrolyte.

In this context, this work aims to test alternative materials for hydrogen production, ranging from ionic liquids as electrolytes to metal alloys as electrodes. Ionic liquids are organic salts that are liquid at temperature, being highly stable and excellent conductors, and metal alloys are metals available for purchase in Brazil, facilitating their use in the construction of a commercial electrolyser.

Materials and methods

The ionic liquid tested as electrolyte in the system was synthesized in the laboratory, as already described in the literature (Dupont 2002). The electrolyte solutions were prepared with ultrapure water at concentrations of 10 vol.% of 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate (BMI.BF₄). The commercial alloys used were AISI 316L, AISI 420, AISI 410, HC 276 e M400, supplied by Multialloy. The working electrode materials were polished with 200, 400, 660 and 1,200 sandpaper, then washed with ultra-pure water before use. Their surfaces were measured and the geometric areas in contact with the electrolytic solution were determined.

A Hoffman cell was used as an apparatus for the water electrolysis system, making it possible to measure the volume of gasses produced and keep the internal pressure constant. Using an Autolab model PGSTAT30 potentiostat, it was possible to apply the necessary voltage of -1.3, -1.5, -1.7, -1.9 and -2.0 V to the working electrode (the metal alloys tested) in relation to the platinum quasi-reference electrode (PtQRE) and the counter electrode (another platinum wire). The experiments lasted 30 minutes and were carried out in triplicate.

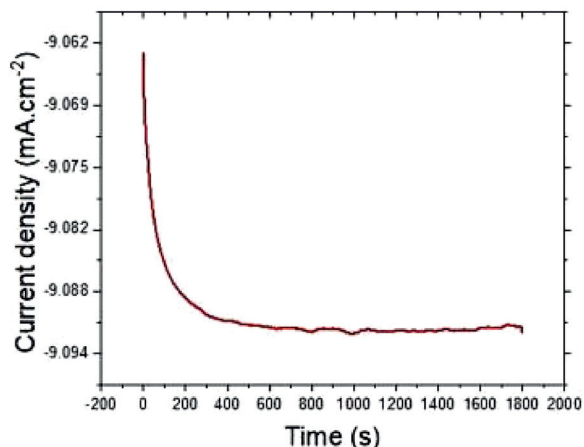


Figure 1. Hydrogen production test in ionic liquid electrolyte using a Pt working electrode at -1.7 V vs PtQRE.

Results and discussion

The water electrolysis system makes it possible to measure the hydrogen and oxygen gasses produced. The Figure 1 shows the chronoamperogram of Pt working electrode in ionic liquid electrolyte where was applied a potential of -1.7 V versus PtQRE. Initially, as shown in Figure 1, the current increases until it remains constant, and the setting is complete. It can also be seen that the H₂ bubbles formed do not block the electrode surface. The tests with the other working electrodes follow the same chronoamperogram profile.

From the experiments it was possible to quantify the current density of the system (j), how much energy was spent during the experiment (Charge, Q) and, with the volume of H₂ produced, the efficiency of the systems was calculated. The efficiencies of all the systems were between 94 and 99 % and the results of j and Q are in Table 1.

Table 1. Water electrolysis results in BMI.BF₄ 10 % (m/m) electrolyte with different working electrode materials.

Electrode	-1.7 V		-2,0	
	j (mA.cm ⁻²)	Q (mC)	j (mA.cm ⁻²)	Q (mC)
AISI 420	95.0	83.8	50.5	44.6
AISI 410	37.2	18.8	52.6	26.4
AISI 316 L	93.3	73.9	117.9	80.6
HC 276	49.1	18.6	60.8	22.8
M400	61.0	23.0	99.7	37.7

According to Table 1, the highest current densities were obtained in the tests using a potential difference of -2.0 V. In this case, the alloy with the highest current density was AISI 316L with a value of 117.9 mA.cm⁻², which was higher than that found in the literature for other materials, such as Pt and Mo, with the same electrolyte. Consequently, the charge value was also higher with AISI 316L, meaning that hydrogen production was considerably higher with this electrocatalyst. Comparing the results obtained at

-1.7 and -2.0 V, the test results at -1.7 V were generally better only with the AISI 420 electrode, with the equivalent of double the charge at 2.0 V. Although at -2.0 V the system produced more hydrogen, 0.3 V more was needed to produce just a little H₂ volume. The lack of proportionality may be due to the partial blocking of the surface by the gas produced in large quantities initially, or the kinetics of the system not being favored

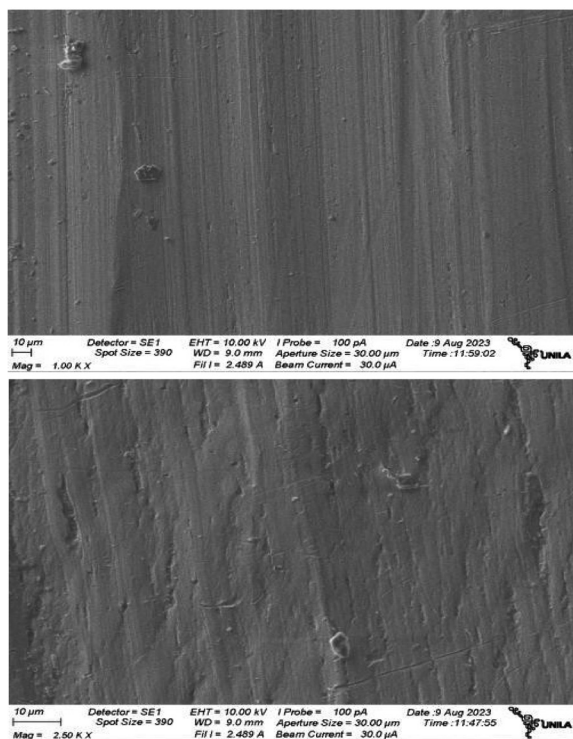


Figure 2. SEM evidences of the AISI 316 L stability in 10 vol% IL electrolyte: (a) without use in water electrolysis (b) after tests with different potential values vs PtQRE.

under these conditions. As shown in Figure 2, the AISI 316L electrode proved to be stable in the system, as there was no significant change in its surface area, which makes it suitable for the system.

The AISI 316 L is a stainless steel with a low carbon content, but with Mo, Ni, Cr and Mn making up a larger part of its composition, which gives it greater resistance to intergranular corrosion. As shown in the current density results, this metal is better than the platinum working electrode studied previously (Padilha 2007) in BMI.BF₄ 10 vol.% aqueous electrolyte. Another important factor is that AISI 316 L costs 384 times less than it.

Metals used as electrocatalysts in this work for water electrolysis in BMI.BF₄ electrolyte need to be tested in other ionic liquids to evaluate their stability and ability to activate the hydrogen production (Argüello 2022).

Conclusion

Research in the area of hydrogen production by water electrolysis has expanded the use of alternative materials, metal alloys, as electrocatalysts in the system. The main objective is to find materials that are efficient and cost less. This work has shown that hydrogen production using 316 L stainless steel is viable, as it has a high current density and efficiency, as well as being stable and the advantage of this metal being cheaper compared to platinum. Despite these results, the tests continue with the expansion of the types of ionic liquids that can be used and the stability of the conditions of the water electrolysis system.

Acknowledgements

The authors acknowledge to Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and PRPPG/UNILA for financial support.

References

- Argüello, S.A; Becker, M.R; Padilha J.C. (2022) Hydrogen production by water electrolysis using TEA.PS-BF₄ ionic liquid and alternative electrocatalysts. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, 9(9): 191–196.
- Dupont, J., de Souza, R.F., Suarez, P.A.Z. (2002) Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chemical Reviews* 102(10): 3667–3692.
- Fiegenbaum, F., de Souza, M.O., Becker, M.R., Martini, E.M.A., de Souza, R.F. (2015) Electrocatalytic activities of cathode electrodes for water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid as electrolyte. *Journal of Power Sources*, 280: 12-17.
- Padilha, J.C., Berthelot, J.R, Gonçalves, R.S., de Souza, M.O., de Souza, R.F. (2007) Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources*, 164: 792-798.
- Padilha, J.C., Martini, E.M.A, Brum, C., de Souza, M.O., de Souza, R.F. (2009) Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction. *Journal of Power Sources*, 194: 482-485.

Simple paper-based electrochemical analytical devices: a practical analysis of the metal ion aqueous media

S. A. B. Simões¹, G. O. Setti², L. F. Marchesi^{1,3}, y M. Sousa Góes^{1*}

¹ Grupo Interdisciplinar em Materiais Avançados e Funcionais (GIMavFun), Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), 85867-900, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

² Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 19060-900, Presidente Prudente, SP, Brasil.

³ Grupo de Estudos em Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (GEIS), Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, 84017-220, Ponta Grossa, PR, Brasil.

*Correio: marcio.goes@unila.edu.br

Keywords: *electrochemistry, (bio)sensors, environmental, heavy metals, paper-based*

Introduction

In the last decades, there is a growing interest in electrochemical devices as efficient, fast, reliable and low-cost (Araujo Andreotti et al., 2019). As a result, different ways of modifying solid electrodes (applied (bio)sensor) have been developed, allowing the production of different types of sensors to meet the growing demand. In this field, paper-based electrochemical analytical devices (ePADs) stand out due to their wide range of applications and versatility in fabrication methods (Ding *et al.*, 2021, Singh *et al.*, 2022). However, understanding how the electrochemical response occurs is one of the challenges for the electrode to have expanded its possibilities, since the response of the electrode depends on the electron flow to chemical changes and/or response electrochemistry (Góes *et al.*, 2012, Tasic *et al.*, 2021). The response of the electrode has variations that depend on the characteristics (structural or morphological) of the material that makes it up. Thus, the response of the electrode depends on the interfaces that make up the whole system. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Square Wave Voltammetry (SWV) are electrochemical techniques to characterize the electron transfer at the electrode-solution interface, i.e. to determine interfacial processes, and also to provide precise information on the double layer capacitance and, in the case of more complex systems (Bard & Faulkner, 2001).

Thus, in this work we approach the use of EIS and SWV as the main tools for electron transfer at the interface of ePADs to detect contaminating metal ions (as copper ions) in aqueous media.

Materials and methods

A white stiff paper was used to support the electrodes. A layer of double crepe adhesive tape was applied over the stiff paper, followed by a layer of low tack transfer tape. The electrode patterns and device edge were then cut using the Craft Cutter printer. The parameters were set to ensure that the blade would cut only the low tack transfer and crepe tape layers without reaching the paper (for the electrode pattern cut), and to finish the cutting process by cutting all the layers (including the paper) to achieve the desired dimensions of the device. The inner adhesive parts were removed to form a negative mask with the electrode patterns. Melted paraffin was then applied to the back of the paper (without the mask) to penetrate the paper fibers and form a hydrophobic layer to limit the area of the sensor that the solution could reach. The paraffin was allowed to dry at room temperature.

The last part of the process was the preparation of the conductive ink and the deposition of the electrodes on the paper. The conductive ink was prepared by manually mixing graphite powder (Vonder) and mineral oil (USP) (60:40 w/w) until a homogeneous paste is achieved. The ink was then applied to the stiff paper by manual screen printing, filling the entire negative mask. Finally, the low-tack transfer was removed and the ePAD was ready for use. EIS measurements were carried out with the same solution and apparatus used for SWV measurements. From the SWV curve obtained for different concentrations,

potential values were selected for EIS analysis.

Results and discussion

As mentioned, this work focuses on obtaining a sensor that is low cost and easy to acquire. The ePAD were built based on de Oliveira *et al.* (2019) and Pradela *et al.* (2020) works. All electrochemical measurements were performed on Autolab PGSTAT128N potentiostat, operated by Nova v 2.1.5 (Metrohm, Herisau, Switzerland) at room

temperature and in triplicate. The electrochemical behavior of the stepwise production process was investigated via Cyclic Voltammetry (CV) to monitor the response electrode based on conductive graphite paste. All steps of the sensor development, CV and EIS of a ferricyanide probe was performed to establish the effectiveness of each stage (Figure 1a-b). CV measurements were carried in KCl buffer (0.5 mol L^{-1}), containing $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ (1:1) and were taken from -0.4 to 0.4 V with a scan rate of 5, 10 and 50 mV s^{-1} at room temperature. The applied potentials for EIS are highlighted (red/gray circles) in Figure 1a.

The results (Figure 1) show that the electrochemical sensor responds adequately to the charge transfer processes that occur at the graphite/electrolyte interface. In Fig. 1a it can be observed the CV response of the modified electrode towards the oxidation/reduction process of the ferricyanide probe. Such response shows that the modification proposed herein was successful accomplished. Increasing the scan rate resulted in an increase in the oxidation/reduction peak current, confirming that the electrode follows the Randles-Ševčík equation (describes the effect of scan rate on the peak current for a CV experiment). Also, a small shift to more positive/negative potential values of the oxidation/reduction peaks with the scan rate is a characteristic fingerprint of the internal film resistance. In this sense, EIS is advantage technique, which can be applied to electrochemical paper-based devices (Tasic *et al.*, 2020). There are two methods in the literature for the treatment of experimental data obtained by EIE. First, of them is a mathematical treatment in which standard Nernst-Planck and Poisson expressions are used to establish the analytical conditions for the various characteristics of the system, such as, for example, the charge transfer resistance and the diffusion coefficient (Bisquert *et al.*, 1999, Lasia, 2001). Second, is to associate the components of an electric circuit (capacitors, resistors and inductors) to electrochemical processes, thus building a circuit that simulates a current response similar to that produced by the electrochemical system under study.

For that work, we using SWV and EIS for a

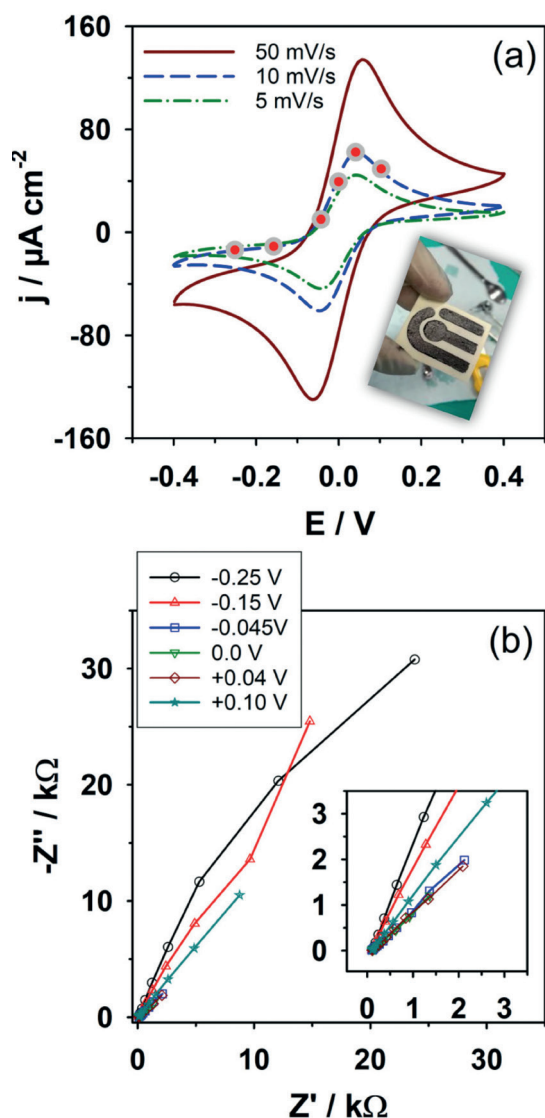


Figura 1. (a) CV (inset sensor) and (b) EIS obtained for ePADs at different concentrations of the copper ions.

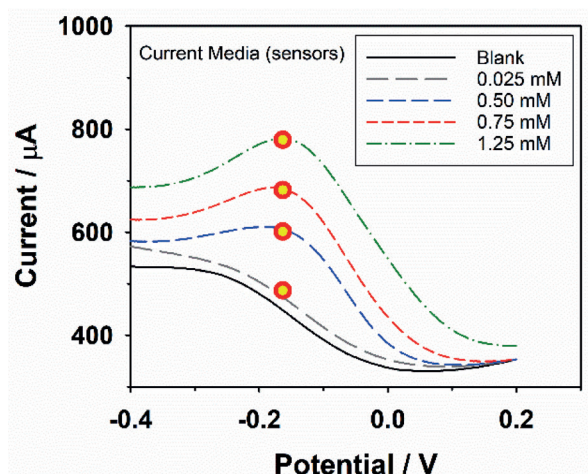


Figure 2. SWV responses obtained for different concentrations of the copper ions.

practical analysis of the metal ion aqueous media, our interest is in the analysis of copper ions. Copper is an essential element for living organisms in small amounts. However, drinking water with high concentrations of the metal can cause nausea, vomiting, abdominal pain, and diarrhea (Trumbo *et al.*, 2001). The performance of the ePAD was evaluated by SWV using the following parameters: 25 Hz (frequency), 100 mV (amplitude), 1 mV (step potential), potential range -0.4 to +0.2 V. The concentrations of $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the range of 0.025; 0.5; 0.75 and 1.25 mmol L^{-1} were analyzed (Figure 2). In the present analysis, we obtained detection limits and quantification results of 0.641 and 2.138 mM, respectively, as composite and/or pure. These values are slightly above the legal limit of 1 mg/L. However, the research has already achieved values well below the detection limit allowed by law, which proves the effectiveness of the sensor for the application.

Figure 3 shows the impedance and capacitance of the ePADs samples in different concentration of the copper ions. It was applied alternating current (AC) frequencies to experiments with variable impedance from 10^5 to 10^{-2} Hz, 20 mV amplitude. The EIS response is directly related to what was observed in the SWV. The complex capacitance plots obtained from the impedimetric Nyquist plots in the concentrations range of 0.025-1.25 mmol

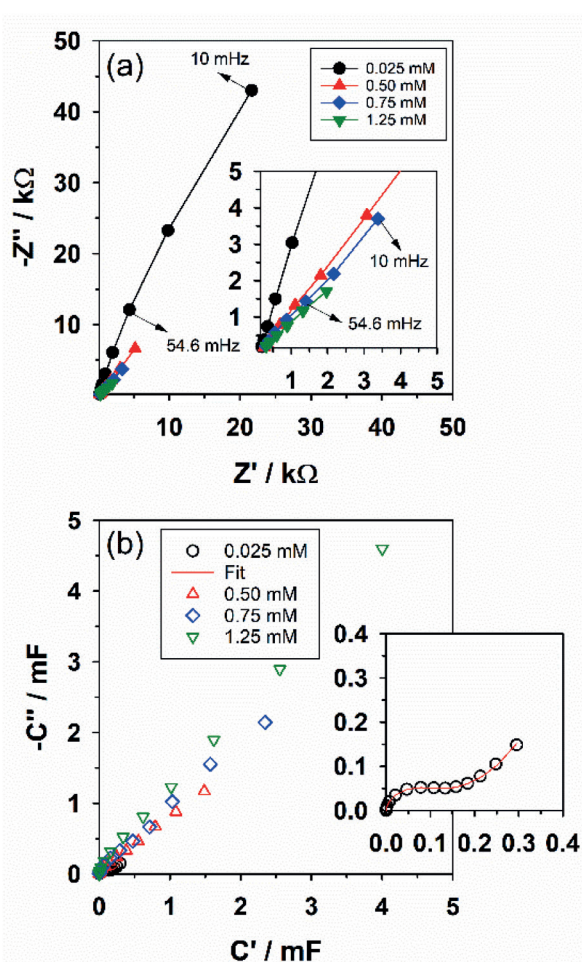


Figure 3. (a) Nyquist impedimetric plots of electron transfer and (b) complex capacitance spectra obtained for different concentration levels of the copper ions.

L^{-1} are presented in Fig. 3b. The capacitance (real (C') and imaginary (C'')) can be extracted from the impedance (real (Z') and imaginary (Z'')) by considering (Sousa Góes *et al.* 2012):

$$C' = \frac{Z''}{\omega |Z|^2} \quad (1)$$

$$C'' = \frac{Z'}{\omega |Z|^2} \quad (2)$$

where is $|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$ and ω is angular frequency.

In general, the electrochemical potential of a solid body (in the case, graphite/oil mineral) and

an electrolyte (analyte) are not equal. In contact, equilibrium would be established by an exchange of species. In the case of an electrolyte with a redox couple in contact with a solid electrode, electron transfer occurs or depends on the case the capacitance effect (Fernandes *et al.*, 2013, Cheng *et al.*, 2023). The exchange of electrons results in a difference in electrical potential between the interface and the electrode bulk, an effect known as "built-in potential". Because the charges in the electrolyte are free to move, the opposing charges arrange themselves at the electrode/electrolyte interface. This inner layer is known as the compact, Helmholtz, or Stern double layer (Bard & Faulkner, 2001). The electrode response is directly associated with the properties of the interfaces that make up the end device.

In general, the linear response of the current to the change in the concentration of copper ions shows that the electrochemical sensor meets the expectation of monitoring ion changes in aqueous media (Figs 2 and 3). In contrast, the response at lower concentrations (e.g., the 0.025 mM concentration) has an electrochemical response dominated by charge accumulation (inset in Fig. 3b). This effect may be directly related to the low charge transfer response in the interface, i.e., due to conductivity (Neethipathi *et al.* 2023). This improvement in response may be related to the synergy of charge transfer at the sensor interfaces, showing potential for application in environmental monitoring.

Conclusion

The results showed that low-cost, easy acquisition and simple production electrochemical sensor based on simple graphite has been archived. The future prospects of the project will be to evaluate the response of the electrodes to other metal ions, to further investigate the electrical response and electron transfer at the electrode-solution interface, and most importantly, to apply it to the analysis of heavy metals in industrial effluents.

Acknowledgements

This work was supported by the CAPES; CNPq; Ar-

aucaria Foundation; FINEP, PPGIES and UNILA/PRPPG. SABS thanks UNILA/PRPPG and CNPq for the fellowship.

References

- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2002). *Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001.
- Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., & Compte, A. (1999). Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochemistry Communications*, 1(9), 429-435.
- Calvo, A. S., & Lopez, M. D. C. B. (2023). Electrochemical Detection of Heavy Metals Based on Nanostructured, or Film-Modified Paper Electrodes. IntechOpen.
- Cheng, T. J., Hsiao, H. Y., Tsai, P. C., & Chen, R. L. (2023). Redoxless Electrochemical Capacitance Spectroscopy for Investigating Surfactant Adsorption on Screen-Printed Carbon Electrodes. *Chemosensors*, 11(6), 343.
- de Araujo Andreotti, I. A., Orzari, L. O., Camargo, J. R., Faria, R. C., Marcolino-Junior, L. H., Bergamini, M. F., Gatti, A., & Janegitz, B. C. (2019). Disposable and flexible electrochemical sensor made by recyclable material and low cost conductive ink. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 840, 109-116.
- de Oliveira, T. R., Fonseca, W. T., de Oliveira Setti, G., & Faria, R. C. (2019). Fast and flexible strategy to produce electrochemical paper-based analytical devices using a craft cutter printer to create wax barrier and screen-printed electrodes. *Talanta*, 195, 480-489.
- Ding, R., Cheong, Y. H., Ahamed, A., & Lisak, G. (2021). Heavy metals detection with paper-based electrochemical sensors. *Analytical Chemistry*, 93, 1880-1888.
- Fernandes, F. C. B., Góes, M. S., Davis, J. J., & Bueno, P. R. (2013). Label free redox capacitive biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 50, 437-440.
- Góes, M. S., Rahman, H., Ryall, J., Davis, J. J., & Bueno, P. R. (2012). A dielectric model of self-assembled monolayer interfaces by

- Capacitive Spectroscopy. *Langmuir*, 28, 9689-9699.
- Lasia, A. (2001). Nature of the two semi-circles observed on the complex plane plots on porous electrodes in the presence of a concentration gradient. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 500(1-2), 30-35.
- Neethipathi, D. K., Beniwal, A., Bass, A. M., Scott, M., & Dahiya, R. (2023). MoS₂ Modified Screen Printed Carbon Electrode Based Flexible Electrochemical Sensor for Detection of Copper Ions in Water. *IEEE Sensors Journal*, 23(8), 8146-8153.
- Pradela-Filho, L. A., Andreotti, I. A., Carvalho, J. H., Araujo, D. A., Orzari, L. O., Gatti, A., Takeuchi, R. M., Santos, A. L., & Janegitz, B. C. (2020). Glass varnish-based carbon conductive ink: A new way to produce disposable electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 305, 127433.
- Singh, S., Wang, J., & Cinti, S. (2022). Review—
an overview on recent progress in screen-printed electroanalytical (bio)sensors. *ECS Sensor Plus*, 1, 023401.
- Tasić, N., Cavalcante, L., Deffune, E., Sousa Góes, M., Paixão, T. R. L. C., & Gonçalves, L. M. (2021). Probeless and label-free impedimetric biosensing of D-dimer using gold nanoparticles conjugated with dihexadecylphosphate on screen-printed carbon electrodes. *Electrochimica Acta*, 397, 139244.
- Tasić, N., Martins, A. B., Yifei, X., Góes, M. S., Martin-Yerga, D., Mao, L., Paixão, T. R. L. C., & Gonçalves, L. M. (2020). Insights into electrochemical behavior in laser-scribed electrochemical paper-based analytical devices. *Electrochemistry Communications*, 121, 106872.
- Trumbo, P., Yates, A. A., Schlicker, S., & Poos, M. (2001). Dietary reference intakes. *Journal of the American Dietetic Association*. 101(3), 294-294.

Comparación de métodos de estimación de entalpías de formación estándar aplicados a alquenos halogenados

P. G. Zucchini ^{1*}, N. B. Caballero ², y M. E. Tuccheri ¹

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata.

² Facultad Politécnica. Campus Universitario – UNA, San Lorenzo, Paraguay, CP 111421

*Correo: pgzucchini@gmail.com

Palabras clave: entalpías de formación, reacciones isodésmicas e isogíricas, DFT, termoquímica

Introducción

La química computacional es una herramienta que permite la estimación de propiedades moleculares, termoquímicas y espectroscópicas cuando no se dispone de información experimental o cuando la misma presenta algunas discrepancias. Es posible la determinación de entalpías de formación estándar mediante el cálculo de energías de atomización totales (EAT) para una dada especie (Ochterski, 2000). Una alternativa a este método es la utilización de reacciones isodésmicas que consiste en reacciones químicas que mantienen el mismo número de enlaces de la misma naturaleza, pero con un cambio en sus disposiciones moleculares al pasar de reactivos a productos (Foresman & Frisch, 2015). Es muy frecuente que estas reacciones también sean isogíricas, es decir procesos en los que se mantiene constante la multiplicidad del espín del sistema, además, de la cantidad de los mismos tipos de enlaces en toda la reacción. De esta forma, las estimaciones que se realizan con este último método eliminan los errores sistemáticos de los cálculos individuales de las moléculas y en general, la precisión de las predicciones suele estar en función a la fiabilidad de los valores experimentales utilizados.

El objetivo de este trabajo es analizar la variabilidad de los resultados que se obtienen al calcular la entalpía de formación estándar, $\Delta_f H^\circ_{(298K)}$, de alquenos halogenados por medio del método de reacciones isodésmicas e isogíricas (RIEI) y a partir del cálculo de EAT.

Materiales y métodos

Los correspondientes parámetros moleculares se determinaron mediante cálculos mecano-cuánticos ab initio (como G4, G3B3, CBS-QB3) y la teoría del funcional de la densidad, DFT (como B3LYP, BMK, M062X, M08HX, MN-15 combinados con la base 6-311++G(3df,3pd)) implementados en el programa Gaussian 16W (Gaussian 16, 2019). Para la determinación de las entalpías de formación estándar se utilizaron el método de RIEI, explicado por Foresman en el manual del software usado (Foresman & Frisch, 2015) y también el cálculo de EAT planteado por Ochterski (Ochterski, 2000).

Resultados y discusión

Los resultados preliminares con B3LYP/6-311++G(3df,3pd) indican que al estimar la entalpía de formación estándar a 298 K del clorobenceno se obtuvo un valor de 52.02 kJ mol⁻¹ por medio del método RIEI y a partir del cálculo de EAT, lo obtenido fue de 90.05 kJ mol⁻¹. El valor aceptado del mismo es 52.30 (±0.21) kJ mol⁻¹ (Ruscic, 2023). Por otro lado, se estimó la entalpía de formación estándar del cloroeteno usando EAT y el método RIEI, con el primero la predicción fue de 32.07 kJ mol⁻¹ mientras que con el segundo se obtuvo 21.58 kJ mol⁻¹ que se encuentra en mejor acuerdo con el valor experimental de 21.79 (±0.27) kJ mol⁻¹, según lo recomendado en las tablas termodinámicas activas (ATCT, 2023).

Esta tendencia, en la que, para el mismo nivel de teoría, el método RIEI predice mejor las entalpías estándares de formación, concuerda con lo descrito por Buendía-Atencio (2011) al notar en el estudio

Tabla 1. Entalpías de formación estándar de alquenos halogenados.

Reactivo	$\Delta_f H^\circ_{(298K)} / \text{kJ mol}^{-1}$
1,3-dicloro-1-propeno	-26.49 (± 7.00)
1-cloro-3-fluoro-2-propeno	-189.71 (± 7.00)
1-cloro-3-fluoro-1-propeno	-185.19 (± 7.00)
1,3-difluoro-1-propeno	-348.63 (± 7.00)

de series de SF_xCl que los valores obtenidos por el método RIEI son más precisos que los obtenidos por el cálculo de EAT para niveles de teoría similar. Se notó además que al aumentar los niveles de teoría en el cálculo de EAT, los valores de las entalpías de formación obtenidas se acercaban más a los valores reportados en la bibliografía y por tanto el método de las reacciones isodésmicas e isogíricas puede ser mucho más óptimo. De esta forma, realizamos la estimación de algunos alquenos halogenados directamente usando RIEI, las cuales se muestran en la Tabla 1. Los resultados preliminares de estas predicciones fueron socializados en el Latinxchem_2021 (Zucchini, Caballero & Tucceri, 2021) y aquí se muestran con las unidades de medida adaptadas en kcal mol. Estos datos obtenidos resultaron novedosos ya que previamente no se encontraban disponibles en la literatura.

Conclusiones

Los valores de entalpías de formación estándar determinados mediante esquemas de reacciones isodésmicas e isogíricas (RIEI) están en mejor acuerdo con los valores existentes en literatura para los niveles de teoría empleados, mientras que los resultados encontrados mediante cálculos de energías de atomización totales (EAT), se acercan más a los valores reportados cuando se emplea un alto nivel de teoría.

El método RIEI permite optimizar el tiempo de cálculo, ofreciendo mayor precisión que EAT cuando se comparan resultados al mismo nivel de teoría y por tanto son menos costosos computacionalmente.

Los resultados termoquímicos obtenidos mediante el método RIEI pueden hacer aportes termoquímicos novedosos cuando no se dispone

de información (como en la Tabla 1) o constituir un aporte para resolver posibles discrepancias de valores existentes en la literatura.

Agradecimientos

Este trabajo tuvo soporte económico de la Universidad Nacional de La Plata (11/X842, 11/X919); del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2018-2523, PICT 2018-3738). P.G.Z. agradece ANPCyT por su beca doctoral.

Bibliografía

- Buendía-Atencio, C. & Cobos, Carlos J. (2011). *Theoretical study of the thermochemistry and the kinetics of the SF_xCl (x = 0 – 5) series*. *Journal of Fluorine Chemistry*, Volume 132, Issue 7, 474-481.
- Foresman, J. B. & Frisch E. (2015). *Exploring chemistry with electronic structure methods*. (3ra Ed.). Copyright Gaussian Inc.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc.,

- Wallingford CT. (2019). Gaussian 16, Revision C.01,
- Ochterski, J. W. (2000). *Thermochemistry in Gaussian*. Copyright Gaussian Inc.
- Ruscic, B. (2023). Active Thermochemical Tables. Argonne National Laboratory. Versión TN 1.130. Disponible en <https://atct.anl.gov>
- Zucchini, P. G., Caballero, N. & Tucceri, M. E. (2019). *Estimation of standard enthalpies of formation of disubstituted propenes and butadienes*. MorreRepositorio de la ACS - Select posters. <https://doi.org/10.1021/scimeetings.3c00464>

Perfil fitoquímico y actividad biológica *in vitro* del extracto crudo etanólico y fracciones de las raíces de la especie *Eryngium horridum* Malme, del departamento de Cordillera, Paraguay

E. B. Cárdenas^{1*}, C. M. Sasaki², F. P. Ferreira³

¹ Laboratorio de Efluentes de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción

² Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Medicina. Laboratório de Doenças Parasitárias, Curitiba – Brasil

³ Laboratorio de Química Orgánica de Productos Naturales de la Universidad Nacional de Asunción,

*Correo: elsacardenas74@gmail.com

Palabras clave: *Eryngium horridum*, extracto etanólico, actividad antioxidante, fenoles totales, hemólisis

Introducción

El consumo de plantas medicinales y aromáticas en el Paraguay es una costumbre proveniente de los guaraníes, que tuvieron una noción extensa tanto del uso como de las propiedades, que aplicaron apropiadamente en la prevención y el tratamiento de enfermedades (Fretes, 2010). La actividad antioxidante de estas plantas es debida principalmente a la presencia de compuestos fenólicos (Hernández, 2020). *Eryngium* es un género con 200-250 especies y es el más distintivo de la familia Apiácea, con su aspecto parecido a un cardo. Entre las especies de este género se encuentra el *Eryngium horridum*, que es una planta herbácea, perenne, nativa, llamada comúnmente Caraguata y es utilizada en la medicina popular como antiinflamatoria en infusión, especialmente las raíces y hojas, de los cuales existen escasos estudios o incipientes publicaciones sobre la identificación y descripción de compuestos activos en la especie. Este trabajo tuvo como objetivo evaluar la actividad biológica *in vitro* y el perfil fitoquímico de las raíces de esta especie.

Materiales y métodos

Las raíces de *E. horridum* Malme, fueron recolectadas en plena inflorescencia en setiembre de 2021, En el punto ubicado en las coordenadas 25.07480556S 57.05655556W. La identificación taxonómica del material vegetal se realizó en el Laboratorio de Botánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN), una muestra de la especie colectada fue depositada en el Herbario de la FACEN para referencia adicional bajo la identificación FACEN N°4979.

La preparación del extracto crudo etanólico (Ec) de *E. horridum*, fue realizada con las raíces secas. Se efectuó la maceración exhaustiva con etanol al 96% en frío y agitación manual diaria durante 4 semanas. Se realizó la extracción fraccionada de compuestos del Ec con los siguientes solventes: éter de petróleo (E1), diclorometano (E2), acetona (E3) y metanol (E4).

Pruebas Cualitativas: para los ensayos se utilizaron el Ec y las fracciones obtenidas E1, E2, E3 y E4. se ensayaron algunos metabolitos secundarios como triterpenos y esteroides (Ramya et al., 2019), saponinas, sesquiterpenlactonas - cumarinas (Castro et al., 2011), flavonoides (Valencia et al., 2017; Rodríguez et al., 2011, Ramya et al., 2019), taninos (Ramya et al., 2019). Alcaloides (Castro et al., 2011; Valencia et al., 2017 y Ramya et al., 2019).

El ensayo de fenoles totales se realizó por el método Folin-Ciocalteu, siguiendo el método de García Martínez et al., (2015), con algunas adaptaciones. Se preparó una curva de calibración con 5 patrones (1,0; 2,0; 4,0; 8,0 y 16,0) mg. L⁻¹ de Ácido Gálico en metanol partiendo de una solución madre de 1.000 mg. L⁻¹.

Ensayos biológicos: Prueba de Actividad Antioxidante (Brand-Williams et al., 1995) Fue realizada una curva de calibración (UV-Vis a 517 nm) con ácido ascórbico de 0 a 100 µg.mL⁻¹. Actividad Hemolítica se trabajó con eritrocitos de sangre humana, como control positivo se utilizó solución al 2% de

Tabla 1-Resumen de resultados de perfil fitoquímico de las raíces de *Eryngium horridum* MALME. (+++) Cambio similar a la muestra control positiva. (++) Cambio significativo con relación a la muestra control positiva. (+) Cambio leve con relación a la muestra control positiva. (-) No hay cambio con relación a la muestra control positiva.

Metabolitos	Pruebas	EXTRACTOS				
		Ec	E1	E2	E3	E4
Alcaloides	Dragendorff	+++	+	-	-	+++
	Mayer	+	+	-	-	+
	Wagner	+++	++	+	-	+
Cumarinas	Baljet	+++	-	+	+	+
Saponinas	Espuma	+++	+	-	-	-
	Shinoda	-	-	-	-	-
Flavonoides	Zn	-	-	-	-	-
	H ₂ SO ₄	+++	+	+	++	+++
Triterpenos y/o esteroides	Libermann-Burchard	+++	+++	+++	++	+
Taninos	FeCl ₃	+	-	-	-	-
	Gelatina sal	-	-	-	-	-
Sesquiterpen Lactonas	Baljet	+++	-	+	+	+

carbonato de sodio disuelto en tampón PBS, como control negativo se empleó solución tampón PBS (Rocha et al., 2012). Actividad Antimicrobiana, con el ensayo de Dilución en Microplaca (Andrews 2001) con modificaciones. Para el estudio se utilizaron los siguientes microorganismos (cepas bacterianas): *Escherichia coli* WDCM 00012, *Salmonella enterica* WDCM 00031, *Pseudomonas aeruginosa* WDCM 00026, *Klebsiella pneumoniae* ATCC BAA-1705, *Enterococcus faecalis* WDCM 00087, *Staphylococcus epidermidis* WDCM 00036 y *Staphylococcus aureus* ATCC6538, *Salmonella typhimurium* ATCC14028, *Micrococcus luteus* ATCC4698, *Bordetella bronchiseptica* ATCC19395. Se utilizó como control positivo: Meropenem (50 mg. mL⁻¹) para bacterias Gram negativas y Ciprofloxacina (25 mg. mL⁻¹) para bacterias Gram positivas. Como control negativo agua purificada.

Resultados y discusión

Los resultados de la evaluación cualitativa preliminar de las raíces de *Eryngium horridum* Malme,

pueden observarse en la Tabla 1. Se han confirmado la existencia de fitoquímicos con actividad farmacológica, específicamente flavonoides y ácidos fenólicos en especie vegetal del género *Eryngium* (Erdem et al., (2015) y Wang et al., 2012). De acuerdo a lo reportado de las partes subterráneas (raíces) de especies de *Eryngium*, evidenció los metabolitos como saponinas triterpénicas, compuestos fenólicos como flavonoides, derivados de cumarinas. detectados en concordancia con los resultados obtenidos por Erdem et al., (2015). Además, se detectó la presencia de triterpenlactonas y cumarinas con el método de Baljet, la presencia de ambos compuestos coincidió con lo mencionado por Erdem et al., (2015).

Los valores de compuestos fenólicos totales se encuentran en la Tabla 2, la mayor concentración se encontró en E3. Se reportaron valores entre 10,71 y 33,38 mg GAE.g⁻¹ en extracto etanólico de partes aéreas de *E. billardieri* (Daneshzadeh, et al., 2020). Marčetić et al. (2014) encontraron que los fenoles totales en las partes aéreas de *E. palmatum* son más elevados (29,0 ± 2,0 mg AG. g⁻¹) que en las raíces (13,9 ± 1,0 mg AG. g⁻¹) en extractos de metanol. Ayuso et al., (2020) determinaron que los ácidos fenólicos fueron los compuestos preponderantes en *E. viviparum* con 38,3 ± 0,8 mg. g⁻¹ y 102 ± 4 mg. g⁻¹ de extracto de partes aéreas y radiculares, 0 {poiu tyrespectivamente, mientras que en este trabajo la concentración para *E. horridum* en la raíz fue de 160 ± 3,95 mg. g⁻¹, mayor al de las especies mencionadas por los autores.

Actividad Antioxidante (Tabla 2): El mayor porcentaje de actividad presentó la fracción soluble

Tabla 2 – Resultados de fenoles totales y de actividad antioxidante de las raíces de *E. horridum* Malme.

Extractos	mg GAE/g extracto	SD ±	% actividad antioxidante	SD ±
Patrón	4,0 ppm	0,00	-	
Ec	20,0	0,70	0,98	0,85
E1	13,0	0,26	-0,65	0,29
E2	74,2	2,92	8,81	2,17
E3	160,6	3,95	20,49	2,01
E4	13,9	0,06	1,94	0,43

Tabla 3 Resultados de actividad antimicrobiana de las raíces de *E. horridum* Malme.

Microorganismos	% inhibición			
	E1	E2	E3	E4
<i>Staphylococcus aureus</i>	48,1	31,6	46,8	18,5
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	20,3	14,7	20,2	26,0
<i>Micrococcus luteus</i>	12,2	20,5	27,6	25,7
<i>E. coli</i>	6,64	9,06	0,65	5,63
<i>Salmonella typhimurium</i>	3,30	16,2	0	0
<i>Bordetella Bronchiseptica</i>	11,8	34,2	39,9	31,3
<i>Enterococcus faecalis</i>	15,4	27,4	35,1	27,9
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	2,50	17,6	24,3	24,0
<i>Pseudomonas aeruginosas</i>	34,4	70,1	46,4	38,3
<i>Salmonella entérica</i>	0	0	0	0

en Acetona (1mg.mL⁻¹), los resultados concuerdan con los compuestos fenólicos totales ensayados. Algunos autores han encontrado actividad antioxidante en diferentes especies de *Eryngium*; como Daneshzadeh et al., (2020) en partes aéreas de *E. billardieri*, (17,25 y 51,63 %), Ayuso et al., (2020) en partes aéreas (25,6%) y radicales (14,9%) del *E. viviparum*, y Wojtanowski et al., (2013) en *E. amethystinum* L. y *E. planum* L. Los resultados reportados en este trabajo se encuentran dentro de los rangos hallados por los autores mencionados.

Actividad Antimicrobiana: como puede observarse en la Tabla 3, *E. horridum* presenta cierta actividad antimicrobiana con algunas de las cepas utilizadas a excepción de la *Salmonella entérica* que no presentó ninguna actividad, mientras que con *Pseudomonas aeruginosas* E2 tuvo una gran influencia inhibitoria sobre el crecimiento de la cepa (70,10 ± 6,5) %. En comparación con Erdem et al., (2015) quienes determinaron que los extractos de *Eryngium* spp. expresaron una amplia actividad antimicrobiana hacia una serie de bacterias como *E. coli*, en este trabajo se obtuvo por debajo del 10% de inhibición y con *S. aureus* por debajo del 50%. Los extractos hidroetanólicos de *E. maritimum*, *E.*

Tabla 4- Resultados de actividad hemolítica de las raíces de *Eryngium horridum* Malme.

Ec		E1		E2		E3		E4	
µg/ mL	%	µg/ mL	%	µg/ mL	%	µg/ mL	%	µg/ mL	%
75	21,3	30	19,0	20	0,15	110	2,32	20	0,15
80	27,8	40	19,6	40	0,41	115	8,69	40	0,82
85	38,9	50	20,5	50	1,18	120	49,4	50	1,03
90	80,0	60	22,1	60	1,23	125	84,4	100	1,28
95	99,0	---	---	---	---	130	97,8	---	---

planum y *E. campestre* (Thiem et al., 2010) y la fracción apolar de un extracto metanol-cloroformo-acuoso de *E. maritimum* (Meot-Duros et al., 2008) mostraron actividad antibacteriana contra *S. aureus*. Los extractos metanólicos y de cloroformo de hojas y raíces de *E. palmatum* también demostraron actividad contra *S. aureus* y *E. coli* (Marčetić et al., 2014).

Los extractos utilizados fueron 1 mg,mL⁻¹. El control positivo dio 100 % y el negativo 0 % para todas las cepas.

Los valores para control negativo = 0% y para control positivo = 100%.

Actividad Hemolítica, como puede observarse en la Tabla 4, a mayor concentración del extracto, mayor porcentaje de actividad hemolítica.

Las diferentes concentraciones de extractos y fracciones utilizadas mostraron actividad hemolítica contra eritrocitos humanos. Se evidenció que Ec = 95 µg.mL⁻¹ y E3 = 130 µg.mL⁻¹ mostraron una capacidad significativa para lisar glóbulos rojos. La fracción E1 mostró baja acción hemolítica, pocas variaciones de actividad entre las concentraciones ensayadas. Fracciones E2 y E4 presentaron porcentajes de hemolisis por debajo del 5%.

Conclusiones

Los resultados sugieren la raíz de *E. horridum* es rica en alcaloides, flavonoides, taninos, saponinas y triterpenoides, además presenta una actividad antimicrobiana significativa para bacterias tanto gram-positivas como gram-negativas. Se evidenció

además que los extractos presentan considerable actividad hemolítica, lo que resulta interesante para la exploración de aplicaciones médicas de la planta.

Se recomienda ampliar el estudio a partes aéreas del vegetal y la identificación de moléculas por técnicas instrumentales como la espectroscopía de masas, espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), entre otros.

Agradecimientos

Al Decano MSc. Constantino Nicolás Guefos, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por el espacio para la realización de este trabajo, al Laboratorio de Química Orgánica de Productos Naturales, Laboratorio de Micología, Laboratorio de Biotecnología y Laboratorio de Instrumental.

Bibliografía

- Ayuso, M., Pinela, J., Dias, M. I., Barros, L., Ivanov, M., Calhella, R. C., & Ferreira, I. C. (2020). Phenolic composition and biological activities of the in vitro cultured endangered *Eryngium viviparum* J. Gay. *Industrial Crops and Products*, 148, 112325.
- Andrews, JM (2001). Determinación de concentraciones inhibitorias mínimas. *Revista de quimioterapia antimicrobiana*, 48 (suppl_1), 5-16.
- Brand-Williams, W., Cuvelier, ME, & Berset, CLWT (1995). Use of a free radical method to assess antioxidant activity. *LWT-Food Science and Technology*, 28(1), 25-30.
- Castro, R. T., Verdecia, E. A., & Tamayo, I. M. (2011). Tamizaje fitoquímico de los extractos alcohólico, etéreo y acuoso de las hojas y tallo de la *Isocarpha cubana* B. *Multimed*, 15(3).
- Daneshzadeh, M. S., Abbaspour, H., Amjad, L., & Nafchi, A. M. (2020). An investigation on phytochemical, antioxidant and antibacterial properties of extract from *Eryngium billardieri* F. Delaroche. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 14(2), 708-715.
- Erdem, S. A., Nabavi, S. F., Orhan, I. E., Daglia, M., Izadi, M., & Nabavi, S. M. (2015). Blessings in disguise: a review of phytochemical composition and antimicrobial activity of plants belonging to the genus *Eryngium*. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 23(1), 1-22.
- Fretes, F. (2010). Plantas medicinales y aromáticas. Una alternativa de producción comercial.
- García Contreras, M. P. (2020). Metabolitos secundarios con actividad antifúngica en la tribu Senecioneae (Asteraceae).
- Hernández Villarreal, P. E. (2020). Obtención de extractos etanólicos de *Eryngium foetidum* y determinación de actividad antioxidante in vitro.
- Oranday, C. A., & Treviño, N. J. F. (2011). Bioprospección de la actividad antimicótica de extractos metanólicos de *Ariocarpus kotschoubeyanus* y *Ariocarpus retusus*. *Polibotánica*, (31), 143-155.
- Meot-Duros L, Le Floch G, Magné C, (2008). Radical scavenging, antioxidant and antimicrobial *Trichomonas vaginalis* activity of saponins from *Quillaja*, *Passiflora*, and *Ilex* species. *Parasitology Research*, 110(6), 2551-2556.
- Ramya, P., Vasanth, PM, Prasad, PV, & Babu, SV (2019). Qualitative phytochemical screening of *Alpinia galangal* L. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 8, 1064-1077.
- Rodríguez, G. R. G., González, G. G. M., Verde, S. M. J., Morales, R. M. E., Rivas, M. C., Oranday, C. A., & Treviño, N. J. F. (2011). Bioprospección de la actividad antimicótica de extractos metanólicos de *Ariocarpus kotschoubeyanus* y *Ariocarpus retusus*. *Polibotánica*, (31), 143-155.
- Rocha, T. D., de Brum Vieira, P., Gnoatto, S. C. B., Tasca, T., & Gosmann, G. (2012). Anti-*Trichomonas vaginalis* activity of saponins from *Quillaja*, *Passiflora*, and *Ilex* species. *Parasitology Research*, 110(6), 2551-2556.
- Thiem, B., Goslinska, O., Kikowska, M., & Budzianowski, J. (2010). Antimicrobial activity of three *Eryngium* L. species (Apiaceae).

- Herba polonica, 56(4).
- Valencia, M., Ancona, J., Reyes, J., García, M., & León, F. (2017). Evaluación de los metabolitos del Noni (*Morinda citrifolia*). *ReIbCi*, 4(4), 16-22.
- Wang, P., Su, Z., Yuan, W., Deng, G. y Li, S. (2012). Componentes fitoquímicos y actividades farmacológicas de *Eryngium* L. (Apiaceae). *Wojtanowski, KK, Skalicka-Woźniak, Krystyna, Głowniak, K. y Mroczek, T. (2013). Detección de los potenciales antioxidantes de extractos polares de frutos de *Eryngium planum* y *Eryngium amethystinum* utilizando el ensayo de ácido β -caroteno-linoleico. *Curr Issues Pharm Med Sci*, 26 (3), 276-278.*

Potencial biológico, químico y nutricional de los hongos comestibles y medicinales del Paraguay

M. Campi^{1*}, C. Mancuello¹, B. Veloso,¹ E, Cristaldo¹, Y. Maubet¹, F. Ferreira²

¹ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Recursos Vegetales área Micología. San Lorenzo, Paraguay.

² Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Recursos Vegetales – Área Química Orgánica de los Productos Naturales. San Lorenzo, Paraguay.

*correo: geraldinecampi@gmail.com

Palabras clave: antioxidantes, bioactivo, compuestos fenólicos, Funga

Introducción

Durante tiempos inmemorables, los hongos (setas) tienen una larga historia de uso nutricional y medicinal en varias culturas en todo el mundo, son reservorios naturales de potentes productos farmacéuticos y ahora son la nueva interfaz para el descubrimiento de alimentos y fármacos (Zeb & Lee, 2021). Los hongos medicinales contienen el potencial farmacológico para tratar varios tipos de patologías como enfermedades cardíacas, diabetes, tumores, sepsis, trastornos inmunomoduladores y trastornos metabólicos (Park & Lee, 1999; Lindequist, Niedermeyer & Jülich, 2005). Todo esto sumado a sus cualidades nutricionales, cataloga a los hongos como un alimento nutraceutico beneficioso para el hombre. Los estudios de la composición química y nutricional de los hongos nativos del Paraguay ha tenido un crecimiento sostenido en los últimos años (Campi et al., 2021, 2023 a,b) y se ha demostrado que son excelente fuente de antioxidantes, vitaminas y nutrientes. Sin embargo, la diversidad de la Funga del Paraguay es tan elevada que varios grupos de hongos necesitan ser prospectados para evaluar sus propiedades. Con la finalidad de dar a conocer el potencial biotecnológico de los hongos comestibles y medicinales del Paraguay, se presenta una revisión de las características biológicas, químicas y nutricionales de los géneros *Ganoderma*, *Phlebopus*, *Phellinotus*, *Fomes* e *Inonotus* endémicos del Neotrópico.

Materiales y métodos

Para la revisión bibliográfica se tuvo en cuenta artículos publicados entre 2018 al 2023 en temas concernientes a las propiedades químicas, biológicas y nutricionales de los hongos de los géneros *Ganoderma*, *Phlebopus*, *Phellinotus*, *Fomes* e *Inonotus*, tomando en cuenta solo a las especies endémicas del Neotrópico. También se presentan datos inéditos de las propiedades biológicas de las especies *Fomes* sp e *Inonotus* sp y la caracterización química de especies del género *Phellinotus* correspondientes a trabajos de investigación del Laboratorio de Micología de la FACEN.

Resultados y discusión

Las especies *Ganoderma lucidum*, *Fomes fomentarius* e *Inonotus obliquos* son estudiados ancestralmente debido a sus propiedades medicinales. Estas especies representativas son nativas de Europa del Este y/o Asia. En el Neotrópico contamos con especies del mismo género sin evaluación de sus propiedades. Trabajos recientes demuestran el potencial nutricional, químico y biológico de varias especies autóctonas de la región, las cuales representan un acervo biológico atractivo en el área de la biotecnología.

Phlebopus beniensis es una especie recientemente catalogada como silvestre comestible (Campi et al., 2023), es bajo en grasas, alto en proteínas y rico en fibra dietética, además de ser una fuente de compuestos fenólicos y antioxidantes. Las especies de *Ganoderma*: *G. australe*, *G. tuberculosum*, *G. multicornum* y *G. sessile* presentan excelente fuente de antioxidantes (16-95% de actividad antioxidante) (Campi et

Tabla 1. Resultados de la evaluación de compuestos la actividad antioxidante de los basidiomas.

Género	Capacidad antioxidante	Actividad antimicrobiana
<i>Ganoderma</i>	16-95 %	Baja
<i>Fomes</i>	93 %	Intermedia
<i>Inonotus</i>	86 %	Alta
<i>Phellinotus</i>	86%	Baja

al., 2021) como así también la especie *Phellinotus* sp (94%) (Tabla 1).

Las moléculas bioactivas más relevantes reportadas en nuestros estudios para estos géneros son los ácidos grasos de la serie omega (ω -6, ω -7 y ω -9) compuestos fenólicos como la Hidroquinona, Pirocatecol, derivados del ácido cinámico entre otros.

Conclusiones

Mundialmente la industria alimenticia y farmacéutica de los hongos comestibles y medicinales, mueven un valor aproximado de 2.2 billones de dólares anuales. Paraguay cuenta con “hotspots” de diversidad de hongos importantes y reportes preliminares y resultados actuales del equipo de investigación en Micología, comprueban el potencial biológico, químico y nutricional de los hongos comestibles y medicinales nativos del Paraguay. Los trabajos de bioprospección revelaron el potencial químico, biológico y nutricional de los hongos medicinales y comestibles nativos del Paraguay, lo que alienta al seguimiento y fortalecimiento de esta línea para el descubrimiento de nuevos recursos endógenos útiles para el hombre.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento de esta investigación y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN) por las instalaciones prestadas.

Bibliografía

Campi, M., Mancuello, C., Ferreira, F., Maubet, Y., Cristaldo, E., & Robledo, G. (2021). Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Four Native Species of the Ganodermataceae Family (Agaricomycetes) from Paraguay. *International journal of medicinal mushrooms*, 23(8), 65–76. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushrooms.2021039298>

Campi, M., Mancuello, C., Maubet, Y., Cristaldo, E., Veloso, B., Ferreira, F., ... & Robledo, G. (2023a). Biochemical, nutritional, and toxicological properties of the edible species *Phlebopus beniensis* with ethnomycological notes from Paraguay. *Brazilian Journal of Food Technology*, 26, e2022126. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.12622>

Campi, M., Mancuello, C., Ferreira, F., Ferreira, W., Maubet, Y., Cristaldo, E., Vantrate, B., Benítez, D., Granados, A., & Robledo, G. (2023b). Chemical Profile and Biological Potential of *Hornodermoporus martius* (Agaricomycetes) from Paraguay. *International journal of medicinal mushrooms*, 25(3), 63–74. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushrooms.2022047223>

Lindequist, U., Niedermeyer, T. H., & Jülich, W. D. (2005). The pharmacological potential of mushrooms. *Evidence-based complementary and alternative medicine*, 2, 285-299.

Park, W. H., & Lee, H. D. (1999). *Illustrated book of Korean medicinal mushrooms*. Kyo-Hak Publishing Co., Seoul, Korea, 622.

Zeb, M., & Lee, C. H. (2021). Medicinal properties and bioactive compounds from wild mushrooms native to North America. *Molecules*, 26(2), 251. <https://doi.org/10.3390/molecules26020251>.

Evaluación de la berberina, triptólido y ácido betulínico mediante simulaciones computacionales como potencial inhibidor de nucleolinas

E. Gayozo^{1*} y L. Rojas²

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología, Laboratorio de Mutagénesis, Carcinogénesis y Teratogénesis Ambiental, San Lorenzo, Paraguay.

²Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Microbiología Industrial, San Lorenzo, Paraguay.

*Correo: elviologo@gmail.com; egayoso@facen.una.py

Palabras clave: *Compuestos naturales, Anticancerígenos, Quimioinformática, Dinámica molecular.*

Introducción

La nucleolina es la proteína más abundante en los nucleolos (~90%) y cumple funciones importantes como la transcripción y el tráfico del ARNr, nucleogénesis, así como la participación en el ensamblaje de ribosomas (Tajrishí et al., 2011; Berger et al., 2015). En células cancerosas presentan una expresión alterada localizándose abundantemente en el citoplasma y en la superficie celular, por lo que los investigadores correlacionan su sobreexpresión y abundancia con la carcinogénesis, específicamente por su intervención en los procesos de proliferación y crecimiento celular (Berger et al., 2015; Chen & Xu, 2016). Las nucleolinas presentes en la superficie celular son capaces de irrumpir procesos apoptóticos, promoviendo de esta manera la división descontrolada de las células tumorales (Berger et al., 2015; Chen & Xu, 2016). La regulación de las actividades de esta proteína es capaz de generar la inhibición de la proliferación de células cancerígenas y desencadenar la apoptosis de estas células (Meng et al., 2011; Chen & Xu, 2016).

Recientemente, se ha propuesto a la nucleolina como blanco terapéutico para la búsqueda y desarrollo de posibles nuevos anticancerígenos a partir de compuestos/productos naturales (Watanabe et al., 2010; Wang et al., 2018). Por ello, en esta investigación se propuso como objetivo principal evaluar a la berberina, triptólido y ácido betulínico, moléculas con actividades proapoptóticas importantes, con potenciales acciones inhibitorias del sitio activo de las nucleolinas mediante el empleo de herramientas como el acoplamiento molecular y las simulaciones de dinámica molecular en modelos atomísticos, los cuales permiten generar aproximaciones altamente confiables en pruebas computacionales a los bioensayos *in vitro* e *in vivo*.

Materiales y métodos

Las simulaciones computacionales de acoplamiento molecular y dinámica molecular se llevaron a cabo entre la nucleolina y los compuestos berberina, triptólido, ácido betulínico, en los que se determinaron valores de ΔG (energía libre de Gibbs de interacción) y $K_{d\text{calc}}$ (constante de disociación estimada), como control del estudio se empleó a la oridonina. Las condiciones de las simulaciones computacionales empleadas en este estudio fueron las descritas por Giménez et al. (2022), y por Gayozo & Rojas (2023).

Los datos de ΔG obtenidos fueron analizados mediante el test de Kruskal-Wallis y la prueba post-hoc de Dunn, en ambos casos con $P < 0,05$ de nivel de significancia, para ello se empleó el programa PAST v. 4.10 (Hammer et al., 2001).

Resultados y discusión

Las pruebas de acoplamiento molecular revelaron que tanto la berberina, el triptólido y el ácido betulínico presentaron valores de energía libre de interacción significativamente favorables ($P < 0,001$) con el dominio activo de la nucleolina en comparación a lo obtenido con el control (**Fig. 1**).

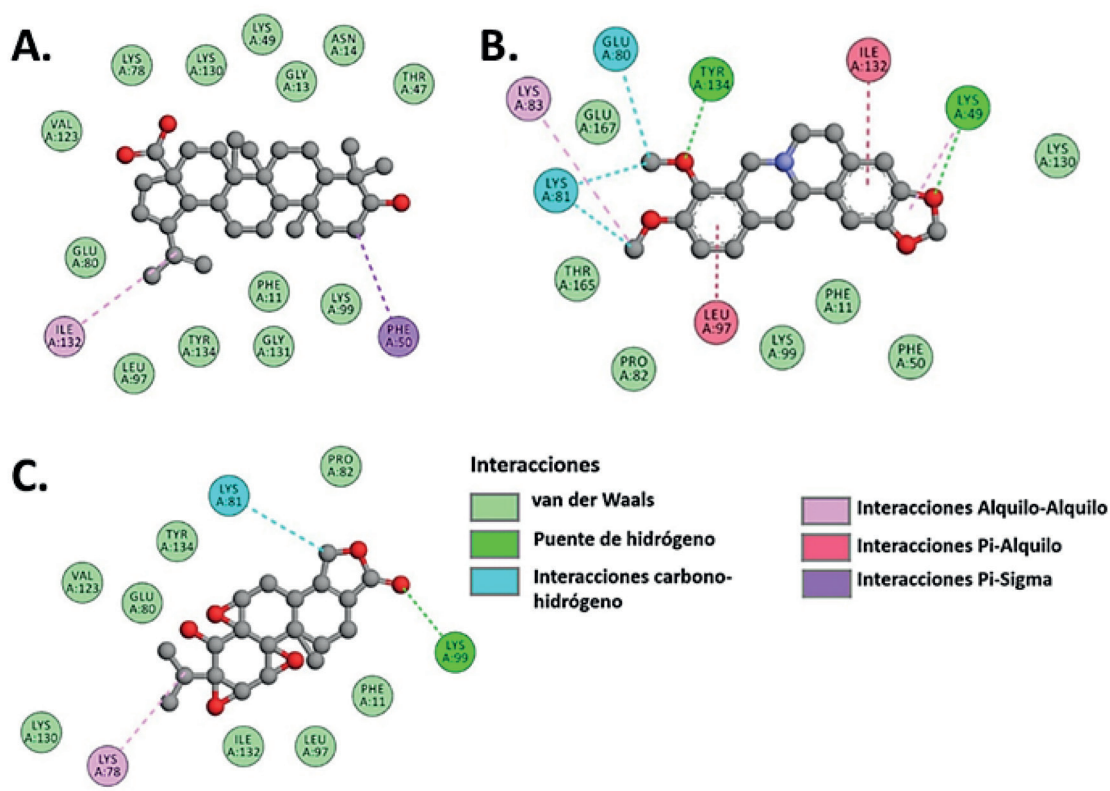


Figura 1. Representaciones bidimensionales de los complejos **A)** ácido betulínico-nucleolina. **B)** berberina-nucleolina. **C)** triptolide-nucleolina.

Estos compuestos también demostraron una disminución en la $K_{d\text{calc}}$ de cada complejo en comparación a lo registrado con el control, así también valores óptimos ($\leq 0,3$) de eficacia del ligando (EL) (Hopkins et al., 2014; Onawole et al., 2018) (Tabla 1).

Las simulaciones de dinámica molecular revelaron una mayor estabilidad principalmente en los complejos berberina-nucleolina y triptolide-

nucleolina los cuales demostraron, en el tiempo simulado, menores promedios de RMSD (Desviación Raíz Cuadrática Media), con valores de $2,83\pm 0,58$ y $2,71\pm 0,49$ Å, respectivamente (Fig. 2).

Sin embargo, el complejo ácido betulínico-nucleolina reveló un ligero aumento en los promedios de RMSD en comparación a los demás complejos, con un valor de $2,93\pm 0,92$ Å.

Se registraron mayores fluctuaciones en re-

Tabla 1. Energía libre de unión (ΔG) y constante de disociación ($K_{d\text{calc}}$) y eficacia del ligando (EL) en las pruebas de acoplamiento molecular. *** $P<0,001$.

Compuestos	ΔG unión (kcal.mol ⁻¹)	$K_{d\text{calc}}$ (μM)	EL (kcal.mol ⁻¹ /átom.pes. ⁻¹)
Oridonina	-8,56±0,14	0,94±0,22	0,2
Ác. betulínico	-9,73±0,04***	0,14±0,01	0,2
Berberina	-8,91±0,03***	0,52±0,025	0,3
Triptolide	-8,57±0,05***	0,91±0,07	0,3

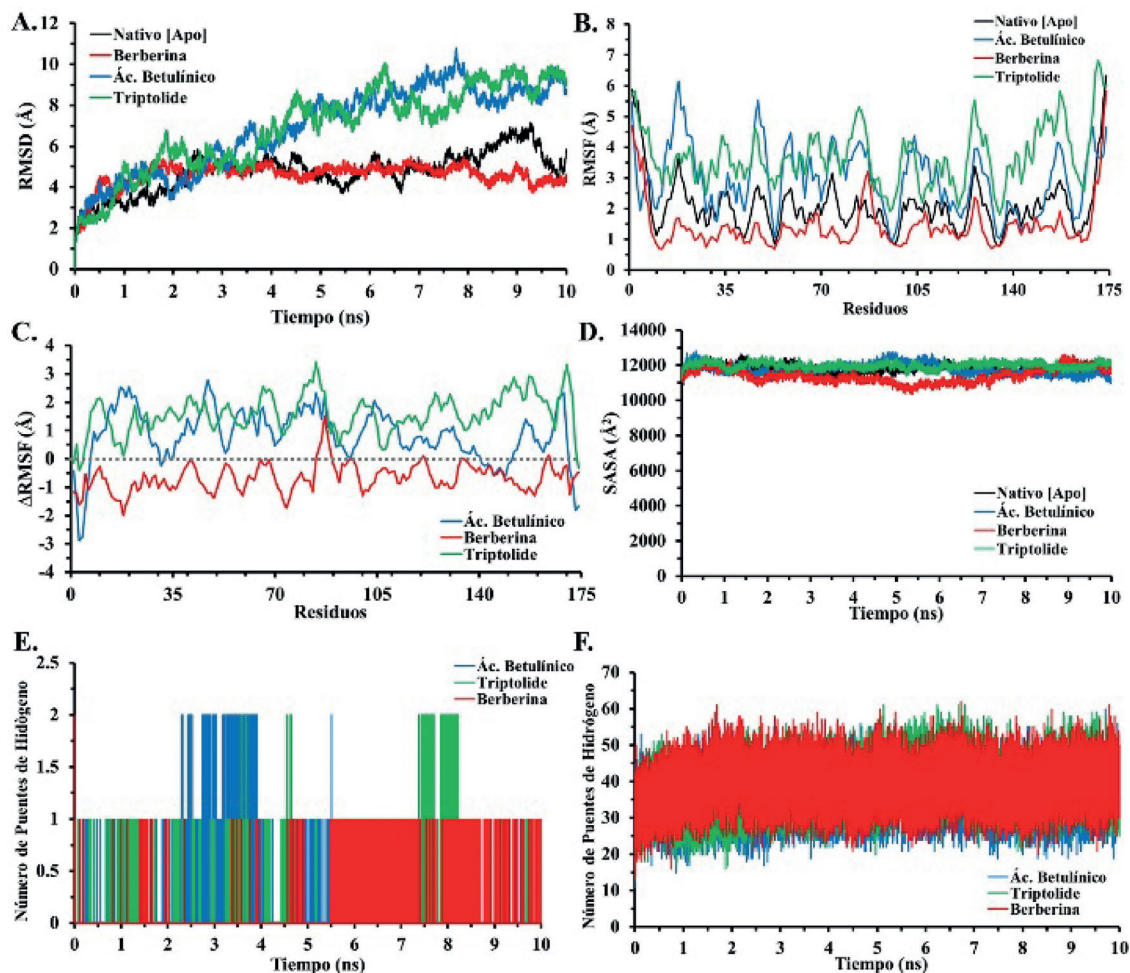


Figura 2. Simulaciones de dinámica molecular, raíz de la desviación cuadrática media (RMSD) (A), raíz de la fluctuación cuadrática media (RMSF) (B), variación de la raíz de la fluctuación cuadrática media (Δ RMSF) (C), superficie accesible al solvente (SASA) (D), puentes de hidrógeno (E), puentes de hidrógeno totales (F).

siduos presentes en las regiones Phe17-Ile28, Ala98-Lys104, Glu149-Ser161, grandes fluctuaciones en el residuo Gly127 en el complejo berberina-nucleolina, lo cual se puede observar en los valores de RMSF, lo cual fue reconfirmado en las fluctuaciones relativas de los complejos (Δ RMSF). Los valores de superficie accesible al solvente (SASA) evidenció un ligero aumento en el complejo ácido betulínico-nucleolina con un promedio de $12186,02 \pm 316,88 \text{ Å}^2$.

Estos valores sugieren un mayor acceso del solvente en la nucleolina, debido a la presencia de los compuestos en el sitio activo. El cálculo de la ener-

gía libre de Gibbs de interacción (ΔG) de los complejos seleccionados reveló resultados favorables de interacción solo en el complejo formado entre la berberina y la nucleolina, con valores promedio de $-15,76 \pm 5,50 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Esto también se pudo constatar en los valores promedio de RMSD, RMSF y SASA, los cuales ofrecen informaciones sobre la estabilidad de los complejos proteína-ligando.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio evidencian que la berberina, el ácido betulínico y el triptolide presentan afinidades de unión a las nucleolinas, sin

embargo, solo la berberina exhibe interacciones estables y favorables con la nucleolina, demostrando aptitudes para su estudio *in vitro* e *in vivo* en proyecciones futuras.

Agradecimientos

Expresamos nuestros agradecimientos al Programa Nacional de Incentivo a los Investigadores (PRO-NII) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo. También expresamos nuestros agradecimientos al Grupo de Investigación en Biología Computacional y Bioinformática Estructural (GIBCBE) y a la FACEN por el apoyo en la investigación.

Bibliografía

- Berger C. M., Gaume X., Bouvet P. (2015). The roles of nucleolin subcellular localization in cancer. *Biochimie*, 113, 78-85.
- Chen Z., Xu X. (2016). Roles of nucleolin: Focus on cancer and anti-cancer therapy. *Saudi medical journal*, 37(12), 1312–1318.
- Gayozo-Melgarejo, E., & Rojas-Aguadé, L. (2023). Evaluación computacional de las interacciones de compuestos naturales y el dominio unión al ARN de las nucleolinas utilizando acoplamiento molecular y simulaciones de dinámica molecular. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 47(183), 385–399.
- Giménez, S., Gayozo, E., Marín Insfrán, L. (2022). Detección *in silico* de fitomoléculas con potenciales actividades inhibitorias de Nucleolinas (NCL). *Steviana*, 14(1), 18-33.
- Hammer O., Harper D. A. T., Ryan P. D. (2001). PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1), 9.
- Hopkins A. L., Keserü, G. M., Leeson P. D., Rees D. C., Reynolds C. H. (2014). The role of ligand efficiency metrics in drug discovery. *Nature reviews Drug discovery*, 13(2), 105-121.
- Onawole A. T., Kolapo T. U., Sulaiman K. O., Adegoke R. O. (2018). Structure based virtual screening of the Ebola virus trimeric glycoprotein using consensus scoring. *Computational Biology and Chemistry*, 72, 170-180.
- Tajrishi M. M., Tuteja R., Tuteja N. (2011). Nucleolin: The most abundant multifunctional phosphoprotein of nucleolus. *Communicative & integrative biology*, 4(3), 267-275.
- Wang J., Wu J., Li X., Liu H., Qin J., Bai Z., Chi B., Chen X. (2018). Identification and validation nucleolin as a target of curcumin in nasopharyngeal carcinoma cells. *Journal of proteomics*, 182, 1-11.
- Watanabe T., Hirano K., Takahashi A., Yamaguchi K., Beppu M., Fujiki H., Suganuma M. (2010). Nucleolin on the cell surface as a new molecular target for gastric cancer treatment. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 33(5), 796-803.

Studying the structural architecture of a new metallic complex of bioinorganic relevance based on a bioactive natural ligand

Leandro A. Moraes^{1*}, Larissa L. A. da Silva¹, William G. N. Melo¹, Cintia C. D. Adão^{1,2}, Juciely M. Reis^{1,2}, Daniela C. M. Rodrigues¹ and Ademir dos Anjos^{1,2}

¹CDTEQ. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Naviraí, MS, Brazil.

²PGRN. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, MS, Brazil.

*Correo: leandrovalves2020@gmail.com

Keywords: complex geometry, bioactive naphthoquinone, biomedicine

Introduction

The introduction of metal ions into biological systems as a mean of treating illnesses is one of the main subdivisions of bioinorganic chemistry. Although areas of natural sciences such as medicinal inorganic chemistry are considered recent, historically the use of metals for pharmaceutical purposes dates back to ancient Mesopotamian, Egyptian, Indian and Chinese civilizations (MJOS & ORVIG, 2014). Regarding the synthesis and characterization of new natural products as chemotherapeutic agents, quinones tend to stand out. This family has important chemical characteristics, mainly when it comes to its redox behavior, and this property is the most notable in scientific circles due to its several promising benefits (SON et al., 2016). Among the quinones, lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) extracted from the Henna plant (*Lawsonia inermis*), has antifungal, antibacterial and antioxidant activities. Currently, various lawsone complexes have already been reported in the literature as potential biomedical agents (HIJJI, BARARE, ZHANG, 2012). When it comes to important metal ions, magnesium ion is one of the most prominent, this plays the role of a cofactor for more than 300 enzymes and regulates a series of fundamental functions, such as muscle contraction, neuromuscular conduction, glycemic control, myocardial contraction, and blood pressure. Therefore the ability to combine quinones compounds with ions of different oxidation states allows these new chemical entities to play important roles in biological systems. Then, the synthesis of a new lawsone-Mg(II) complex is suggested (GRAY, 2003; ORASMOS-ROYO et al., 2013).

Materials and methods

The synthesis of the lawsone-Mg(II) coordination complex was carried out in 2:1 stoichiometry (ligand/metal) using methyl and ethyl alcohols as solvents. In the first stage, 0.0897 g of lawsone were solubilized in ethyl alcohol until completely solubilized and then 0.0536 g of magnesium acetate tetrahydrate, previously solubilized in methyl alcohol, was added. The reaction was carried out under stirring and heating (60 °C) for 40 minutes at pH 5.0. From the resulting solution, a microcrystalline dark red precipitate was formed, which was washed and filtered with chloroform.

The melting temperatures of the ligand and the complex were obtained in a TECNOPON device, model PFM-II, with capacity for three simultaneous samples by dry heating, using a closed glass capillary and a thermometer with a maximum temperature of 360 °C, the procedures were carried out at the “Centro de Desenvolvimento de Tecnologias Químicas” (CDTEQ) of UEMS located at the Naviraí Unit (LBBTEC/CDTEQ/Naviraí).

The ligand and complex solubility test was evaluated by weighing approximately 1.0 mg of each compound and adding a volume of 2.0 mL of solvent. Distilled water and solvents of different polarities were used (acetone, acetonitrile, chloroform, dichloromethane, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, ethanol, ethyl ether, hexane, isopropanol, methanol). The procedures were carried out at LBBTEC/

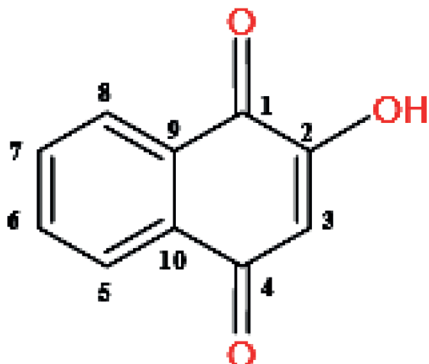


Figura 1. Chemical structure of lawsone and carbon numbering.

CDTEQ/Naviraí.

The spectra in the infrared region (4,000 to 650 cm^{-1}) were obtained on a Nicolet iS50 spectrometer, from Thermo Scientific, with an attenuated reflectance accessory (ATR, Smart OMNI-Sampler model with spherical Ge crystal) and DTGS KBr detector, and the following parameters were used in data collection: resolution of 4 cm^{-1} , 64 scans, iris opening of 150, automatic gain, optical speed of 0.4747. The procedures were carried out at LBBTEC/CDTEQ/Naviraí.

Electronic spectra in the Ultraviolet and Visible regions were obtained on a Varian model Cary 50 spectrophotometer, with operations carried out at LBBTEC/CDTEQ/Naviraí. The analyzes were carried out with a concentration of 2.5×10^{-5} mol L⁻¹ (ligand and complex) using methanol (HPLC) as solvent and quartz cells with a capacity of 4.0 mL with a 1.0 cm path length.

The determination of the percentages of carbon, hydrogen and nitrogen in the complex was carried out on a Perkin Elmer CHN 2400 elemental analyzer, carried out at the Analytical Instrumentation Center of the Chemistry Institute of the University Of São Paulo (USP), using the complex sample properly purified.

Results and discussion

The results obtained where melting point of the compound was over 360°C, which differs from that attributed to the free ligand which has a melting point of 190°C. Solubility test indicated

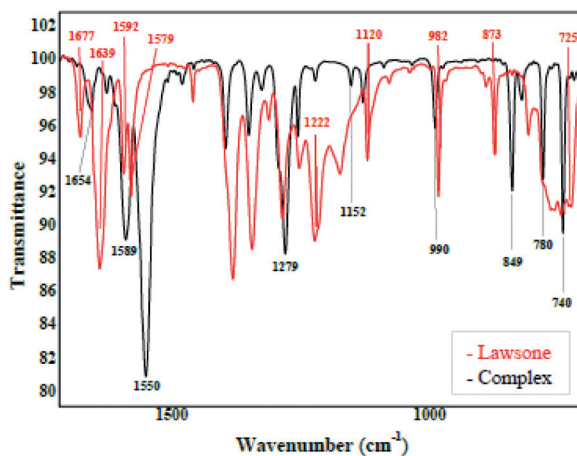


Fig. 2. Comparative vibrational spectrum in the infrared region between lawsone and complex expanded in the range of 1700 to 650 cm^{-1} .

that the metal complex was better solubilized in polar solvents, while the lawsone has a greater solubility range in the various solvents used.

The Infrared vibrational spectroscopy showed that there were several changes in the stretching and angular deformation when comparing the free ligand with the metal complex, indicating that the coordination of the metal ion with the lawsone occurs by the carbonyl oxygen C1 and the phenolic oxygen C2 (**Fig.2**).

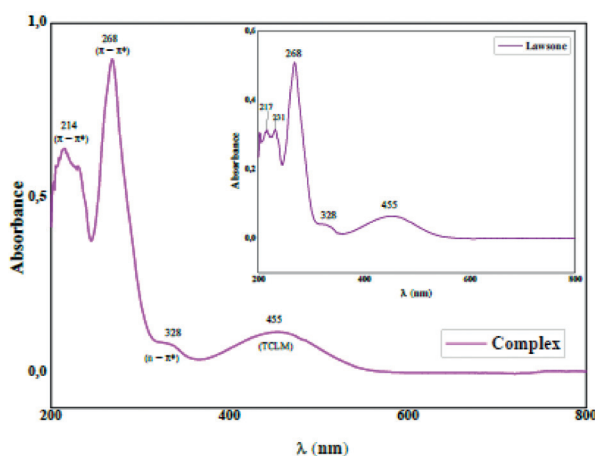


Figura 3. Comparative electronic spectrum of the complex, using methyl alcohol as solvent at concentrations of 2.5×10^{-5} mol L⁻¹, and lawsone spectrum in the same solvent and concentration.

Table 1. Experimental and theoretical percentages of carbon and hydrogen for the $[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{Lawsone})_2]$ complex.

Complex	% C		% H	
	Theoric	Experimental	Theoric	Experimental
$[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{Lw})_2]$	64,82	63,88	2,72	2,68

Another important change observed was the disappearance of an intense band in the spectrum of the complex at 3175 cm^{-1} , which is apparent when compared to that in the spectrum of the “free” ligand.

In the electronic absorption spectroscopy in the UV-Vis region, there were hypsochromic shifts observed (**Fig. 3**) for the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic rings and the quinonoid system, as well as the occurrence of hyperchromism in the $n \rightarrow \pi^*$ from the carbonyl groups.

The results from the elemental analysis were appropriate when compared to the theoretical calculations for the new compound, as it indicates that the synthesized complex was obtained in 2:1 stoichiometry (ligand/metal), making it possible to suggest its molecular formula $[\text{Mg}^{\text{II}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_2]$, $([\text{Mg}^{\text{II}}(\text{Lawsone})_2])$ with a molar mass equivalent to 370.60 g mol^{-1} .

Conclusions

Given the results observed, it can be assumed that the physicochemical, spectroscopic and elemental analyzes present significant differences in the values relating to the complex and lawsone. The samples subjected to the analyzes demonstrated different melting points, different solubility in many solvents. In infrared vibrational spectroscopy, several changes in the stretching and angular deformation were seen when comparing the free ligand with the metal complex. In the

electronic absorption spectroscopy in the UV-Vis region, characteristics of hypsochromism and hyperchromism were seen. Lastly in elemental analysis the calculated theoretical values are similar to those obtained in the test, confirming the percentages of carbon and hydrogen of the new metal complex.

Acknowledgements

We appreciate the support of FUNDECT/MS, CAPES, PIBIC/UEMS/CNPq, UEMS and GBBTEC.

References

- Gray, H. B. (2003). Biological inorganic chemistry at the beginning of the 21st century. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(7), 3563–3568.
- Mjos, K. D., & Orvig, C. (2014). Metallodrugs in Medicinal Inorganic Chemistry. *Chemical Reviews*, 114(8), 4540–4563.
- Oramas-Royo, S., Torrejón, C., Cuadrado, I., Hernández-Molina, R., Hortelano, S., Estévez-Braun, A., & de las Heras, B. (2013). Synthesis and cytotoxic activity of metallic complexes of lawsone. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 21(9), 2471–2477.
- Son, E. J., Kim, J. H., Kim, K., & Park, C. B. (2016). Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(29), 11179–11202.
- Yousef Hiji, Belygona Barare, & Zhang, Y. (2012). *Lawsone (2-hydroxy-1,4-naphthoquinone) as a sensitive cyanide and acetate sensor*. 169, 106–112.

Evaluation of antiproliferative and antimicrobial properties of natural naphthoquinone and its silver(i) metallic complex

Larissa L. A. da Silva^{1*}, Leandro A. Moraes¹, William G. N. Melo¹, Cintia C. D. Adão^{1,2}, Juciely M. Reis^{1,2}, Natália A. Cabeza^{1,2}, Ana L. T. G. Ruiz³, Daniela C. M. Rodrigues¹ and Ademir dos Anjos^{1,2}

¹CDTEQ. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Navirai, MS, Brazil.

²PGRN. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Dourados, MS, Brazil.

³FCF. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil.

*Correo: larihlorrynealves@gmail.com

Keywords: antineoplastic properties, bactericidal activity, lapachol

Introduction

Naphthoquinones are versatile organic compounds, which are part of an important class of natural products known as quinones, structurally characterized by their presentation as conjugated cyclic dienones, with isomers being the most common (Castro, et al., 2008). Lapachol is a functional naphthoquinone from natural sources, which can be easily obtained by extracting a variety of *Tabebuia* sp. (Bignoniaceae), commonly known as "ipê", is abundant in Brazil and South America. Lapachol has a variety of biological activities, such as: anti-cancer cell effect of the esophagus, antibacterial activity, elimination of trypan (Verma, 2006).

Man began to manipulate and use metals found in nature, such as silver. Researchers believe that silver was the third metal discovered and used by man, after gold and copper (SOUZA, *et. al.* 2013). Silver and its compounds have several applications in medicine. An example is water purification, due to the antibacterial and antifungal activity of Ag⁺ ions. Sulfadiazine, a silver-derived drug, is widely used in the treatment of infections in burn patients. This drug is especially effective against *Pseudomonas aeruginosa*, a common organism in burn infections (Souza, *et. al.* 2005). In addition, silver compounds are used in the coating of catheters, heart valves, and other medical devices to prevent the development of microbial biofilm (Oliveira, 1974). Therefore, this work describes the study of the biological properties (antimicrobial and antiproliferative) of the natural ligand lapachol and its metal complex containing the silver(I) ion.

Methodos

Lapachol Extraction

Lapachol was extracted from ipê sawdust [23]. In a typical procedure, 500 mL of CH₂Cl₂ solution was added to 100 g of ipê sawdust and kept under stirring and heating (39 °C) for 30 min. Afterward, the mixture was filtered, and the solution was reduced with a rotary evaporator. The extract was purified by recrystallization from ethanol and water. Yield: 40% relative to the crude extract; melting point: 139 °C; IR data (photoacoustic detection, cm⁻¹): 3351 (*s*), 1643 (*s*), 1662 (*s*), 1050 (*w*), 1271 (*m*), 1593 (*m*), 2973 (*w*), 2854 (*w*), 2912 (*w*) (Oliveira et. al., 2021).

Synthesis of the Lawsone-Ag(I) Complex

The synthesis of the complex [Ag^I(lap)] was performed in 1:1 stoichiometry (lapachol/AgNO₃) using ammonium hydroxide and water as solvents. In the first step, the ligand was solubilized in NH₄OH and the silver salt in H₂O, and they were mixed and taken for heating and constant agitation until the total volatilization of the ammonia. The pH was controlled until it was neutral. It was observed that a dark red solid was obtained.

Antimicrobial Activity

The antimicrobial tests followed the procedures described by Santos *et al.* (2014). The minimal inhibitory concentration (MIC) was determined by broth macrodilution method. Initially, compound dilutions were performed (organic ligands and metal complexes) in the solvent with the best solubility, and nine concentrations were adjusted by serial dilution 2:1 (1000, 500, 250, 125, 62.5) and intermediary values obtained (600, 400, 300, 200).

The following inocula were produced using bacterial colonies with incubation times, not superior to 24 h, adjusted to the McFarland standard solution of 0.5 of bacterial turbidity, in a concentration of 1.5×10^8 CFU/ml (colonies forming unities for milliliter) and, following, the concentration of 5×10^5 CFU/ml with Luria-Bertani broth. For the determination of the MIC, an aliquot of 1 ml of each test solution was poured in each test tube (in the specified concentrations) as well as 1 ml of the bacterial suspension, except in the negative control tube. The tubes were incubated at $35 \pm 2^\circ\text{C}$ for 20 h, and afterwards the turbidity (bacterial growth) was evaluated. The MIC was determined as the lowest concentration of the compound capable of inhibiting microbial growth. Negative Control tubes were separated (lower concentration of the compound and LB broth without the inoculum); as well as Positive Control tubes (LB broth and adjusted bacterial growth). The bioassays were performed in duplicate with three repetitions for each bacterial strain; upon the detection of an error or contamination the result was discarded and the test redone.

The minimal bactericidal concentration (MBC) was determined by the Petri dish sowing method. The procedures to determine the MBC were initiated concomitant with the procedures for the determination of the MIC. After the incubation period for the determination of the MIC, an aliquot of 0.1 ml was retrieved from each test tube, including the positive and negative (without the inoculum) control. The inocula were distributed on the surface of the culture medium in Petri

plates, with the support of a Drigalski spatula. The plates were incubated at a temperature of $35 \pm 2^\circ\text{C}$ for 20 h. After this period the presence of bacterial colonies was observed in each plate. The MBC was defined as the lowest concentration of the compound capable of preventing the microbial growth in culture medium (formation of bacterial colonies). The bioassays were performed in duplicate with three repetitions for each bacterial strains; once an error or contamination was detected the result was discarded and the test was redone.

Antiproliferative Activity

The antiproliferative activity of lapachol and complex was evaluated against eight human tumor cell lines (U251 (glioma), MCF-7 (breast tumor line), NCI-ADR/RES (ovary), 786-0 (kidney), NCI-H460 (lung), PC-3 (prostate), OVCAR-03 (ovary), HT-29 (colon)) and one non-tumor cell line (HaCat (keratinocyte)). These cell lines were cultured in 25 cm³ flasks containing 5 ml of RPMI 1640 medium supplemented with 5% of fetal bovine serum (FBS) and 1% of penicillin–streptomycin (1000 U mL^{-1} : $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) mixture.

After 24 h incubation in 96-well plates (100 mL well^{-1}), the cell in plate T1 was exposed to the samples (0.25 , 2.5 , 25 and $250 \mu\text{g mL}^{-1}$) in DMSO/RPMI and incubated at 37°C under 5% CO₂ for 48 h, while cells in plate T0 were fixed with 50% trichloroacetic acid solution (TCA, $50 \mu\text{L well}^{-1}$). The final DMSO concentration ($> 0.25\%$) did not affect cell viability. Before (T0 plate) and 48 h after (T1 plates) the sample addition, the fixed cells were stained with 0.4% sulforhodamine B in 1% acetic acid solution ($50 \mu\text{L well}^{-1}$) for cell proliferation quantification at 540 nm. The concentration–response curve for each cell line was plotted and, from these curves, the effective concentration TGI (concentration that promotes total growth inhibition) was determined by means of nonlinear regression analysis using software.

The selectivity index (SI) was calculated by equation $\text{SI} = \text{TGI}_{\text{HaCat}} / \text{TGI}_{\text{tumor cell line}}$ using software (Monks, 1991; Muller, 2012; Oliveria, 2021).

Table 1. Minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) in $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Compounds	<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>	
	MIC	MBC	MIC	MBC
Lapachol	-	-	250.0	1,000.00
Complex	12.5	12.5	25.0	50.0

Results and discussion

As described above, the complex was isolated as a dark red solid with a yield of 76% (based on the ligand) and showed the following physicochemical characteristics: mp = 168 °C, Theoretical CHN for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Ag}$ (MM = 349.13 g mol^{-1}) C = 51.59%, H = 3.74%. Experimental: C = 51.62%, H = 3.68%. (FTIR, cm^{-1}) $\nu(\text{C-H})$ 2971; $\nu(\text{CH}_3)$ 2914; $\nu(\text{CH}_2)$ 2856; $\nu(\text{C=O})$ 1647; $\nu(\text{C4=O})$ 1585; $\nu(\text{C=C})$ 1528; $\nu(\text{C-O}_{\text{phenol}})$ 1290; $\delta(\text{C-C-O}_{\text{phenol}})$ 1232.

The complex has been shown to be significantly more active than lapachol against the bacteria tested (*Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*), with much lower MIC and MBC compared to the free ligand (Table 1); it is more effective against gram-negative bacteria, for which it has a minimum inhibitory concentration of 12.5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. The activities of both compounds (ligand and complex) were considered bactericidal, as the value obtained from the MBC/MIC ratio is equal or less than 4 (Santos, 2014).

The antitumour in vitro experiments showed a better performance of the complex compared to

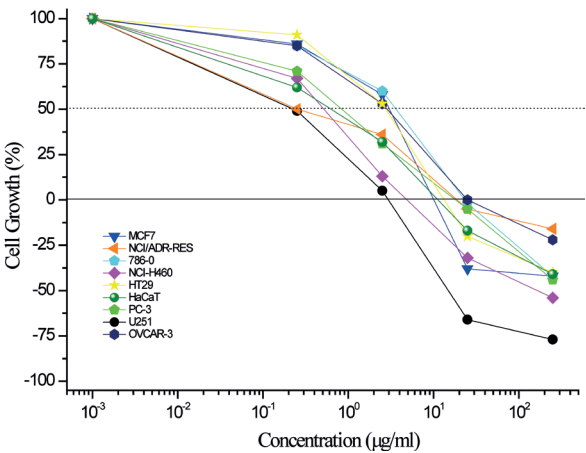


Figure 2. Profile of the antiproliferative activities of the complex.

the free ligand for all cell lines (Figures 1 and 2): U251 (glioma), MCF-7 (breast), NCI-ADR/RES (ovary with multidrug resistance phenotype), 786-0 (kidney), NCI-H460 (lung), PC-3 (prostate), OVCAR-03 (ovary) and HT29 (colon). The TGI values obtained with the complex are much lower than those of the free ligand, especially for the ovary (NCI-ADR/RES) and kidney (786-0) lines.

Conclusions

The results of the biological antiproliferative and antimicrobial activities of the metal complex are superior to those of the natural ligand, indicating its potential as a drug.

References

Castro, F. A. V., Mariani, D., Panek, A. D., Eleutherio, E. C. A., Pereira, M. D. (2008). Cytotoxicity mechanism of two naphthoquinones (menadione and plumbagin) in *Saccharomyces cerevisiae*. *PLoS one*, 3(12), e3999.

De Souza, G. D., Rodrigues, M. A., Silva, P. P.,

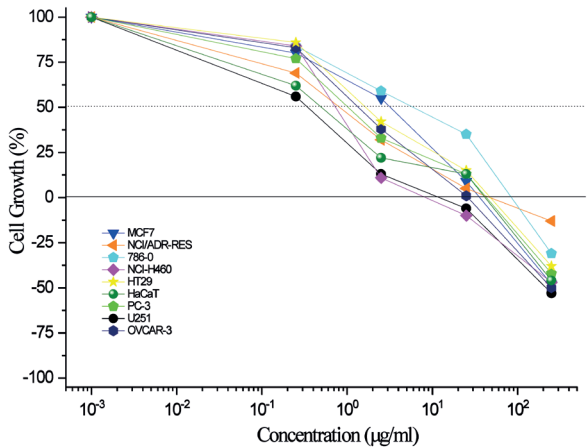


Figure 1. Profile of the antiproliferative activities of the lapachol.

- Guerra, W. (2013). Silver: brief history, properties and applications. *Chemical education*, 24(1), 14-16.
- De Souza, R. F., De Giovani, W. F. (2005). Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al (III) and Zn (II) complexes with flavonoids. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(9), 1985-1990.
- Monks A., Scudiero D., Skehan P., Shoemaker R., Paull K., Vistica D., Hose C. L., Angley J., Cronise P., Vaigro-Wolff A., Gray-Goodrich M., Campbell H., Mayo J., Boyd M. (1991) *Journal of the National Cancer Institute*, 83, 757-766.
- Muller P.Y., Milton M. N. (2012) The determination and interpretation of the therapeutic index in drug development. *Nat. Rev.*, 11, 751-761.
- Oliveira, W. D. (1974). Study of the vibrational spectra of silver (I) ion complexes with pyridine and substituted pyridines (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).
- Oliveira T. D., Cabeza N. A., Silva G. T. S. T., Ruiz A. L. T. G., Caires A. R. L., Silveira R. G., Rodrigues D. C. M., Fiorucci A. R., Dos Anjos A. (2021) Coordination of the natural ligand lapachol to iron(II): synthesis, theoretical study and antiproliferative activity. *Trans Met Chem*, 46, 111-120.
- Santos, A. F.; Brotto, D. F.; Favarin, L. R. V.; Cabeza, N. A.; Andrade, G. R.; Batistote, M.; Cavaleiro, A. A.; Neves, A.; Rodrigues, D. C. M.; Dos Anjos, A. (2014) Study of the antimicrobial activity of metal complexes and their ligands through bioassays applied to plant extracts. *Rev. Bras. Farmacogn.*, 24, 309-3015.
- Verma, R. P. (2006). Anti-cancer activities of 1, 4-naphthoquinones: a QSAR study. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 6(5), 489-499.



Memorias del
III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones
1 al 3 de noviembre de 2023

PÓSTERS



**GOBIERNO DEL
PARAGUAY**

**CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA**



Silver nanoparticles size determination and emission signal

R. da Rosa^{1*}, G. P. Gabriel¹, C. Schissler¹, L. Graciano ¹, J. Arguello ¹, V. Lavayen ¹,

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre – RS, Brasil

*Correo: rubiarosaj@gmail.com

Keywords: *green synthesis, nanoparticles, silver.*

Introduction

Silver nanoparticles (AgNPs), due to their attractive properties, such as a strong plasmonic resonance effect and efficient energy absorption, stand out mainly in biosensing, optoelectronics, and bactericidal fields. Different synthetic routes, traditional and based on green chemistry, have been studied, as they allow for modifications that depend on the nanoparticle's size, shape, and composition. UV-Vis spectroscopy is widely used to study metallic nanoparticle dispersions, mainly due to the presence of the Localized Surface Plasmonic Resonance (LSPR) effect, which allows us to correlate the energy involved and understand the phenomena that occur in the particles. The oscillations confined to the nanoparticle's surface, resulting from the coupling between the valence electrons of the metal and the electric field of radiation in the visible region – near infrared is known by the term Localized Surface Plasmon (LSPR). The wavelength and peak intensity of LSPR strongly depends on the size, morphology, and dielectric properties of the surrounding medium so that each absorption spectrum will be unique and associated with the nanoparticle's size, shape, and environment. This work aims to evaluate the LSPR band of AgNPs using the Haiss methodology (Haiss, 2007) based on semiempirical functions to determine the size of the particles present and study the light emission behavior of AgNPs.

Materials and methods

Silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized following a bottom-up synthesis approach. So, 0.10 g of 99% AgNO₃ and one mL of plant extract were mixed at room temperature. After 24 hours, we visualized a faint color solution, indicating the presence of metal particles.

Particles were characterized using a Varian model Cary 50 UV-visible spectrometer using a quartz cuvette with a one cm light path. Using a Xenon pulse lamp, we record the emission spectrum particles on an Agilent Cary Eclipse fluorescence spectrometer. The spectra were recorded by adjusting the excitation and emission slit width at 5:5 nm.

Results and discussion

The bioactive compounds in the extract promote the reduction of silver ions (Ag⁺) to metallic silver. The absorption sample's spectra in the time reaction interval from 24 to 72 hours is observed in Figure 1, where the plasmonic band's formation is close to 430 nm.

The deconvolution absorption bands allow us to identify the wavelength with a better degree of accuracy. Table 1 shows the wavelength deconvoluted maximums curves in the spectra in the reaction interval between 24 - 72 h. As a result, we observe that LSPR shifted to longer wavelengths as time increased, which is related to the Ostwald ripening process presence on the particles.

Figure 2 shows the emission spectrum, where two peaks at 483 nm and 536 nm are related to silver particles.

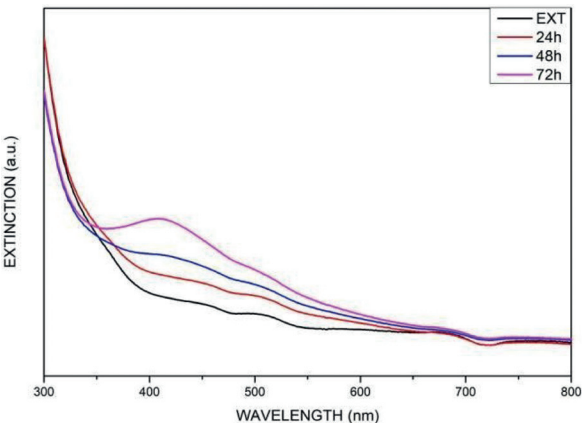


Figure 1. Extinction plot as a function of the wavelength of the AgNPs in the time interval 24h - 72h.

The band at 714 nm is likely associated with organic species from the organic extract. The emission maxima of AgNPs can be interpreted

Table 1. Calculated size particles of AgNPSsamples.

Wavelength LSPR (nm)	Size (nm) 24h	Size (nm) 48h	Size (nm) 72h
371	23	23	
378			29
403			48
408		52	
421			62
460	92		
484	111	111	
500			124

as the radiative recombination of the electron-hole pair between the valence band and the conduction band-sp, which is above the Fermi level which produces emission (Amirjani 2020).

The excitation spectrum at an emission length of 485 nm, present in the insert of Figure 2, shows an excitation maximum of 419 nm, which could be related to radiative recombination processes in the d-orbital band (Gilmore 2013).

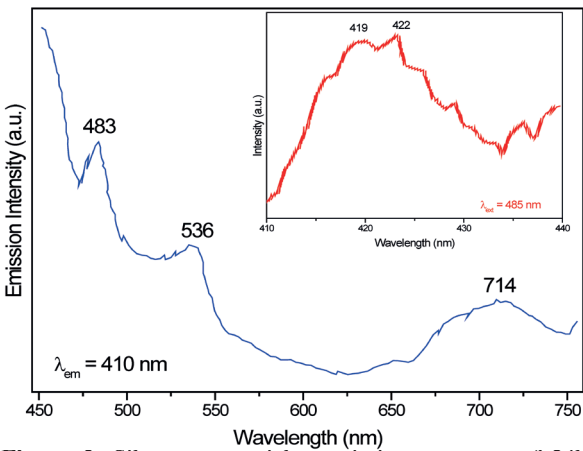


Figure 2. Silver nanoparticles emission spectrum of 24h reaction using a 410 nm excitation source. Insert the excitation spectrum with a 485 nm emission source.

Conclusions

Analyzing the LSPR band allowed us to identify the presence of silver particles. LSPR shifted to longer wavelengths as time increased, which is related to the Ostwald ripening process. The fluorescence in the analyzed samples shows radiative recombination of the electron-hole pair of the sp orbitals.

Acknowledgments

The authors are grateful for the support of CNPq, CAPES and INCTBio.

References

Amirjani, A., Firouzi, F., & Haghshenas, D. F. (2020). Predicting the size of silver nanoparticles from their optical properties. *Plasmonics*, 15: 1077-1082.

Haiss, W., Thanh, N.T.K., Aveyard, J. Ferning D.G. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Anal. Chem.* 79; 4215-422

Gilmore, A.M. Luminescence: The Instrumental Key to the Future of Nanotechnology, 1ª Edition, Jenny Stanford Publishing; 2013, ASIN: B07L6TMP7W

Size determination of silver nanoparticles by plasmon surface band

C. Schissler,^{1*}, L. Graciano¹, R. Da Rosa¹, J. Arguello¹, V. Lavayen¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre – RS, Brazil

*Correo: chadia.schissler@gmail.com

Keywords: green synthesis, nanoparticles, silver, size.

Introduction

Waste reduction and reuse to minimize environmental impact is a current and crucial issue due to global warming. Thus, nanostructured systems obtained following Green Chemistry principles appear as a cleaner option, since using natural extracts from different sources, microorganisms, and other biological agents. These alternative synthetic routes to produce silver nanoparticles (AgNPs) show simplicity, accessibility, and low toxicity.

The chemical composition of these extracts promotes a redox reaction, where they act as reducing agents and often stabilizers. Modifications in the synthesis parameters allow us to modulate the optical and physical-chemical properties of the AgNPs formed, allowing applications in the most diverse areas, such as biosensors and biomedicine.

Surface plasmon resonance (LSPR) refers to the response of conduction electrons located on the particles of the surface after exposure to electromagnetic fields. When the frequency of the light waves corresponds to the LSPR frequency, the free electrons produce a collective oscillation around the particles; with this, the resonance is amplified, generating a characteristic spectrum with the appearance of an intense band in the extinction spectrum in the visible region.

However, the reaction medium, such as the particle's geometry, can cause shifts in this band. As a result, this property is used for biosensor applications, where wavelength changes in LSPR intensity allow detecting and quantifying the presence of biomolecules or other analytes in a sample. The present work aims to detect and evaluate the characteristic LSPR band shift in silver nanoparticles

and calculate the particle size using semi-empirical methods described in the literature, these numerical systems were named as I, II and III, elaborated from the Mie theory (AMIRJANI 2020; PALIK 1998).

Materials and methods

Extract from natural sources (latitude: 29° 55' 8" South and longitude: 51° 10' 41" West) and AgNO₃, 99% without further purification, was used here. Nanoparticles (AgNPs) were synthesized by adding two millimeters of the vegetal extract to a solution of 1,0 mol L⁻¹ of silver nitrate following the report of Naaz (2018). See Figure 1. A colloidal dispersion was characterized using UV-visible spectrophotometry

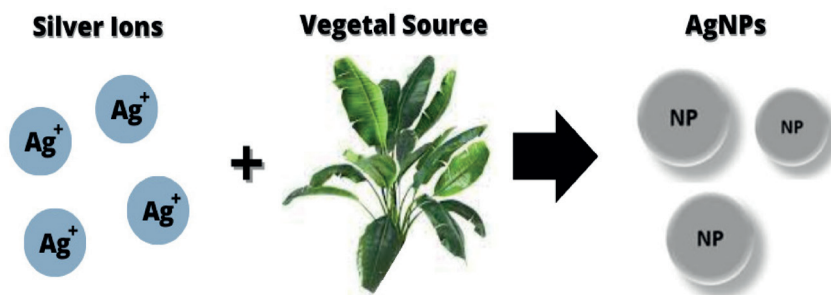


Figure 1. Scheme of synthesis of silver nanoparticles.

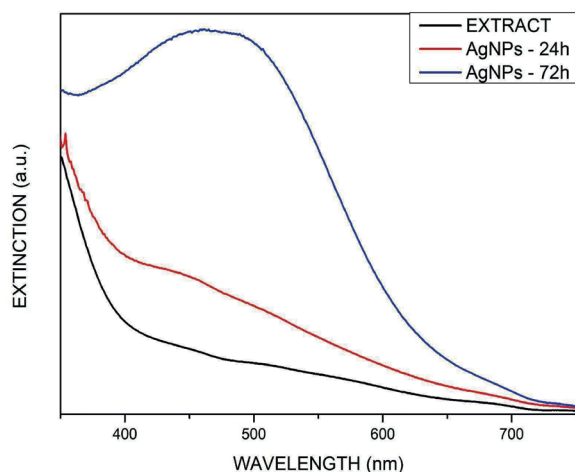


Figure 2. Electronic absorption spectra of AgNPs in the range of 24h - 72h.

on a Varian Cary 50 UV-visible spectrophotometer with an optical path of 1 cm (HORVATH, 2009). We measured each spectra's absorption and the transmittance mode.

Results and discussion

After the aggregation of the ions silver to the extracts, a nucleation process started. The bioactive compounds in the extract promote the reduction of silver ions to metallic silver, and a further crystallization process is beginning. From the third hour onwards, a reddish-brown colloidal suspension is

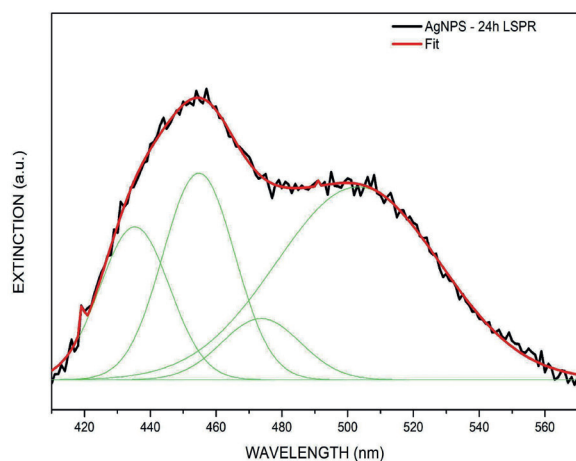


Figure 3. Deconvoluted electronic spectrum of absorption of AgNPs referring to 24h of reaction in the interval 410 nm - 570 nm.

seen on the reaction vial; this color change is a visible indication of particle formation.

In the electronic absorption spectra sample at 24 hours reaction, a low-intensity band is present around 446 nm, attributed to LSPR. In 72h, this band displaced 497 nm due to the growth and aggregation process. See Figure 2. Particle size can be calculated with light scattering (DLS), and absorption UV-VIS spectroscopy, among others. The last one is more affordable and needs a mathematical analysis of the shape curve bands to determine the particle's diameter (HORVATH, 2009; NOBBMANN, 2009).

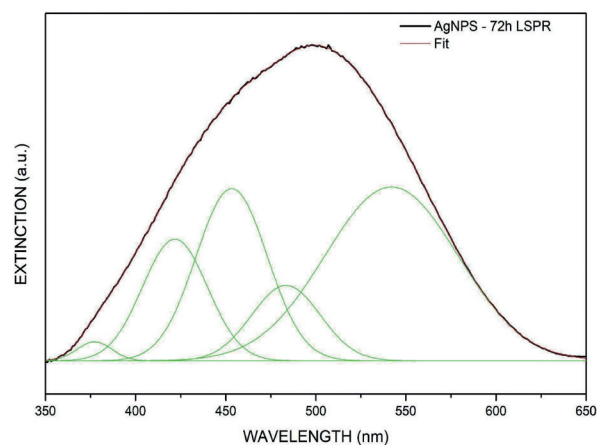


Figure 4. The electronic spectrum deconvoluted in the reaction at 72h in the range of 350 nm - 650 nm.

So experimental curves on the visible interval can present a wide band. A deconvolution process performed here shows deconvolution curves. See Figures 3 and 4.

Tables 1 and 2 show the results of the bands

Table 1. The estimated particle size related to each wavelength found in a deconvoluted process of the 24h reaction sample.

Wavelength λ_{LSPR} (nm)	Size (nm)		
	I	II	III
371		23	
435	65	73	63
454	90	88	75
473		103	89
504		127	

Table 2. The estimated particle size related to each wavelength found in a deconvoluted process of the 72h reaction sample.

Wavelength λ_{LSPR} (nm)	Size (nm)		
	I	II	III
377	38	28	
421	31	62	54
452	88	86	76
484		112	93
543		157	

obtained by the deconvolution process. It is visualized that the bands at 72 hours indicate a longer wavelength than those at 24 hours, except for the bands at 421 nm and 452 nm associated with the transversal plasmon presence. The difference in the sizes of the two-time reaction samples is related to the effect of the Ostwald ripening process and different particle aggregation speed processes (MIE, 1908; BURDA, 2005; KELLY, 2003). Finally, the calculated particle size data show three types of particle populations on the range of 23 - 160 nm.

Conclusions

We visualize a redshift effect in the shift of LSPR to longer wavelengths due to the presence of larger particles in the visible spectral region. We showed the presence of a transverse plasmon band for up to three days in the analyzed samples. The determination of particle size performed by molecular absorption spectroscopy allows us to compare with other techniques such as light scattering, and thus corroborate the results obtained.

Acknowledgments

The authors are grateful for the support of CNPq, CAPES and INCTBio.

References

- Amirjani, A., Firouzi, F., & Haghshenas, D. F. (2020). Predicting the size of silver nanoparticles from their optical properties. *Plasmonics*, 15: 1077-1082.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. A. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chemical reviews*, 105(4), 1025-1102.
- Horvath, H. (2009). Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 787-799.
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668-677.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3), 377-445.
- Naaz, S., Poddar, S., Bayen, S. P., Mondal, M. K., Roy, D., Mondal, S. K., ... & Saha, S. K. (2018). Tenfold enhancement of fluorescence quantum yield of water soluble silver nano-clusters for nano-molar level glucose sensing and precise determination of blood glucose level. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255, 332-340.
- Nobmann, U., & Morfesis, A. (2009). Light scattering and nanoparticles. *Materials today*, 12(5), 52-54.
- Palik E.D.; Ghosh G. (1998) Handbook of optical constant of solids. *Academic Press*, San Diego.

Estudio de la estabilidad de películas semiconductoras de PEAD/PANI bajo diferentes condiciones térmicas

A. P. L. Uscapi¹, M. Bastos¹, K. S. Silva¹, y A. F. Golin^{1*}

¹ Universidade Federal da Integração Latino-Americana

*Correo: alana.golin@unila.edu.br

Palabras clave: sensores, electrónica orgánica, impedancia.

Introducción

La polianilina (PANI) es un polímero semiconductor orgánico que ha sido ampliamente investigado en diversas áreas de aplicación, debido al conjunto de propiedades que exhibe. Entre sus características, se destacan el bajo costo, la facilidad de síntesis y procesamiento, la estabilidad química, la sensibilidad eléctrica a temperatura ambiente y, sobre todo, la capacidad de presentar diferentes estados de oxidación (Boeva & Sergeyev, 2014).

Para cada estado de oxidación, la PANI muestra conductividad eléctrica y coloración distintas, como por ejemplo, la PANI en el estado base esmeraldina (BE) es aislante y presenta coloración azul, mientras que la PANI en el estado sal de esmeraldina (SE) es conductor y presenta coloración verde. Estos estados de oxidación se obtienen al exponer la PANI a soluciones básicas o ácidas, respectivamente, y son reversibles (Boeva & Sergeyev, 2014; Ziaeimoghaddam & Arefinia, 2022).

Con todas estas notables características, la PANI se ha convertido en un material altamente prometedor en el área de dispositivos electrónicos orgánicos, ya que sus propiedades ajustables permiten la variación y el control de su conductividad eléctrica de acuerdo con las necesidades específicas de cada aplicación (Boeva & Sergeyev, 2014). Sin embargo, es importante destacar que la PANI presenta limitaciones en términos de resistencia mecánica. Esta característica, sin embargo, abre una gama de posibilidades para su uso en forma de películas delgadas en sustratos variados, es decir, en diferentes formas y materiales, como el polietileno de alta densidad (PEAD).

Al combinar la PANI y el PEAD, se obtienen películas que no solo exhiben propiedades eléctricas, sino que también poseen una excelente resistencia mecánica (Golin, 2019). En este contexto, es esencial analizar el comportamiento electromecánico de películas de PEAD/PANI, con el fin de comprender cómo sus propiedades eléctricas se alteran en respuesta a diferentes niveles de deformación mecánica. Sin embargo, también es importante investigar cómo se comportan cuando están expuestas a condiciones ambientales adversas, ya que los polímeros son susceptibles a degradaciones químicas y físicas (de Paoli, 2008).

Son numerosos los factores externos que pueden impactar significativamente el rendimiento y la durabilidad de películas poliméricas, como por ejemplo, la temperatura, la humedad, la radiación solar, la salinidad, los gases, los líquidos y las impurezas (de Paoli, 2008). Ante esto, es realmente imprescindible que las películas y sistemas poliméricos fabricados y estudiados con la finalidad de ser aplicados en dispositivos electrónicos también sean evaluados bajo diferentes condiciones ambientales, para comprender sus mecanismos de degradación, evaluar su potencial de aplicación y desarrollar estrategias de preservación y aumento de su vida útil.

En este escenario, el objetivo de este trabajo es fabricar películas poliméricas semiconductoras y flexibles a base de PEAD y PANI SE, con el fin de evaluar su estabilidad física y eléctrica bajo diferentes condiciones térmicas y también determinar su viabilidad de aplicación en dispositivos electrónicos orgánicos.

Materiales y métodos

Las películas fueron preparadas mediante la polimerización *in situ* de la PANI en sustratos de PEAD, con formato rectangular (1,5 x 3,0 cm), obtenidos a partir del corte con láser de una hoja de Tyvek®, un material comercial que presenta una serie de características importantes para las películas, como flexibilidad, ligereza, estabilidad dimensional, resistencia mecánica, resistencia química, a la humedad, al desgarro y al envejecimiento, además de ser no inflamable, no tóxico y reciclable (DuPont, s.d.).

Posteriormente, algunas películas de PEAD/PANI se dejaron a temperatura ambiente ($T_{\text{amb}} = 25^{\circ}\text{C}$), mientras que otras fueron sometidas a un período de 24 horas a temperaturas constantes de 30, 40 y 50°C en una estufa. Utilizando microscopía óptica y espectroscopia de impedancia ($V = 0,1\text{ V}$ y $f = 0,01$ a 1 MHz), se realizaron caracterizaciones morfológicas de la superficie y caracterizaciones eléctricas de las películas antes y después de los tratamientos térmicos.

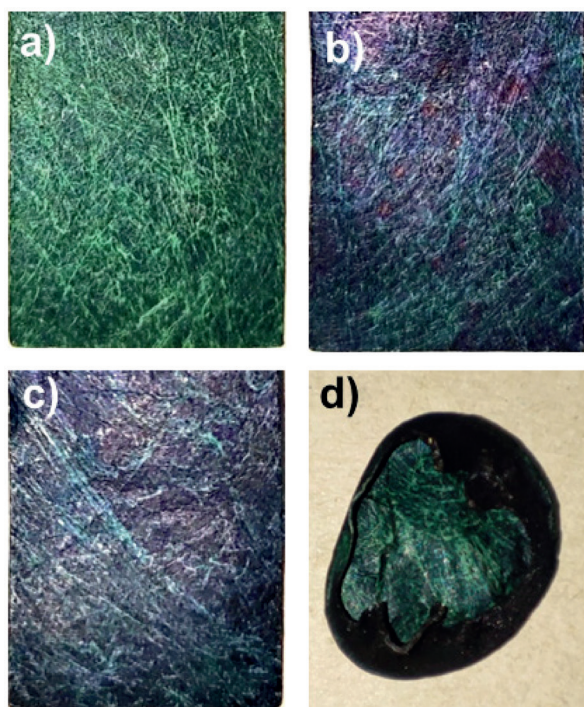


Figura 1. Fotografías de las películas de PEAD/PANI a (a) T_{amb} y después de haber sido sometidas durante 24 horas a temperaturas de (b) 30°C , (c) 40°C y (d) 50°C .

Resultados y discusión

En la Figura 1, se presentan fotografías que ilustran las películas compuestas por PEAD/PANI, tanto en temperatura ambiente, sin haber sido sometida a procesos de degradación, como después de haber sido expuestas a temperaturas de 30, 40 y 50°C durante un período de 24 horas.

En la imagen correspondiente a la Figura 1(a), es evidente que la película de PEAD/PANI tiene un color verde, una característica original de la PANI SE. Por otro lado, en las películas mostradas en la Figura 1(b) y Figura 1(c), que fueron sometidas a 30 y 40°C , se pueden identificar áreas con tonalidades azules, que es una característica de la PANI BE. En cambio, la película expuesta a 50°C experimentó una reducción en su tamaño y un cambio notable en el color, pasando del verde al azul, especialmente en las áreas periféricas.

En la Figura 2 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las películas de PEAD/PANI presentadas en la Figura 1.

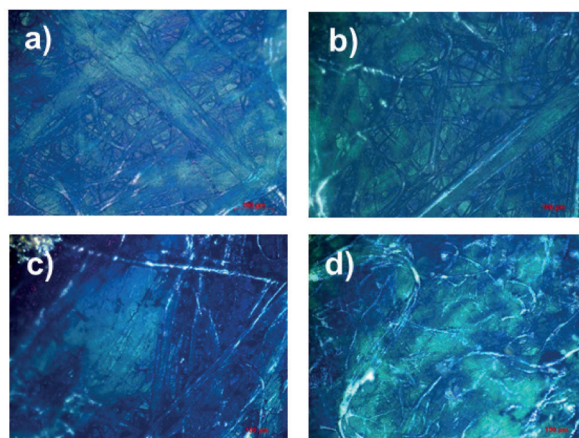


Figura 2. Micrografías (20x) de las películas de PEAD/PANI a (a) T_{amb} y después de haber sido sometidas durante 24 horas a temperaturas de (b) 30°C , (c) 40°C y (d) 50°C .

Al analizar las micrografías presentadas en la Figura 2(b), (c) y (d), que representan las películas sometidas a tratamientos térmicos, en comparación con la micrografía de la Figura 2(a), que muestra la película sin tratamiento, queda claro que las películas expuestas a 30°C y 40°C mantuvieron su integridad física y morfológica, es decir, no

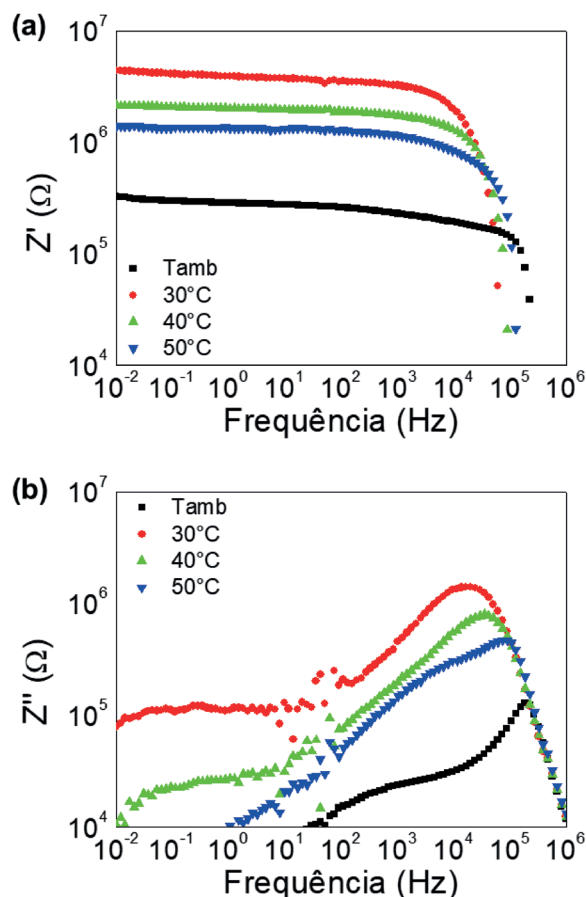


Figura 3. Gráficos de impedancia (a) real e (b) imaginaria en función de la frecuencia de las películas de PEAD/PANI a T_{amb} y después de haber sido sometidas durante 24 horas a temperaturas de 30°C, 40°C y 50°C.

mostraron alteraciones en sus dimensiones ni en su conformación. Por otro lado, la película expuesta a 50°C presentó modificaciones en la morfología de las fibras del sustrato debido a la contracción de los extremos, lo que resultó en una reducción de aproximadamente el 30,8% de su área original.

En la Figura 3, se muestran gráficos que ilustran la variación de la impedancia real (Z') y la impedancia imaginaria (Z'') en función de la frecuencia (f) de oscilación de la corriente eléctrica. Ambos gráficos representan las películas de PEAD/PANI tanto en temperatura ambiente, como después de haber sido sometidas a los tratamientos térmicos.

Las curvas de Z' revelan que la impedancia de las películas a diferentes temperaturas, es decir,

T_{amb} , 30°C, 40°C y 50°C, a bajas frecuencias, presenta valores de $3,2 \times 10^5$, $4,4 \times 10^6$, $2,1 \times 10^6$ y $1,4 \times 10^6 \Omega$, respectivamente. Mientras que las curvas de Z'' indican que las frecuencias críticas de las películas son, respectivamente, $1,5 \times 10^5$, $1,5 \times 10^4$, $2,6 \times 10^4$ y $4,9 \times 10^4$ Hz. Estos resultados muestran que los tratamientos térmicos proporcionaron una mayor resistividad eléctrica a las películas. Sin embargo, sorprendentemente, las películas sometidas a 40 y 50°C mostraron una menor resistividad en comparación con la película sometida a 30°C, contradiciendo la expectativa de un aumento proporcional de la impedancia con el aumento de la temperatura.

Conclusiones

A partir de estos resultados, se ha comprobado que las películas de PEAD/PANI, cuando se exponen a temperaturas superiores a la del ambiente, experimentan alteraciones en sus propiedades. El análisis colorimétrico realizado a partir de las fotografías y micrografías de las películas ha demostrado que la PANI no mantiene su estabilidad eléctrica cuando las películas se exponen a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, un hallazgo respaldado por los gráficos de impedancia eléctrica. Por otro lado, las películas de PEAD/PANI solo pierden su estabilidad física cuando se exponen a temperaturas cercanas a los 50°C.

En el ámbito de la electrónica orgánica, se puede concluir que las películas de PEAD/PANI tienen potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos orgánicos, siempre y cuando la temperatura de funcionamiento se mantenga en la temperatura ambiente (cerca de 25°C), para que sus funcionalidades y su vida útil se conserven según lo esperado.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo del Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), del Laboratório de Tecnologias e Processos Sustentáveis (LATEPS) y del Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (SICAMAT) de la Universidade Federal da Integração Latino-Americana.

Bibliografía

- Boeva, Z. A., & Sergeyev, V. G. (2014). Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, 56(1), 144-153.
- Ziaeimoghaddam, F., & Arefinia, R. (2022). Investigation of the effect of doping/dedoping on the redox behavior of polyaniline film: Experimental and modeling approach. *Progress in Organic Coatings*, 170, 106952.
- Golin, A. F. (2019). Estudo das propriedades elétricas de filmes finos de PANI em substrato flexível de PEAD sob deformação mecânica (Tese de doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto.
- de Paoli, M. A. (2008). Degradação e Estabilização de Polímeros (2a ed.). Chemkeys.
- DuPont. (s.d.). Tyvek. Recuperado de <https://www.dupont.com.br/brands/tyvek.html>

Estudio de la adsorción de carbaril en agua a escala de laboratorio

F. F. Ferreira¹, M. A. Cuba^{1*}, A. R. Miranda¹, W. D. Cabrera¹, S. T. Cabrera¹, A. B. Orué¹, G. Agostini¹, A.A. Acosta².

¹ Laboratorio de Química Orgánica de los Productos Naturales - FACEN

² Laboratorio de Instrumentales - FACEN

*Correo: matiascubavenialgo@gmail.com

Palabras clave: contaminante emergente, Tratamiento de agua, Cinética de adsorción

Introducción

El agua, un recurso abundante en la Tierra, es principalmente salada o congelada, con solo un 2,5% de agua dulce y tan solo un 0,6% accesible para el consumo humano (Cortés, 2007; Cortés et al., 2010; Blanco, 2012). La sobreexplotación y contaminación de recursos hídricos son desafíos globales, siendo las industrias los principales contribuyentes. Por lo tanto, es esencial establecer normativas rigurosas para reducir sus emisiones de aguas residuales (Morales, 2004; Núñez, 2006; Catrinescu et al., 2012; Rodríguez et al., 2013; Wajid et al., 2017). Los microcontaminantes, sustancias químicas antropogénicas presentes en concentraciones muy bajas en el entorno, pueden resultar tóxicos incluso en dosis mínimas y afectar el equilibrio hormonal de los seres vivos (Virkiute et al., 2010; Kabir et al., 2015; Toro et al., 2016). Dado que los tratamientos convencionales de aguas residuales no logran eliminarlos, se requieren nuevos métodos (Barceló, 2003; Peñalver M., 2020). La adsorción, un proceso fisicoquímico importante, implica que una sustancia se adhiere a la superficie de un sólido por efectos electrocinéticos, los cuales poseen aplicaciones en la industria química, el tratamiento de agua y la agricultura (Atkins, 1991; West, 1956). Este estudio propone evaluar el comportamiento fisicoquímico de la adsorción, utilizando polvo cerámico aplicado a un microcontaminante, en este caso, el carbaril, en una fase acuosa, a escala de laboratorio.

Materiales y métodos

Obtención y Acondicionamiento del Adsorbente.

El adsorbente empleado para el ensayo fue obtenido a partir de un material cerámico empleado comúnmente en la construcción (ladrillo), proveniente de olerías de la ciudad de Tobati (Figura 1). El mismo fue sometido a un pretratamiento, siguiendo los delineamientos establecidos por (Ferreira Benítez et al., 2020) hasta la obtención de un polvo homogéneo.

Caracterización elemental del Adsorbente

El análisis de los elementos mayoritarios presentes en el polvo adsorbente fue caracterizados a través de la Técnica de Fluorescencia de Difracción de Rayos X (XRF), colocando 1 gramo de muestra en el portamuestra y someterlo a análisis. Los elementos fueron identificados de acuerdo a la energía de excitación de cada elemento en función a su (K_{α}). (En la fluorescencia de rayos X, la línea K_{α} es una emisión característica cuando un electrón transita de la capa L a la K, produciendo un fotón de rayos X. Se usa para identificar elementos químicos en muestras).

Adsorción de Carbaril en solución acuosa.

Para el ensayo, fueron preparadas 100 mL de carbaril (Sigma) a concentraciones de 5 y 20 $\mu\text{g/mL}$ (por triplicado cada solución) a los cuales fueron adicionados 20 g de adsorbente (polvo cerámico tratado).

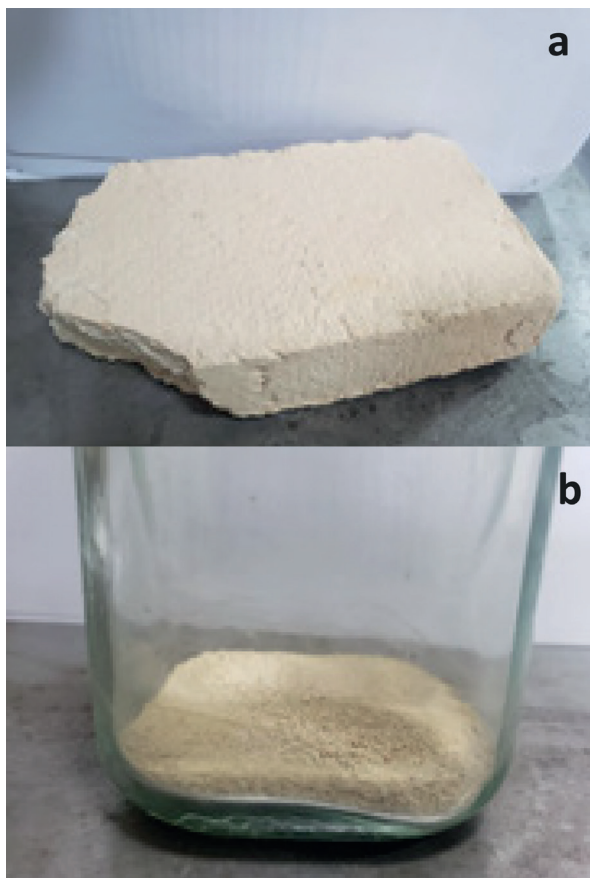


Figura 1. Adsorbente: a) Cerámica pura (sin tratar) b) Polvo de cerámica (tratado).

Se agitaron por 30 segundos y se dejaron en reposo. Fueron colectadas alícuotas de 2mL de las soluciones sobrenadantes a diferentes tiempos de exposición hasta un máximo de 168 horas o en el momento donde la cantidad de analito remanente se encuentre constante. Cada una de las soluciones colectadas fueron filtradas por filtro para jeringa (nylon 0,45µm) inyectadas en un Cromatógrafo Líquido acoplado al detector de Diodo (HPLC-DAD).

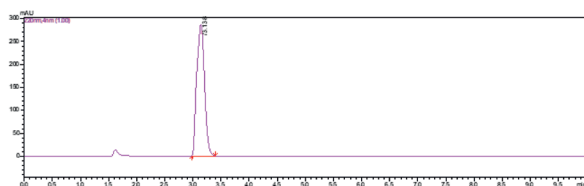


Figura 2. Cromatograma obtenido del carbaril 5µg/mL.

Condiciones Cromatográficas de Identificación y Análisis

Para el seguimiento de la concentración remanente de carbaril a cada uno de los tiempos de muestreo y a cada una de las concentraciones, fue empleado el tiempo de retención como parámetro de identificación (Fig. 2) y el espectro ultravioleta (Fig. 3) extraído del detector de arreglo de diodos. Las condiciones cromatográficas fueron: análisis isocrático Acetonitrilo:Agua desionizada (60:40), flujo de trabajo de 0,8mL/min, columna Zorbax C18 150mm x 5mm x 4µm, temperatura de la columna a 30°C y detector arreglo de diodos trabajando en modo barrido de 190 - 350 nm y un volumen de inyección de 20 µL.

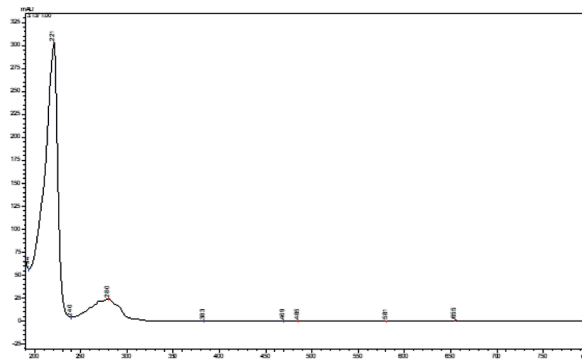


Figura 3. Espectro UV obtenido del carbaril 5µg/mL

Análisis de Datos

En cuanto a la caracterización elemental del adsorbente, fue confeccionado una tabla con los elementos mayoritarios presentes y el porcentaje de abundancia de cada uno de ellos y para el porcentaje de carbaril retenido (absorbido) por el adsorbente (a partir del área integrada de los picos fundamentales bajo el tiempo de retención del compuesto), el mismo fue calculado a partir de área obtenida de la integración de los picos a cada uno de los tiempos y concentraciones ensayadas, siguiendo la ecuación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{A_0 - A_n}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde

- A_0 = área inicial de carbaril
- A_n = área del carbaril a cada uno de los tiempos

Los resultados obtenidos fueron consignados en una tabla, con los cuales fueron construidos gráficos a fin de observar el comportamiento del adsorbente a los diferentes tiempos de muestreo.

Resultados y discusión

Caracterización elemental del Adsorbente

Se han identificado cuatro elementos principales: silicio (81,7%) proveniente de los silicatos, hierro (10,99%) proveniente de los óxidos ferricos, titanio (4,56) de los óxidos de titanio, y azufre (2,69) proveniente de los sulfatos (Fig. 4). Estos resultados poseen cierta correlación con la coloración del polvo de ladrillo (naranja pálido) característicos con la composición elemental de los suelos ferruginosos de la zona (Salinas, 2014).

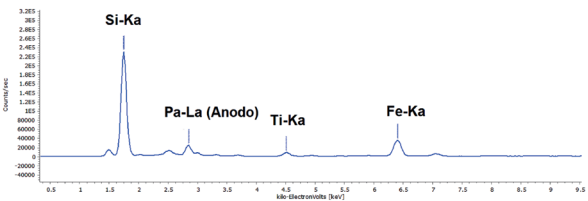


Figura 4. Espectro Fluorescencia de Rayos X (XRF)-Adsorbente

Adsorción de Carbaril en solución acuosa.

Con los datos de área integrados y tomando como referencia la Ec. 1 para el cálculo del porcentaje de carbaril retenido por el adsorbente, obtenemos los siguientes valores (Tabla 1):

Tiempo (horas)	Porcentaje de Carbaril Adsorbido (5µg/mL)	Porcentaje de Carbaril Adsorbido (20µg/mL)
0	0,00	0,00
24	4,22	1,01
120	5,15	1,93
144	5,21	2,91
166	5,14	2,39

Tabla 1. Porcentaje de Carbaril adsorbido (retenido) por el adsorbente (polvo cerámico).

El comportamiento de las soluciones ensayadas (5 y 20 µg/mL) con el transcurso del tiempo evidenció un leve aumento en el porcentaje de adsorción

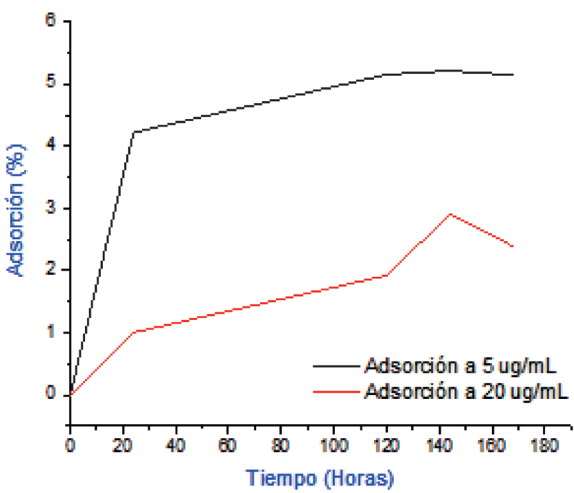


Figura 5. Evolución de la adsorción de carbaril a dos concentraciones

hasta llegar al punto que los mismos permanecieron casi constante (Fig. 5).

Esto se debió a que la molécula saturó el adsorbente, suponiendo la generación de una monocapa de carbaril sobre el sólido adsorbente, impidiendo que las moléculas de carbaril puedan formar multicapas (Laidler & Meiser, 2003).

Además, se pudo constatar que, al aumentar la concentración, disminuye el porcentaje de adsorción con el transcurso del tiempo, ya que los mismos saturan a tiempos más bajos en el lapso de estudio, considerando el adsorbente empleado. (Laidler & Meiser, 2003)

Conclusiones

Mediante este trabajo se identificó el comportamiento fisicoquímico del carbaril ante un adsorbente cerámico (polvo de ladrillo) caracterizado por XRF, el cual correspondió a un isoterma de Freundlich. Se recomienda ampliar este trabajo, aumentando la cantidad de adsorbente empleado o bien emplear polvos de cerámicos provenientes de otras localidades.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por el espacio brindado para este trabajo y en especial al Programa de Iniciación Científica (PIC) de esta casa de estudios por promover la investigación.

Bibliografía

- Atkins, P.W., Fisicoquímica, 3ª edición, Addison-Wesley Ibe-roamericana, EUA, 1991.
- Blanco, LL. A. (2012). Procesos electroquímicos de oxidación avanzada aplicados a la recuperación de aguas contaminadas con el colorante azoico Direct Yellow-4. Trabajo Final de Curso. Universidad de Barcelona, España.
- Catrinescu, C., Arsene, D., Apopei, D., y Teodosiu, C. (2012). Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. Appl. Clay Sci. DOI: 10.1016/j.clay.2012.01.019.
- Cortés, M. E. J., Domínguez, M. A., Calderón, M. G. C. y Montellano, P. L. (2010). Remoción de contaminantes emergentes de importancia ambiental y sanitaria. Resumen ejecutivo.
- Cortés, M. R (2007). Efecto de la modificación de una zeolita natural mexicana en la sorción de cadmio y 4-CF. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma del Estado de México, México.
- Damián Barceló (Emerging pollutants in water analysis 2003), TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 22, Pages xiv-xvi..
- Kabir E. R., Rahman M. S. y Rahman I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. Environ. Toxicol. Pharmacol. 40 (1), 241-258. DOI: 10.1016/j.etap.2015.06.009
- Morales, D. M. (2004). Sorción de una mezcla de fenoles en solución acuosa con carbón activado. Tesis de licenciatura. Instituto tecnológico de Toluca, México
- Núñez, A. F. (2006). Electroincineración del p y o-cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (DDB) en una celda electroquímica FM01-LC. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana, México.
- Pelaez M., N. N. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B-Environmental.
- Peñalver, M. (2020). Eliminación de los contaminantes emergentes ibuprofeno, diclofenaco y paracetamol mediante procesos de membrana (Trabajo fin de grado) Universidad Politécnica de Cartagena.
- Ramírez C., S. A.-S.-H. (2013). Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.
- Rodríguez, F. A., Matea, M. N., Aceves, J. M. Rivero, E., y González, I. (2013). Electrochemical oxidation of bio-refractory dye in a simulated textile industry effluent using DSA electrodes in a filter-press type FM01-LC reactor. Environ. Technol., v 34(5), 573-587.
- Toro-Vélez A. F., Madera-Parra C. A., Peña-Varón M. R., Lee W. Y., Bezares-Cruz J. C., Walker W. S., Cárdenas-Henao H., Quesada-Calderón S., García-Hernández H. y Lens P. N. L. (2016). BPA and NP removal from municipal wastewater by tropical horizontal subsurface constructed wetlands. Sci. Total, Environ. 542, 93-101. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.154
- Virkutyte, J., Varma, R.S. & Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater, IWA Publishing, London.
- West, E.S., Textbook of Biophysical Chemistry, 2ª edición, Mac-Millan Co., Nueva York, 1956.
- Wajid, M. S., Jande, Y. A. C., Woo, S. K. (2017). Performance optimization of integrated electrochemical capacitive deionization and reverse electrodialysis model through a series pass desorption process. J. Elec. Chem., 795, 41-50.
- Damian Salinas Franco Orientador, N., Moreno Resquín Co-Orientador, H., María Spinzi Mendonca, Á., & Lorenzo -Paraguay, S. (2014). Caracterización de las ocurrencias

de caolín en afloramientos de la Formación Vargas Peña al Este y al Oeste de la Falla de Ypacarai.

Ferreira Benítez, F. P., Núñez Paredes, E. F., Acosta, A., Valdez Sosa, L. K., & Ferreira Merlos, W. M. (2020). Proceso de adsorción como propuesta de remediación para

el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos. Investigaciones y Estudios - UNA, 2–11. <https://doi.org/10.47133/ieuna2021>

Laidler, Keith J., & Meiser, John H. (2003). *fisicoquímica* (2nd ed.). CECSA.

Diseño y evaluación computacional de bioisósteros de la apigenina como potencial inhibidor de la tripanotiona reductasa de *Leishmania infantum*

S. C. Fernández Moreno^{1*} y E. Gayozo²

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay, Código Postal: 111421, shirleyfer24@gmail.com

²Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología, San Lorenzo, Paraguay, Código Postal: 111421, elviologo@gmail.com

*Correo: shirleyfer24@gmail.com

Palabras clave: Derivados, leishmanicida, apigenina, tripanotiona reductasa.

Introducción

La leishmaniasis se presenta como un problema de salud pública significativo, con un aumento considerable año tras año, que oscila entre el 15% y el 20% (Ministerio de Salud Pública y Bienestar Social, 2023). Por lo que se ha impulsado la búsqueda y desarrollo de nuevas moléculas como posibles tratamientos eficaces, teniendo como blanco proteico para el desarrollo farmacológico a la tripanotiona reductasa (Gayozo & Rojas, 2020). La apigenina, es una flavona aglicona que se encuentra presente entre los fitoconstituyentes en varias especies vegetales, una de estas especies es la *Moringa oleífera* (Moringa), la cual ha demostrado potenciales actividades leishmanicidas (Kaur et al., 2014) y que en un reciente estudio se ha registrado de que demuestra afinidades de unión al sitio catalítico de la tripanotiona reductasa de la *Leishmania infantum* (Fernández & Gayozo, 2023, In Prep.). En el presente estudio se evaluó y se diseñaron derivados bioisósteros de la apigenina para su estudio como posible inhibidor de la actividad enzimática de la tripanotiona reductasa de la *Leishmania infantum* y la toxicidad de las mismas mediante herramientas computacionales (Meanwell, 2011).

Materiales y métodos

Las estructuras de la apigenina y de la tripanotiona reductasa se obtuvieron de las bases de datos Protein Data Bank (PDB) y PubChem (Kim et al., 2016).

Posteriormente, se procedió a realizar el diseño de 30 derivados bioisósteros de la molécula de apigenina mediante herramientas QSAR (Relación Cuantitativa de Actividad-Estructura) empleando para ello el programa MolOpt (Shan & Ji, 2020), realizando reemplazos de grupos funcionales. Se procedió a evaluar la afinidad de interacción de las moléculas de la tripanotiona (sustrato), la apigenina y sus derivados mediante ensayos de acoplamiento molecular y las propiedades farmacocinéticas y tóxicas, para ello se emplearon los programas AutoDock Vina (Trott & Olson, 2010) y Chimera 1.17 (Pettersen et al., 2004). Los datos obtenidos fueron analizados mediante el test de Kruskal-Wallis y la prueba *post-hoc* de Dunn, con 5% de nivel de significancia, para ello se utilizó el programa Past 4.13 (Hammer et al, 2001).

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos revelaron valores de energía libre de unión significativamente favorable ($P < 0,05$) en cuanto a la unión de los bioisósteros diseñados y el sitio catalítico de la enzima del parásito, en comparación a lo obtenido con el sustrato (Gayozo & Rojas, 2020).

Entre los 30 compuestos bioisósteros lo que demostraron afinidades de interacción significativamente ($P < 0,05$) favorables en comparación a la tripanotiona y la apigenina fueron los compuestos diseñados

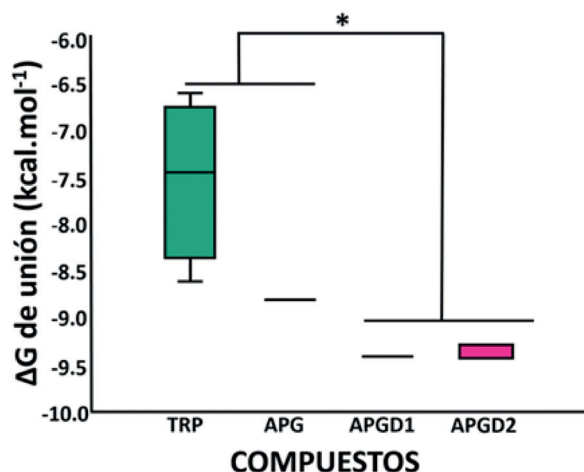


Figura 1. Análisis de las pruebas de acoplamiento molecular con bioisómeros con afinidades favorables al sitio catalítico de la tripanotona reductasa (TR). APG: Apigenina, APGD1: Bioisómero1, APGD2: Bioisómero2. * $P < 0,05$.

APGD1 y APGD2 (Fig. 1).

En los complejos formados entre la enzima tripanotona reductasa del parásito *L. infantum* y la apigenina, APGD1 y APGD2, se identificaron y registraron principalmente la formación de puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbica (Fig. 2). En ambos compuestos APG1 y APG2 no se detectaron actividades tóxicas. Además, las predicciones realizadas demostraron una alta absorción gastrointestinal.

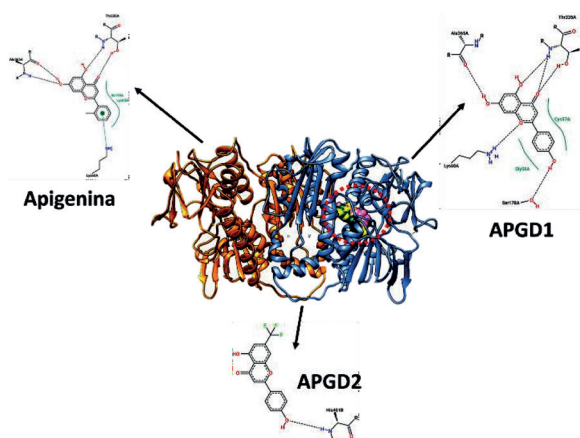


Figura 2. Vista 2D del acoplamiento molecular de la apigenina (amarillo), APGD1 (verde) y APGD2 (rosa) al sitio catalítico de la tripanotona reductasa.

Conclusiones

Los datos obtenidos revelan que de entre las 30 moléculas diseñadas como derivados bioisómeros diseñados a partir de la estructura química de la apigenina, solo la APGD1 y APGD2 demuestran afinidades de interacción significativamente favorables al sitio catalítico de la enzima de *L. infantum*. Estos bioisómeros podrían ofrecer ventajas en cuanto a su interacción con la enzima del parásito, así como ventajas en sus posibles propiedades farmacocinéticas y tóxicas, en comparación al sustrato y a la apigenina.

Bibliografía

- Gayozo, E., & Rojas, L. (2020). Análisis estructural de interacciones in silico de fitoconstituyentes de *Solanum americanum*, *Solanum guaraniticum* y *Solanum lycopersicum* con la proteína tripanotona reductasa de *Leishmania infantum*. *Steviana*, 12(2), Article 2. https://doi.org/10.56152/StevianaFacenV12 N2A2_2020
- Fernandez, S. & Gayozo, E. (2023). Acoplamiento molecular in silico de compuestos de *Moringa oleifera* Lam. con el sitio catalítico y de unión a FAD-NADPH de la tripanotona reductasa de *Leishmania infantum*. In Prep. *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas*.
- Meanwell, N. A. (2011). Synopsis of Some Recent Tactical Application of Bioisosteres in Drug Design. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54(8), 2529-2591. <https://doi.org/10.1021/jm1013693>
- Ministerio de Salud Pública y Bienestar Social (2023). *Casos de leishmaniasis se identifican en siete departamentos*. [https://dgv.msps.gov.py/casos-de-leishmaniasis-se-identifican-en-siete-departamentos/#:~:text=Con%20relaci%C3%B3n%20a%20la%20leishmaniasis,\(SE\)%2005%2F23](https://dgv.msps.gov.py/casos-de-leishmaniasis-se-identifican-en-siete-departamentos/#:~:text=Con%20relaci%C3%B3n%20a%20la%20leishmaniasis,(SE)%2005%2F23).
- Kaur, A., Kaur, P. K., Singh, S., & Singh, I. P. (2014). Antileishmanial compounds from *Moringa oleifera* Lam. *Zeitschrift für*

- Naturforschung C, 69(3-4), 110-116.
- Kim, S., Thiessen, P. A., Bolton, E. E., Chen, J., Fu, G., Gindulyte, A., Han, L., He, J., He, S., Shoemaker, B. A., Wang, J., Yu, B., Zhang, J. & Bryant, S. H. (2016). PubChem substance and compound databases. *Nucleic acids research*, 44(D1), D1202-D1213.
- Shan, J., & Ji, C. (2020). MolOpt: A web server for drug design using bioisosteric transformation. *Current Computer-Aided Drug Design*, 16(4), 460-466.
- Pettersen, E. F., Goddard, T. D., Huang, C. C., Couch, G. S., Greenblatt, D. M., Meng, E. C., & Ferrin, T. E. (2004). UCSF Chimera—a visualization system for exploratory research and analysis. *Journal of computational chemistry*, 25(13), 1605-1612.
- Trott, O., & Olson, A. J. (2010). AutoDock Vina: improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of computational chemistry*, 31(2), 455-461.
- Hammer, Ø., & Harper, D. A. (2001). Past: paleontological statistics software package for education and data analysis. *Palaeontologia electronica*, 4(1), 1.

Diseño, evaluación y propuesta computacional de retrosíntesis de derivados bioisósteros del harpagósido como potencial inhibidor de nucleolinas

E. Gayozo^{1*} y L. Rojas²

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología, Laboratorio de Mutagénesis, Carcinogénesis y Teratogénesis Ambiental, San Lorenzo, Paraguay.

²Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Microbiología Industrial, San Lorenzo, Paraguay.

*correo: elviolologo@gmail.com; egayoso@facen.una.py

Palabras clave: Derivados químicos, Anticancerígenos, Quimioinformática, QSAR.

Introducción

Las nucleolinas son proteínas involucradas en varios procesos carcinogénicos como en la proliferación y crecimiento celular, la migración celular durante el proceso de metástasis, demostrándose sobreexpresada y localizándose de manera abundante en el citoplasma y en la superficie celular. Debido a la importancia que representa la proteína, varios investigadores proponen a la nucleolina como un blanco molecular para la búsqueda y desarrollo de nuevos compuestos con potenciales usos en terapias anticancerígenas (Tajrishi et al., 2011; Berger et al., 2015; Chen & Xu, 2016).

Varios compuestos naturales evidenciaron potenciales usos en las terapias anticancerígenas, y muchas de ellas se han reportado como inhibidoras de las nucleolinas (Watanabe et al., 2010; Wang et al., 2018). En este punto, se ha reportado también que el Harpagósido, un iridoide glicósido, presenta actividades antimutagénicas y que actúa principalmente afectando la proliferación celular (Manon et al., 2015).

Uno de los métodos más empleados en la actualidad para la búsqueda y diseño de posibles fármacos son las herramientas computacionales, entre las que se destacan el acoplamiento molecular para determinar afinidades entre receptores y ligandos, el diseño de bioisósteros mediante modelos QSAR (Relación Cuantitativa de Estructura-Actividad), así como también el reporte de posibles rutas de retrosíntesis/síntesis (Devereux & Popelier, 2010).

Sin embargo, se desconoce si podrían actuar inhibiendo a las nucleolinas. Por ello, el objetivo principal de esta investigación fue diseñar y evaluar al harpagósido y sus derivados bioisósteros como potenciales inhibidores de las nucleolinas mediante el empleo de herramientas computacionales.

Materiales y métodos

Se procedió a realizar el diseño computacional de 14 derivados bioisósteros del harpagósido, para ello se emplearon modelos QSAR en el programa SwissBioisostere (Wirth et al., 2013; Cuzzo et al., 2022).

Las simulaciones computacionales de acoplamiento molecular se llevaron a cabo entre el dominio activo de la nucleolina (dominio RBD), el harpagósido y sus derivados bioisósteros diseñados, como control del ensayo se empleó a la oridonina y al curcumol, los cuales son inhibidores conocidos de las nucleolinas (Wang et al., 2018). Las condiciones de las simulaciones computacionales empleadas en este estudio fueron descritas por Giménez et al. (2022), y por Gayozo & Rojas (2023), y se estimaron los valores de energía libre de Gibbs de unión (ΔG) y constante de disociación ($K_{d\text{ calc}}$).

También se realizaron el diseño computacional de propuestas de retrosíntesis/síntesis de los bioisósteros diseñados que demostraron mayor afinidad de interacción con el dominio RBD de las nucleolinas, para ello se utilizaron modelos de aprendizaje de máquina (machine learning) (Struble et al., 2020).

Resultados y discusión

Las pruebas de acoplamiento molecular revelan que el compuesto Harpagósido presenta valores de ener-

Tabla 1. Energía libre de unión (ΔG) y constante de disociación (K_{dcalc}) y eficacia del ligando (EL) en las pruebas de acoplamiento molecular.

Compuestos	ΔG unión (kcal.mol ⁻¹)	K_{dcalc} (M)	EL (kcal.mol ⁻¹ .atom.pes. ⁻¹)
Curcumol†	-7,0	1,16E ⁻⁰⁵	0,41
Oridonina†	-8,6	8,64E ⁻⁰⁷	0,33
Harpagósido	-9,0	4,51E ⁻⁰⁷	0,26
HMD1	-8,5	1,02E ⁻⁰⁶	0,26
HMD2	-8,7	7,35E ⁻⁰⁷	0,26
HMD3	-8,7	7,35E ⁻⁰⁷	0,26
HMD4	-7,9	2,69E ⁻⁰⁶	0,24
HMD5	-7,8	3,17E ⁻⁰⁶	0,26
HMD6	-9,7	1,45E ⁻⁰⁷	0,27
HMD7	-7,4	6,06E ⁻⁰⁶	0,21
HMD8	-7,7	3,72E ⁻⁰⁶	0,25
HMD9	-9,4	2,36E ⁻⁰⁷	0,26
HMD10	-9,2	3,26E ⁻⁰⁷	0,26
HMD11	-8,4	1,20E ⁻⁰⁶	0,23
HMD12	-8,2	1,65E ⁻⁰⁶	0,23
HMD13	-9,2	3,26E ⁻⁰⁷	0,26
HMD14	-8,2	1,65E ⁻⁰⁶	0,26

gía libre de unión semejantes a lo detectado con la oridonina y el curcumol (Tabla 1).

Entre los derivados bioisósteros diseñados los que presentaron resultados más favorables de energía de unión fueron HMD6, HMD9, HMD10 y HMD13, en comparación a lo registrado con el Harpagósido y los controles (Tabla 1).

Entre estos derivados diseñados el que demostró energías de unión más favorables fue el HMD6

el cual evidenció valores de -9,7 kcal.mol⁻¹. El derivado HMD9 demostró valores de energía de unión de -9,4 kcal.mol⁻¹. A su vez los derivados HMD10 y HMD11 revelaron valores de energía de -9,2 kcal.mol⁻¹.

Entre los residuos activos encontrados en las interacciones fueron Phe11, Asn14, Lys49, Glu80, Pro82, Lys83, Gly84, Lys85, Asp86, Lys88, Lys89, Asp92, Ala93, Lys99, Asn100, Lys130,

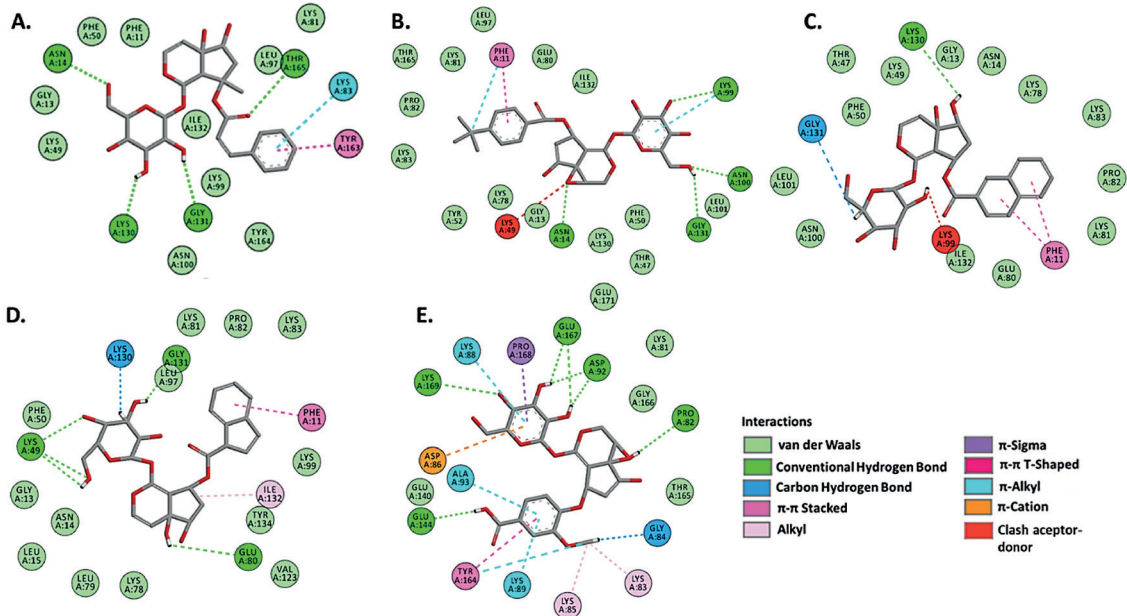


Figura 1. Representaciones bidimensionales de las interacciones. A. Harpagósido. B. HMD6. C. HMD9. D. HMD10. E. HMD13.

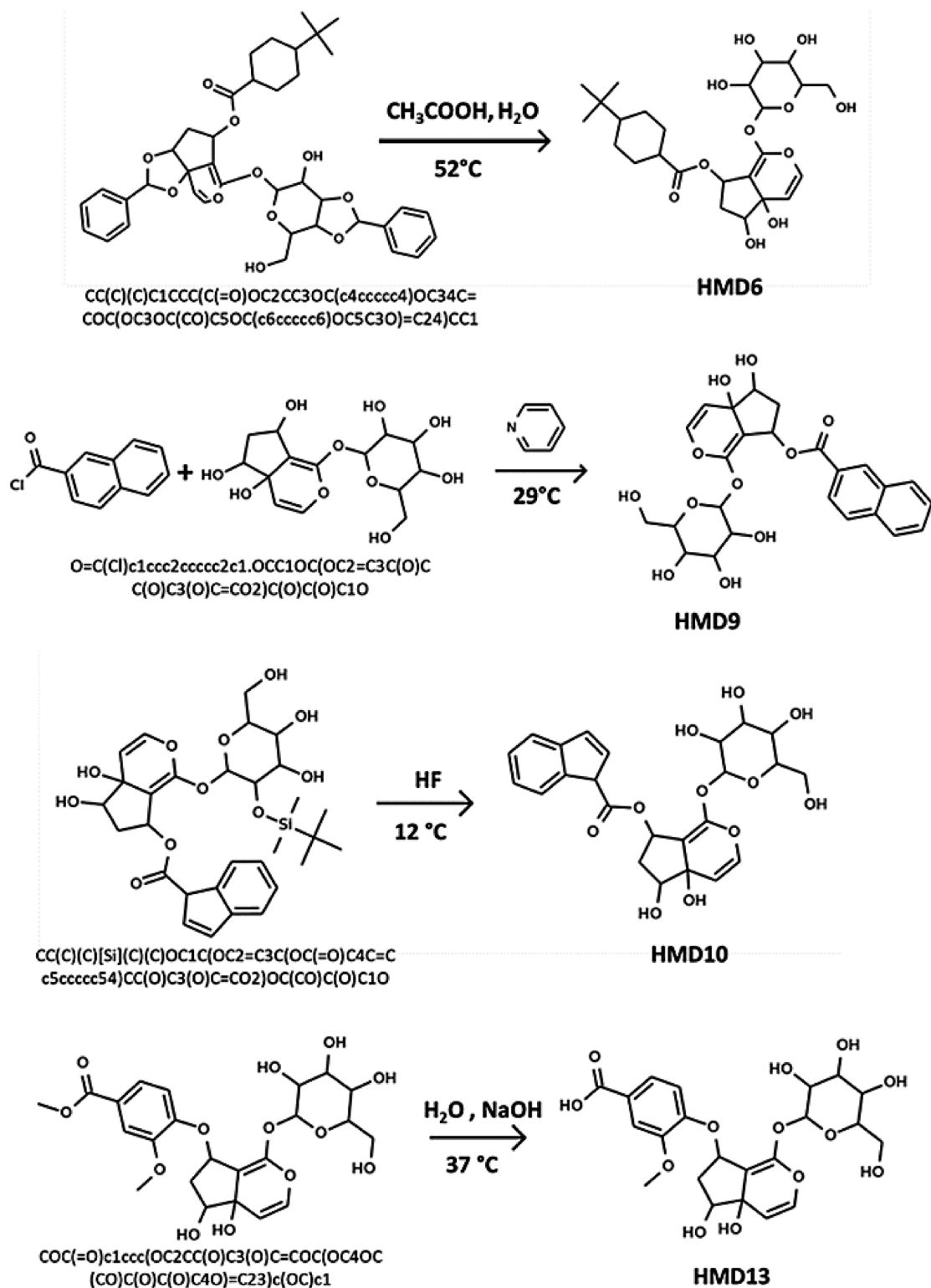


Figura 2. Diseño computacional de retrosíntesis/síntesis de derivados bioisómeros diseñados.

Gly131, Ile132, Glu144, Tyr163, Tyr164, Thr165, Glu167, Pro168, Lys169, con las cuales formaron interacciones de puentes de hidrógeno, uniones de carbono-hidrógeno, apilamiento entre orbitales Pi-Pi, interacciones entre orbitales Pi en forma de T, interacciones entre cadenas de alquilo, uniones entre orbitales Pi y Sigma, orbitales Pi y grupos alquilo, orbitales Pi y cationes (**Fig. 1**).

En cuanto a sus propiedades farmacocinéticas y tóxicas no se evidenciaron cambios en comparación con el Harpagósido, sin embargo, mejoraron las afinidades de interacción a la proteína target.

También se propusieron las siguientes reacciones como posibles mecanismos de retrosíntesis de los derivados bioisómeros (**Fig. 2**).

Conclusiones

Los resultados obtenidos revelan al Harpagósido como potencial inhibidor de las actividades de las nucleolinas, sin embargo, de entre los derivados bioisómeros diseñados evidenciaron también a los compuestos HMD6, HMD9, HMD10 y HMD13 como potenciales inhibidores de las nucleolinas, los cuales demostraron mayores afinidades de unión. Para lo cual estos compuestos presentaron aptitudes para su estudio *in vitro* e *in vivo* en proyecciones futuras.

Agradecimientos

Expresamos nuestros agradecimientos al Programa Nacional de Incentivo a los Investigadores (PRO-NII) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo, También expresamos nuestros agradecimientos al Grupo de Investigación en Biología Computacional y Bioinformática Estructural (GIBCBE) y a la FACEN por el apoyo en la investigación.

Bibliografía

- Berger, C. M., Gaume X. & Bouvet P. (2015). The roles of nucleolin subcellular localization in cancer. *Biochimie*, 113: 78-85.
- Chen Z. & Xu X., (2016). Roles of nucleolin: Focus on cancer and anti-cancer therapy. *Saudi medical journal*, 37(12), 1312–1318.
- Cuozzo, A., Daina, A., Perez, M. A., Michielin, O. & Zoete, V. (2022). SwissBioisostere 2021: updated structural, bioactivity and physico-chemical data delivered by a reshaped web interface, *Nucleic Acids Research*, 50(D1): D1382-D1390.
- Devereux, M., & LA Popelier, P. (2010). In silico techniques for the identification of bioisosteric replacements for drug design. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 10(6), 657-668.
- Gayozo-Melgarejo, E. & Rojas-Aguadé, L. (2023). Evaluación computacional de las interacciones de compuestos naturales y el dominio unión al ARN de las nucleolinas utilizando acoplamiento molecular y simulaciones de dinámica molecular, *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 47(183): 385–399.
- Giménez, S., Gayozo, E. & Marín Insfrán, L. (2022). Detección in silico de fitomoléculas con potenciales actividades inhibitorias de Nucleolinas (NCL). *Steviana*, 14(1): 18-33.
- Hammer O., Harper D. A. T. & Ryan P. D. (2001). PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*, 4(1): 9.
- Hopkins, A. L., Keserü, G. M., Leeson, P. D., Rees, D. C. & Reynolds, C. H. (2014), The role of ligand efficiency metrics in drug discovery. *Nature reviews Drug discovery*, 13(2): 105-121.
- Onawole, A. T., Kolapo, T. U., Sulaiman, K. O. & Adegoke, R. O. (2018). Structure based virtual screening of the Ebola virus trimeric glycoprotein using consensus scoring. *Computational Biology and Chemistry*, 72: 170-180.
- Struble, T. J., Alvarez, J. C., Brown, S. P., Chytil, M., Cisar, J., DesJarlais, R. L. & Jensen, K. F. (2020). Current and future roles of artificial intelligence in medicinal chemistry synthesis. *Journal of medicinal chemistry*, 63(16): 8667-8682.
- Tajrish, M. M., Tuteja, R. & Tuteja, N. (2011).

- Nucleolin: The most abundant multifunctional phosphoprotein of nucleolus. *Communicative & integrative biology*, 4(3): 267-275.
- Wang, J., Wu, J., Li, X., Liu, H., Qin, J., Bai, Z., Chi B. & Chen, X. (2018). Identification and validation nucleolin as a target of curcumin in nasopharyngeal carcinoma cells. *Journal of proteomics*, 182: 1-11.
- Watanabe, T., Hirano, K., Takahashi, A., Yamaguchi, K., Beppu, M., Fujiki, H. & Suganuma, M. (2010). Nucleolin on the cell surface as a new molecular target for gastric cancer treatment. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 33(5): 796-803.
- Wirth, M., Zoete, V., Michielin, O. & Sauer, W. H. (2013). SwissBioisostere: a database of molecular replacements for ligand design. *Nucleic acids research*, 41(D1): D1137-D1143.

Evaluación computacional toxicológica de la biotransformación del thiamethoxam y sus metabolitos en seres humanos

C. D. Arce^{1*} y E. Gayozo²

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay.

² Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología, Laboratorio de Mutagénesis, Carcinogénesis y Teratogénesis Ambiental, San Lorenzo, Paraguay.

*correo: christianjuniorarce@gmail.com

Palabras clave: Metabolitos, Biotransformación, Insecticida, Toxicodinámica, Toxicocinética.

Introducción

El Thiamethoxam es un insecticida perteneciente a la clase de los neonicotinoides, una familia de compuestos químicos que actúan como agonistas de los receptores de acetilcolina en el sistema nervioso de los insectos (Matsuda et al., 2020). El Thiamethoxam actúa bloqueando la función de los canales iónicos y causan la despolarización prolongada de las células nerviosas. Esto finalmente conlleva a una parálisis y a la muerte del insecto (Thany, 2023).

Este insecticida puede ser absorbido por humanos de forma accidental, por ingesta de alimentos contaminados, aguas contaminadas y exposición ocupacional en la aplicación (Li et al, 2023).

La mala gestión química y almacenamiento inadecuado también son posibles medios de exposición. Por ello es que este insecticida puede representar un riesgo para la salud (Berens et al., 2021). Sin embargo, se conoce de manera escasa, la biotransformación que sufre el compuesto en seres humanos, ni la toxicidad de los metabolitos generados, principalmente asociados a el metabolismo de Fase I es la primera etapa de biotransformación de sustancias en el cuerpo, donde se modifican químicamente para facilitar su eliminación o activación, principalmente regulada por el grupo de las diferentes isoformas del citocromo P450 y el metabolismo de Fase II es la etapa de biotransformación en la que las sustancias químicas se conjugan con otras moléculas para facilitar su eliminación del cuerpo, haciendo que sean más solubles en agua y menos tóxicas asociadas principalmente a sustancias químicas se unen a grupos funcionales específicos, como el glucurónido, el sulfato o el glutatión (Iyanagi, 2007).

Para ello, se propuso como objetivo principal de esta investigación evaluar la toxicidad del Thiamethoxam y sus metabolitos por medio de herramientas computacionales y quimioinformáticas (Kleinstreuer et al., 2020). El estudio busca conocer la toxicodinámica y toxicocinética del Thiamethoxam y sus metabolitos, para una mayor comprensión del impacto de este insecticida en la salud de los seres humanos, de uso cotidiano.

Materiales y métodos

La obtención de las estructuras del Thiamethoxam y sus metabolitos se obtuvieron de la base de datos de Pubchem (Wang et al, 2012).

Las simulaciones del proceso de biotransformación del Thiamethoxam por metabolismo de fase I y fase II, se llevaron empleando el método QSAR, para ello se empleó el software Biotransformer 3.0 (Wishart et al, 2022). La predicción de las reacciones metabólicas más probables que de la molécula de Thiamethoxam y sus metabolitos, se utilizó el programa Reactive Atom (Rudik et al., 2016) que se basan en utilización de descriptores de vecindarios de átomos multinivel etiquetados para la designación de átomos que reaccionan, aplicando un algoritmo de tipo bayesiano para estimar las relaciones estructura-actividad y Xenosite (Matlock et al, 2015), que se basa en un modelo de aprendizaje de máquina aplicado en una red neuronal que utiliza la información Q-SAR para la predicción de átomos en

la molécula donde la reacción química se llevará a cabo (SOM). El cálculo de las probabilidades de actividad e inactividad se llevaron a cabo mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta P = P_a - P_i \quad (1)$$

Donde:

P_a : Probabilidad de actividad.

P_i : Probabilidad de inactividad.

Se predijo parámetros como la absorción, distribución, metabolismo y eliminación de estos compuestos tóxicos, que corresponde a los parámetros toxicocinéticos del Thiamethoxam y sus metabolitos, lo cual se realizó por medio de la utilización de los algoritmos ESOL, Ali y Silicos-IT de la herramienta SwissADME (Daina, et al., 2017). La predicción de la toxicodinámica del

Thiamethoxam, se realizó mediante método QSAR de la herramienta ADMETSar (Yang et al., 2019).

Resultados y discusión

El análisis del metabolismo del Thiamethoxam, demostró que el mismo es capaz de biotransformarse en 15 metabolitos distintos en las reacciones de fase I y un metabolito durante el metabolismo de fase II (**Fig. 1**).

Es importante destacar que 14 metabolitos presentaron probabilidades de presentar actividades mutagénicas y carcinogénicas, con una probabilidad mayor al 50%. Así también, el mismo Thiamethoxam también presentó una probabilidad de actividad mutagénica del 73% y una probabilidad de actividad carcinogénica del

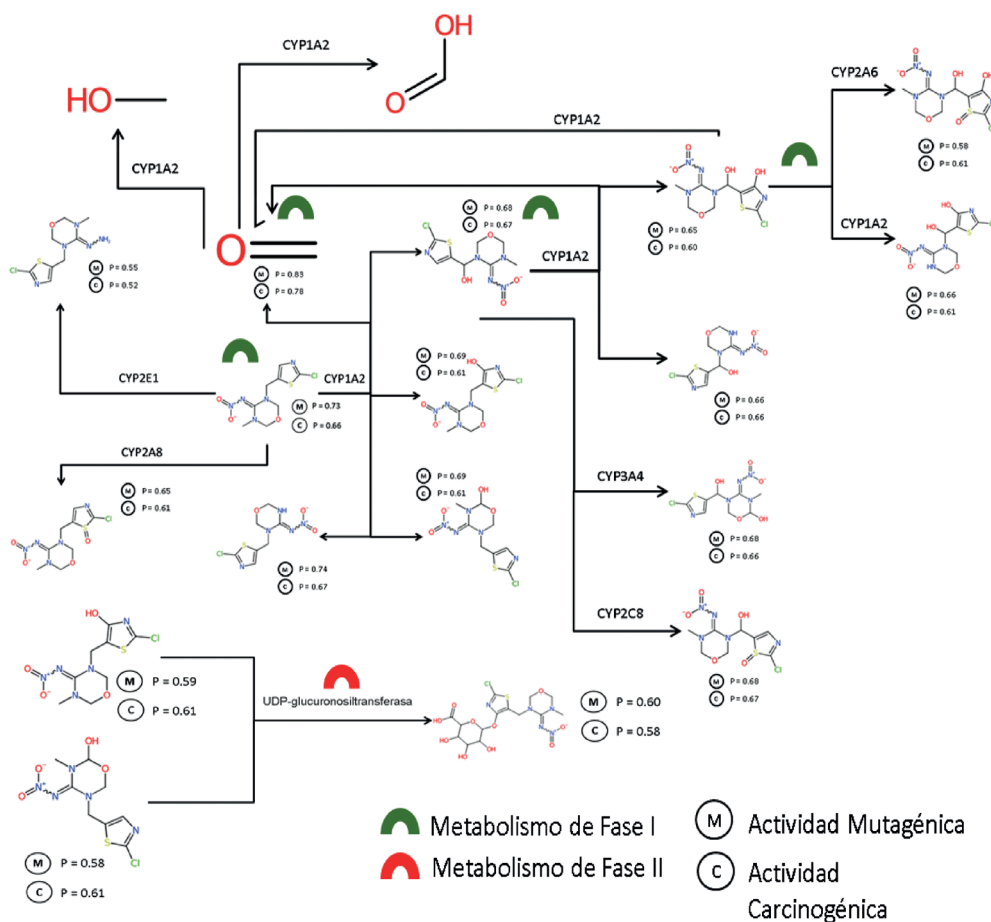


Figura 1. Biotransformación del Thiamethoxam en metabolismo de fase I y II de seres humanos. Se indica con la probabilidad de las predicciones con una “P”.

66%. Kalra (2007) y Ma et al. (2006), declaran que entre las isoformas del citocromo P450 que forman parte del metabolismo de fase I en son la citocromo CYP 1A2, la cual se relaciona con el metabolismo de compuestos presentes en alimentos y tabaco, así como con la activación de carcinógenos, la citocromo CYP 2A6 principalmente involucrado en el metabolismo de la nicotina, la citocromo CYP 3A4 y 2A8 participan en el metabolismo de una amplia gama de fármacos, la citocromo P450 2E1 se encarga del metabolismo de alcohol, solventes y ciertos carcinógenos, el citocromo CYP 2C8 desempeña un papel clave en el procesamiento de fármacos para tratar diferentes afecciones cardiovasculares. La Thiamethoxam y sus metabolitos al ser sustratos de estas enzimas, podrían ser considerados de alto riesgo.

En el caso del metabolismo de fase II, se encontró una sola reacción, que está relacionada con la UDP-glucuronosiltransferasa, cuyo producto presenta una probabilidad del 60% de actividad mutagénica y 58% de actividad carcinogénica. Las reacciones

metabólicas más probables de este compuesto, se encuentra detallada en la **Fig. 2**. Las predicciones de la toxicodinámica del Thiamethoxam, evidencia que el compuesto demuestra un perfil complejo de interacciones con transportadores, como OATP1B1, OATP1B3, MATE1, OCT2, BSEP y glicoproteína P, lo que sugiere un potencial efecto sobre la absorción y eliminación de otras sustancias. La doble naturaleza como sustrato de CYP3A4 y CYP2C9, pero también como inhibidor de estas enzimas, apunta a un posible papel en la modulación del metabolismo de fármacos.

Conclusiones

Estos hallazgos computacionales demuestran que tanto el Thiamethoxam, como sus metabolitos productos de la biotransformación podrían presentar un riesgo para la salud por su consumo accidental a través de alimentos o aguas contaminadas. Las simulaciones computacionales revelaron resultados significativos de toxicocinética y toxicodinámica de estos compuestos.

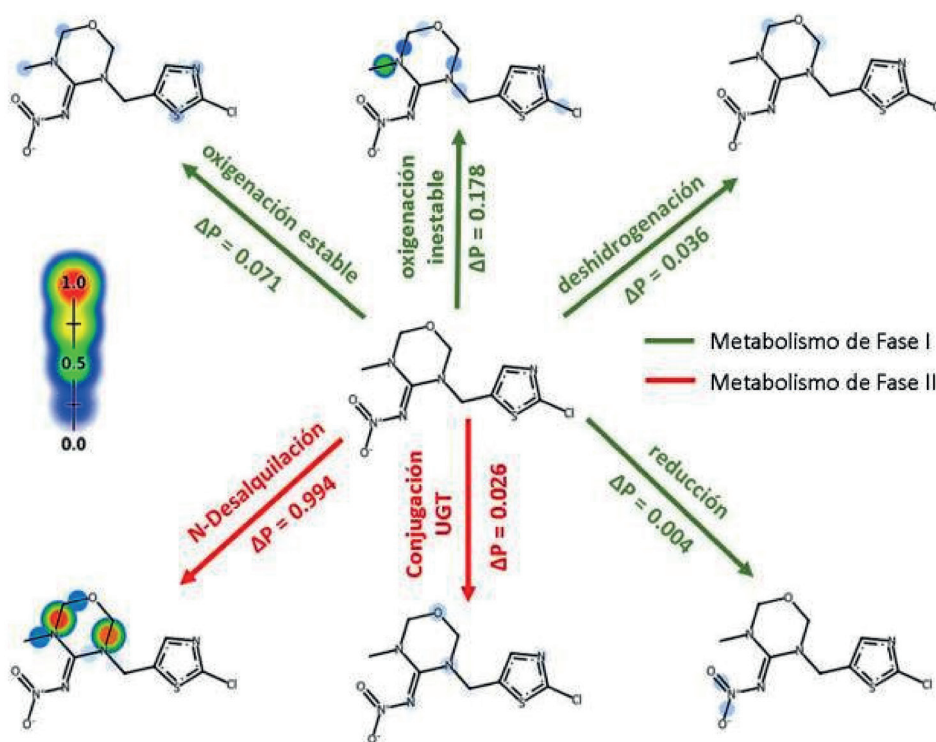


Figura 2. Sitio de metabolismo más probables del Thiamethoxam, en el metabolismo de fase

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa Nacional de Incentivo a Investigadores (PRONII) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales que permitió la realización de esta investigación a través del Programa de Iniciación Científica (PIC) y al Grupo de Investigación en Biología Computacional y Bioinformática Estructural (GIBCBE) del Departamento de Biología por el apoyo en la investigación.

Bibliografía

- Berens, M. J., Capel, P. D., & Arnold, W. A. (2021). Neonicotinoid Insecticides in Surface Water, Groundwater, and Wastewater Across Land-Use Gradients and Potential Effects. *Environmental toxicology and chemistry*, 40(4), 1017–1033.
- Daina, A., Michielin, O., & Zoete, V. (2017). SwissADME: a free web tool to evaluate pharmacokinetics, drug-likeness and medicinal chemistry friendliness of small molecules. *Scientific reports*, 7, 42717.
- Kalra, B. S. (2007). Cytochrome P450 enzyme isoforms and their therapeutic implications: an update. *Indian journal of medical sciences*, 61(2), 102–116.
- Iyanagi T. (2007). Molecular mechanism of phase I and phase II drug-metabolizing enzymes: implications for detoxification. *International review of cytology*, 260, 35–112.
- Kleinstreuer, N. C., Tong, W., & Tetko, I. V. (2020). Computational Toxicology. *Chemical research in toxicology*, 33(3), 687–688.
- Li, Y., Li, Y., Bi, G., Ward, T. J., & Li, L. (2023). Adsorption and degradation of neonicotinoid insecticides in agricultural soils. *Environmental science and pollution research international*, 30(16), 47516–47526.
- Ma, J. D., Nafziger, A. N., Villano, S. A., Gaedigk, A., & Bertino, J. S., Jr (2006). Maribavir pharmacokinetics and the effects of multiple-dose maribavir on cytochrome P450 (CYP) 1A2, CYP 2C9, CYP 2C19, CYP 2D6, CYP3A, N-acetyltransferase-2, and xanthineoxidase activities in healthy adults. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 50(4), 1130–1135.
- Matlock, M. K., Hughes, T. B., and wamidass, S. J. (2015) XenoSite Server: A Web-Available Site of Metabolism Prediction Tool. *Bioinformatics* 31 (7), 1136–1137.
- Matsuda, K., Ihara, M., & Sattelle, D. B. (2020). Neonicotinoid Insecticides: Molecular Targets, Resistance, and Toxicity. Annual review of pharmacology and toxicology, 60, 241–255.
- Rudik, A. V., Dmitriev, A. V., Lagunin, A. A., Filimonov, D. A., & Poroikov, V. V. (2016) Prediction of Reacting Atoms for the Major Biotransformation Reactions of Organic Xenobiotics. *J. Cheminf.* 8 (1), 1–9.
- Thany, S. H. (2023). Molecular Mechanism of Action of Neonicotinoid Insecticides. *International journal of molecular sciences*, 24(6), 5484.
- Wang, Y., Xiao, J., Suzek, T. O., Zhang, J., Wang, J., Zhou, Z., Han, L., Karapetyan, K., Dracheva, S., Shoemaker, B. A., Bolton, E., Gindulyte, A., & Bryant, S. H. (2012). PubChem's BioAssay Database. *Nucleic acids research*, 40(Database issue), D400–D412.
- Wishart, D. S., Tian, S., Allen, D., Oler, E., Peters, H., Lui, V. W., Gautam, V., Djoumbou-Feunang, Y., Greiner, R., & Metz, T. O. (2022). BioTransformer 3.0- a web server for accurately predicting metabolic transformation products. *Nucleic acids research*, 50(W1), W115–W123.
- Yang, H., Lou, C., Sun, L., Li, J., Cai, Y., Wang, Z., Li, W., Liu, G., & Tang, Y. (2019). admetSAR 2.0: web-service for prediction and optimization of chemical ADMET properties. *Bioinformatics (Oxford, England)*, 35(6), 1067–1069.

Evaluación y optimización quimioinformática de bioisómeros de la giberelina A1 con potencial inhibitorio de la proteína 1 del virus de la bursitis infecciosa

C. D. Arce^{1*} y E. Gayozo²

¹ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay.

² Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biología, San Lorenzo, Paraguay.

*correo: christianjuniorarce@gmail.com

Palabras clave: Bioisómeros, ARN polimerasa, Bursitis, inhibidores, acoplamiento.

Introducción

El virus de la bursitis infecciosa (IBDV) es el principal agente causal de la enfermedad de Gumboro que afecta a aves jóvenes con graves consecuencias económicas debido a su alta morbilidad (100%) y mortalidad del 20-30% (Sharma et al., 2000). Afecta tanto a pollos de engorde como a gallinas ponedoras, siendo la vacunación su principal protección, sin embargo, ofrecen una baja protección debido a cambios mutacionales en el virus (Berg, 2000).

Actualmente las investigaciones se centran en el desarrollo de nuevos antivirales, empleando para ello herramientas computacionales y bioinformáticas para optimizar recursos y diseñar compuestos antivirales (Poroikov, 2020).

La Giberelina A1 es un terpenoide, que corresponde al grupo de las fitohormonas que regulan el crecimiento y desarrollo de las plantas, que podrían presentar actividades biológicas (Ludwiczuk et al, 2017).

En investigaciones anteriores se ha reportado que la Giberelina A1 presenta afinidades de interacción con la región catalítica de la VP1 del IBDV, demostrando aptitudes farmacológicas y farmacocinéticas como potencial de inhibidor de las actividades enzimáticas de esta enzima (Arce y Gayozo, 2023, In Prep).

El trabajo posee los siguientes dos objetivos:

- Evaluar y diseñar derivados bioisómeros de la Giberelina A1 como potenciales inhibidores de la proteína VP1 del IBDV mediante herramientas quimioinformáticas.
- Optimizar bioisómeros que podrían interactuar con el sitio catalítico de la VP1 generando información acerca de su posible mecanismo de acción y síntesis.

Materiales y métodos

La búsqueda de sitios farmacofóricos o de unión a posibles ligandos en la región catalítica de la VP1 se llevó a cabo mediante la herramienta informática DoGSiteScorer consistente en la detección de posibles sitios activos en proteínas (Volkamer et al, 2010). La caracterización del sitio identificado se realizó mediante la estimación del puntaje farmacofórico, determinación de grupos funcionales y composición de residuos de dicha región (Volkamer et al, 2012). El diseño de los derivados bioisómeros se llevó a cabo mediante el programa MolOpt (Shan y Ji, 2020).

El cribado virtual se llevó a cabo utilizando una grilla de acoplamiento de 21x25x18 Å³ en la que se incluye al sitio dregable de la región catalítica de la VP1, para ello utilizó el programa Avogadro 1.2 (Hanwell et al, 2012) y AutoDock Vina (Trott y Olson, 2010).

Se seleccionaron como derivados candidatos aquellos bioisómeros que demostraron valores de energía libre de unión (ΔG) menores a los obtenidos en comparación con los controles (Arce y Gayozo, 2023, In Prep; Gayozo et al, 2022). También se procedieron a determinar las propiedades farmacocinéticas y

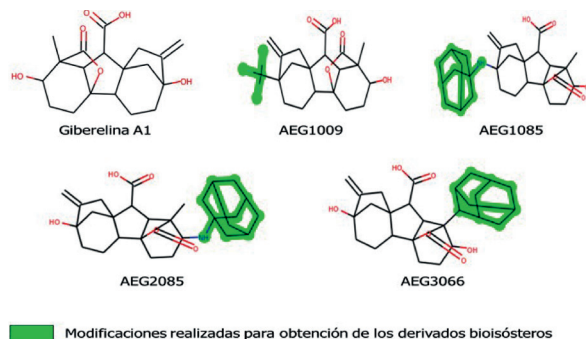
Tabla 1. Resultados obtenidos en las simulaciones computacionales.

Compuesto	Código SMILE	ΔG (kcal/mol)
Giberelina A1	<chem>CC12C(CCC3(C1C(C45C3CCC(C4)(C(=C)C5)O)C(=O)O)OC2=O)O</chem>	-7,3
rATP *	<chem>C1=NC(=C2C(=N1)N(C=N2)C3C(C(C(O3)COP(=O)(O)OP(=O)(O)O)N)P(=O)(O)O)O)N</chem>	-7,3
rCTP *	<chem>C1=CN(C(=O)N=C1N)C2C=C(C(C2)O)O)COP(=O)(O)O</chem>	-6,8
rGTP *	<chem>P(=O)(O)OP(=O)(O)OP(=O)(O)OP(=O)(O)O</chem>	-7,0
rUTP *	<chem>O)N=C(NC2=O)N</chem> <chem>C1=CN(C(=O)NC1=O)C2C(C(C(O2)COP(=O)(O)OP(=O)(O)OP(=O)(O)O)O)O</chem>	-7,3
AEG1009	<chem>C=C1CC23CC1(C(F)(F)F)CCC2C12CCC(O)C(C)(C(=O)O1)C2C3C(=O)O</chem>	-7,8
AEG1085	<chem>C=C1CC23CC1(NC14CC5CC(CCC(C5)C1)C4)CCC2C12CCC(O)C(C)(C(=O)O1)C2C3C(=O)O</chem>	-7,8
AEG2085	<chem>C=C1CC23CC1(O)C(CC2C12CCC(NC45CC6CC(C(C6)C4)C5)C(C)(C(=O)O1)C2C3C(=O)O)O</chem>	-7,8
AEG3066	<chem>C=C1CC23CC1(O)C(CC2C12CCC(O)C(C4C5CC6CC(C5-8,3)CC4C6)(C(=O)O1)C2C3C(=O)O)O</chem>	-8,3

farmacológicas de los compuestos seleccionados. Los valores de energía libre de unión obtenidos en las simulaciones de acoplamiento molecular fueron analizados mediante el test de Kruskal-Wallis y la prueba *post-hoc* de Dunn ($P_{valor} < 0,05$ de nivel de significancia), para ello se empleó el programa Past 4.11 (Hammer et al, 2001).

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en las pruebas del cribado molecular demostraron que los bioisósteros AEG1009, AEG1085, AEG2085 y AEG3066 (**Fig. 1**) presentaron valores de energía libre de unión semejantes a los de los controles y al de la Giberelina A1 (**Tabla 1**).

**Figura 1.** Representación bidimensional de estructuras de los bioisósteros y la Giberelina A1.

Sin embargo, de entre estos fue el compuesto AEG3066, el que demostró valores de energía de unión significativamente ($P < 0,05$) favorables ($\Delta G: -8,28 \pm 0,04$ kcal/mol) al sitio catalítico de la VP1.

Los residuos Arg335, Asp402, Glu421, Arg175 y Asn366 de la VP1 se encontraban participando activamente en la formación del complejo AEG3066-VP1, los cuales también cumplen roles importantes en la actividad catalítica (Garriga et al, 2007) (**Fig. 2**).

Es importante también destacar que las predicciones sugieren que la molécula AEG3066 presenta un alto perfil de absorción gastrointestinal, y no demuestra ser potenciales inhibidores de isoformas del citocromo P450.

La utilización de terpenoides de baja toxicidad y de bajo riesgo como potenciales antivirales

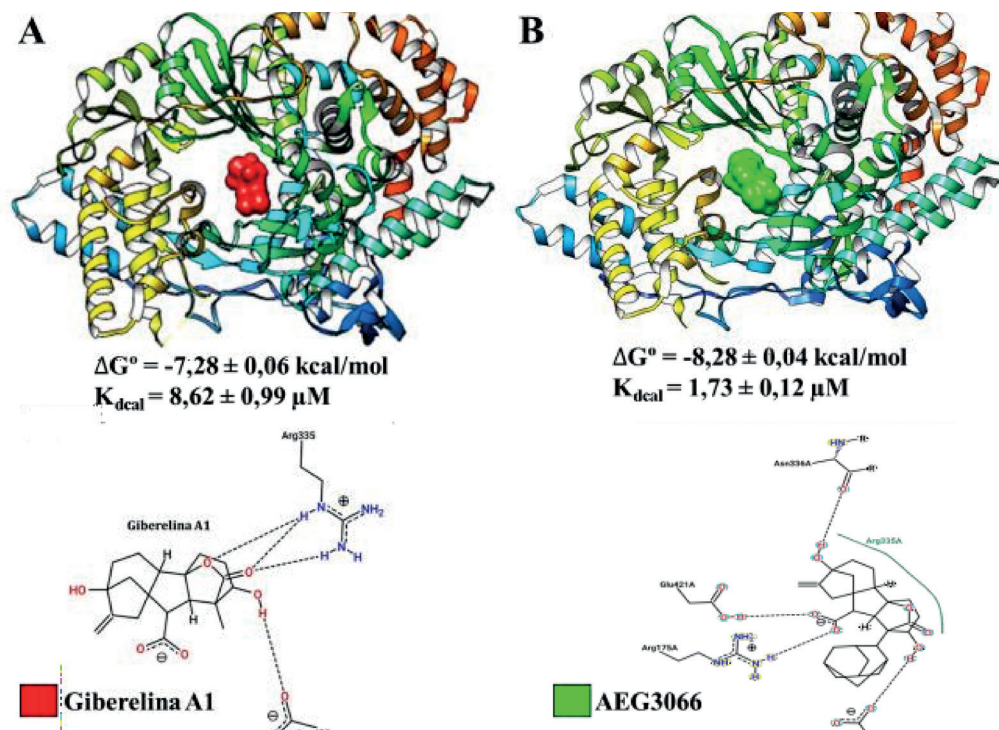


Figura 2. Representación gráfica del acoplamiento entre laGiberelina A1 y la molécula AEG3066.

es una de las aplicaciones e investigaciones más exploradas en las últimas décadas, los cuales son utilizados para combatir diferentes tipos de virus que afectan a seres humanos y animales (Yang et al. 2020; Jumaa et al. 2021).

Según Amal Gaber y colaboradores (2014) los terpenos tienen la capacidad de interrumpir la adhesión del virus a la superficie de las membranas celulares del hospedero, así como inhibir la replicación del genoma viral.

También Yang y colaboradores (2015) empleando moléculas de terpenoides aisladas han demostrado que son capaces de inhibir la replicación viral, impiden la síntesis de proteínas virales e inhiben la expresión de genes virales.

Otros trabajos como el de Chukwuma y colaboradores (2017) reportaron la capacidad que presentan los terpenoides de inhibir la replicación de virus de interés veterinario, entre ellos el virus de la bursitis infecciosa, resaltando la importancia de estos compuestos naturales para combatir el avance del virus de la bursitis infecciosa causante

la enfermedad del Gumboro.

Conclusiones

Estos hallazgos sugieren al bioisómero AEG3066 como potencial inhibidor de la proteína VP1, debido a sus afinidades de unión al sitio catalítico de la enzima, además de demostrar aptitudes farmacológicas y farmacocinéticas, por lo que este derivado de terpenoide puede ser considerado como compuesto candidato para estudios *in vitro* e *in vivo*.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa Nacional de Incentivo a Investigadores (PRONII) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de Paraguay por el apoyo en la realización del estudio, a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales que permitió la realización de esta investigación a través del Programa de Iniciación Científica (PIC) y al Grupo de Investigación en Biología Computacional y Bioinformática Estructural

(GIBCBCE) del Departamento de Biología.

Bibliografía

- Amal Gaber SF, Ibrahim N, Yaakob WA. (2014). Phytochemical screening and antiviral activity of *Marrubium vulgare*. *Malaysian Journal of Microbiology*. 10(2):106–111.
- Arce, C. & Gayozo, E. (2023). Evaluación y detección bioinformática de terpenoides con potencial inhibitorio de la proteína viral 1 (VP1) del virus de la bursitis infecciosa. *Revista de la Facultad de Medicina Veterinaria y de Zootecnia*. In Prep.
- Berg, T. (2000). Acute infectious bursal disease in poultry: A review. *Avian Pathology*. 29(3):175–194. <https://doi.org/10.1080/03079450050045431>.
- Chukwuma OJT, Joseph AO, Dike, N. (2017). In vitro Antiviral Activities of *Aframomum melegueta* leaf Extracts on Newcastle Disease Virus (NDV), Fowl Pox Virus (FPV) and Infectious Bursal Disease Virus (IBDV). *IDOSR (International Digital Organization for Scientific Research) Journal of Science and Technology* 2 (2), 33–45.
- Garriga D, Navarro A, Querol-Audí J, Abaitua F, Rodríguez JF, Verdaguer N. 2007. Activation mechanism of a noncanonical RNA- dependent RNA polymerase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 104(51):20540–20545. <https://doi.org/10.1073/pnas.0704447104>.
- Gayozo E, Rojas L, Castro L. (2022). Acoplamiento molecular entre la proteína viral 1 del virus de la enfermedad infecciosa Bursal y fitoconstituyentes de *Withania somnifera* (L.) Dunal: Un enfoque computacional. *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú*. 33(5):e22022–e22022. <https://doi.org/10.15381/rivep.v33i5.22022>.
- Hammer, Oyvind & Harper, David & Ryan, Paul. (2001). PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica*. 4(1). 1–9.
- Hanwell MD, Curtis DE, Lonie DC, Vandermeersch T, Zurek E, Hutchison GR. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*. 4(1):17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>.
- Jumaa RS, Abdulmajeed DI, Karim AJ. 2021. Evaluation of secondary metabolites of herbal plant extracts as an antiviral effect on infectious bursal disease virus isolates in embryonated chicken eggs. *Vet World*. 14(11):2971–2978. [doi:10.14202/vetworld.2021.2971-2978](https://doi.org/10.14202/vetworld.2021.2971-2978).
- Ludwiczuk A, Skalicka-Woźniak K, Georgiev MI. (2017). Chapter 11 - Terpenoids. In: Badal S, Delgoda R, editors. *Pharmacognosy*. Boston: Academic Press. p. 233–266. [accessed 2022 Nov22]. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128021040000111>.
- Poroikov, V. (2020). Computer-Aided Drug Design: from Discovery of Novel Pharmaceutical Agents to Systems Pharmacology. *Biochem Moscow Suppl Ser B*. 14(3):216–227. <https://doi.org/10.1134/S1990750820030117>.
- Shan, J., & Ji, C. (2020). MolOpt: A Web Server for Drug Design using Bioisosteric Transformation. *Current computer-aided drug design*, 16(4), 460–466. <https://doi.org/10.2174/1573409915666190704093400>
- Sharma JM, Kim I-J, Rautenschlein S, Yeh H-Y. 2000. Infectious bursal disease virus of chickens: pathogenesis and immunosuppression. *Developmental & Comparative Immunology*. 24(2):223–235. [https://doi.org/10.1016/S0145-305X\(99\)00074-9](https://doi.org/10.1016/S0145-305X(99)00074-9).
- Trott O, Olson AJ. (2010). AutoDock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *Journal of Computational Chemistry*. 31(2):455–

461. <https://doi:10.1002/jcc.21334>.
- Volkamer A, Griewel A, Grombacher T, Rarey M. 2010. Analyzing the Topology of Active Sites: On the Prediction of Pockets and Subpockets. *J Chem Inf Model*. 50(11):2041–2052. <https://doi:10.1021/ci100241y>.
- Volkamer A, Kuhn D, Grombacher T, Rippmann F, Rarey M. (2012). Combining Global and Local Measures for Structure-Based Druggability Predictions. *J Chem Inf Model*. 52(2):360–372. <https://doi:10.1021/ci200454v>.
- Yang J-L, Ha T-K-Q, Dhodary B, Pyo E, Nguyen NH, Cho H, Kim E, Oh WK. 2015. Oleanane Triterpenes from the Flowers of *Camellia japonica* Inhibit Porcine Epidemic Diarrhea Virus (PEDV) Replication. *J Med Chem*. 58(3):1268–1280. doi:10.1021/jm501567f.
- Yang W, Chen X, Li Y, Guo S, Wang Z, Yu X. (2020). Advances in Pharmacological Activities of Terpenoids. *Natural Product Communications*. 15(3):1934578X20903555. doi:10.1177/1934578X20903555.

Adulterantes utilizados en muestras de cocaína incautada durante el período 2017-2020 en distintos puntos del territorio paraguayo

Galeano Ricardo^{1*}, Sosa Jimena¹ Sánchez Lourdes¹, Benítez Rossana¹, Pedernera Natalia¹ Arévalos Laura¹, Barboza Fanny¹, Méndez Richard¹

¹ Secretaría Nacional Antidrogas (SENAD).

*Correo: ricar.gal.08@gmail.com

Palabras clave: Cocaína, adulterantes, SENAD

Introducción

La Dirección Forense Especializada de la Secretaría Nacional Antidrogas - DFE SENAD es el laboratorio de referencia a nivel país, encargado de realizar análisis en muestras de drogas ilícitas incautadas, colaborando con el Ministerio Público. Los resultados de análisis realizados son utilizados como prueba ante los administradores judiciales y, desde el punto de vista toxicológico, en determinar la pureza de la cocaína. El poder adictivo de la cocaína es un problema de salud pública a nivel global, es la droga ilegal más consumida después de la marihuana (Moscoso et al., 2015). El alcaloide genera una dependencia física y psicológica grave (UNODC, 2012). Por otro lado, una preocupación no menor son los adulterantes mezclados con la cocaína utilizados para aumentar su volumen para el tráfico o bien, para potenciar el efecto psicoactivo de la misma (Ruiz, 2015). En los últimos años, según el Observatorio Paraguayo de Drogas - OPD SENAD, en Paraguay las incautaciones de esta droga han ido oscilando, en el año 2017 la mayor incautación alcanzó 1,3 toneladas de cocaína aproximadamente, durante 2018 se tuvo un leve descenso alcanzando 0,77 toneladas, en el año 2019 aumentó a 4,3 toneladas y en el año 2020 ha llegado a 2,4 toneladas. El objetivo de este trabajo fue determinar los distintos adulterantes presentes en muestras de cocaína clorhidrato y pasta base de cocaína, depositadas en el laboratorio forense, incautadas por la Secretaría Nacional Antidrogas-SENAD, en el periodo 2017-2020.

Materiales y métodos

En el periodo de trabajo fueron analizadas 3.076 muestras de cocaína en el laboratorio forense de la SENAD, las mismas correspondieron a más de 1000 causas dentro del sistema judicial paraguayo. Diez (10) miligramos de cada muestra analizada fue disuelta en diez (10) mililitros de cloroformo/metanol (1:1), con patrón interno Docosano (0,5mg/ml). La solución fue homogenizada y fue llevada a baño ultrasónico por 15 minutos, posteriormente fue filtrado con papel de filtro cualitativo y traspasadas a vial de cromatografía de 2 ml. Los procedimientos fueron realizados según las recomendaciones de la Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito – UNODC. Fue preparada una curva de calibración de clorhidrato de cocaína en cloroformo/metanol (1:1), con patrón interno Docosano (0,5 mg/ml). Se determinó la concentración en unidades de porcentaje mediante Cromatografía Gaseosa con Detector de Ionización de Llama (GC-FID) marca Agilent Technologies, modelo 6890N con columna modelo 19091J-413 HP-5 (5% fenilmetil siloxano 30m x 0.32mm x 0.25µm). El inyector fue utilizado en modo split 2:1 con un volumen de inyección de 1 µl a una temperatura de 150 °C. Fue empleado aire sintético como gas portador a un flujo constante de 0,9 ml/min. El horno fue programado a una temperatura inicial de 250°C por 3 minutos y con rampa 10 temperatura de 270 °C a una velocidad de 10°C/min, con un tiempo de corrida de 7 minutos.

Resultados y discusión

Del total de muestras analizadas en el periodo 2017-2020, 57% correspondieron a cocaína base y el 42% a clorhidrato de cocaína. Se identificaron un total de 8 tipos de adulterantes mezclados con cocaína, siendo

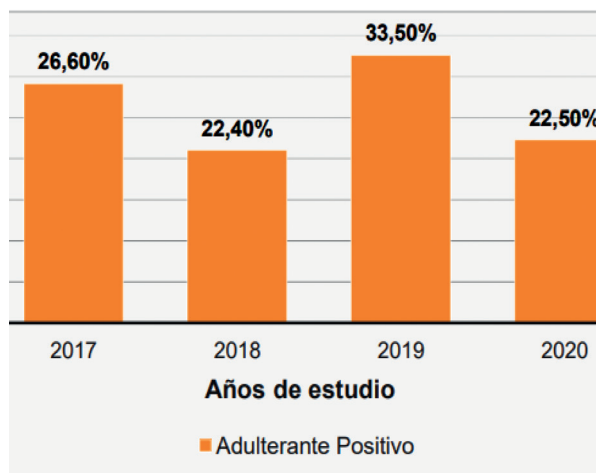


Figura 1. Porcentaje de adulterantes en cocaína por año estudiado.

de mayor frecuencia de aparición fenacetina, levamisol, lidocaína y cafeína respectivamente. El adulterante predominante en muestras de pasta base de cocaína fue la fenacetina, hallazgo congruente a lo emitido por la Comisión Interamericana de para el Control de Abuso de Drogas y la Organización de los Estados Americanos ((CICAD/OEA), 2019) en muestras provenientes de Brasil, Chile y Uruguay. Por otro lado, en clorhidrato de cocaína se destacó el levamisol, mismo adulterante hallado por Martello et al. (2017) en la misma matriz. En este estudio se pudo apreciar que algunas muestras analizadas presentaban combinaciones de adulterantes como cafeína/fenacetina/lidocaína; cafeína/fenacetina; cafeína/levamisol/lidocaína; benzocaína/levamisol/cafeína; fenacetina/lidocaína; levamisol/lidocaína; cafeína/lidocaína; paracetamol/fenacetina; tetracaína/cafeína; aminopirina/fenacetina; imidazol/cafeína. La

Tabla 1. Características del tipo de muestras de clorhidrato de cocaína y pasta base de cocaína.

Características	Clorhidrato de cocaína	Pasta base de cocaína
Presentación	Polvo	Piedritas
Color	Blanco	Amarillo
pH	Acido	Básico
Administración	Inhalación, inyectable	Fumable

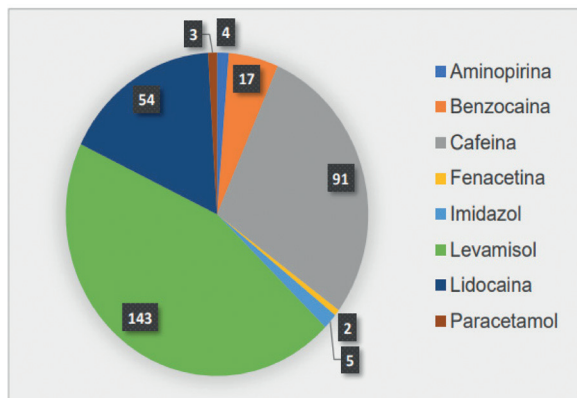


Figura 2. Cantidad de muestras con adulterantes en clorhidrato de cocaína en el periodo 2017-2020.

fenacetina es una sustancia no controlada por ley en el territorio nacional (Ley 1340, 1988), factor que posibilita su utilización como adulterante de cocaína. Por otra parte, la lidocaína y levamisol está en la lista III de productos químicos de control Nacional por (Decreto 5282, 2021). La figura 1 resume el porcentaje de adulterantes reportado en muestras analizadas en el periodo 2017-2020.

El adulterante más utilizado en la cocaína clorhidrato fue levamisol y en pasta base fue fenacetina. En menores proporciones, tanto en cocaína clorhidrato y en pasta base se hallaron lidocaína, cafeína, benzocaína, aminopirina, paracetamol e imidazol. La fenacetina es un analgésico antifebril retirado del mercado de fármacos por sus propiedades cancerígenas y su alta toxicidad a nivel renal (Mohr et al., 2021). La razón del agregado de la fenacetina a la cocaína

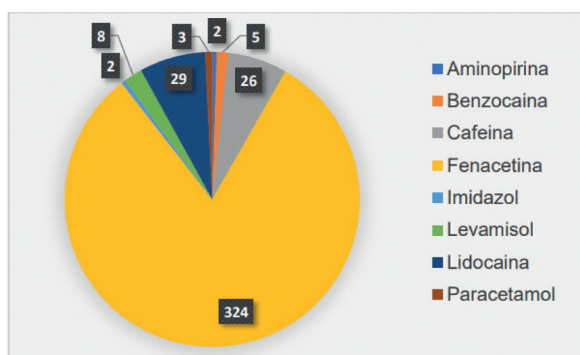


Figura 3. Cantidad de muestras con adulterantes en pasta base de cocaína en el periodo 2017-2020.

puede deberse para un aspecto brillante (Ruiz, 2015).

El levamisol utilizado en medicina veterinaria como antihelmíntico, tiene una toxicidad elevada en humanos, la combinación de cocaína adulterada con levamisol lleva a complicaciones hematológicas, dermatológicas y vasculitis (Martello et al., 2017).

La tabla 1 presenta el resumen porcentual de la cantidad de muestras analizadas con el correspondiente adulterante hallado en las mismas.

La pasta base de cocaína, así como la cocaína clorhidrato se consumen en diferentes presentaciones, la tabla 1 presenta algunas características representativas de ambas drogas ilícitas.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos en esta investigación se pretende exhortar a las autoridades correspondientes sobre la necesidad de desarrollar mecanismos interinstitucionales y multidisciplinarios robustos y eficaces en el ámbito de la alerta con relación a la detección de estas drogas y los adulterantes en las mismas. Los organismos públicos, cuya labor se desarrolla en el ámbito de control de drogas ilícitas, deben disponer de las herramientas y la información necesaria sobre estupefacientes de manera a elaborar y ejecutar políticas públicas de prevención, control, apoyo y capacitación a la población sobre la problemática que representa el consumo de drogas.

Bibliografía

- (CICAD/OEA). (2019). Adulterantes de las Drogas y sus Efectos en la Salud de Los Usuarios: Una Revisión Crítica. In 2019. Comisión Interamericana para el Control del Abuso de Drogas (CICAD), Organización de los Estados Americanos (OEA), Informe sobre el Consumo de Drogas en las Américas 2019, Washington, D.C. (Ed.),
- Organización de los Estados Americanos. (Issue January). comision Inter. Retrieved from <http://www.cicad.oas.org/oid/pubs/FINALAdulterantesESP.pdf>
- Decreto 5282. (2021). *Decreto N° 5282/2021 - Actualiza Lista de Sustancias Controladas. pdf.*
- Ley 1340. (1988). Ley N° 1340/1988 - Modifica y actualiza la Ley N° 357/1972, “Que reprime el tráfico ilícito de estupefacientes y drogas peligrosas y otros delitos afines y establece medidas de prevención y recuperación de farmacodependientes.” *Corte Suprema de Justicia*, 357.
- Martello, S., Pieri, M., Ialongo, C., Pignalosa, S., Noce, G., Vernich, F., Russo, C., Mineo, F., Bernardini, S., & Marsella, L. T. (2017). Levamisole in Illicit Trafficking Cocaine Seized: A One-Year Study. *Journal of Psychoactive Drugs*, 49(5), 408–412. doi: 10.1080/02791072.2017.1361558
- Mohr, A., Browne, T., Lewis, N., & Logan, B. (2021). Fenacetina: Un adulterante tóxico encontrado en drogas callejeras ilegales. In Observatorio de drogas de Colombia. Retrieved from <http://www.odc.gov.co/Portals/1/publicaciones/pdf/Fenacetina.pdf>
- Moscoso, A. J., & Titto Beltran, O. M. (2015). Prevención del uso indebido de drogas. In Problematicas de las Drogas (UNODC, ofi, pp. 1–115). Retrieved from https://www.unodc.org/documents/bolivia/Prev_Problematica_de_las_drogas.pdf
- Ruiz, M. (2015). *Trabajo Fin De Grado Adulterantes De Drogas Ilícitas* [Universidad complutense, facultad de farmacia]. Retrieved from <http://hdl.handle.net/20.500.14352/66333>
- UNODC. (2012). Métodos recomendados para la identificación y el análisis de cocaína en materiales incautados. In Naciones Unidas. Viena. Retrieved from https://www.unodc.org/documents/scientific/Cocaine_S.pdf

Evaluación de la eficiencia de bokashi en la degradación de los residuos sólidos urbanos biodegradables

Masayuki Miyazaki¹, Pánfilo Ugarte¹, Clara Velazquez², Carlos Espínola², Francisco González² & Shinichiro Sakamoto¹

¹ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Centro de Desarrollo Tecnológico Ambiental. San Lorenzo, Paraguay.

² Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Geología. San Lorenzo, Paraguay.

*Correo: cdta@facen.una.py

Palabras clave: Bokashi, Residuos sólidos urbanos, Compost, Desarrollo sostenible

Introducción

La gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) sigue siendo un problema sin resolver en el Paraguay. La generación per cápita de RSU en el país es de 1.069 kg/persona/día, de los cuales el 60,06 % son residuos orgánicos biodegradables que pueden ser utilizados para compostaje (MADES, 2020). El 52,6 % de la población cuenta con servicio de recolección (DGEEC, 2019), pero solo el 36 % de los residuos recolectados son tratados en sitios con licencia ambiental (MADES, 2019).

El compost significa hacer uso efectivo de los residuos orgánicos para que puedan ser utilizados como abono para jardines y huertas domésticas (Moreno Casco & Moral Herrero, 2008). En cuanto a la calidad del compost como la efectividad del compostaje para degradar los residuos dependen de los métodos utilizados (FAO, 2013).

La palabra bokashi proviene del japonés y en el contexto del compostaje significa coser a vapor los materiales orgánicos, utilizando el calor generado por la fermentación aeróbica. Ésta, se elabora mezclando ingredientes localmente disponibles y de bajo costo, como son principalmente la gallinaza, el estiércol vacuno, el afrecho y la melaza de caña de azúcar con muestras de suelo con pocas intervenciones humanas. Puesto que en este tipo de suelo contiene millones de microorganismos beneficiosos para los cultivos (National Geographic España, 2022).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la eficiencia del bokashi en el desarrollo de compostaje, para contribuir con la reducción de la generación de RSU y promover el desarrollo sostenible.

Materiales y métodos

Fórmula de bokashi: El bokashi se elaboró mezclando una muestra de suelo obtenida del Parque Nacional Ybytyruzú con otros ingredientes como gallinaza, estiércol de vaca, afrecho, maíz molido, azúcar morena, melaza líquida y agua en una proporción de peso de (7,1 + 5,3 + 5,3 + 17,8 + 17,8 + 3,6 + 0,4 + 42,7).

Control de temperatura: Una vez realizada la mezcla, la temperatura debe subir, lo que se debe al incremento de la actividad microbiológica que se encuentra en el preparado. Una temperatura de alrededor de 60 °C después de 2 a 3 días de mezclado se considera una buena señal (FAO, 2011).

El preparado fue removido cada 7 días y la temperatura se midió continuamente con un termómetro digital con registro de datos.

Control de humedad: El nivel de humedad óptimo para la fermentación es de alrededor del 50 - 60 % en peso. Si el contenido de humedad es bajo, la descomposición aeróbica es muy lenta, mientras que, si el contenido de humedad es alto, inhibe la oxigenación y crea un proceso anaeróbico de descomposición, que no es ideal para producir compost de buena calidad (FAO, 2011).

El ajuste del contenido de humedad del preparado se realizó mediante la prueba del puño, donde el

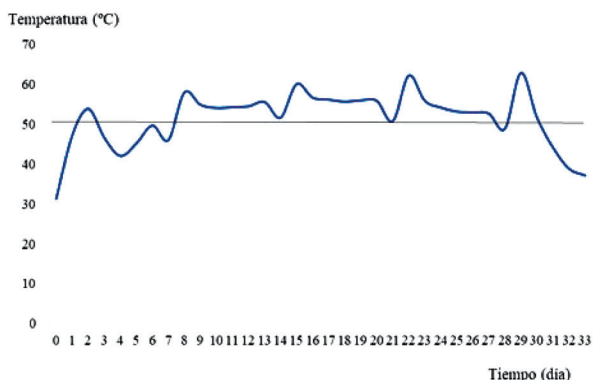


Figura 1. Temperatura en el proceso de bokashi.

material se sostiene en la mano y sin fuga de agua al exprimirse.

Control de peso: Todos los ingredientes utilizados fueron pesados a través de una balanza digital tipo báscula y se determinó el peso inicial. A medida que pasaron los días y fue aumentando la temperatura se observó una disminución en el volumen y el peso. Esto se debe a la presencia de microorganismos que son capaces de degradar sustancias orgánicas de origen animal y vegetal (Ruiz, 2020) a través de la oxidación del carbono a dióxido de carbono y a la pérdida de humedad (Rodríguez, et. al., 2007). Una vez finalizada la fermentación se volvió a medir el peso final.

Desarrollo del compost: Una vez obtenido el bokashi, se desarrolló el compost combinando los residuos orgánicos biodegradables con bokashi en una proporción de peso de (1 + 2), siguiendo el

Tabla 1: Fórmula de desarrollo de bokashi.

Materias primas	Peso (kg)
Muestras de suelo	10
Gallinaza	7,5
Estiércol de vaca	7,5
Afrecho	25
Maíz molido	25
Azúcar morena	5
Melaza líquida	0,5
Agua	60
Peso total tiempo cero	140,5
Peso total tiempo 33 días	56,65
Pérdida de peso en 33 días	60%

mismo control de temperatura, humedad y peso por 3 semanas.

Resultados y discusión

Para obtener el compost, se inició con el desarrollo de bokashi evaluando la combinación y la proporción utilizando ingredientes localmente disponibles y de bajo costo para obtener un producto rico en nutrientes necesarios para el desarrollo de los cultivos que se obtienen a través de la fermentación.

Como se muestra en la figura 1, una vez mezclada, la temperatura siguió una curva creciente, por aproximadamente 3 a 4 días y luego gradualmente comenzó a disminuir. El preparado se removió cada 7 días, con una ligera disminución de la temperatura en el día del volcado, seguido de un aumento gradual durante los siguientes días, finalizando la semana con una curva descendente.

El patrón de temperatura se repitió por 4 semanas con una temperatura máxima de 62.8 °C, hasta que se dio por finalizado a los 33 días, cuando la temperatura descendió por completo.

En la tabla 1, se observa la fórmula en la que

Tabla 2: Ensayos de compostaje.

	Prueba 1 RSU Cocina en kg	Prueba 2 RSU Cocina en kg	Prueba 3 RSU Jardinería en kg
Residuos	7,8	4,7	7
Bokashi	15,6	8,8	13,5
Agua	5	4,5	5
Peso total inicio	28,4	18	25,5
Peso total 21 días	5,85	8,9	10,2
% Pérdida de peso	79,4%	50,6%	60%
Peso de residuos sin degradarse	1,55	0,2	2
% Efectividad del compostaje	80,1%	96%	71,4%

se puede ver que a partir de 10 kg de una muestra de suelo se pudo obtener un total de 56.65 kg de bokashi.

Una vez desarrollado el bokashi, se evaluó su efectividad en el proceso de compostaje para degradar los residuos orgánicos biodegradables, principalmente de la jardinería y la cocina, y producir compost que pueda ser aplicado por ejemplo en huertas domésticas.

En la tabla 2, se observa las proporciones de peso de las tres pruebas desarrolladas. La eficiencia del compostaje se determinó por la diferencia de peso, todos los ensayos revelaron una eficiencia de descomposición de residuos orgánicos biodegradables de más del 70% en 21 días.

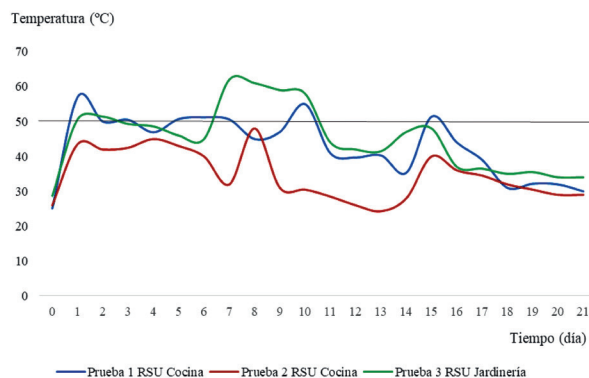


Figura 2. Temperatura durante el compostaje.

La figura 2 muestra las temperaturas registradas de las tres pruebas del compostaje. La primera prueba alcanzó una temperatura máxima de 57 °C, la segunda 45 °C y la tercera 62 °C. Los tres experimentos siguieron el mismo patrón, con temperaturas que comenzó a descender entre los días 15 y 16, lo que indica una reducción significativa en las fuentes de energía que nutre a los microorganismos.

Aunque la eficiencia de la prueba 2 fue del 96 %, ésta no alcanzó una temperatura mínima deseada, por lo que se descarta el ensayo. Puesto que como señalan García & Félix (2014), para eliminar las bacterias patógenas es necesario una temperatura mínima de 55 °C durante 30 minutos a 1 hora. En efecto, uno de los factores incidentes,



Figura 3. Grado de degradación de residuos orgánicos.

podría haber sido la poca cantidad de muestra utilizada.

Por último, en la figura 3 se puede visualizar los residuos orgánicos biodegradables sometidos al compostaje, su grado de degradación y el compost obtenido a las tres semanas.

Conclusiones

A modo de conclusión y desde la perspectiva de los investigadores, se observó que el bokashi desarrollado es efectivo en un 70 a 80 % para degradar los residuos orgánicos provenientes de la jardinería y de la cocina en 21 días. Por lo cual, podría ser una buena alternativa para iniciar con la reducción de la producción per cápita de RSU en el país, dado que si bien el 52.6 % de los RSU generados en el día son recolectados, solo el 36 % son tratados en sitios con licencia ambiental. Por consiguiente, sería una buena opción para iniciarse a través de los Municipios por medio de los centros de compostaje y compostaje domiciliario y que la acción pueda contribuir con el cumplimiento de los objetivos 11 y 12 de la Agenda 2030 en el territorio.

Agradecimientos

Al Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MADES) por el permiso concedido. Al señor Damián Martínez por la asistencia brindada. A la Agencia de Cooperación Internacional del Japón (JICA) y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN - UNA) por sus compromisos institucionales.

Bibliografía

DGEEC. (2019). *Encuesta Permanente de Hogares Continua (EPHC). Resultados anuales total país*. Dirección General de Estadística, Encuesta y Censo de la

- República del Paraguay.
- FAO. (2011). *Elaboración y uso del bocashi*. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura con el apoyo de la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID), Ministerio de Agricultura y Ganadería de El Salvador, San Salvador, El Salvador.
- FAO. (2013). *Manual de compostaje del agricultor. Experiencias en América Latina*. Santiago de Chile: Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Oficina Regional para América Latina y el Caribe.
- García, C., & Félix, J. (2014). *Manual para la producción de abonos orgánicos y biorracionales*. Fundación Produce Sinaloa Mexico.
- MADES. (2019). *Vertederos con licencia ambiental, año 2019*. Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible del Paraguay, Dirección de calidad ambiental, Departamento de residuos sólidos.
- MADES. (2020). *Gestión Municipal de los residuos. Guía para la elaboración de planes municipales de gestión integral de residuos sólidos urbanos*. MADES, PNUD y FMAM, Asunción.
- Moreno Casco, J., & Moral Herrero, R. (2008). *Compostaje*. (E. científicos, Ed.) Madrid, España: Multi-Prensa.
- National Geographic España. (2022). *National Geographic España. Medio ambiente. Microorganismos del suelo de los bosques*.
- Rodríguez, D., Ruiz, A., Martínez, M., & Matiz, A. (2007). Uso de un inoculante termofílico en la transformación de residuos sólidos urbanos (RSU). *Universitas Scientiarum*, 12(2).
- Ruiz, Y. (2020). *Degradación de residuos orgánicos domésticos a través de consorcio bacteriano para la formación de una composta*. Trabajo de investigación financiada por PROINNOVA CONACYT PEI 242723, Centro de Investigaciones en Ciencias Microbiológicas Laboratorio Microbiología de Suelos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Puebla de Mexico.

Comparación de parámetros proximales entre aislados comerciales y *Arthrospira platensis*, especie cultivada en condiciones controladas en Paraguay

Prieto, R.^{1*}; Lamas, D.^{2,3}

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay

²Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero, INIDEP. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

³Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), CONICET- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

*Correo: prietorebe@gmail.com

Palabras clave: *Arthrospira platensis*, cultivo, caracterización proximal

Introducción

Las microalgas conforman un alimento conocido y usado por los seres humanos hace siglos. Su consumo diario es recomendado desde ya hace algunos años por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO). Últimamente han adquirido un creciente interés comercial, debido a que tienen la capacidad de producir varios compuestos nutracéuticos que facilitan la prevención de diferentes patologías o alteraciones de la salud, por lo cual las microalgas son una ejemplificación de los denominados superalimentos (Wollina *et al.*, 2018). Las especies del género *Arthrospira* son organismos procariotas fotosintéticos con morfología filamentosa que pertenecen al filo Cyanobacteria y poseen un valor comercial excepcional en la industria alimentaria por su alto valor nutricional (Soni *et al.*, 2017).

El objetivo del trabajo fue determinar la composición proximal de la cepa de *Arthrospira platensis* en comparación con las cepas comerciales.

Materiales y métodos

Aislados de estudio

Para realizar este trabajo se utilizaron tres aislados de especies del género *Arthrospira* de orígenes geográficos diferentes. Un aislado de *Arthrospira* de origen argentino de grado comercial, y otro aislado de origen chileno donado por el INIDEP (Instituto Nacional de Desarrollo Pesquero) de Mar del Plata-Argentina. Ambos aislados se encontraban liofilizados al momento de su utilización para la determinación de los parámetros proximales.

La *Arthrospira platensis* Gomont (Figura 1) del Paraguay fue aislada del Chaco paraguayo e identificada molecularmente por Villalba *et al.* (2018), la cual fue posteriormente donada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción.

Cultivo de *Arthrospira platensis*

La *Arthrospira platensis* de origen paraguaya, fue cultivada en el laboratorio de biotecnología ambiental de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción. La condición de cultivo fue con un fotoperiodo de 24 horas luz a una temperatura de 25 ± 2 °C, con un pH 9 en medio de cultivo Zarrouk (Zarrouk, 1966) la cual fue cosechada centrifugando el medio de cultivo a 7000 rpm durante 5 minutos.

Al fotobiorreactor utilizado para el cultivo de la *Arthrospira platensis* (Figura 2) se le suministró una aireación constante de 0,45 vvm, previamente filtrada con nylon de membrana de 0,22 µm con un volumen de 13 litros de cultivo, con iluminación de 12500 lm, y tiempo de cultivo de 75 días.



Figura 1. *Arthrospira platensis* nativa del Paraguay.

Análisis proximal

Para la caracterización proximal se utilizó 1 g en peso seco de cada uno de los aislados. Todas las determinaciones fueron realizadas al mismo tiempo y en las mismas condiciones para los tres aislados. La humedad se cuantificó mediante desecación en estufa a temperatura de 105°C hasta peso constante (AOAC, 952.08; 1990) y también las cenizas se determinaron por calcinación en mufla a 550 °C de temperatura, hasta la obtención de cenizas blancas y peso constante (AOAC, 938.08; 1990). Las proteínas se determinaron por el método Kjeldahl usando el factor de conversión 6,25 (AOAC, 24.027; 1984). Se realizó la determinación de grasas por el méto-



Figura 2. Fotobiorreactores utilizados para el cultivo de *Arthrospira platensis*.

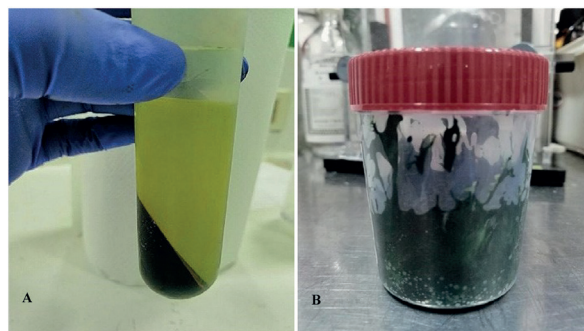


Figura 3. A) Biomasa de *Arthrospira platensis* luego de la centrifugación del medio de cultivo. B) Biomasa de *Arthrospira platensis* cosechada.

do de Randall (AOAC, 1990) y los lípidos fueron extraídos y cuantificados por el método de Bligh y Dyer (1959) con modificaciones.

Resultados y discusión

Cosecha de biomasa de *Arthrospira platensis*

La biomasa generada (Figura 3) luego de 75 días de cultivo con luz continua arrojó un rendimiento de 5,82 g/L. La tasa de crecimiento y la productividad de la biomasa en las microalgas verdes difieren en el modo de reproducción si son expuestas a diferentes fotoperiodos, aumentando la producción de biomasa cuando se las exponen a más horas de luz (Krzemińska *et al.*, 2013). De acuerdo con el reporte de Álvarez (2018) en donde el cultivo de *Arthrospira platensis* se ha expuesto a variaciones de fotoperiodo, el rendimiento máximo se obtuvo con luz continua, entonces se podría afirmar que existe una relación entre la cantidad de horas de exposición a la luz y la tasa de crecimiento de *Ar-*

Tabla 1. Composición proximal de aislados de *Arthrospira*.

	<i>Arthrospira platensis</i>	<i>Arthrospira</i> sp. cepa argentina	<i>Arthrospira</i> sp. cepa chilena
Proteínas totales	67,40	63,55	73,69
Grasas totales	5,69	3,11	6,85
Humedad	20,02	9,11	6,37
Cenizas	9,11	7,43	6,31

throspira platensis con luz continua.

Análisis proximal

Los valores obtenidos en los aislados en estudio mediante el análisis proximal se pueden observar en la tabla 1.

Proteínas totales

El porcentaje de proteínas totales obtenido se encontró en el rango de 63 - 74%. Este valor, es considerado significativo, ya que en promedio los alimentos de origen vegetal considerados como buenas fuentes proteicas contienen alrededor del 35% de proteínas (Becker, 2007). Además, estos datos son concordantes con reportes previos de otras cepas de la *Arthrospira* sp. (Molino *et al.*, 2018; Duongbia *et al.*, 2019). Molino *et al.*, (2018) reportaron un valor del 46,76% para un aislado de *Arthrospira* comercial de origen italiano. Las diferencias obtenidas pueden deberse a las condiciones de cultivo, al fotoperiodo empleado durante su cultivo (Peixoto *et al.*, 2020) y también a las condiciones de crecimiento y al origen geográfico de cada cepa, que, si bien pertenecen al mismo género, exhiben diferencias relevantes en la composición nutricional (Parra *et al.*, 2019).

Grasas totales

Reportes previos indican que *Arthrospira* sp. muestra un contenido de lípidos de 4 a 9% (Hernandez *et al.*, 2019), la cantidad de grasas totales que produce la *Arthrospira* sp. está fuertemente ligada a la disponibilidad de nitrógeno en el medio de cultivo, la temperatura y el pH (Ogbonda *et al.*, 2007).

Los valores de la extracción de las grasas totales de los aislados analizadas se observan en la Tabla 3. La *Arthrospira platensis* demostró un 5,69%, esto indica que el aislado podría ser empleado en la producción de biodiesel a través de transesterificación de ácidos grasos (Almeida *et al.*, 2017).

Las grasas totales reportadas por Villalba *et al.* (2018) para la misma cepa de *Arthrospira platensis* fue de 0,4%, mucho menor en comparación con la obtenida en este trabajo que fue de 5,69%.

Humedad y cenizas

La determinación de humedad es una de las técnicas más importantes y de mayor uso en el procesado, control y conservación de los alimentos, puesto que la mayoría de los productos alimenticios poseen un contenido mayoritario de agua. También las cenizas son las sustancias inorgánicas presentes en el alimento original, como los minerales que constituyen a las células (Tirado *et al.*, 2015).

El mayor contenido de humedad, expresado como porcentaje del peso húmedo fue para la *Arthrospira platensis* con un valor de 20,91% en comparación a los aislados analizados. A su vez los reportes de Villalba *et al.* (2018) para el parámetro de humedad de *Arthrospira platensis* fue de 7,6%. Estos valores concuerdan con los reportados por Molino *et al.* (2018) y Ogbonda *et al.* (2007) que fueron en promedio de 21% y 6,3%

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, la *Arthrospira platensis* posee contenido proximal apropiado para utilizarla como suplemento alimenticio por su alto porcentaje proteico y de grasas totales en comparación con los aislados comerciales analizados.

Los parámetros proveen un aporte a la comunidad científica acerca de las bondades de esta microalga, de manera tal de abrir nuevos espacios a futuras investigaciones dentro de esta línea y así poder utilizarlas en desarrollos de nuevos productos en el país.

Agradecimientos

Al departamento de Biotecnología por el apoyo y al Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero – INIDEP por brindarme la posibilidad de realizar los análisis correspondientes a este trabajo.

Referencias

Almeida Romo, J.L. (2017). Obtención de bioetanol a partir de hidrólisis enzimática y fermentación de arracacha. [Tesis pregrado, Universidad Central del Ecuador]. Repositorio digital Universidad Central del Ecuador. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/8158>

- Álvarez, P. (2018). Influencia de la luz sobre la producción y la composición de la biomasa microalgal de *Spirulina platensis* LMPA55. Escuela de Posgrado - Facultad Regional Buenos Aires, 90. Retrieved from <https://ria.utn>.
- AOAC, Official Methods of Analysis. (1990). Association of Official Analytical Chemists, Washington DC. AOAC INTERNATIONAL 16th Ed.
- AOCS, American Oil Chemists' Society. (2009). Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society, AOCS Press, Champaign, US
- Bligh, E. G., Dyer, W. J. (1959). A rapid method for total lipid extraction and purification. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology, 37:911-917
- Gomont, M. (1892 '1893'). Monografía de Oscillariaceae (Nostocaceae Homocystaceae). Segunda parte. - Adiós. Annals of Natural Sciences, Botany, Serie 7 16:91-264, pls 1-7.
- Jacob Lopes, E., Scoparo, C. H. G., Lacerda, L. M. C. F., Franco, T. T. (2009). Effect of light cycles (night/ day) on CO₂ fixation and biomass production by microalgae in photobioreactors. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(1), 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.04.007>
- Krzemińska, I., Pawlik-Skowrońska, B., Trzcińska, M., Tys, J. (2013). Influence of photoperiods on the growth rate and biomass productivity of green microalgae. Bioprocess and Biosystems Engineering, 37(4), 735–741. doi: 10.1007/s00449-013-1044-x
- Molino, A., Iovine, A., Casella, P., Mehariya, S., Chianese, S., Cerbone, A., Musmarra, D. (2018). Microalgae Characterization for Consolidated and New Application in Human Food, Animal Feed and Nutraceuticals. International Journal of Environmental Research and Public Health, 1–21. <https://doi.org/10.3390/ijerph15112436>
- Ogbonda, K. H., Aminigo, R. E., Abu, G. O. (2007). Influence of temperature and pH on biomass production and protein biosynthesis in a putative *Spirulina* sp. Bioresource Technology, 98(11), 2207–2211. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.028>
- Parra, J., Torres, A., Rojas, D., Arredondo, B. O., Sena, L., & Perdomo, T. (2019). Comparación nutricional entre dos cepas de *Arthrospira maxima* de origen geográfico incierto. *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal*, 10(2), 45-60
- Peixoto, J. V. C., Paula, L. M. R.; Iagher, F., Silva, I. K., Dias, F. A. L., & Fogaça, R. T. H. (2020). Shark liver oil consumption decreases contractility in EDL muscle of trained rats. *Fisioterapia Em Movimento*, 33,
- Soni, R. A., Sudhakar, K., Rana, R. S. (2017). *Spirulina*—From growth to nutritional product: A review. Trends in Food Science & Technology.
- Tirado, D., Montero, P., Acevedo, D. (2015). Estudio Comparativo de Métodos Empleados para la Determinación de Humedad de Varias Matrices Alimentarias. *Información tecnológica*, 26(2), 03-10. <https://dx.doi.org/10.4067/S071807642015000200002>
- Villalba Clara; López Tomás; Albrecht Mónica. (2018). Bioprospección De *Arthrospira platensis* nativa del Chaco Paraguay como propuesta alternativa para fines alimentarios. Tesis. Universidad Nacional de Itapúa Facultad de Ciencias y Tecnología. Retrieved From Space. [Conacyt.Gov.Py/Xmli/Bitstream/Handle/123456789/42696/Tesis-Claravillalba.Pdf?Sequence=1&Isallowed=Y](https://conacyt.gov.py/Xmli/Bitstream/Handle/123456789/42696/Tesis-Claravillalba.Pdf?Sequence=1&Isallowed=Y)
- Zarrouk (1966). Construcción para el estudio de una *Cyanophyceae*. Influencia de varios factores físicos y químicos en el crecimiento y la fotosíntesis de *Spirulina máxima*. (Tesis) vol. 84.

Determinación de proteínas en biomasa generada por el uso de aguas tratadas en sistemas biológicos

S.P. McGahan^{1*}, T. R. López¹, F. Ferreira², P. H. Sezerino³.

¹Universidad Nacional de Asunción, Departamento de Biotecnología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

²Universidad Nacional de Asunción, Departamento de Biología, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

³Universidad Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Centro Tecnológico

*Correo: smcgahan@facen.una.py

Palabras clave: proteínas, biomasa, efluentes.

Introducción

El uso de macrófitas flotantes para realizar un pulido final a aguas residuales tratadas en sistemas biológicos es una propuesta atractiva, ya que ofrece la posibilidad de emplear flora autóctona con capacidad de absorber remanentes de nutrientes y remediar aún más las aguas con elevado contenido de nutrientes. Las macrófitas flotantes son candidatas ideales para esta etapa final de pulido debido a su versatilidad, rápido crecimiento, bajo mantenimiento y consumo energético, así como su alto contenido de nutrientes, siendo un método ecológico atractivo para la restauración de cuerpos de aguas (Dhote & Dixit, 2009; Martelo y Lara, 2012; Liu et al., 2017)

Existen diversas especies de macrófitas flotantes que se utilizan en procesos de depuración, tanto para la absorción de contaminantes emergentes como medicamentos, metales pesados o plaguicidas, como para la eliminación de nutrientes de las aguas residuales antes de que se descarguen en los cuerpos hídricos. En este estudio, se utilizó agua residual tratada mediante sistemas de Humedales Construidos (WC) y agua residual sintética tratada mediante sistema de Biodiscos (RBC), luego se expuso el efluente tratado a macrófitas de la especie *Landoltia punctata* como un pulido final (lagunas) con el objetivo de demostrar la capacidad de absorción de nutrientes y aumentar tenores proteicos. El género de la especie empleada tiene una alta tasa de crecimiento, eso significa que existe una mayor necesidad, en comparación con otras macrófitas, de nitrógeno y fósforo. El nitrógeno en las macrófitas flotantes se convierte en aminoácidos y proteínas, lo que hace que la misma sea una fuente de alimento con alta calidad nutricional para peces, aves, principalmente. Por lo tanto, tiene un papel fundamental en la cadena alimentaria (Lalau, 2010). Por lo tanto, el alto contenido de proteínas de la biomasa, permite que se transforme en un excelente componente para la alimentación animal (Mohedano, 2010; P. Skillicorn et al., 1993; Tavares, 2008).

La importancia de demostrar el incremento proteico empleando la especie *L. punctata* es que las mismas podrían ser evaluadas para introducirlas como alimentos alternativos para consumo animal. Las cuantificaciones se realizaron mediante el Método Kjeldahl modificado, que permitió determinar los porcentajes totales de proteínas presentes en la biomasa generada posterior a la exposición del efluente tratado previamente y expuesto a lagunas de pulido final. De esta manera, se buscó demostrar la posibilidad de cuantificar el incremento de los contenidos proteicos cuando se trabaja a escalas y proporciones menores como mesocosmos (Teles, 2017), analizando también los efluentes durante el pulido final con *L. punctata* a fin de cuantificar y conocer la dinámica del amonio y fosforo, mediante las metodologías propuestas por el *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

El objetivo principal del trabajo fue determinar el porcentaje de proteínas totales mediante el método alternativo de Kjeldahl, a fin de demostrar el incremento de los tenores proteicos empleando aguas residuales tratadas por sistemas biológicos.

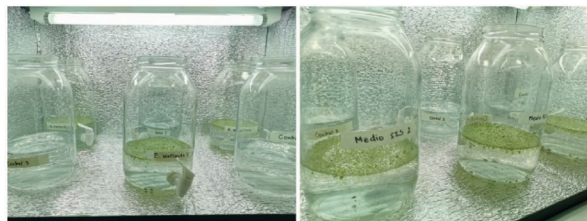


Figura 1. Fotobiorreactores que fueron utilizados, distribuidos en la Incubadora con fotoperiodo.

Materiales y métodos

El ensayo experimental se desarrolló para evaluar la eficacia y rendimiento de la *L. punctata*, al igual que la biomasa generada. Se estructuró un sistema experimental a escala laboratorio, en donde se utilizaron fotobiorreactores con aguas tratadas obtenidas de distintas fuentes, aguas residuales (AR) provenientes de WC y agua residual sintética (ARS) previamente tratado en RBC, como medio control se empleó el medio de cultivo *Swedish Standard Institute* (SIS) (SIS, 1995). Cada experimento tuvo una duración de 96 horas, tiempo máximo que se estableció mediante ensayos experimentales previos. Los experimentos fueron montados en una incubadora, con temperatura constante ($24 \pm 2^\circ\text{C}$) y un fotoperiodo de 14/10 (luz/oscuridad) controlado mediante un temporizador, el volumen total de los fotobiorreactores empleados fue 3 L, y el volumen utilizado de 0,8 L (Figura 1).

La determinación de proteínas se realizó por el Método de Kjeldahl (AOAC, 2016) modificado y la cuantificación de nitrógeno total se realizó por el Método fotocolorimétrico de Azul de Indofenol (Figura 2), posterior a eso, por un factor de conversión proporcionado por la FAO se obtuvo el porcentaje de proteínas totales a partir

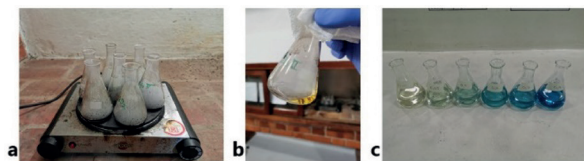


Figura 2. Desarrollo de Método Kjeldahl modificado. a. Digestión a ebullición durante 2 horas. b. Obtención de muestras diferidas. c. Desarrollo de color por el Método de Azul de Indofenol.

de la biomasa obtenida, (Tacon, 1989; García & Fernández 2012).

Para la determinación, se pesó 100 mg de biomasa seca y se pasó a un matraz Erlenmeyer de 100 mL, se adicionó 5 mL de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, 1 g de sulfato de sodio (Na_2SO_4) más 0,001 g de óxido de mercurio (HgO), se llevó a ebullición durante 2 horas bajo campana de extracción, la mezcla pasó por 3 tonalidades de color hasta tornarse completamente translucido. La muestra digerida fue traspasada a un matraz aforado de 100 mL, la misma fue enrazada a volumen con agua destilada que se utilizó para limpiar y retirar completamente la muestra digerida.

Para determinar la cantidad de nitrógeno contenido en la muestra, se desarrolló el método de Azul de Indofenol a partir de la solución ácida, producto de la digestión. Todas las muestras procesadas fueron leídas a una longitud de onda de 420nm en espectrofotómetro (GENESYS™ 10S UV-Vis Spectrophotometer - Thermo Fisher Scientific). Las ecuaciones que se muestran a continuación sirvieron para conocer los miligramos de nitrógeno contenidos en la muestra analizada (Ec.1), porcentaje de nitrógeno contenidos en los miligramos de la muestra analizada (Ec.2) y porcentaje de proteínas totales a partir del porcentaje de nitrógeno (Ec.3) (García & Fernández, 2012).

$$N(\text{mg}) = \text{Sol. Ac} \times \frac{N.S}{1000 \text{ mL}} \quad (1)$$

Donde:

- N (mg): miligramos de nitrógeno
- Sol.Ac: mililitros de solución ácida
- N.S: miligramos de N obtenidos por espectrofotometría

$$N(\%) = \frac{N(\text{mg})}{M(\text{mg})} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

- N (%): porcentaje de Nitrógeno
- N (mg): miligramos de nitrógeno
- M (mg): miligramos de biomasa digerida.

$$Prot (\%) = N(\%) \times Factor \quad (3)$$

Donde:

- Prot (%): porcentaje de proteínas totales
- N (%): porcentaje de Nitrógeno
- Factor: Factor de conversión para obtener

la tasa de proteína total a partir del nitrógeno total.

Los parámetros fisicoquímicos controlados en este experimento fueron amonio (NH_4^+) por el Método de Nessler, y fosforo (P) por el Método colorimétrico del Ácido Vanadato Molibdato-Fosfórico (APHA, 1998), la lectura de ambas determinaciones se realizó en un espectrofotómetro (GENESYS™ 10S UV-Vis Spectrophotometer - Thermo Fisher Scientific), el pH se controló empleando un potenciómetro HANNA (EDGE, HI 2020).

Resultados y discusión

En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos durante los muestreos realizados durante las 120 horas que se establecieron como máximo para el estudio. Los valores de partida para los tratamientos y controles fueron para el medio SIS fueron 34,34 mg/L para NH_4^+ , 1,82 mg/L para P y 6,84 para el pH; para el efluente recuperado a la salida del Biodisco fueron 36,36 mg/L para NH_4^+ , 3,29 mg/L para P y 7,34 para el pH, finalmente para el efluente recuperado de humedales construidos fueron 13,87 mg/L para NH_4^+ , 2,22 mg/L para P y 7,98 para el pH, las columnas posteriores muestran los valores finales para los tratamientos y controles. Cabe resaltar que los tratamientos consistieron en exponer a la biomasa de *Landoltia punctata* a los distintos medios y efluentes y los

Tabla 1. Valores de parámetros fisicoquímicos iniciales y finales para Control (C) y Tratamiento (T).

Medio	Parámetros Fisicoquímicos	Valores iniciales C y T	Valores finales C	Valores finales T
SIS	NH ₄ (mg/L)	34.34	31.24	19.53
	P (mg/L)	1.82	2.25	2.28
	pH (UpH)	6.84	6.25	4.11
RBC	NH ₄ (mg/L)	36.36	31.65	25.05
	P (mg/L)	3.29	2.22	0.68
	pH (UpH)	7.34	7.33	7.23
WC	NH ₄ (mg/L)	13.87	9.96	5.12
	P (mg/L)	2.22	1.27	0.33
	pH (UpH)	7.98	6.92	7.73

controles no contaban con biomasa.

En el caso del medio SIS, se puede observar que hubo una remoción del 43.13% de remoción de NH_4^+ , en el caso del fosforo, hubo un aumento comparándolo con las concentraciones iniciales. En el ensayo donde se empleó efluente proveniente de RBC hubo una remoción del 31,11% de NH_4^+ comparando valores iniciales y finales, y 79,33% de P, finalmente en el ensayo con efluentes provenientes de humedales hubo una remoción de 63,09 % para NH_4^+ y 85,14% para P respectivamente.

Posterior al ensayo de exposición de macrófitas a los distintos medios, se procedió a secar la biomasa generada a 60°C. Se pesó 100 mg de biomasa seca previo (sin ningún tratamiento) y posterior a los tratamientos y se desarrolló el Método de Kjeldahl modificado, para determinar el porcentaje total de proteínas.

En la figura 3 se resume el promedio y la desviación estándar de los análisis desarrollados para obtener el porcentaje de Proteínas Totales a partir del Método Kjeldahl modificado. Para RBC fue 29,2 %, para WC fue de 35,2 %, para el Medio SIS 20,2 % y para el peso seco inicial (PSI) 18 % con una SD= 2,92, el análisis del PSI nos demuestra el porcentaje de proteínas totales de la biomasa sin ningún tratamiento, la misma fue tomada desde el stock mantenido en el laboratorio.

El máximo porcentaje se obtuvo con el sistema

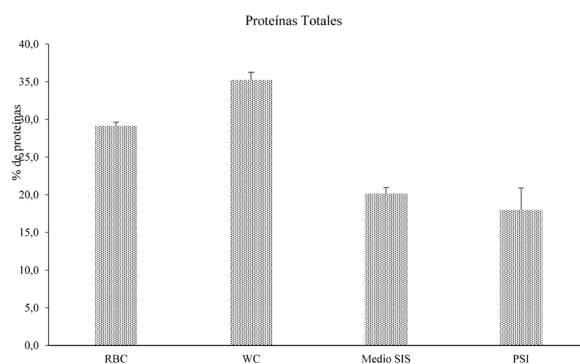


Figura 3. Barra de error de del porcentaje de Proteínas totales por tratamiento. Biodiscos (RBC), Humedales Construidos (WC), Swedish Standar Institute (SIS), Peso Seco Inicial (SIS).

utilizando afluente de WC, en experimentos similares, Nassar, et al., (2015), obtuvieron un promedio de 28,1% de proteínas totales utilizando aguas residuales agrícolas y especies de macrófitas como *Lemna gibba* y *Lemna minor* que pertenece al mismo grupo de macrófitas. Por otra parte, Chen et al., (2019), obtuvieron en experimentos como promedio máximo un porcentaje de 25,89% implementando la especie *Lemna japonica*, que pertenece a la familia de la especie en estudio. Roman & Brennan, (2019), implementaron en su investigación las especies *Lemna japonica* y *Lemna minor*, obteniendo un porcentaje de 37% de proteína total, valor un poco por encima a lo obtenido en el presente trabajo. Los resultados obtenidos demuestran que la especie *L. punctata* es eficaz para la absorción de nutrientes, como el amonio y fosforo, que son de los contaminantes que se encuentran en mayor cantidad cursos de agua y que podría desequilibrar el ecosistema acuático generando por ejemplo eutrofizaciones (Chapa-Balcorta, 2010). Así también las mismas son capaces de aumentar la biomasa e incrementar los tenores proteicos de las mismas, generando biomasa enriquecida, demostrando como esos remanentes de nutrientes pueden ser reaprovechados para mejorar los tenores nutritivos, en procesos de generación de biomasa con fines productivos.

Conclusiones

Los resultados demostraron la eficiencia en eliminar amonio y fosforo como parte del proceso. Con respecto a la generación de biomasa enriquecida, el mismo es un indicativo que la especie en estudio utilizó los nutrientes disponibles en las aguas. Se logró determinar el porcentaje de proteínas totales empleando el Método Kjeldahl modificado, demostrando las diferencias de tenores proteicos entre los tratamientos y el control, observándose así el incremento con relación a los porcentajes iniciales. Los resultados demuestran que la biomasa obtenida, a partir de sistemas en donde se utilizaron efluentes de sistemas RBC y WC, generan biomasa enriquecida, que puede

ser empleada como fuente de nutrición animal (que requiera un tratamiento adicional). La biomasa obtenida a partir de aguas residuales proveniente de WC presentó mayor porcentaje de proteínas totales, alrededor del 6% en por encima en comparación a RBC, demostrando que el sistema acoplado de WC y lagunas de *L. punctata* incrementa la generación de biomasa enriquecida de alto valor proteico. Así también demostrar la importancia de contar con métodos laboratoriales como los ejecutados en este experimento para trabajar a escala laboratorial con la finalidad de reducir costos que se asocian a procesos de mayor complejidad, pero con el objetivo similar, demostrar diferencias e incrementos proteicos en matriz vegetal.

Agradecimientos

A mis orientadores, el Dr. Pablo Sezerino y Tomás López. Al Profesor Francisco Ferreira por su aporte en la orientación para el desarrollo de la metodología que fue de mucha ayuda para finalizar los ensayos experimentales. Al Departamento de Química que permitió utilizar sus instalaciones para el desarrollo de la primera etapa de este trabajo.

Bibliografía

- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (APHA). (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (20th ed.). Nueva York: Amer. Publ. Health Assoc.
- Association of Official Analytical Chemists (AOAC). (2016). Official Method 984.13: Protein (Crude) in Animal Feed, Combustion Method. In *Official Methods of Analysis of AOAC International* (20th ed.). AOAC International.
- Chapa-Balcorta, C. (2010). Eutrofización: Abundancia que mata. *Como Ves*, 22–25.
- Chen, G., Huang, J., Fang, Y., Zhao, Y., Tian, X., Jin, Y., & Zhao, H. (2019). Microbial community succession and pollutants

- removal of a novel carriers enhanced duckweed treatment system for rural wastewater in Dianchi Lake basin. *Bioresource Technology*, 276(December 2018), 8–17.
- Dhote, S., & Dixit, S. (2009). Water quality improvement through macrophytes - A review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 152(1–4), 149–153. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0303-9><https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.102>
- García Martínez, EM.; Fernández Segovia, I. (2012). Determinación de proteínas de un alimento por el método Kjeldahl. Valoración con un ácido fuerte. <http://hdl.handle.net/10251/16338>
- Lalau, C. M. (2010). Uso de Macrófitas Lemnáceas como Organismos-Teste em Avaliações Toxicológicas. Trabalho apresentado à Universidade Federal de Santa Catarina para a Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental. 1–56.
- Liu, C., Dai, Z., & Sun, H. (2017). Potential of duckweed (*Lemna minor*) for removal of nitrogen and phosphorus from water under salt stress. *Journal of Environmental Management*, 187, 497–503. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.006>
- Martelo, J., & Lara, J. (2012). Floating macrophytes on the wastewater treatment: a state of the art review. *Ingeniería y Ciencia*, 8(15), 221–243. <http://www.scielo.org.co/pdf/ince/v8n15/v8n15a11.pdf>
- Mohedano, R. de A. (2010). Uso De Macrófitas Lemnáceas (*Landoltia punctata*) No Polimento E Valorização Do Efluente De Suinocultura E Na Fixação De Carbono. *To Bημα Του Ασκληπιου*, 9(1), 76–99.
- Nassar, H. F., Shaban, A., d M., Bassem, S. M., & Abdel-Gawad, F. K. (2015). Utilization of duckweed (DW) in nutrient removal from agricultural waste water and producing alternative economic animal fodder. *Der Pharma Chemica*, 7(12), 280–285.
- Roman, B., & Brennan, R. A. (2019). A beneficial by-product of ecological wastewater treatment: An evaluation of wastewater-grown duckweed as a protein supplement for sustainable agriculture. *Ecological Engineering: X*, 1(October 2018), 100004.
- Skillicorn, P., Spira, W., & Journey, W. (1993). Duckweed aquaculture: a new aquatic farming system for developing countries. <https://doi.org/10.1016/j.ecoena.2019.100004>
- Tacon A. G. J. (1987). The nutrition and feeding of farmed fish and shrimp a training manual: the essential nutrients. Food and Agriculture Organization. Versión en español: <http://www.fao.org/3/AB492S/AB492S00.htm#TOC>
- Tavares, F. de A. (2008). Reúso De Água E Polimento De Efluentes De Lagoas De Estabilização Por Meio De Cultivo Consorciado De Plantas Da Família Lemnaceae E Tilápias.
- Teles, Camila Cassuly. (2016). Avaliação De Lagoas De Lemnas Para O Polimento De Esgoto Doméstico Com Foco Na Microbiota Associada
- Swedish Standards Institute (SIS). (1995). Water quality – Determination of growth inhibition (7-d) *Lemna minor*, duckweed. SS 02 82 13. (in Swedish).

Cultivos hidropónicos con técnica de película nutritiva como alternativa para la remoción de mercurio en aguas contaminadas

C. Blanco ^{1*}, L. Medina.^{2,3} S. Rodríguez. ²GA.Troche. ³T.R. Lopez. ³G.M. Duré³

¹ Departamento de Ensayos Ambientales. INTN

² Departamento de Investigación y Desarrollo. INTN.

³ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Grupo Biotecnología Ambiental (GIBTA) Paraguay

*Correo: cblanco@intn.gov.py cynblancodaniluk@gmail.com.py

Palabras clave: fitorremediación, agua superficial, *E. crassipes*

Introducción

Actualmente uno de los problemas ambientales más grandes es la contaminación de los recursos hídricos por metales pesados debido a que no son degradables, aumentando los efectos nocivos sobre el ecosistema y por ende afectando a la salud humana. Muchas investigaciones se han centrado en la obtención de métodos más eficientes para su remoción de las aguas o sedimentos o disminuyendo su toxicidad mencionada en Pabón et al.;(2020). Las técnicas convencionales utilizadas para la remoción de metales se basan en filtración, osmosis inversa, electroquímica; sin embargo, es necesario fomentar alternativas que nos permitan aplicar y aprovechar los procesos naturales para la descontaminación siendo estas técnicas una forma económica y de bajo impacto ambiental para remover los contaminantes. Cortez y Mendoza (2020) mencionan que, aplicando correctamente la hidroponía, ésta puede convertirse en una solución ecológica, generando mejor calidad en la producción de alimentos vegetales y a su vez la eliminación de contaminantes. Prayong., (2013) describe los modelos hidropónicos entre los cuales se encuentran cultivos en solución nutritiva sin recirculación, (aeróbicos y anaeróbico) con recirculación

Tabla 1. Configuración del sistema hidropónico.

Parámetros	Valores.		
	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3
Caudal (L/min)	6,5	6,5	6,5
Temperatura promedio (°C)	27,2	25,6	27,1
pH promedio	5,2	5,7	5,7
Conductividad promedio (µS/cm)	74,7	47,7	99,6
Volumen (L)	35	35	35
Diámetro tubo superior (mm)	100	100	100
Diámetro tubo inferior (mm)	40	40	40
(recirculación)			
Largo (metros)	2,11	2,11	2,11
Altura (metros)	0,90	0,90	0,90
Numero de aberturas de sostén para <i>E. Crassipes</i>	12	12	12
Concentración de Hg µg/L	47,69	6,1	268,7

(técnica de película nutritiva y de flujo profundo) y sistemas aeropónicos.

El presente trabajo evaluó la utilización de un sistema de cultivo hidropónico con técnica de película nutritiva NFT con recirculación continua y la macrofitas flotante *Eichhornia crassipes* para la remoción de mercurio en aguas contaminadas.

Materiales y métodos

El sistema hidropónico tipo NFT fue instalado en el invernáculo del Laboratorio de Biotecnología Ambiental del Departamento de Biotecnología, FACEN - UNA. Siguiendo los criterios de dimensiones y funcionamiento de Troche et al., (2021) como muestra la Tabla 1, para un periodo de operación de 3 días continuos y recirculación de la solución. Tabla 1. Figura 1

Se colectaron ejemplares de *E. Crassipes* de su hábitat natural, nativas del Rio Paraguay; fueron aclimatadas en invernáculo en piletas de 1000



Figura 1. Sistema de cultivo hidropónico tipo NFT.

litros con agua de arroyo, agua de grifo y solución nutritiva APHA modificada Peterson y Moody (1997) en Gomez et al., (s. f.) durante un periodo de 15 días.

Se colectaron muestras de Arroyo Gasory, Ciudad de Paso Yobai. Dpto del Guairá, cercano a molinos de extracción de Oro y relaves como se ilustra en las Figuras 2 y 3. Se contaminó artificialmente el agua de arroyo para obtener dos concentraciones con las cuales operó el sistema (tubo 1 y tubo 3) y un control negativo de agua de arroyo (tubo 2) Figura 1.

Se seleccionaron los ejemplares de *E. crassipes* más representativos de la población obtenida para el estudio de remoción y se colocaron en el sistema previamente con agua de grifo durante dos días para su adaptación, posteriormente se reemplazó el agua de grifo por agua de arroyo contaminada. Se colocaron en cada orificio de cada tubo, 1 unidad de planta totalizando 12 ejemplares de *E.*

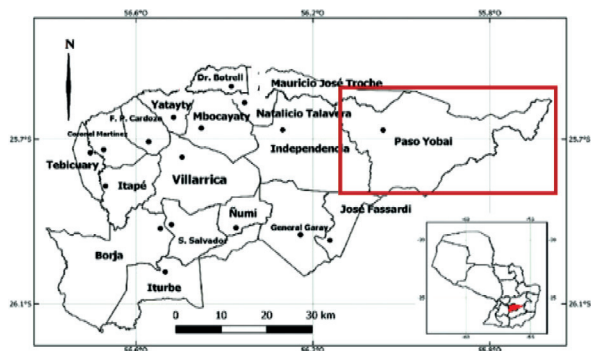


Figura 2. Lugar de muestreo.



Figura 3. Toma de muestras.

crassipes en los tubos 1 y 3 según Figura 1.

Se tomaron volúmenes de 50 ml de cada tubo en 6 tiempos establecidos hasta completar 3 días de experimentación. Adicionalmente se reposó el volumen tomado con agua de grifo acidificada y se ajustó el pH con ácido nítrico hasta pH 5.

Las muestras de agua tomadas del sistema se conservaron acidificadas a pH <2 y refrigeradas hasta su traslado al laboratorio.

Fueron procesadas con técnicas de digestión ácida, agregado de permanganato de potasio, persulfato de potasio en baño de agua y se cuantificó la concentración de mercurio empleando Espectrofotometría de Absorción atómica con técnica de vapor frío según los métodos estandarizados de análisis APHA (2012) en los Laboratorios del Instituto Nacional de Tecnología Normalización y Metrología INTN (Figura 4).

Finalmente se evaluó la remoción de Hg en función a la disminución de la concentración del contenido del metal en las aguas durante el periodo de tiempo mencionado.

Resultados y discusión

La adaptación de los ejemplares de *E. Crassipes* al sistema fue exitosa, no se observaron signos de fitotoxicidad durante el periodo de adaptación y experimentación en las condiciones de estudio.

En cuanto a la remoción en el sistema hidropónico del tipo NFT se obtuvieron porcentajes superiores al 60% durante las primeras 24 horas



Figura 4 Procesamiento y cuantificación.

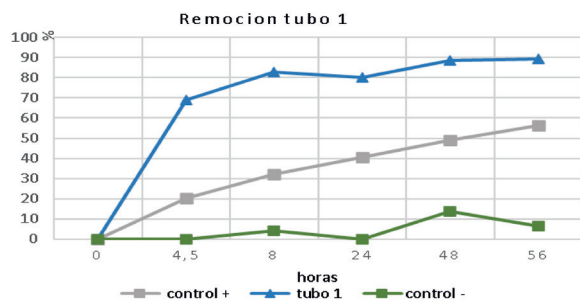


Figura 5 Remoción en el Tubo 1.

de exposición de las macrofitas como se ilustra en la Figura 5 y 6 alcanzando el máximo de remoción a las 56 horas para el tubo 1 y 3, posteriormente se mantuvo constante a lo largo del experimento.

Los valores de pH se mantuvieron entre 5 y 6, esta variación puede asociarse a la capacidad amortiguadora de la planta. La reposición del volumen tomado durante el muestreo de los tubos permitió mantener el nivel de agua dentro del sistema evitando pérdidas por evaporación y consumo de la planta.

El control negativo (agua de arroyo con macrofita) mantuvo una concentración promedio de $6,1 \mu\text{gHg/L}$ teniendo una ligera remoción de hasta un 13 %, encontrándose este valor por debajo del límite de cuantificación del método. En tanto el control positivo (agua de arroyo con Mercurio sin macrofitas) ha demostrado disminución de la concentración de Hg en el agua de hasta un 60%.

La disminución de la concentración de Hg en los tubos 1 y 3 se debe a la capacidad comprobada de remoción de metales por la *E. crassipes*. Sin embargo, la disminución de la concentración de Hg de los controles puede atribuirse a la presencia

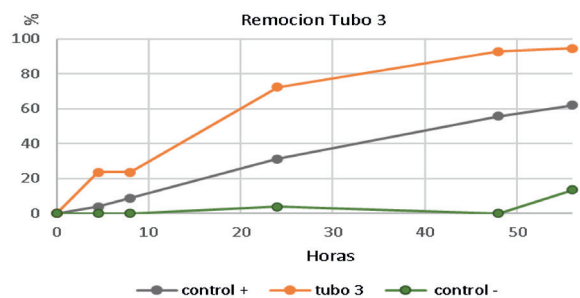


Figura 6 Remoción en el Tubo 3.

de iones como fosfatos, sulfatos y otros presentes en las soluciones nutritivas y el agua de arroyo, donde actúan como agentes quelantes del metal que afectarían a la solubilidad y disponibilidad del metal en estas condiciones de estudio.

Dependiendo de la elección y el diseño de la técnica de hidroponía se puede obtener la eliminación de contaminantes hasta de un 70% según lo descrito en investigaciones para la *Typha latifolia* y remoción de contaminantes en tratamiento hidropónicos de flujo continuo, película de grava y arena mencionado en Gebeyehu et al.; (2018)

Paredes y Ñique (2016) obtuvieron resultados para sistemas de humedales artificiales de flujo continuo una mayor remoción de Hg en medio básico (99,5%) para concentraciones de 0,05 a 0,5 ppm. Akeem et al., (2018) lograron eliminar contaminantes hasta un 89% en sistemas hidropónicos.

En este trabajo se obtuvo un porcentaje de remoción de mercurio de 89,3% para el tubo 1 y del 95,2 % para el tubo 3 y el Sistema Hidropónico NFT con recirculación utilizado durante 3 días en las condiciones estudiadas con valores de pH entre 5 -6 y una macrofita flotante, la *E. crassipes* nativa del Rio Paraguay.

El análisis de varianza con nivel de significancia de 0,05 no mostró diferencias significativas entre el porcentaje de remoción de Hg de ambas concentraciones.

Conclusiones

Teniendo en cuenta estos resultados se observa que la técnica de cultivo hidropónico tipo NFT con la macrofita, *E. crassipes* en las condiciones de ensayo es adecuada para la remoción de Hg de las aguas contaminadas y puede considerarse una opción válida, económica y de fácil manejo para la remoción de los metales de los cursos hídricos.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Grupo Biotecnología Ambiental (GIBTA) Paraguay; y al Instituto Nacional de Tecnología

Normalización y Metrología-INTN; Al Lic. Mauricio Rebollo y la Lic. Patricia Falcon. Al Dpto. de Ensayos Instrumentales del OIAT-INTN.

Bibliografía

- AKeem (2018). Phytoremediation of cadmium-, lead- and nickel-contaminated water by *Phragmites australis* in hydroponic systems. *Ecological Engineering*, vol. 120, pp.126-133. ISSN 0925-8574.
DOI 10.1016/j.ecoleng.2018.05.035.
- Cortez F. N;Mendoza C, Kathia G(2020) Revision sistematica: reaprovechamiento de aguas residuales en Sistema hidropónicos Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Lima Peru https://repositorio.ucv.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12692/63539/Cortez_FNM-Mendoza_CKGSD.pdf?sequence=1&isAllowed=yhttps://hdl.handle.net/20.500.12692/63539
- Domínguez, M.C., Gómez, S. & Ardila, A.N. (2016) fitorremediación de mercurio presente en aguas residuales provenientes de la industria minera. *UGCiencia*, 22 227-237.
- Gómez, B., Salemi, V. R., Kassisse, Y. E., Gomez, C., & de Cabo. (s. f.). Tolerancia al cromo en tres especies de macrófitas flotantes libres
- Guevara, M. S. P. (2021). Fitorremediación en cuerpos de agua contaminados por metales pesados. *Innova Biology Sciences: Revista Científica de Biología y Conservación*, 1(1), 61-78
- Guevara, M. F. y Ramírez, L. 2015. *Eichhornia crassipes*, su invasividad y potencial fitorremediador. *La Granja: Revista de Ciencias de la Vida*. Vol. 22(2): 5-11. ISSNp: 1390-3799, ISSNc: 1390-8596
- Gebeyehu, A., Shebeshe, N., Kloos, H., & Belay, S. (2018). Suitability of nutrients removal from brewery wastewater using a hydroponic technology with *Typha latifolia*. *BMC biotechnology*, 18, 1-13.
- Robert Kreuzig¹ & Jaqueline Haller-Jans¹ & Cornelia Bischoff¹ & Johannes Leppin¹ & Jörn Germer² & Marius Mohr³ & Alexa Bliedung⁴ & Thomas Dockhorn (2020) Reclaimed water driven lettuce cultivation in a hydroponic system: the need on micropollutant removal by advanced wastewater treatment *Environmental Science and Pollution Research* (2021) 28:50052–50062 <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14144-6>
- MADES (2019) Informe final Estudio de Panorama Nacional del Sector MAPE, en el sector salud, junto con las medidas y estrategias a ser incluidas en el PAN, validado por el Comité Nacional de Mercurio. Plan de acción Nacional
- Mayra Eleonora Beltrán-Pineda¹, Alida Marcela Gómez-Rodríguez (2016) Biorremediación de metales pesados Cadmio (Cd), Cromo (Cr) Y Mercurio (Hg) Mecanismos bioquímicos y de ingeniería genética. Una revisión. Universidad Militar Nueva Granada. Colombia. ISSN 1900-4699 • Volumen 12 • Número 2 • Páginas 172-197 • 2016 • DOI: <http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.2027>
- Londoño Franco, L. F., Londoño Muñoz, P. T., & Muñoz García, F. G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)
- Laura Flores (2020) Determinación de niveles de mercurio en sedimentos de recursos hídricos y relaves de molinos auríferos del distrito de Paso Yobai. Resultados Obtenidos de los puntos de estudio.:
- Pabón, S. E.; Benítez, R.; Sarria, R. A. and Gallo, J. (2020) A. Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. *Entre Ciencia e Ingeniería* [online]. 2020, vol.14, n.27, pp.9-18. Epub Mar 20, 2021. ISSN19098367. [https://doi.org/10.18684/bsaa\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/bsaa(14)145-153)

- org/10.31908/19098367.0001.
- Paredes, J. (2015). Optimización de la fitorremediación de mercurio en humedales de flujocontinuo empleando *Eichhornia crassipes* "Jacinto de agua" (Tesis de maestría). Universidad Nacional Agraria de la Selva, Tingo María, Perú.
- Poma, V y Valderrama, A. (2014). Estudio de los parámetros fisicoquímicos para la fitorremediación de cadmio y mercurio con la especie *Eichhornia crassipes* (Jacinto de agua). Rev Soc Quim Perú 80(3)
- Prayong ,K. (2013) Eficiencie of wasterwaer traeatmen with hidroponics of Vol.. 8, No. 12, December 2013 ISSN 1990-6145ARPJ Journal of Agricultural and Biological Science Vol. 8, No. 12, ISSN 1990-61452006-2013 Asian Research Publishing Network (ARPJ). All rights reserved.www.arpnjournals.com

Evaluación de las concentraciones de nutrientes (NTK y PT) en el lago Ypacaraí y afluentes (2019-2021) según normativa 222/02-MADES

F. M. Díaz-Cubilla^{1,3*}, C. R. Avalos^{1,2} y G. A. Benítez^{1,2}

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad Nacional de Asunción (FACEN-UNA)

² Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas – Universidad Nacional de Asunción (CEMIT-UNA)

³ Dpto. de Ing. Química y química analítica- Universidad de Alcalá (UAH)

*Correo: felicia.diaz@facenuna.edu.py

Palabras clave: Lago Ypacaraí, nitrógeno, fósforo

Introducción

En sistemas acuáticos lénticos, un tema preocupante es la eutrofización (aumento de la concentración de nutrientes, principalmente nitrógeno y fósforo), que tiene como consecuencia alteraciones sobre su funcionamiento (Estevez, 2011). Este proceso puede ser de origen natural o antrópico.

Se han hecho extensos estudios sobre el nitrógeno y el fósforo como limitantes para el crecimiento vegetal en diferentes cuerpos de aguas, y estas especies han sido identificadas como los causantes de los problemas de la eutrofización “cultural”, ya que en muchos lugares el origen de hasta el 70-80% del nitrógeno y fósforo que llega a las aguas superficiales es antropogénico (Orozco, 2008).

Esta investigación se realizó con base en los resultados del monitoreo de Calidad de Aguas del Lago Ypacaraí realizado por la Itaipú Binacional a través del CEMIT-UNA (Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas de la Universidad Nacional de Asunción), disponibles en la página web del CIH (Centro Internacional de Hidroinformática de la Itaipú).

El objetivo de este trabajo fue evaluar las concentraciones de nitrógeno total kjeldahl (NTK) y fósforo total (PT) en el Lago Ypacaraí y afluentes del mismo, a lo largo de las campañas de monitoreo, comprendidas entre noviembre de 2019 y agosto de 2021, según Resolución 222/02 de la SEAM (Secretaría del Ambiente), hoy MADES (Ministerio del Ambiente y Desarrollo Sostenible).

Materiales y métodos

El periodo de campañas de muestreo abarcó desde noviembre de 2019 a agosto de 2021 con frecuencias trimestrales. El área de estudio se presenta en la figura 1 y los puntos de muestreo, en la tabla 1.

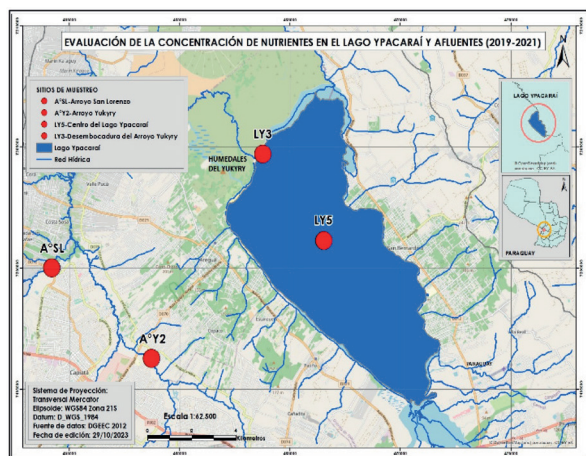


Figura 1. Área de estudio total con los puntos de muestreo.

Metodología de recolección de muestras y análisis

El tipo de estudio es descriptivo de corte transversal. El procedimiento de muestreo, preservación de muestras y análisis se ha basado en lo establecido en el Standard Methods para análisis de aguas superficiales y residuales, 23^o Ed. (2017), según se detalla en la tabla 2. Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Calidad de Aguas del CEMIT-UNA.

Análisis de Datos

Para el análisis, se tomaron los datos de los puntos identificados como: *afluentes*: que incluyen al

Tabla 1. Puntos de muestreo.

Códigos	Nombres	Coordenadas UTM
LY3	Desemboca dura - A° Yukyry	21 J 463771 7204710
LY5	Centro del lago	21 J 465991 7198136
A°Y2	A° Yukyry 2	21 J 458719 7196276
A°SL	A° San Lorenzo	21 J 454207 7200013

ASL-Arroyo San Lorenzo y AY2-Arroyo Yukyry 2 y el *cuerpo del lago*: que incluyen a LY3-Desembocadura del Arroyo Yukyry y LY5-Centro del lago.

Para la evaluación, se han considerado las concentraciones de NTK y PT en los puntos seleccionados, en el periodo de estudio, comprendido por 8 campañas de muestreo, desde noviembre del 2019 a agosto del 2021.

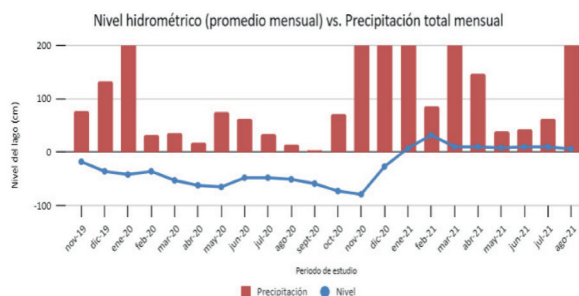
Se analizó la variación temporal de la concentración de estos nutrientes, en cada sitio de muestreo, como así también la variación estacional, comparando los niveles de nutrientes en los afluentes y en el cuerpo del lago.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos indicaron que en la mayoría de los puntos de muestreo, los análisis de NTK y PT, arrojaron valores fuera de los límites establecidos en la Resolución 222/02 para aguas de Clase 2 (0,6 mg L⁻¹ y 0,05 mg L⁻¹ respectivamente), sin embargo, desde la sexta campaña (Febrero 2021) bajaron a niveles aceptables en la mayoría de los sitios analizados, coincidiendo con la

Tabla 2. Metodología analítica.

Parámetro	Método
Fósforo Total en agua (mg L ⁻¹)	Método del Ácido ascórbico - 4500-P E
Nitrógeno Total en agua (mg L ⁻¹)	Método Macro-kjeldahl 4500-N _{org} B

**Figura 2.** Nivel hidrométrico del lago vs. precipitación mensual.

recuperación del nivel hidrométrico del lago, luego de un periodo de sequía y bajante extrema.

Esta recuperación se observó posterior a las precipitaciones registradas desde octubre del 2021 (Figura 2) y a la instalación de un dique de control de descarga, en la salida del lago, construido con un sistema de geobolsas (Díaz-Cubilla, M., *et. al.* 2022).

Además, cabe destacar que, en agosto del 2020 se registraron los valores máximos de los parámetros estudiados (Ver tabla 2), superando ampliamente los límites establecidos para la Clase 2.

Tabla 3. Resultado de NTK y PT, 4ta campaña (agosto 2020), en mg L⁻¹.

Puntos de muestreo	NTK	PT
ASL	11,6	2,43
AY2	5,25	0,56
LY3	3,36	0,56
LY5	2,54	0,49

Esto podría deberse a que dicha campaña se realizó en época de escasas precipitaciones, y en las condiciones de bajante extrema del lago (Fig. 2), alterando las condiciones fisicoquímicas del lago (Díaz-Cubilla, M., *et. al.* 2022).

Se puede notar, además, que los valores más altos de NTK y PT se registraron en el punto ASL (Fig. 3), en comparación a los demás puntos de muestreo, debido, probablemente a que dicho cauce hídrico es receptor de gran cantidad de descargas de efluentes urbanos e industriales, descargando sus aguas en el arroyo Yukyry, afluente principal

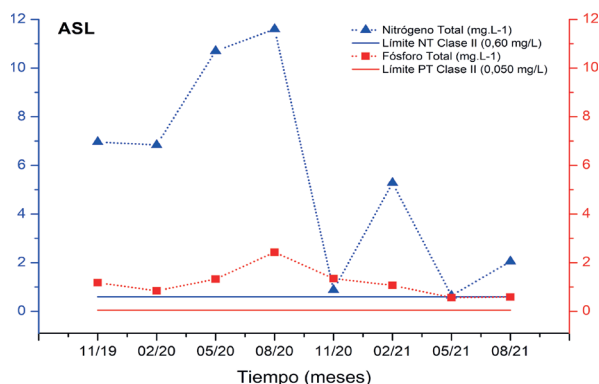


Figura 3. Límites y resultados de N y P totales en ASL.

del Lago Ypacarai (PAS-PY, 2012).

El punto AY2 (Fig. 4) se encuentra en la cuenca media alta del cuerpo hídrico, antes de la descarga del arroyo San Lorenzo, recibiendo también descargas de otros afluentes aguas arriba, de una zona urbanizada e industrial.

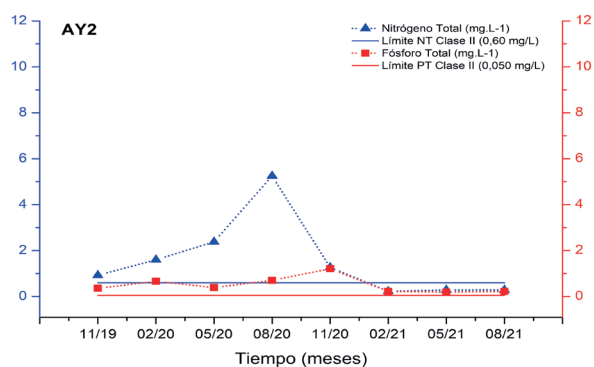


Fig. 4: Límites y resultados de NTK y PT totales en AY2.

Con relación a los resultados para el punto AY2, la variación del nitrógeno fue entre 0,23 mg L⁻¹ en la sexta campaña (Feb/21) y 5,25 mg L⁻¹ en la cuarta campaña (Ago/20), mientras que para el fósforo total, la dispersión se observó entre 0,19 mg L⁻¹ en la séptima campaña (May/21) y 1,21 mg L⁻¹ en la quinta campaña (Nov/20).

En cuanto a los puntos del cuerpo del lago, LY3 ubicado en la desembocadura del Arroyo Yukyry y LY5 en el centro del lago (Fig. 5 y 6, respectivamente), los valores de NTK y PT son menores a los afluentes (ASL y AY2). Este comportamiento podría atribuirse al efecto

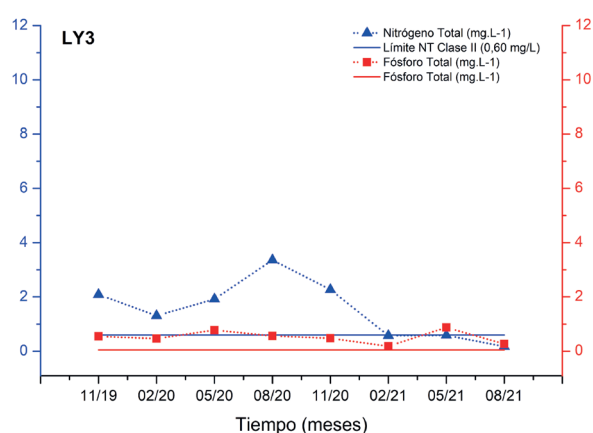


Figura 5. Límites y resultados de NTK y PT totales en LY3.

de dilución en el lago y a la presencia de los humedales que se observan en la zona de descarga del arroyo Yukyry al lago (Insfrán, *et. al.* 2012).

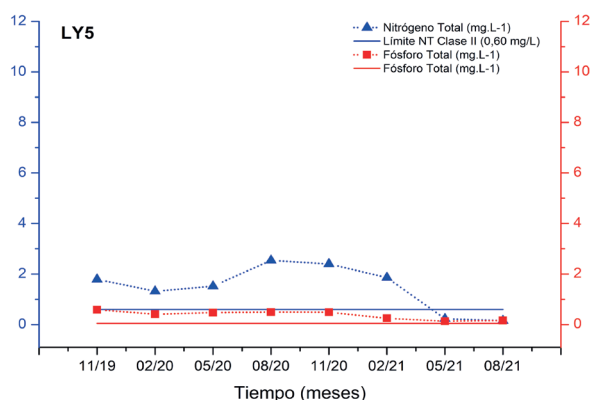


Figura 6. Límites y resultados de NTK y PT totales en LY5.

Conclusiones

Con base a los resultados, se concluyó que los valores reportados en la mayoría de las campañas se encuentran por encima de los límites establecidos en la Resolución 222/02 para aguas de Clase 2. De hecho, solo en las tres últimas campañas (Febrero, mayo y agosto del 2021) los valores de nitrógeno total en los puntos AY2, LY3 y LY5 cumplen con esta normativa. Sin embargo, para el fósforo total, todos los puntos, en todas las campañas, presentaron valores que superan el límite establecido para este parámetro.

Se resalta además, que la concentración de

los nutrientes en los afluentes, presentan valores superiores que en el cuerpo del lago, pudiendo atribuirse este hecho al efecto de dilución y a la presencia de humedales en la desembocadura del A° Yukyry, ya que es conocida la influencia de los humedales para la remoción de nitrógeno y fósforo.

Cabe señalar que los valores más altos para NTK Y PT para todos los puntos estudiados, se observaron en el año 2020, coincidiendo con el año de la pandemia del Covid-19, por lo que, en estudios posteriores, se podrían

realizar estudios que permitan analizar una posible correlación.

Por último, con este trabajo se busca la concienciación de los tomadores de decisión y los pobladores locales, sobre la importancia de mantener y conservar los humedales, como sistema natural de regular la eutrofización en cuerpos hídricos lénticos, someros, como así también, el nivel hidrométrico óptimo a fin de aumentar el tiempo de residencia del agua en el lago.

Agradecimientos

Al Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas – Universidad Nacional de Asunción (CEMIT-UNA) y la ITAIPÚ BINACIONAL. A la Ing. Amb. Ana González, por la elaboración del mapa.

Bibliografía

- Baird, R.; Eaton, A.; Rice, E. (2017) *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. 23rd Edition. APHA-AWWA-WEF. Washington, DC. USA.
- Díaz-Cubilla, M.; Benítez, G.; Morales, M.; Gaete, P.; Avalos, C.R.; (2022). Efecto de la Instalación del dique de control de descarga, en la calidad del agua del Lago Ypacarai, durante el periodo 2019-2021. VII Encuentro de Investigadores SCP.
- Estevez, F.A., (2011). *Fundamentos de Limnología*. 3ra. ed. Rio de Janeiro: Interciencia, Brasil.
- Insfrán, A.; Aparicio, M.J.; Romero, A.; Spitale, S. (2012). *Ecología Humana, Humedales y Servicios Ecosistémicos: El caso de la comunidad Nueva Asunción*. Ecología Humana Contemporánea: apuntes y visiones en la complejidad del desarrollo. San Lorenzo, Paraguay: FCA, UNA.
- Orozco, C.; Pérez, A.; González, M.; Rodríguez, F.; Alfayate, J., (2008). *Contaminación Ambiental. Una visión desde la química*. Paraninfo S.A., Madrid, España. Proyecto “Manejo sostenible y protección de las aguas subterráneas en Paraguay” (PAS-PY) (2012) Investigación de la Calidad del Agua. Cuenca Hídrica del Arroyo San Lorenzo, Departamento Central Informe, Secretaría del Ambiente – SEAM – BGR. Asunción.

Análisis comparativo de métodos de extracción de ADN bacteriano en productos fermentados

A. González¹, S. Alvarez³, I. Fernández^{2*}

¹ Alumna del Programa de Iniciación Científica, Departamento de Biotecnología

² Laboratorio de Biotecnología Molecular y Biomedicina, Departamento de Biotecnología

³ Laboratorio de Biotecnología Industrial, Departamento de Biotecnología

*Correo: ifernandez@facen.una.py

Palabras clave: *Extracción de ADN, Fermentados*

Introducción

La identificación de microorganismos a través de técnicas moleculares ha tomado gran importancia en los últimos años gracias a su alta precisión. En los estudios moleculares, la calidad e integridad del ADN es esencial para la confiabilidad de los resultados. Se han reportado diversas técnicas de extracción de ADN con métodos relativamente sencillos y de bajo costo para diversos tipos de muestra, sin embargo, la misma podría ofrecer ADN poco purificado por lo que se debe añadir un paso adicional en la extracción y se opta generalmente por la filtración en columnas específicas, o realizar varios lavados para eliminar los residuos de los disolventes (Baena Et al, 2013).

La extracción del DNA genómico es un paso crucial cuando se desean realizar estudios moleculares, ya que existe variabilidad según el método de extracción utilizado, pues puede proveer contaminación residual con sales y solventes (Rios-Sanchez et al, 2016). El procedimiento general de extracción de ácidos nucleicos consiste en tres etapas consecutivas: disgregación de las células o tejidos (lisis celular), inactivación de las nucleasas intracelulares y en separación de los ácidos nucleicos de los demás componentes celulares (Orfao, 2011).

Los alimentos fermentados tradicionales se obtienen mediante fermentaciones naturales (en las que no se añaden inóculos) y están constituidos por microbiotas complejas, la producción de alimentos fermentados en condiciones controladas y su calidad dependen del conocimiento y control del microbiota presente (Ruiz, 2003).

En las bebidas fermentadas existen algunos microorganismos de gran interés por sus beneficios para el microbiota, es por ello que la caracterización de los mismos es fundamental. El objetivo del estudio es analizar la eficiencia de diferentes métodos de extracción de DNA de productos fermentados.

Materiales y métodos

Se utilizaron tres métodos diferentes y dos repeticiones por método

Método de extracción por Columna

Después de la lisis, el lisado celular fue transferido a una columna en presencia de un tampón que permite que el ácido nucleico y las proteínas de unión a ácidos nucleicos se absorban en la matriz, se centrifuga y descarta el sedimento y se adiciona el buffer de lavado y se repite el proceso dos veces. La columna ya seca se transfiere a un tubo limpio y se agrega el buffer de elusión para liberar el ácido nucleico de la matriz sólida en un recipiente colector.

Método por Ebullición

Luego del lizado el mismo fue incubado por 10 minutos a baño frío con inversiones cada 3 minutos y puesto en vortex por unos segundos. Luego en baño seco por 10 minutos con inversiones cada 3 minutos y puesto en vortex por unos segundos y se repite el proceso cuatro veces.

Método de tiras reactivas

La tira reactiva se prepara cortando una porción de papel de filtro Whatman No.1 y añadiendo esta al extremo más delgado de una punta para pipeta modificada.

La tira reactiva se utiliza para unir los ácidos nucleicos sumergiéndose tres veces en el lisado, lavándose sumergiéndose tres veces en un tampón de lavado y eluyendo sumergiéndose tres veces en la mezcla de reacción de amplificación (Zou et al., 2017)

Se evaluó la concentración del ADN bacteriano extraído mediante el espectrofotómetro Nanodrop 8000 (Thermo Scientific, EEUU), a una longitud de onda de 260 nm. Del mismo modo se evaluó la calidad respecto a la pureza del ADN extraído mediante las lecturas a 230 nm y 280 nm.

Resultados y discusión

La cantidad total y pureza del ADN para cada método están descritas en la tabla 1. De los tres métodos analizados, el que exhibió mejores resultados en cuanto a cantidad de DNA fue el método de ebullición, obteniéndose una concentración de 547,8 ng/uL. Los datos obtenidos demuestran que este método es simple es de bajo costo y rápido, además el protocolo puede ser utilizado en laboratorios que carecen de suministros, equipos y tecnología.

Si bien el método de tiras reactivas resulta un método efectivo y rápido (84,92 ng/uL), la velocidad y simplicidad de este método lo hacen ideal para aplicaciones basadas en amplificación de ácidos nucleicos tanto dentro como fuera del laboratorio, incluidos entornos de recursos limitados, como sitios de campo remotos, países en desarrollo e instituciones de enseñanza (Ahmed & Dablood, 2017). Por otra parte, para el estudio presentado las condiciones de pureza del DNA no fueron las esperadas (valores entre 1,02 y 1,35), por lo que encontramos una diferencia de significancia entre la misma y las obtenidas con el método de ebullición (0,92 y 0,93).

Siguiendo con los parámetros de pureza se observó que el método con mejores resultados fue el de extracción por columna (valores entre 1,72

y 2,12), asimismo en cuanto la cantidad de ADN extraído presenta valores que van desde la menor concentración 48,77 ng/uL hasta 69,48 ng/uL. Dichos valores concuerdan con la declaración del fabricante, puesto que para los lavados se utiliza un tampón cuya finalidad es la de eliminar las sales de unión y otros contaminantes como proteínas, fenoles, etc. Además, debido a que es un método comercial asegura que en presencia de ciertas sales el ácido nucleico quede retenido por adsorción en columnas de sílice.

Método	Muestra	Cantidad de ADN(ng/uL)	Pureza del ADN (A260/280)
A	1.1	520,1	0,92
	1.2	518,1	0,92
	2.1	547,8	0,92
	2.2	546,8	0,92
	3	508,2	0,93
B	1.1	23,91	1,35
	1.2	22,51	1,33
	2.1	24,44	1,22
	2.2	26,38	1,19
	3	84,92	1,02
C	1.1	69,48	1,76
	1.2	53,46	1,93
	2.1	61,16	1,9
	2.2	48,77	2,12
	3	57,91	1,72

Tabla. 1. Parámetros de pureza y cantidad de DNA obtenidos en distintos métodos de extracción. A= Método de ebullición, B=Método de tira reactiva, C= Método de extracción por columna. La muestra 1,2 y 3 corresponden a una bebida fermentada a partir de té.

Conclusiones

Dependiendo de la finalidad, tal como la academia o la investigación existen métodos más favorables, sin embargo, se presentó una ventaja importante en cuanto al costo del método de ebullición, obteniéndose a su vez mayor concentración de ADN, sin embargo, este fue el método que presentó menor pureza, por lo que se recomienda una modificación al proceso, agregando lavados que permitan la eliminación de proteína residuales. El método de ebullición mejorado tiene muchas ventajas, como

la dispensación sin el uso de productos químicos peligrosos como fenol y enzimas específicas. Por lo tanto, es rápido, fácil, económico y puede aplicarse para el aislamiento de alto rendimiento de ADN de calidad analítica de bacterias Gram negativas (Ahmed & Dablood, 2017).

Se determinó que el método con los mejores resultados en relación cantidad/pureza fue el de extracción por columna, pero el mismo presenta la desventaja del costo y un procedimiento más meticuloso, necesitando mayor tiempo de procesamiento, por el contrario, su principal ventaja es ofrecer una mejor calidad de DNA.

Agradecimientos

Al Departamento de Biotecnología y al Laboratorio de Recursos Vegetales Área Micología de la FACEN-UNA.

Bibliografía

- Ahmed, O. B., & Dablood, A. S. (2017). Quality improvement of the DNA extracted by boiling method in gram negative bacteria. *International Journal of Bioassays*, 6(04), 5347. <https://doi.org/10.21746/ijbio.2017.04.004>
- Baena, J. A., Ramos, A. J., Gómez, C. J., & Gómez, D. E. (2013). Comparación de métodos de extracción de ADN en tejidos parafinados y utilidad para amplificación por PCR. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 15(1), 172-179.
- Orfao, A. & Red Nacional de Biobancos - ISCIII. (2011). Protocolo de Extracción de Ácidos Nucleicos. <https://www.redbiobancos.es>
- Ríos-Sánchez, E., Calleros, E., González-Zamora, A., Rubio, J., Martínez, O. C., Martínez, A., Hernández, S., Pérez-Morales, R. (2016). Análisis comparativo de diferentes métodos de extracción de DNA y su eficiencia de genotipificación en población mexicana. *Acta Universitaria*. <https://doi.org/10.15174/au.2016.1078>
- Ruiz, G. D., & Rodarte, C. W. (2003). Métodos para el estudio de comunidades microbianas en alimentos fermentados. *Revista latinoamericana de microbiología*, 45, 30-40. <https://biblat.unam.mx/es/revista/revista-latinoamericana-de-microbiologia/articulo/metodos-para-el-estudio-de-comunidades-microbianas-en-alimentos-fermentados>
- Zou, Y., Mason, M. G., Wang, Y., Wee, E. J. H., Turni, C., Trau, M., & Botella, J. R. (2017). Nucleic acid purification from plants, animals and microbes in under 30 seconds. *PLOS Biology*, 15(11), e2003916. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.2003916>

Determinación de conservantes en mermeladas de guayaba comercial utilizando la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC)

P. Cárdenas Fischer, C. G. Ruiz Díaz², V. P. Sánchez Avalos², J.C. Benítez Villalba^{1*}

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, San Lorenzo, Paraguay

²Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay

*correo: juliobenitez@facen.una.py

Palabras clave: Conservantes, calibración, Cromatografía líquida

Introducción

Los aditivos alimentarios, definidos como sustancias no consumidas normalmente ni ingredientes básicos en alimentos, desempeñan un papel esencial en la preservación y calidad de los productos alimenticios. Estos compuestos, añadidos intencionadamente con fines tecnológicos durante diversas etapas de producción y procesamiento, son vitales para evitar alteraciones biológicas y mantener las características de los alimentos. Sin embargo, es importante distinguirlos de contaminantes y sustancias que mejoran las cualidades nutricionales (Hassan, S. S. M., et. al. 2016)

Entre los aditivos más comunes se encuentran los conservantes, los cuales protegen los alimentos de deterioros biológicos como fermentaciones, enmohecimiento y putrefacción. El uso de conservantes ha aumentado debido a la preocupación por el deterioro microbiano, que conlleva implicaciones económicas y de salud. Estos compuestos son cruciales para prevenir la proliferación de microorganismos, especialmente hongos y levaduras. Destacan el sorbato de potasio y el benzoato de sodio como conservantes químicos ampliamente utilizados (Błaszczuk, A., et. al. 2018)

El benzoato de sodio, un inhibidor de microorganismos como levaduras y bacterias es soluble en agua y tiene propiedades antisépticas. Su acción antimicrobiana se basa en intervenciones enzimáticas y su eficacia varía según el pH del medio. Se emplea en alimentos ácidos como conservante y se debe tener en cuenta su interacción con otros componentes, como la vitamina C, que podría generar compuestos tóxicos (Kuo, K. L., et. al. 2018).

Por su parte, el sorbato de potasio, conocido como E-202, es un conservante que actúa como bactericida y antimicótico. Aunque menos efectivo ante ciertas bacterias que el benzoato de sodio, se destaca por su seguridad y alta solubilidad. Sin embargo, su uso debe ser cuidadoso, ya que puede interactuar químicamente con otros componentes en los alimentos, generando compuestos potencialmente cancerígenos (Kuo, K. L., et. al. 2018).

El empleo de estos conservantes debe respetar las concentraciones permitidas por organismos como la FAO y la OMS, evitando exceder límites que puedan poner en riesgo la salud de los consumidores. La Norma General para los Aditivos Alimentarios CODEX establece un límite de 1000 mg/kg para cada conservante en mermeladas (Codex Alimentarius. 1995). En este sentido, la comprensión precisa de

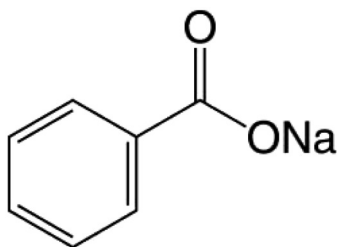


Figura 1. Estructura molecular del benzoato de sodio.

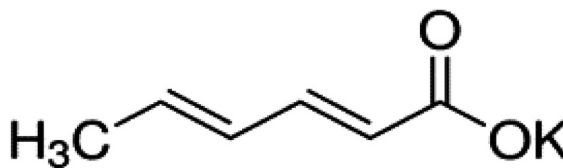


Figura 2. Estructura molecular del sorbato de potasio.

su uso y efectos es fundamental para garantizar la seguridad de los productos alimenticios y la salud de los consumidores.

El objetivo general de este trabajo es evaluar la presencia y cuantificación de los aditivos alimentarios benzoato de sodio y sorbato de potasio en dos muestras de mermelada comercial mediante la utilización de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Materiales y métodos

Se utilizó un cromatógrafo de líquidos de alta resolución HPLC Shimadzu modelo DGU-20A5 E, equipado con bomba cuaternaria, inyector automático y detector de fotodiodos PDA. La separación cromatográfica se efectuó mediante una columna ZORBAX Eclipse XDB-C18 (150 mm x 4.6 mm; 5 μ m). Para el control del instrumento y la detección de picos, se empleó el software LC Solution.exe (versión 1.0). Las pesadas de muestras se llevaron a cabo con precisión usando una balanza analítica RADWAG 310.R2 (Polonia). Para el análisis estadístico, se utilizó el software Statgraphics Plus versión 5.0 (Manugistics, EE. UU., 2000) y Microsoft® Office 2010.

El análisis cromatográfico se realizó en fase reversa. La fase móvil consistió en una mezcla de tampón acetato de amonio (pH = 4.2) y acetonitrilo en proporción 80:20. La columna se mantuvo a una temperatura de 30 °C, y se inyectaron 20 μ L de muestra. La lectura de los resultados se efectuó dentro de un tiempo máximo de 15 minutos, utilizando una longitud de onda de 225 nm (Sánchez-Hernández, L., e. al. 2019)

Se inició la metodología con la preparación de soluciones patrones de benzoato de sodio y sorbato de potasio en concentraciones de 1000 mg/L, diluidas en agua destilada. Además, se prepararon soluciones de 50 mg/L para cada analito, con el objetivo de identificar sus tiempos de retención en el cromatógrafo.

Posteriormente, se construyó la curva de calibración utilizando las soluciones patrones de 1000 mg/L, permitiendo obtener soluciones con ambos aditivos en concentraciones de 1 mg/L, 10

mg/L, 20 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L y 100 mg/L.

Para la obtención de las muestras, se seleccionaron de manera aleatoria dos mermeladas comerciales de guayaba. Se mezclaron 10 gramos de cada muestra con 46 mL de agua destilada. Tras homogeneizar en un sonicador y decantar la fase acuosa, se tomó 1 mL del extracto y se transfirió a un matraz aforado de 10 mL, utilizando la fase móvil (Yebra-Pimentel, I., et. al 2015).

Mediante esta metodología, se logró la detección y cuantificación de los aditivos en las muestras de mermeladas.

Acrónimos: Coeficiente de determinación (%R²), número de puntos de calibración (n), la pendiente de la curva de calibración (b), el intercepto de la curva de calibración (a) desviación estándar de la curva de la regresión lineal (So), límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC), rango dinámico lineal (RDL), (ND) no detectable.

Resultados y discusión

En este estudio, se generó una curva de calibración para los dos conservantes, benzoato de sodio y sorbato de potasio, presentes en una mermelada comercial bajo investigación. Los parámetros de validación derivados de estas curvas son esenciales para garantizar la precisión y la exactitud del método analítico utilizado en la evaluación de

Tabla 1. Parámetros de calibración de la técnica analítica HPLC.

Calibrados	Benzoato de sodio	de	Sorbato de potasio	de
Ecuación de la recta	Y=18937*X	+	Y=69465*X	+
(%) R ²	23516		91786	
n	99,9		99,9	
b(mg/L)	15		15	
a	18937		69465	
So	23516		91786	
LD(mg/L)	15997,5439		43273,1317	
LC(mg/L)	2,5343		1,8688	
Sensibilidad	8,4477		6,2294	
RDL(mg/L)	8,4477		0,6229	
	8,4477-100		6,2294-100	

ambos analitos en las matrices analizadas.

Los altos valores de % R^2 (99,9) para ambas sustancias indican una correlación muy fuerte entre las concentraciones conocidas y las respuestas del detector, lo que sugiere una buena adecuación del modelo de calibración. El número de puntos de calibración (n) en 15 respalda la robustez del análisis.

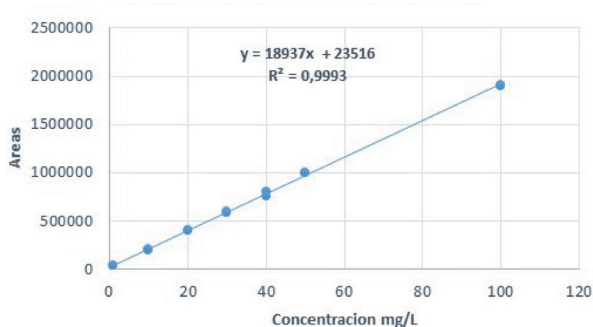


Figura 3. Curva de calibrado del benzoato de sodio.

Las pendientes de las curvas de calibración (b) para benzoato de sodio y sorbato de potasio son 18937 y 69465 mg/L, respectivamente. Esto sugiere que para cada incremento unitario en la concentración de los analitos, se espera un cambio en la señal detectada en estas magnitudes.

Los valores de LD y LC reflejan la sensibilidad del método. Los límites de detección (LD) se encontraron en 2,5343 mg/L para benzoato de sodio y 1,8688 mg/L para sorbato de potasio, mientras que los límites de cuantificación (LC) se registraron en 8,4477 mg/L y 6,2294 mg/L respectivamente. Estos valores bajos indican que el método es capaz de detectar y cuantificar concentraciones relativamente bajas de ambos conservantes en las muestras.

El análisis también proporcionó la sensibilidad del método, que es importante para la detección precisa de pequeñas variaciones en la concentración. Para benzoato de sodio, la sensibilidad es 8,4477 mg/L, mientras que para sorbato de potasio es 0,6229 mg/L.

En cuanto al rango dinámico lineal (RDL), los resultados indican que el método puede medir concentraciones dentro de los rangos definidos

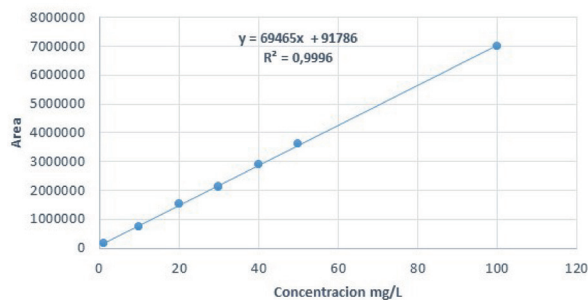


Figura 4. Curva de calibrado del benzoato de sodio.

para ambos conservantes.

Los resultados obtenidos de la curva de calibración reflejan una sólida correlación y sensibilidad del método empleado para la detección y cuantificación de benzoato de sodio y sorbato de potasio en las mermeladas comerciales analizadas. Estos parámetros validan la utilidad y fiabilidad del método en esta investigación y sugieren su potencial para el análisis de otros productos alimentarios en el futuro.

En la evaluación de conservantes en mermeladas comerciales de guayaba los resultados revelaron diferencias entre marcas que se pueden observar en la tabla 2.

En el análisis de las mermeladas comerciales estudiadas, se observaron diferencias significativas en el contenido de conservantes. En la muestra de Marca A, se detectó únicamente la presencia de sorbato de potasio, lo que sugiere posibles variaciones en la formulación y las técnicas de conservación utilizadas por el fabricante. Por otro lado, en la muestra de Marca B se encontraron tanto benzoato de sodio como sorbato de potasio, lo que resalta la diversidad en las estrategias de conservación empleadas por diferentes marcas.

Es relevante destacar que la cantidad de

Tabla 2: Contenido de Sorbato de potasio y Benzoato de sodio en las mermeladas comerciales estudiadas.

Benzoato de sodio	Sorbato potasio (mg/Kg)	de Benzoato de sodio (mg/Kg)
Marca A	190,5093	ND
Marca B	1535,857	122,3464

sorbato de sodio en la muestra de Marca B excede los límites establecidos por la Norma General para los Aditivos Alimentarios CODEX (Codex Alimentarius, 1995). Esta norma internacional de alimentos, respaldada por organismos como la FAO y la OMS, establece pautas para la seguridad de los aditivos alimentarios.

Estas variaciones en la composición subrayan la importancia de la transparencia en la información proporcionada en los productos alimentarios. Además, resaltan la eficacia del método HPLC en la identificación precisa de conservantes en matrices complejas.

Conclusiones

En el marco de este trabajo de investigación, se llevó a cabo un análisis exhaustivo de dos muestras de mermelada comercial, con el objetivo de identificar y cuantificar la presencia de los aditivos alimentarios benzoato de sodio y sorbato de potasio. A través de la aplicación de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), se descubrieron notables discrepancias en la composición de conservantes entre ambas muestras, lo que resalta la importancia de una regulación sólida y efectiva en la industria alimentaria. Es esencial asegurar la calidad y seguridad de los productos ofrecidos a los consumidores. Es relevante destacar que, en una de las muestras analizadas, se identificó que la cantidad de uno de los aditivos superaba los límites establecidos por las normas, lo que plantea inquietudes adicionales sobre la conformidad con las regulaciones en el sector alimentario. Este estudio refuerza la eficacia del método HPLC en la identificación precisa de conservantes en esta matriz, contribuyendo a la seguridad alimentaria y a la toma de decisiones fundamentadas tanto por parte de los consumidores como de la industria.

Agradecimientos

Este grupo de investigadores desea expresar su sincero agradecimiento al Programa de Iniciación Científica (PIC) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de

Asunción, así como al Departamento de Química, por su invaluable apoyo en la realización de esta investigación. La generosa colaboración al proporcionar acceso a los laboratorios, materiales y equipos necesarios ha sido fundamental para llevar a cabo los experimentos y obtener resultados significativos. También agradecemos a todos los participantes de este trabajo y aquellos que contribuyeron con su tiempo y esfuerzo. Su colaboración ha sido fundamental para el éxito de este proyecto. Este logro no hubiera sido posible sin el apoyo y contribución de cada uno de nosotros.

Bibliografía

- Błaszczuk, A., & Głód, B. K. (2018). Quantification of benzoic and sorbic acids in food products by high-performance liquid chromatography. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2018.
- Codex Alimentarius. (1995). Norma General para los Aditivos Alimentarios (CODEX STAN 192-1995).
- Hassan, S. S. M., Abdel-Razeq, A. S., & Eid, A. M. (2016). Development and validation of HPLC method for determination of sorbic and benzoic acids in food products. *Food Chemistry*, 194, 379-385.
- Kuo, K. L., & Kan, C. W. (2018). High-performance liquid chromatography determination of benzoic acid and sorbic acid in food and beverage samples. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(3), 1105-1114.
- Sánchez-Hernández, L., Ballesteros-Vivas, D., & Saurina, J. (2019). Analysis of preservatives in fruit-based products by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Food Chemistry*, 281, 183-190.
- Yebra-Pimentel, I., Ibáñez, C., Cifuentes, A., & Reglero, G. (2015). Determination of preservatives in fruit jams by pressurized liquid extraction and liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Food Chemistry*, 178, 166-173.

Determinación de la concentración de cafeína en bebidas de cola y energizantes comercializados en Paraguay mediante la técnica de espectroscopía UV-visible

J.C. Benítez Villalba^{1*}, C. G. Ruiz Díaz², V. P. Sánchez Avalos², P. M. Aguilera Álvarez², C. A. Aguayo², Y. A. Casco Figueredo², C. A. Samudio Servían², F. M. García Benítez², J. E. Chaparro Figueredo¹, M. Benítez Peña¹

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química, San Lorenzo, Paraguay

²Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Biotecnología, San Lorenzo, Paraguay

*correo: juliobenitez@facen.una.py

Palabras clave: Cafeína, calibración, Espectroscopia UV-Visible

Introducción

La cafeína (figura 1), es un compuesto químico presente en una amplia variedad de alimentos alrededor del mundo (Oliveira, C. F., et al. 2017), puede tener tanto efectos positivos como negativos en la salud humana (Valenzuela, A. 2010). Por lo tanto, es crucial comprender con precisión la cantidad de cafeína presente en los alimentos que ingerimos.

En esta investigación, exploramos en detalle el contenido de cafeína en diferentes tipos de bebidas gaseosas de cola y bebidas energizantes. Empleamos la técnica de espectroscopía UV-Visible para medir la cantidad de cafeína en las mismas (García, R. M., et. al 2019). También comparamos múltiples marcas de cada tipo de bebida para evaluar cómo se diferencian en términos de contenido de cafeína.

El objetivo principal de este estudio es determinar la concentración de cafeína presente en las bebidas de cola y energizantes consumidas por la población de Paraguay. Hemos utilizamos la espectroscopía UV-Visible para este fin. Esta información contribuirá a conocer el consumo de cafeína en la población y sus posibles impactos en la salud.

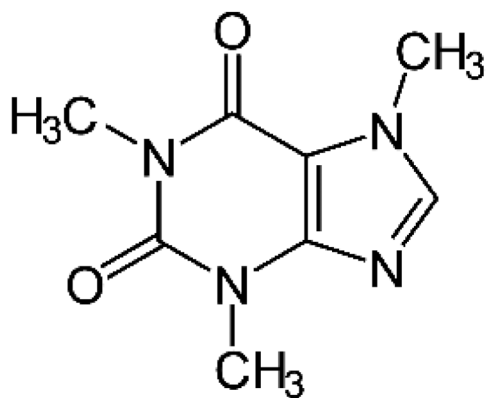


Figura 1. Estructura molecular de la cafeína.

Materiales y métodos

La metodología empleada se enfocó en el establecimiento de una solución de referencia de cafeína con una concentración de 100 partes por millón (ppm). A partir de esta solución, se generó una curva de calibrado específicamente adaptadas para

las bebidas carbonatadas de cola y las bebidas energizantes. Para llevar a cabo este proceso, se tomaron volúmenes precisos de las muestras de estas bebidas y se ajustaron para que se ubicaran dentro del rango de las curvas de calibración establecidas (Quimicafacil.net. 2019).

En el transcurso de este procedimiento, se implementó la técnica de espectroscopía UV-Visible para llevar a cabo una cuantificación precisa de la cafeína. Se efectuó un análisis espectroscópico en el intervalo de longitud de onda de 200 a 400 nanómetros (nm) con el objetivo de identificar la longitud de onda en la que la cafeína presentaba su máxima absorción. Esta longitud de onda específica se determinó como 273 nm. La información crucial obtenida se utilizó posteriormente para las mediciones cuantitativas que se llevaron a cabo en etapas posteriores del estudio.

Acrónimos: Coeficiente de determinación ($%R^2$), número de puntos de calibración (n), la pen-

diente de la curva de calibración (b), el intercepto de la curva de calibración (a) desviación estándar de la curva de la regresión lineal (So), límite de detección (LD), límite de cuantificación (LC) y el rango dinámico lineal (RDL).

Resultados y discusión

De la curva de calibrado se obtuvieron los parámetros de validación detallados en la Tabla 1. Estos parámetros son cruciales para asegurar la precisión y exactitud del método analítico empleado en la evaluación de la cafeína en las

Tabla 1. Tabla de los parámetros de calibración de la técnica analítica UV-Visible.

Calibrados	Bebidas de cola y energizantes
Ecuación de la recta	$Y=0.0451 \cdot X + 0.0111$
(%) R^2	99,9
n	15
b($\mu\text{g/mL}$)	0,0451
a	0,0111
So	0,0103
LD(mg/L)	0,6852
LC(mg/L)	2,284
Sensibilidad	0,2284
RDL(mg/L)	2.28-20

matrices analizadas.

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) obtenidos fueron notablemente bajos, lo que confirma la alta sensibilidad del método propuesto y su aptitud para la detección precisa y cuantificación del analito en estas diversas matrices.

El coeficiente de determinación (% R^2) alcanzó un valor del 99%, indicando una excelente linealidad dentro del rango estudiado.

Además, se evaluó la sensibilidad del método analítico a través de la relación entre la señal instrumental y la concentración del analito en el rango lineal. La Figura 1 ilustra de manera clara la relación entre las concentraciones de cafeína y las respuestas instrumentales en las curvas de calibración.

Con la curva de calibrado realizada, procedimos con las lecturas de muestras siguiendo la

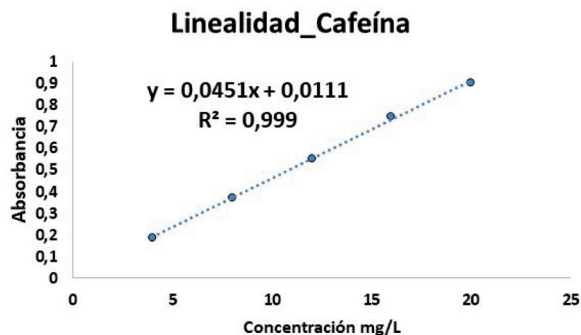


Figura 1. Curva de calibrado de la Cafeína en bebidas.

metodología establecida. Inicialmente, se realizaron los ensayos con las bebidas carbonatadas y posteriormente las bebidas energizantes, logrando así obtener las concentraciones de cafeína en estas bebidas. Estas concentraciones se expresan en miligramos por litro (mg/L).

La Tabla 2 enumera las marcas de las bebidas sometidas al análisis, junto con sus respectivas concentraciones y un promedio, que luego se compara con el gráfico de la Figura 3.

De acuerdo a la Tabla 2, podemos observar los niveles de cafeína en las bebidas de cola carbonatadas y en las bebidas energizantes para varias marcas. Los datos promedios indican que el contenido promedio de cafeína en las bebidas de cola carbonatadas es de aproximadamente 375.4 mg/L, mientras que en las bebidas energizantes es de aproximadamente 458.0 mg/L.

Tabla 2: Contenido de cafeína en las diferentes marcas de bebidas de cola carbonatadas y bebidas energizantes analizadas.

Marcas	Bebidas de cola carbonatadas (mg/L)	Bebidas energizantes (mg/L)
Marca A	355,2	376,8
Marca B	412,3	445,6
Marca C	284,8	499,9
Marca D	456,1	468,9
Marca E	358,0	498,8
Marca F	342,5	-
Marca G	330,8	-
Marca H	462,8	-
Promedio	375,4	458,0

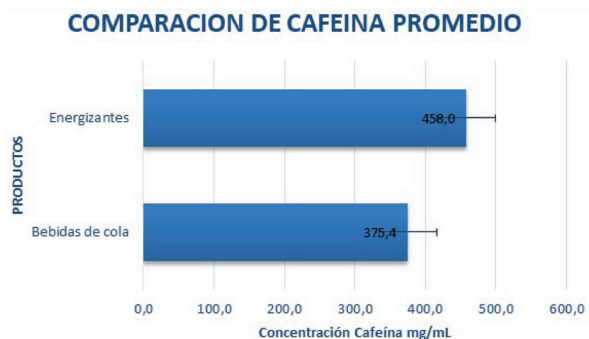


Figura 3. Comparación de los promedios de las diferentes bebidas analizadas.

Esta diferencia en los promedios sugiere que las bebidas energizantes tienden a tener un contenido ligeramente más alto de cafeína en comparación con las bebidas de cola carbonatadas. Esto puede atribuirse a la formulación y al propósito principal de estas bebidas.

Las bebidas energizantes están específicamente diseñadas para proporcionar un impulso de energía y, por lo tanto, suelen contener ingredientes estimulantes como la cafeína en concentraciones más altas. Es recomendable para los consumidores que estén conscientes de los niveles de cafeína en las bebidas que consumen y que sigan las recomendaciones de consumo moderado. El exceso de cafeína puede tener efectos adversos para la salud, especialmente en individuos sensibles o cuando se consumen en grandes cantidades.

Conclusiones

Este estudio resalta la importancia fundamental de la espectroscopía UV-Visible como herramienta confiable para la precisa cuantificación del contenido de cafeína. Además, pone de manifiesto las notables disparidades encontradas en los niveles de cafeína entre distintas marcas de bebidas. La información derivada de este estudio puede ser de gran utilidad tanto para los consumidores como para la industria alimentaria, al fomentar decisiones informadas sobre el consumo de cafeína y alentar posibles mejoras en la formulación de productos.

Agradecimientos

Este grupo de investigadores desea expresar su sincero agradecimiento al Programa de Iniciación Científica (PIC) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, así como al Departamento de Química, por su invaluable apoyo en la realización de esta investigación. La generosa colaboración al proporcionar acceso a los laboratorios, materiales y equipos necesarios ha sido fundamental para llevar a cabo los experimentos y obtener resultados significativos. También agradecemos a todos los participantes de este trabajo y aquellos que contribuyeron con su tiempo y esfuerzo. Su colaboración ha sido fundamental para el éxito de este proyecto. Este logro no hubiera sido posible sin el apoyo y contribución de cada uno de nosotros.

Bibliografía

- García, R. M., López-Carreras, N., & Martínez-Castro, I. (2019). Determination of caffeine in beverages by capillary electrophoresis with laser-induced fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 1601, 1-8. doi: 10.1016/j.chroma.2019.03.026
- Oliveira, C. F., Oliveira, P. V., Leite, M. F., et al. (2017). Caffeine quantification in coffee and other foods by NIR spectroscopy. *Food Control*, 77, 33-37. doi: 10.1016/j.food-cont.2017.01.026
- Quimicafacil.net. (2019, 28 de agosto). Determinación de cafeína en una bebida energizante empleando espectroscopia de absorción UV-vis. Recuperado de <https://quimicafacil.net/manual-de-laboratorio/bebida-energizante/>
- Valenzuela, A. (2010). El café y sus efectos en la salud cardiovascular y en la salud materna [Coffee, caffeine, and its effects on cardiovascular health and maternal health]. *Revista Chilena de Nutrición*, 37(4), 514-523. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-75182010000400013>.

Estudio preliminar del mercurio en atún enlatado comercializado en un supermercado local (San Lorenzo)

F. P. Ferreira¹, D. E. Benítez^{1,2}, A. B. Paredes^{2*}, A.A. Acosta², C. T. Ríos^{1,2}, J. E. Agüero², M. L. Barrios³.

¹ Laboratorio de Química Orgánica de los Productos Naturales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

² Laboratorio de Instrumentales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

³ Laboratorio de Química y sus Aplicaciones, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

* correo: diana.mcr11@gmail.com

Palabras clave: Ditizona, metales pesados, monitoreo

Introducción

Los alimentos procesados son aquellos que han cambiado su estado natural por métodos como la congelación, la deshidratación, la molienda, el enlatado y la mezcla con otros alimentos (FAO, 2020). El pescado es uno de los alimentos enlatados más consumidos, por su alto contenido de proteína, su bajo contenido de grasa saturada y su contenido de ácidos grasos omega beneficioso para la salud (Silva *et. al.*, 2018; Popkin. B., P., 2020; González Y, Palomino C, Calderín A. 2014). Sin embargo, el pescado también puede contener metales pesados, que son contaminantes del medio marino asociado a la actividad humana, que pueden causar problemas de salud graves si se ingieren en exceso (Jimenez, 2012; Salcedo et al., 2017).

Según la OMS, el mercurio es uno de los diez productos químicos que más problemas de salud pública causan. La Autoridad Europea para la Seguridad Alimentaria (EFSA) fija un límite semanal de 4 µg Hg/kg de peso corporal. La principal preocupación son las formas orgánicas de mercurio, como el metilmercurio ejerciendo efectos sobre el cerebro. Asimismo, puede ser tóxico para los sistemas nervioso, inmunológico, digestivo, respiratorio, renal, la piel y los ojos (Food Safety Authority of Ireland, 2009). En Paraguay es escasa la información acerca de la presencia de mercurio en peces enlatados y cuyo dato es relevante, ya que el Paraguay importa dichos productos debido a la carencia de costas sobre el mar, la cual lo hace más vulnerable.

El objetivo de este trabajo fue la de realizar un monitoreo base acerca de la presencia de mercurio en muestras de peces enlatados, comercializados en un Supermercado local de San Lorenzo.

Materiales y métodos

Selección de muestras

Fueron seleccionadas 10 marcas distintas de atún enlatado (en aceite y en agua), siguiendo un muestreo al azar de diferentes marcas, comercializadas en un supermercado de la ciudad de San Lorenzo, los cuales fueron etiquetados y codificados adecuadamente. Las muestras fueron derivadas al Laboratorio



Fig.1: Muestras de peces enlatados libre de líquido de cobertura.

de Instrumental para el análisis de mercurio total.

Pretratamiento de muestras

Las muestras fueron separadas de cualquier líquido (Fig. 1), tomando la porción comestible. Fueron pesados, 1 gramo de cada muestra (por triplicado) en sendos erlenmeyer de 100mL.

Luego, fueron adicionados 3 ml de HNO₃ (c) y se dejó en reposo por 24h. A continuación,



Figura 2. Muestras a posterior de su digestión ácida.

fueron digeridas sobre placa calefactora hasta la evaporación del exceso de ácido; el extracto ácido obtenido fue nuevamente digerido con H_2O_2 (c) y agua destilada hasta la formación de una solución amarillo pálido.

Finalmente, las mismas fueron filtradas por papel de filtro y ajustadas a volumen determinado en matraces aforados y transferidos a frascos de plásticos (Fig. 2).

A fin de corregir cualquier aporte o interferencia ocasionada por el proceso, se llevó a cabo un blanco en ausencia de la muestra.



Figura 3. Desarrollo de color - Ditizonato de Mercurio (II).

Resultados y discusión

En este estudio, todas las muestras remitidas para su análisis se encontraban por debajo de los límites (Tabla 1) establecidos en Mercosur/GMC/Res. N° 12/11, 2011 en lo que refiere a inocuidad (Hg 1 $mg.Kg^{-1}$ sobre peso fresco), considerando el Límite de Detección del Método ($LDM=1,00$ $mg.Kg^{-1}$) obtenido de la curva de calibrado de los estándares de trabajo, a partir de la Ecuación de la recta:

$$DO = 0,3844[Conc] + 0,219$$

donde

- DO: Absorbancia de las muestras (uAbs);
- Conc: Concentración de las soluciones estándares ($\mu g.mL^{-1}$). La ecuación demostró ser lineal con un R^2 de 0,994

Cabe mencionar que el atún es un pez predador biomagnificante (Scott *et al*, 2012) y estos resultados demostraron que cumple con la normativa para este elemento, pero ello no significa que no sea un riesgo, ya que existen tecnologías instrumentales más sensibles y los cuales detectan menores concentraciones de mercurio.

Identificación	Resultado ($mg.kg^{-1}$)
Enla_P_01	<1,00
Enla_P_02	<1,00
Enla_P_03	<1,00
Enla_P_04	<1,00
Enla_P_05	<1,00
Enla_P_06	<1,00
Enla_P_07	<1,00
Enla_P_08	<1,00
Enla_P_09	<1,00
Enla_P_10	<1,00

Tabla 1: Resultado de análisis - Hg/enlatado.

Conclusiones

En este estudio, se evaluó la presencia de mercurio en peces enlatados, donde los resultados obtenidos revelaron que las muestras analizadas de peces enlatados presentaron niveles de mercurio por debajo de los límites establecidos por las regulaciones alimentarias regionales (MERCOSUR). La ausencia de detección de mercurio en las muestras de peces enlatados (Atún) es un indicio alentador de que las prácticas de producción, manipulación y enlatado se encontraron dentro de las Buenas Prácticas de En-

vasado, según Jiménez L, 2010 a fin de mantener la concentración de mercurio en niveles controlados. Esto resulta crucial para salvaguardar la salud de los consumidores y garantizar la seguridad alimentaria.

Es importante demostrar la calidad en el monitoreo continuo y la implementación de estrategias de control de calidad en la industria alimentaria para mantener esta situación favorable. La detección temprana de cualquier aumento en los niveles de este elemento permitirá adquirir medidas preventivas y correctivas a fin de evitar la exposición no deseada de los consumidores a esta sustancia potencialmente dañina.

Agradecimientos

Al proyecto PINV18-689 “Bromatología de especies ictícolas de interés comercial y nutricional de la zona Puente Remanso”. A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por el espacio para el desarrollo de esta investigación. Al Programa de Iniciación Científica (PIC) que ha brindado excelentes estudiantes con futuro prometedor.

Bibliografía

- Food Safety Authority of Ireland. (2009). Mercury, lead, cadmium, tin and arsenic in food. Recuperado de [FSAI]
- González Y, Palomino C, Calderín A. (2014). El perfil sanitario como una herramienta para la gestión de la calidad higiénica e inocuidad de los alimentos (caso restaurante). *Revista Observador del Conocimiento*, 1(1), 1-8.
- Jiménez Salgado, A. L. (2010). Alimentos enlatados. *Farmacia actual*, (E), 42.
- Mercado Común del Sur (MERCOSUR). (2011). Reglamento técnico MERCOSUR sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos (Resolución N° 11/12). Recuperado de [Secretaría del Mercosur]
- Piña, X., Marcó P., L., Poleo, G., Rojas, J., & Torres, G. (2012). Optimización de un método analítico para la determinación de mercurio en muestras ambientales por espectrometría UV-Visible. *Avances en Química*, 7(3), 171-180.
- Popkin. B., P. (2020). El impacto de los alimentos ultraprocesados en la salud. En FAO (Ed.), 2030 - Alimentación, agricultura y desarrollo rural en América Latina y el Caribe, No. 34 (pp. 23-28). Santiago de Chile: FAO.
- Silva, F. M., Giatti, L., de Figueiredo, R. C., Molina, M. D. C. B., de Oliveira Cardoso, L., Duncan, B. B. y Barreto, S. M. (2018). Consumo de alimentos ultraprocesados y obesidad: resultados transversales de la cohorte del Estudio Longitudinal Brasileño de Salud del Adulto (ELSA-Brasil) (2008-2010). *Nutrición en salud pública*, 21(12), 2271–2279.
- Scott, M., Chivers, S., Olson, R., Fiedler, P., Holla, K. (2018). Pelagic predator associations: tuna and dolphins in the eastern tropical Pacific Ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 458: 283–302.

Análisis proximal de frutos de nuez de macadamia - Haes 344 (*Macadamia integrifolia*) provenientes de la ciudad de San Joaquín - Caaguazu

S. Alvarez^{1,2*} & D. Lamas³

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción, UNA, Asunción-Paraguay

² Centro Nacional de Tecnología y Ciencia – CONACYT

³ Instituto de Investigaciones Marinas y Costeras (IIMyC), CONICET- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas UNMdP, Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero. Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

*correo: strinidad@facen.una.py

Palabras clave: nuez de macadamia, análisis proximal, bebidas vegetales

Introducción

La nuez de macadamia (*Macadamia integrifolia*) es originaria de Australia donde se extendió a regiones tropicales de América y África. La introducción de esta especie en Paraguay se inició en 1964 aproximadamente, en la zona de Amambay, distribuyéndose como cultivo en las zonas de los departamentos de Alto Paraná, Itapúa, Central, Cordillera, Concepción. (Armada, 2009). Los productos de nueces más populares son en su forma tostada, sin embargo, el bajo consumo de estos frutos secos es debido a la dificultad de eliminar la cáscara (Chen et al., 2014). Actualmente en el mercado, no existen bebidas vegetales a base de este fruto de forma industrializada. La bebida de nuez, que generalmente se produce en presencia de estabilizadores para una mejor homogeneización, se consume cada vez más debido a sus propiedades nutricionales y funcionales (Alvarez, 2021).

El objetivo de este trabajo fue realizar una caracterización proximal de los frutos secos para conocer su contenido de proteínas, grasas, ácidos grasos, etc. para la elaboración de estas bebidas

Materiales y métodos

Se realizó una selección de 2 sub-lotes de semillas empaquetadas al vacío provenientes de la ciudad de San Joaquín departamento de Caaguazu, conteniendo 10 semillas cada una, las cuales fueron pesadas en balanza analítica para calcular su peso promedio. También se trabajó con 2 sub-lotes de semillas para la medición de longitud transversal a medición milimétrica.

La humedad se cuantificó mediante desecación en estufa a temperatura de 105°C hasta peso constante de acuerdo con las normas AOAC, 952.08; (1990). Las cenizas se determinaron por calcinación en mufla a 550°C de temperatura, hasta la obtención de cenizas blancas y peso constante (AOAC, 938.08; 1990). Las proteínas se determinaron por el método Kjeldahl usando el factor de conversión 5,7 (AOAC, 24.027; 1984). Se realizó la determinación de Grasas por el método de Randall (AOAC, 1990) y los lípidos fueron extraídos y cuantificados por el método de Bligh y Dyer (1959). El contenido de hidratos de carbono se calculó por diferencia.

El perfil de ácidos grasos de la fracción lipídica se llevó a cabo mediante metilación alcalina en frío de los mismos y posterior cromatografía gaseosa (ISO 12966-2:2011). Se utilizó un equipo Shimadzu® GC-2010 acoplado a un espectrómetro de masas GCMS-QP2010 plus, equipado con inyector Split/Splitless e inyector automático AOC-20i, se utilizó una columna capilar Supelco® Omegawax 320 (30m x 0,32mm x 0,25 µm) y Split 100:1

Resultados y discusión

Se evaluaron dos lotes de nueces de macadamia, con respecto del tamaño de fruto, se obtuvo valores que variaron en el rango de 2,17- 2,22 g/nuez de peso promedio mientras que el diámetro fue de 1,56 cm

Tabla 1: Composición del análisis proximal de los frutos de Nuez de Macadamia, segundo lote. Los valores corresponden a la media de 2 determinaciones (n=2). Donde se refiere a %H porcentaje de Humedad, %CE porcentaje de cenizas, %PROT porcentaje de proteínas, %G porcentaje de grasas y %H.C porcentaje de hidratos de carbono.

Nuez	% H	%C E	%PRO T	%G	%H.C
Lote 1	2,0 3	1,02	7,1	65,6	24,34
Lote 2	1,2 1	1,47	8,82	73,5 2	24,34

para el lote 1, y 1,58 cm para el lote 2. Estos datos son ligeramente inferiores a los valores reportados por Monaghan, 2008 para el mismo cultivar. Los análisis proximales de los frutos del presente trabajo se describen en la Tabla 1.

Humedad, %CE porcentaje de cenizas, %PROT porcentaje de proteínas, %G porcentaje de grasas y %H.C porcentaje de hidratos de carbono.

De acuerdo con la United States Department of Agriculture, USDA (2009) los contenidos de humedad, cenizas, proteínas, lípidos y azúcar en las nueces de macadamia varían entre 1,4 – 2,1; 1,1 – 1,2; 7,9 – 8,4; 66,2 – 75,8 y 1,4 – 4,6%, respectivamente.

La humedad, es coincidente con el rango de 1,7-2,6% establecido por Monaghan (2008) para nueces de macadamia, y los datos reportados por USDA (2009). Por otro lado, es ligeramente inferior al 2,10% reportado por Freitas, (2010) y a los valores reportados por Mora et al., (2012) para el estudio de distintos cultivares. Las cenizas establecidas entre aproximadamente el 1 a 1,5% son coincidentes con datos reportados por otros autores (Monaghan, 2008; Freitas, 2010; Maro et al., 2012).

Respecto del contenido proteico, los valores obtenidos para ambos lotes se encontraron en el rango de 7 al 9% aproximadamente. Estos datos están de acuerdo con algunos reportes de trabajos previos (Venkatachalam y Sathe 2006; Schlörmann et al., 2015). Sin embargo, Moodley et al., (2007) y Joshi et al., (2015) informaron valores superiores de aproximadamente el 13%. Por otra parte, Maro et al., (2012) informaron contenidos de proteínas de 8 a 20%, aduciendo que dichas diferencias se deben a

los distintos cultivares. En general, se puede inferir que la nuez de macadamia es una buena fuente de proteínas, y reportes previos establecen que contiene cantidades adecuadas de todos los aminoácidos esenciales para las necesidades nutricionales de niños y adultos (Freitas, 2010). Las muestras analizadas en el presente estudio mostraron diferencias significativas en el contenido de lípidos entre lotes. El porcentaje obtenido en el lote 1 está dentro del rango informado por Wall, (2010) y Monaghan, (2008) mientras que el segundo lote arrojó mayor contenido. Este dato es similar al rango de 69-78% observado por Kaijser et al., (2000) para cuatro cultivares de macadamia. Por otro lado, solo un contenido del 59% del aceite fue informado por Maguire et al., (2004).

Las diferencias podrían deberse a la ubicación de origen ya que factores ambientales y hortícolas, como la temperatura, el estrés hídrico y la fertilidad del nitrógeno afectan la acumulación de aceite durante la maduración de la nuez (Stephenson 1986, Stephenson et al., 2003, Stephenson et al., 2000). Rodríguez et al., (2013), reportaron valores de carbohidratos de 19,1 g/100g, ligeramente superiores en comparación con este trabajo (7.95-11.89 g/100g) pero en su determinación incluyeron la fibra dietética. Por otro lado, Wall y Gentry, (2007) informaron que en las nueces de macadamia de la isla de Hawaii, el contenido total de carbohidratos analizados por HPLC no excedía 5.6 g/100g, y no contenían cantidades significativas de almidón. Mereles et al., (2017) arrojaron datos de carbohidratos en el rango de 7 a 11%. En el presente estudio, el contenido de carbohidratos difiere considerablemente entre ambos lotes. Con respecto al perfil de ácidos grasos de la fracción lipídica nuez, se presenta en la Tabla 2 donde puede observar que el contenido de ácido oleico es el más alto. Estos resultados son ligeramente superiores con respecto a lo obtenido por Mereles et al.; (2017), que reportaron datos de 3 cultivares de nueces de Macadamia cultivadas en Paraguay.

Dentro de los ácidos grasos, se destaca el contenido de ácido palmítico seguido del esteárico. Los ácidos grasos monoinsaturados (MUFAs) fueron los

Tabla 2. Perfil Lipídico del aceite de Nuez de Macadamia.

Ácido Graso	Lote 1 Media	SD	Lote 2 Media	SD
14:0 Mirístico	0,43	0,01	0,3	0,21
15:0 Pentadecanoico	0	0		0
16:0 Palmítico	7,91	0,12	8,34	0,37
17:0 Heptadecanoico	0,1	0,05	0,12	0,05
18:0 Estearico	4,81	0,23	4,2	0,25
20:0 Araquídico	3,29	0,11	3,12	0,47
22:0 Behénico	1,01	0,06	0,91	0,06
Σ	17,55	0,58	16,99	1,41
16:1 Palmitoleico	17,53	0,97	17,82	0,37
17:1 10-Heptadecenoico	0	0	0	0,02
18:1n9c+t Oleico	49,94	1,13	50,08	1,3
20:1 11-Eicosenoico	1,58	0,21	1,54	0,24
22:1n9 Erucico	0	0	0	0
Σ	69,05	2,31	69,44	1,93
18:2n6c Linoleico	5,93	0,35	6,64	0,2
18:3n6 g-Linolenico	0,23	0	0,28	0,04
18:3n3 Linolenico	2,68	0	2,39	0,17
20:2 11,14-Eicosadienoico	0	0	0	0
20:3n6 Eicosatrienoico	0,75	0,02	0,51	0,01
20:4n6 Araquidónico	3,81	0,03	3,75	0,13
20:5n3 EPA	0	0	0	0
22:6n3 DHA	0	0	0	0
Σ	13,4	0,4	13,57	0,55
Total	100		100	

preponderantes logrando valores cercanos al 70%, destacándose el contenido de oleico y palmitoleico. Mereles et al., (2017) reportaron preponderancia de MUFA (49.4-58.7 mg / 100 g), principalmente oleico (34.5-47.0 mg / 100 g) y palmitoleico (7.1-12.8 mg / 100 g).

Conclusiones

Durante el análisis y caracterización de los frutos de nuez de macadamia, hemos obtenido resultados sumamente interesantes. El conocimiento del contenido nutricional de estos frutos reviste gran

importancia para nuestro país, ya que a partir de estos análisis podríamos desarrollar alimentos de interés industrial, especialmente bebidas vegetales. Es importante destacar que el cultivo de nuez de macadamia no es muy común en nuestra región.

En cuanto al contenido proteico, los frutos presentaron valores nutricionales adecuados. Además, el análisis de los ácidos grasos reveló que estos frutos son especialmente ricos en ácidos grasos monoinsaturados, como el ácido palmítico seguido del esteárico. Cabe mencionar que se llevó a cabo un análisis específico para detectar la presencia de ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) como el EPA y el DHA, los cuales no fueron encontrados. Esta información resulta relevante para el desarrollo de bebidas vegetales enriquecidas con estos ácidos grasos.

Esperamos poder continuar con estos análisis, comparando cultivos provenientes de distintas regiones del país. De esta manera, podremos analizar si existen variaciones en función de la ubicación geográfica y el tipo de cultivo. En el presente estudio se analizó la variedad HAES 344, pero es importante destacar que existen más de 5 variedades de nuez de macadamia a nivel mundial, de las cuales 3 se encuentran en Paraguay.

Agradecimientos

Este trabajo pudo ser realizado gracias al financiamiento del Consejo nacional de ciencia y tecnología - CONACYT Paraguay. También agradecemos a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales en especial al departamento de Biotecnología por brindar las instalaciones para realizar los análisis proximales. También al Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero de la ciudad de Mar del Plata – Argentina, donde se analizó el perfil lipídico de los frutos de nuez de macadamia.

Bibliografía

AOAC, Official Methods of Analysis. (1990). Association of Official Analytical Chemists, Washington DC. AOAC INTERNATIONAL 16th Ed.

AOCS, American Oil Chemists' Society. (2009). Of-

- ficial Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society. AOCS Press, Champaign, US.
- Arai, S., Osawa, T., & Ohigashi, H. (2001). A mainstay of functional food science in Japan – history, present status, and future outlook. *Biosci Biotechnol Biochem*, 65, 1–3.
- Armada, R. A. J. (2009). Caracterización de frutos de tres variedades de Macadamia (*Macadamia integrifolia*) en la zona de Caraguatay, departamento cordillera, Paraguay. *Investigación Agraria*, 11(1), 14–17.
- Arranz, S., Perez, J. J., & Saura, C. F. (2008). Antioxidant capacity of walnut (*Juglans regia* L.): contribution of oil and defatted matter. *European Food Research and Technology*, 227, 425–431.
- Salvá, R. B., & Fetta, V. X. (2017). Desarrollo de una bebida a partir de almendras dulces (*Prunus dulcis*). *Revista de Investigación de la Universidad Le Cordon Bleu*, 4(2), 05–20.
- Bligh, E. G., & Dyer, W. J. (1959). A rapid method for total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37, 911–917.
- Chen, Y., Lu, Y., Yu, A., Kong, X., & Hua, Y. (2014). Stable Mixed Beverage is Produced from Walnut Milk and Raw Soymilk by Homogenization with Subsequent Heating. *Food Science and Technology Research*, 20(3), 583–591.
- De Toledo, P. L. B., & Massaharu, L. M. (2014). Cultivo da macadâmia no brasil. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 36(1), 39–45.
- Jiménez, M. (2001). Estudio de Pre factibilidad del Cultivo de Macadamia para Exportación [Tesis]. Pp:164. 10–20.
- Maguire, L., O’Sullivan, S., Galvin, K., O’Connor, T., & O’Brien. (2004). Fatty acid profile, tocopherol, squalene and phytosterol content of walnut, almonds, peanuts, hazelnuts and macadamia nut. *International Journal of Food Science and Nutrition*, 55(3), 171–178.
- Mereles, L., & Ferro, E. (2015). Características físicas, composición centesimal y contenido de minerales en frutos de *Macadamia integrifolia* Maiden & Betche, cosechados en el departamento de Cordillera, Paraguay. *ROJASIANA*, 14(1), 55–68.
- Mundo, M. N., & Nogueira, N. R. (2010). O mercado da noz macadâmia e a agricultura familiar. *Abepro*, 30, 1–10.
- Pio, R., Rodrigues, F. A., Aparecida, L., Maro, C., & Costa, F. C. (2011). Análise de frutos e nozes de cultivares de nogueira-macadâmia [Analysis of fruits and nuts of macadamia walnut cultivars]. 2080–2083.
- Russ Stephenson World’s. (2005). Macadamia: Domestication and Commercialisation Russ. *Horticultural Science Focus*, 45(2), 11–15.
- Phatanayindee, S., Borompichaichartkul, C., Szrednicki, G., Craske, J., & Wootton, M. (2012). Changes of Chemical and Physical Quality Attributes of Macadamia Nuts during Hybrid Drying and Processing. *Drying Technology*, 30, 1870–1880.
- United States Department of Agriculture. (2009). USDA. Retrieved from <https://fdc.nal.usda.gov/fdcapp.html#/food-details/170179/nutrients>
- Wall, M., & Gentry, T. (2007). Carbohydrate composition and color development during drying and roasting of macadamia nuts (*Macadamia integrifolia*). *LWT-Food Science and Technology*, 40, 587–593.

Aplicación de espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros para la cuantificación de arsénico en muestras de arroz (*Oriza sativa*) comercial mediante diferentes sistemas de digestión

L. Mereles^{1*}, O. Torres¹, M. Monteiro², F. Yubero¹, R. Villalba¹, D. Colmán¹, P. Cano¹, S. Caballero¹, D.B. Diez Pérez¹.

¹Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Asunción.

²Facultad Politécnica de la Universidad Nacional de Asunción.

*correo: lauramereles@qui.una.py

Palabras clave: *Oriza sativa*, absorción atómica, arsénico, generador de hidruros, inocuidad

Introducción

Desde 2014, en la octava reunión del Comité del Codex sobre Contaminantes de los Alimentos, se acordó elaborar un Código de prácticas para prevenir y reducir la contaminación del arroz por arsénico. Las concentraciones de As inorgánico en arroz han sido reportadas en varias latitudes a nivel mundial, sin embargo, a nivel regional, pocos informes se han centrado en la cuantificación de arsénico en arroz, y la mayoría de ellos utilizan métodos instrumentales no disponibles en muchos laboratorios oficiales de análisis de contaminantes como el ICP-MS/MS.

Con miras a apoyar a la inocuidad alimentaria, y al establecimiento de normas regulatorias en el tema a nivel internacional (*Codex alimentarius*), existe un interés conjunto del sector productivo, regulatorio y académico, de conocer la línea de base sobre el contenido de arsénico en arroz producido en Paraguay. Recientemente la Res. MERCOSUR GMCNo. 18/21 establece el Límite Máximo (LM) de arsénico en arroz descascarillado 0,35 mg/kg y en arroz pulido 0,2 mg/kg. En ambos casos, el LM establecido corresponde a As inorgánico. De todas maneras, se contempla como aceptable realizar el análisis de arsénico total, ya que resulta un ensayo menos complejo y más económico, y si este valor ya es menor al establecido en la normativa, no es necesario realizar el ensayo de especiación para analizar el arsénico inorgánico. Por el contrario, si el valor hallado para el arsénico total es superior al valor establecido, se deberá realizar el ensayo de arsénico inorgánico.

El objetivo del presente trabajo fue optimizar una metodología para la cuantificación de arsénico total en muestras de arroz pulido y descascarillado comercial, provenientes de molinos arroceros ubicados en la cuenca del río Tebicuary, utilizando un método de espectroscopia de absorción atómica de llama con generación de hidruros (AAS-HG) y proponer dos métodos de digestión; seca en mufla y húmeda con extracción asistida por microondas con la consecuente descripción de sus parámetros de desempeño analítico.

Materiales y métodos

El trabajo tuvo un diseño analítico para la descripción de parámetros de desempeño de ambos métodos de cuantificación y un muestreo

Muestreo: Se tomaron muestras de arroz pulido (n=3) y descascarillado (n=3) de 3 molinos ubicados en la cuenca del Río Tebicuary para la cuantificación de arsénico por los métodos propuestos, de la cosecha 2021.

El tratamiento de las muestras consistió en dos tipos de digestión; 1) Digestión ácida en presencia de persulfato de potasio por calcinación en mufla, basados en el Método oficial A.O.A.C. 972.15. 2) Digestión ácida con HNO₃ 65% p.a. libre de As (EMSURE ISO 1.00456.2500), basados en el método propuesto por el proveedor del equipo microondas CEM, Mars 2 con el fin de seleccionar el método con mejores

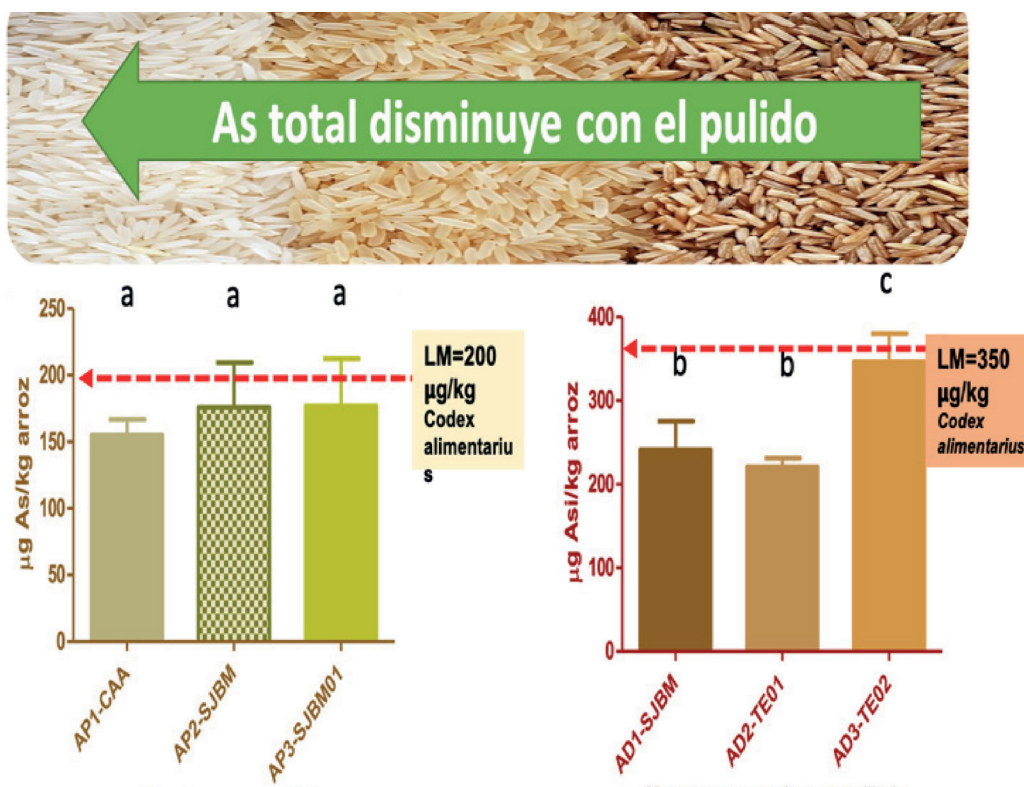


Figura 1. Niveles de arsénico total en muestras de arroz pulido y descascarillado por el método de digestión asistida por microondas y cuantificación por EAA-GH. Los valores están expresados como promedio $\pm$ DE. En cada columna, letras minúsculas diferentes indica diferencia estadísticamente significativa (ANOVA y Test de Tuckey post test, $p < 0,05$).

parámetros de desempeño para la cuantificación de As total en un equipo AAS-HG (Shimadzu, Japan). Los parámetros de desempeño fueron definidos conforme a los criterios de validación de MAPA/LANAGRO/SDA (2011), se realizaron pruebas de precisión, exactitud, linealidad, límites de detección y cuantificación. La exactitud se determinó utilizando un material de referencia Milk powder (TET010RM) proveído por FAPAS (Sand Hutton, York. YO41 1LZ. Reino Unido). Se realizó la cuantificación de arsénico total por el método de estándar externo con una solución comercial estandar de arsénico ($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ como AsO_3 en 2% HNO_3) proveído por Certipur® (Darmstadt, Alemania) por los dos métodos de digestión en muestras de arroz comercial.

Acrónimos

ICP-MS: Espectrometría de masas con

plasma acoplado inductivamente.

Asi: arsénico inorgánico.

EAA: Espectrometría de Absorción atómica.

LM: Límite máximo para contaminantes en alimentos.

Resultados y discusión

Parámetros de desempeño de los métodos propuestos:

- Método de digestión ácida en mufla: Se obtuvieron buenos parámetros de desempeño en las muestras de arroz pulido y descascarillado; linealidad 50-300 $\mu\text{gAs} \cdot \text{Kg}^{-1}$ ($r=0,99$), LOD=18 $\mu\text{g/Kg}$ y LOQ=58 $\mu\text{gAs} \cdot \text{Kg}^{-1}$, precisión RSD<15%, y exactitud $\geq 80\%$.

- Método de digestión asistida por

microondas: mostró muy buenos parámetros de desempeño en las muestras de arroz pulido y descascarillado; linealidad 0,2-10 ng/mL, exactitud $\geq 95\%$ en ambas matrices de arroz; pulido ($95,5 \pm 2,7\%$) y descascarillado ($100 \pm 4,6\%$), precisión ($RSDr = 2,89\%$ en arroz pulido y $RSDr = 2,17\%$ en arroz descascarillado), LOD 18 $\mu\text{g/Kg}$ y LOQ 54 $\mu\text{g/Kg}$.

Conforme a los resultados de los parámetros de desempeño de los métodos ensayados, se sugiere el método 2 con digestión asistida por microondas como el más sensible, preciso y exacto, para la cuantificación en muestras de arroz, cuyos resultados se presentan en este trabajo. En las muestras se observaron niveles variables de arsénico total; 155- 177 $\mu\text{g As/Kg}$ en el arroz pulido y 241- 346 $\mu\text{g As/Kg}$ en arroz descascarillado (Fig. 1).

En Argentina se ha reportado en arroz 87-316 $\mu\text{g/Kg}$ y en los productos a base de arroz 52-201 $\mu\text{g/Kg}$, en el rango de los valores observados en este estudio (1). Es de notar que no se observaron muestras blanco de arroz, ya que en todas las muestras tanto comerciales como muestras proveídas de los lugares de producción se detectó la presencia de arsénico en las muestras tanto de arroz pulido como descascarillado. Esto propició a que los análisis del límite de detección y cuantificación se realice por el método de la curva de calibración a los puntos más bajos y no utilizando un blanco de matriz.

Si bien estos resultados demostraron la presencia de arsénico total todas las muestras analizadas, los mismos no superan los límites máximos establecidos para Arsénico inorgánico a nivel internacional en la región, igual a 300 $\mu\text{gAs.Kg}^{-1}$ en arroz (MERCOSUR/GMC/RES. N° 12/11). Sin embargo, son relevantes para delinear sistemas de monitoreo y estrategias de reducción de este contaminante mediante la estandarización del proceso de producción y pulido del arroz producido en Paraguay, generando guías de buenas prácticas de

manufactura, lo que incluiría el monitoreo del agua de riego y los suelos de cultivos en la región.

Conclusiones

El método con mejores parámetros de desempeño para la cuantificación de arsénico total en muestras de arroz comercial pulido y descascarillado, fue el de digestión asistida por microondas y posterior cuantificación por EAA-GH el cual presentó mejor precisión y exactitud. Sin embargo, el método de digestión ácida en mufla puede ser una opción para la cuantificación de arsénico siempre y cuando se apliquen las correcciones de la incertidumbre del método, establecidas en una validación previa en el laboratorio, ya que es un método más accesible para la mayoría de los laboratorios analíticos. Esta investigación sienta las bases científicas para seguir con estudios que puedan medir los niveles de contaminación por arsénico en el arroz, ya que hasta ahora, la información en este sentido ha sido limitada a nivel país, lo que impide sentar posturas en las negociaciones internacionales en cuanto al establecimiento de los límites máximos, las cuales deben estar basadas en información científica de rigor, a través de metodologías validadas con parámetros de desempeño adecuados del método analítico. El establecimiento de esta metodología constituye una herramienta fundamental para delinear trabajos de investigación relevantes en este sentido, y potenciar el comercio de este producto, en el marco de la seguridad alimentaria.

Agradecimientos

Al Programa PROCENCIA del CONACYT por el financiamiento otorgado en el marco del proyecto PINV18-1061 “Distribución de arsénico en la biosfera de la cuenca del Río Tebicuary, Paraguay”, al programa de postgrado Maestría en Química Ambiental de la FQ-UNA y a la DGICT del Rectorado de la UNA, por el financiamiento parcial de los reactivos utilizados en el estudio.

Bibliografía

- AOAC Internacional, 2000. Official Methods of Analysis. Association of the Official Analytical Chemists. 17th.
- MAPA (2011). Manual de Garantia da Qualidade Analítica. Resíduos de contaminantes en alimentos. 1a. Edición. Assesoría de Comunicación Social, editor. Brasilia: Red de Laboratorios Nacionales Agropecuarios; 227 p.
- MERCOSUR/GMC/RES. No. 18/21. Modificación de la Resolución GMC N0. 12/11. Reglamento técnico MERCOSUR sobre límites máximos de contaminantes inorgánicos en alimentos. Disponible en https://normas.mercosur.int/simfiles/normativas/868_17_RES_018-2021_ES_Limites%20Cont%20Alim-Modif%20Res%2012-11.pdf
- Sigrist, M., Hilbe, N., Brusa, L., Campagnoli, D., Beldoménico, H. (2016). Total arsenic in selected food samples from Argentina : Estimation of their contribution to inorganic arsenic dietary intake. *Food Chem*, 210:96–101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.04.072>.

Evaluación *in vitro* de las actividades hipoglucemiante y antifúngica de las hojas de *Eugenia myrcianthes* Nied.

M. L. Grau^{1*}, D. Gamenara², y J. Moura-Mendes³

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, San Lorenzo - Paraguay.

²Universidad de la República (Udelar), Facultad de Química, Montevideo - Uruguay.

³Universidad Nacional de Asunción, Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas, San Lorenzo -Paraguay.

*correo: letiziagrau91@gmail.com

Palabras clave: Etnofarmacología, plantas medicinales, productos naturales bioactivos.

Introducción

La Diabetes Mellitus es una enfermedad caracterizada por valores anormales de glucosa en sangre, y la mayor tasa de afectados (aproximadamente 90 al 95% de los diagnosticados) presentan diabetes del tipo II (Dirir *et al.*, 2021). Entre los tratamientos para esta enfermedad se encuentran los inhibidores de la α -glucosidasa como la acarbosa, voglibosa y el miglitol (Dirir *et al.*, 2021), los cuales suprimen la acción de dicha enzima retrasando la absorción de azúcares, disminuyendo así la glucosa plasmática posprandial (Song, Teng & Zhu, 2020). Sin embargo, dichos medicamentos son prescritos a largo plazo causando diversos efectos secundarios (Phan *et al.*, 2013; Dirir *et al.*, 2021).

Por otro lado, en pacientes diabéticos, los hongos patógenos como *Candida albicans* pueden ser causantes de infecciones invasivas que derivan en hospitalizaciones e incluso la muerte (Dewi *et al.*, 2022). Además, la aplicación prolongada e inadecuada de antifúngicos han favorecido la aparición de hongos farmacoresistentes (Kainz *et al.*, 2020). Es por ello que las investigaciones se han centrado en la búsqueda de compuestos naturales bioactivos (Phan *et al.*, 2013; Dirir *et al.*, 2021). En este sentido, *Eugenia myrcianthes* Nied, es un árbol nativo de Paraguay conocido como *Yva hái* y cuyas hojas son empleadas tradicionalmente como hipoglucemiante (Pin *et al.*, 2009).

Por lo descrito anteriormente, el objetivo de este trabajo fue evaluar las actividades hipoglucemiante y antifúngica *in vitro* de las hojas de *E. myrcianthes*.

Materiales y métodos

Recolección e identificación de la planta

Las hojas de *E. myrcianthes* fueron colectadas en el Jardín Botánico y Zoológico de Asunción, con coordenadas geográficas 25° 15' 6.32" S - 57° 34' 2.07" O. La identificación taxonómica fue realizada en el Laboratorio de Análisis de Recursos Vegetales de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción y un ejemplar fue depositado en su herbario como L. Grau 4980.

Preparación de las fracciones a partir del extracto crudo etanólico

Las hojas de *E. myrcianthes* se deshidrataron a temperatura ambiente y luego con un molino manual se molieron hasta obtener un polvo fino. A continuación, 500 g del polvo se maceraron en etanol al 96% durante 7 días, se filtró por gravedad y se concentró utilizando un evaporador rotatorio para obtener así el extracto etanólico crudo.

Se añadió hexano al extracto etanólico crudo, obteniéndose una fracción de hexano (FH) y un residuo insoluble. Posteriormente, se añadió agua a este residuo y se sometió a extracción líquido-líquido con cloroformo, para obtener las fracciones acuosa (FA) y clorofórmica (FC) respectivamente. Luego, las fracciones hexánica y clorofórmica se llevaron a rotavapor y la acuosa se liofilizó durante 7 días para obtener los sólidos que se emplearon en la evaluación de las actividades.

Actividad hipoglucemiante

Para evaluar la actividad hipoglucemiante de las fracciones se utilizó el método de la inhibición de la enzima α -glucosidasa (*Saccharomyces cerevisiae*, Sigma Aldrich). Dicha enzima actúa en la hidrólisis de carbohidratos para generar monosacáridos absorbibles (Phan *et al.*, 2013) y cuando reacciona con el p-nitrofenil- α -D-glucopiranosido (p-NPG) se obtiene el p-nitrofenol de coloración amarilla cuya densidad óptica puede ser medida (Lankatillake *et al.*, 2021). Se empleó la técnica descrita por Somteds *et al.*, (2022), para ello se prepararon soluciones de distintas concentraciones en DMSO (5% en buffer fosfato pH= 6,8), (2500, 1250, 625, 312, 156 y 78 μ g/mL) de las fracciones, como control positivo se utilizó acarbosa (100 μ g/mL) y como control negativo solo el buffer. El ensayo se realizó por triplicado y las absorbancias fueron medidas en un lector de microplacas a 405 nm para calcular el % de inhibición.

$$\% \text{Inhibición} = \frac{\text{Abs blanco} - \text{Abs muestra}}{\text{Abs blanco}} \times 100$$

Donde:

Abs blanco = absorbancia (enzima + p-NPG + Na₂CO₃)

Abs muestra = absorbancia (muestra + enzima + p-NPG + Na₂CO₃)

p-NPG= 4-nitrofenol- α -D-glucopiranosido

Na₂CO₃= carbonato de sodio.

Actividad antifúngica

Para la evaluación de la actividad antifúngica se utilizó el método de microdilución en placa por observación visual, siguiendo los lineamientos establecidos por el NCCLS M27-A2 (NCCLS, 2002) para hongos. Se utilizó la cepa de *C. albicans* (ATTC 10231), las concentraciones de las fracciones ensayadas fueron de 2500 a 78 μ g/mL, disueltas en agua destilada estéril y DMSO a 0,5%. Se realizaron los siguientes controles: control positivo se empleó Nistatina (1000 a 31,25 μ g/mL); control de esterilidad: caldo RPMI sin

inoculo, control negativo: caldo RPMI + Agua destilada estéril + DMSO a 0,5% sin inóculo fúngico. El ensayo se realizó por triplicado y para corroborar la presencia/ausencia de crecimiento fúngico se sembró alícuota de 10 μ L de las mayores concentraciones de los extractos inoculados en placas de Petri con agar Sabouraud dextrosa y se volvió a incubar por 24 horas a 35°C para posterior lectura de Unidades Formadoras de Colonias (UFC).

Resultados y discusión

Actividad hipoglucemiante

No se observó efecto inhibitorio en las fracciones FH y FC a las concentraciones ensayadas. Por el contrario, la fracción FA a 2500 μ g/mL presentó un efecto del $14,9 \pm 2,9\%$ como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la inhibición de la enzima α -glucosidasa. [C]= concentración, %I= porcentaje de inhibición, FA= fracción acuosa, FC= fracción clorofórmica, FH= fracción hexánica y ND= No detectado.

Muestra	[C] (μ g/mL)	% I
FA	2500	$14,9 \pm 2,9$
FC	2500	ND
FH	2500	ND
Acarbosa	100	$74,5 \pm 4,0$

La actividad de la fracción FA puede considerarse como una inhibición leve, debido a que los extractos con alta actividad presentan efectos mayores al 50% a bajas concentraciones (López, Aguilar & Dublán, 2014). Además, para que un extracto crudo sea considerado como buen hipoglucemiante, éste no debe superar a 8 veces la concentración de un hipoglucemiante comercial como la acarbosa (Cueva, 2007) que a la concentración ensayada (100 μ g/mL) presentó una inhibición del 74,5%.

Por el contrario, las fracciones acuosa y hexánica obtenidas a partir del extracto etanólico de la pulpa de *Eugenia dysenterica* DC, registraron una concentración inhibitoria media (IC₅₀) igual a 18 μ g/mL y 440 μ g/mL respectivamente (Justino

et al., 2020).

En Paraguay el extracto hidroalcohólico de las hojas de *Yva hái* redujo la glucemia en ratas diabéticas normales y en las inducidas por aloxano, y se sugirió que la inhibición de la enzima α -glucosidasa podría ser el mecanismo (Rodríguez, Loyola & Schmeda, 1992). En el presente trabajo, las hojas no presentaron actividad, por tanto, el mecanismo de acción es otro, o la diferencia del método de extracción influyó en los resultados.

Actividad antifúngica

En la Tabla 2 se puede observar que ninguna de las fracciones fue activa frente a *C. albicans* en las concentraciones ensayadas.

Tabla 2: Concentración Inhibitoria Mínima de las fracciones de *Eugenia myrcianthes* y nistatina frente *Candida albicans* (ATCC 10231). **CIM:** Concentración inhibitoria mínima, **Nis:** Nistatina. **FA:** fracción acuosa, **FC:** Fracción clorofórmica y **FH:** Fracción hexánica.

Microorganismo	CIM (µg/mL)			Nis
	FA	FC	FH	
<i>C. albicans</i>	> 2500	> 2500	> 2500	31,25

La fracción hexánica obtenida de las hojas de *E. myrcianthes* en Brasil presentó actividad fungicida contra *C. albicans* a 125 µg/mL (Batalhão, 2014). Sin embargo, la diferencia de factores bióticos y abióticos existente entre las regiones y del método de fraccionamiento, pueden influir en la variación de los metabolitos secundarios presentes afectando así las actividades biológicas de las mismas (Shih & Morgan, 2020).

Por otra parte, la infusión y decocción de las hojas de *E. uniflora* también fueron inactivas frente a *C. albicans* (Schapoval et al., 1994).

Conclusiones

Los resultados de la inhibición de la enzima α -glucosidasa *in vitro* no pudieron corroborar su uso tradicional como hipoglucemiante; sin embargo, esto puede deberse a que no es el mecanismo de acción con el que presenta dicha actividad, ya que existen varios tipos de mecanismos. Por otra parte,

ninguna de las fracciones estudiadas presentó actividad antifúngica contra *C. albicans*. Se recomienda probar otros métodos de extracción, además de mecanismos de acción hipoglucemiante y otros microorganismos.

Agradecimientos

A las autoridades y a los señores, Diego Vera, Luciano Paniagua y Vivian Morínigo del Jardín Botánico de Asunción, por el permiso y el apoyo en la colecta. A la Lic. Fátima Piris y al profesor Cristhian Vogt por la identificación taxonómica de la especie en estudio.

Bibliografía

Batalhão, J.R. (2014). Estudio fitoquímico de *Eugenia myrcianthes*: busca de substâncias bioativas. Repositorio Institucional Universidad Federal de San Carlos-UFSCar.

Clinical and Laboratory Standards Institute (CLSI). (2008). Reference method for broth dilution. M27-A3 Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Standard - Third Edition, 28(14).

Cueva, J. (2007). Estudio de la actividad inhibidora del extracto semipurificado de larvas de gusano de seda (*Bombyx mori*) producida sobre la enzima α -glucosidasa y su efecto en la concentración de la glucosa sanguínea en ratones BALB/C. [Tesis de grado] Escuela Politécnica del Ejército, Ecuador.

Dewi, A., Langit, S., Dwi, A., Widodo, W., & Dwi, P. (2022). Evaluation of fluconazole, itraconazole, and voriconazole activity on *Candida albicans*: A case control study. *Ann. Med. Surg.* 84(6): 104882.

Dirir, A. M., Daou, M., Yousef, A. F., Yousef, L. F. (2022). A review of alpha-glucosidase inhibitors from plants as potential candidates for the treatment of type-2 diabetes. *Phytochem. Rev.* 21: 1049 - 1079.

Justino, A.B., De Moura, F.R.B., Franco, R.R., & Espindola, F.S. (2020). α -Glucosidase

- and non-enzymatic glycation inhibitory potential of *Eugenia dysenterica* fruit pulp extracts. *Food Biosci.* 35: 100573.
- Kainz, K.; Bauer, M.A.; Madeo, F.; Carmona-Gutierrez, D. (2020). Fungal infections in humans: the silent crisis. *Microb. Cell*, 7(6):143–145.
- Lankatillake, C., Luo, S., Flavel, M., Lenon, G., Gill, H., Huynh, T. & Dias, D.A. (2021). Screening natural product extracts for potential enzyme inhibitors: protocols, and the standardisation of the usage of blanks in α -amylase, α -glucosidase and lipase assays. *Plant Methods* 17(3). <https://doi.org/10.1186/s13007-020-00702-5>
- López-Martínez, Leticia X., Aguilar Cisneros, Luisa M., & Dublán-García, Octavio. (2014). Actividad antioxidante e inhibidora de α -glucosidasa y α -amilasa de tres variedades de cebolla (*Allium cepa* L.). *Nova Scientia*, 6 (12): 234-347.
- NCCLS. (2002). Método de Referência para Testes de Diluição em Caldo para a Determinação da Sensibilidade a Terapia Antifúngica das Leveduras; Norma Aprovada—Segunda Edição. NCCLS document M27-A2. In *NCCLS Documento M27-A2* (Vol. 22, Issue 15).
- Phan, M. A. T., Wang, J., Tang, J., Lee, Y. Z., & Ng, K. (2013). Evaluation of α -glucosidase inhibition potential of some flavonoids from *Epimedium brevicornum*. *LWT - Food Sci. Technol.*, 53(2): 492 - 49.
- Pin, A., González, G., Marín, G., Céspedes, G., Cretton, S., Christen, P., Rouget, D. (2009). Plantas Medicinales del Jardín Botánico de Asunción. *Asociación Etnobotánica Paraguaya*. Asunción, Paraguay. 450 p.
- Rodríguez, J.; Loyola, J.; Schmeda-Hirschmann, G. (1992). Hypoglycaemic Activity of *Hexachlamys edulis*. *Phytother. Res.* 6: 47-49.
- (‘Yvahai’) Extract in Rats
- Schapoval, E.E.S.; Silveira, S.M.; Miranda, M.L.; Alice, A.; Henriques, T. (1994). “Evaluation of some pharmacological activities of *Eugenia uniflora* L”. *J. Ethnopharmacol.* 44(3): 137-142.
- Shih, M.L.; Morgan, J.A. (2020). Metabolic flux analysis of secondary metabolism in plants. *Metab. Eng. Commun.* 10: e00123.
- Somteds, A., Kanokmedhakul, K., Chaiyosang, B., Yahuafai, J., Laphookhieo, S., Phukhatmuen, P., Pornpongrungrueng, P., & Kanokmedhakul, S. (2022). Cytotoxic and α -glucosidase inhibitory metabolites from twigs and leaves of *Phyllanthus mirabilis*, a species endemic to limestone mountains. *Phytochemistry*, 194: 113028.
- Song, Q., Teng, A. G., Zhu, Z. (2020). Chemical structure and inhibition on α -glucosidase of a novel polysaccharide from *Hypsizygus marmoreus*. *J. Mol. Struct.*, 1211: 128110.

Análisis preliminar de los fitoconstituyentes presentes en hojas y frutos de *Garcinia brasiliensis* Mart. (pakuri)

D. M. Guerrero¹, J. C. Viera¹, F. Piris¹, D. Villalba² y M. L. Grau^{1*}

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, San Lorenzo - Paraguay.

²Universidad Nacional de Asunción, Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas, San Lorenzo – Paraguay.

*correo: letiziagrau91@gmail.com

Palabras clave: *etnofarmacología, medicina tradicional, productos naturales bioactivos*

Introducción

El uso de las plantas como método de prevención y/o tratamiento de enfermedades ha promovido numerosas investigaciones que condujeron al descubrimiento de compuestos bioactivos (Najmi et al., 2022). Entre ellos: terpenos, alcaloides y compuestos fenólicos, los cuales son utilizados actualmente en las industrias farmacéuticas, nutraceuticas, de perfumes y cosméticos (Shih & Morgan, 2020; Carbajal et al., 2022).

Garcinia brasiliensis Mart., también conocida como bacuri, guapomo o pakuri, es endémica de Brasil, Paraguay y Argentina (Espírito Santo et al., 2020; MADES, 2021; Arwa, 2013). Las hojas presentaron actividad antioxidante, antimicrobiana y antiinflamatoria (Zan et al., 2018) y los frutos presentaron además propiedades ansiolítica y leishmanicida (de Melo et al., 2021).

A pesar de que *G. brasiliensis* podría ser una fuente potencial de biomoléculas, el perfil químico no ha sido exhaustivamente explorado (Zan et al., 2018). Debido a ello el objetivo de este estudio fue realizar un análisis preliminar de los fitoconstituyentes presentes en las hojas y frutos de la especie.

Materiales y métodos

Recolección e identificación de la planta

Las hojas y frutos fueron recolectadas en Loma Clavel, en la ciudad de Capiatá con coordenadas geográficas (25°21'18.8"S 57°27'36.9"W) y la identificación taxonómica se llevó a cabo por la Lic. Fátima Piris da Motta del Laboratorio de Recursos Vegetales de la FACEN-UNA.

Obtención del extracto etanólico

Las frutas fueron liofilizadas durante 7 días, y las hojas deshidratadas en estufa a 37°C durante 24 h. Luego ambas fueron trituradas empleando un molino manual hasta la obtención de un polvo fino que se utilizó para la maceración en etanol al 96% durante 7 días. Posteriormente se filtraron y concentraron en un rotavapor para la obtención de los extractos crudos.

Ensayo fitoquímico

Para la determinación de los diversos metabolitos secundarios presentes en las muestras, se emplearon ensayos de precipitación y formación de complejos. Para la identificación de taninos, compuestos fenólicos, flavonoides y cumarinas se empleó la metodología descrita por García *et al.*, (2019). Los alcaloides, saponinas, quinonas, triterpenos y/o esteroides se identificaron de acuerdo a lo descrito por Rondon *et al.*, (2018) y los Cardenólidos según Soro *et al.*, (2019).

Resultados y discusión

En el proceso de extracción, se obtuvieron rendimientos del 2% en el caso de las hojas y 26% en el

Tabla 1. Fitoconstituyentes presentes en los extractos etanólicos de *G. brasiliensis*. (+++) Intenso, (++) moderado, (+) leve, (-) no detectado.

Fitoconstituyentes	Hojas	Frutas
Compuestos fenólicos	++	++
Flavonoides	-	+
Taninos	-	-
Alcaloides	-	-
Triterpenos/esteroides	++	++
Quinonas	-	-
Cumarinas	+	+
Saponinas	-	-
Cardenólidos	-	-

de las frutas de *G. brasiliensis*. Posteriormente, mediante los ensayos de precipitación y formación de complejos se identificaron los fitoconstituyentes descritos en la Tabla 1.

El género *Garcinia*, ha sido reconocido como una fuente valiosa de compuestos fenólicos (Arwa, 2013). Esto coincide con el extracto de acetato de etilo de las frutas de *G. brasiliensis*, el cual presentó flavonoides y xantonas (Gontijo et al., 2012), y a su vez con el extracto metanólico de las hojas, donde se identificaron flavonas, flavonoles y flavan-3-oles (Zan et al., 2018). No obstante, en el presente estudio se detectaron flavonoides en las hojas y no así en los frutos, lo cual podría atribuirse al fenómeno de variabilidad de distribución de los metabolitos en la planta (Rivas et al., 2016).

Por otra parte, la presencia de triterpenos y/o esteroides concuerda con el estudio llevado a cabo por Arwa (2013), en el cual se identificaron estigmasterol, β -amirinona y β -amirina en hojas de *G. brasiliensis*. Además, Souza (2022) también reportó triterpenos en el extracto etanólico de las hojas, sin embargo, en el mismo no se detectó la presencia de cumarinas, a diferencia de este trabajo y el de Maroof et al., (2023), en el cual se identificó mesuol en el propóleo obtenido a partir de *Garcinia mangostana*.

Conclusiones

El análisis preliminar de los fitoconstituyentes presentes en las hojas y frutas de *G. brasiliensis*,

reveló la presencia de triterpenos y/o esteroides, además de compuestos fenólicos, incluyendo flavonoides y cumarinas. Estos componentes no solo son diversos, sino que también presentan propiedades bioactivas de interés medicinal, nutricional y/o agrícola.

En adelante, se planea extender este estudio a la identificación de los principales compuestos presentes y a la evaluación de las actividades biológicas asociadas a la planta, para proporcionar mayor información sobre las aplicaciones potenciales de la especie nativa, contribuyendo así al campo de la fitoquímica en el Paraguay.

Bibliografía

- Arwa, P. (2013). Estudio químico e busca de substâncias bioativas de *Garcinia brasiliensis*. [Tese doutorado, Universidade Estadual Paulista]. Repositorio Institucional UNESP.
- Carbajal-Valenzuela, I.A., Marina, N., Hernandez, A.À., Gutierrez-Chavez, D.V., Jimenez-Hernandez, A., Angélica, A., Rico-García, E. Feregrino-Pérez, A.A., Guevara-González, R.G. (2022). Biological macromolecules as nutraceuticals. En A. Nayak, A Dhara, D. Pal (Ed.). *Biological Macromolecules: Bioactivity and Biomedical Applications*: 97 – 138.
- de Melo, A.M., Almeida F.L.C, de M. Cavalcante, A.M., Ikeda, M., Barbi, R.C.T., Costa, B. P. & Ribani, R.H. (2021). *Garcinia brasiliensis* fruits and its by-products: antioxidant activity, health effects and future food industry trends – a bibliometric review, *Trends in Food Science & Technology*, 112: 325–335
- Espirito Santo, B.L.S.D., Santana, L.F., Kato Junior, W.H., de Araújo, F.O., Bogo, D., Freitas, K.C., Guimarães, R.C.A., Hiane, P.A., Pott, A., Filiú, W.F.O., Arakaki Asato, M., Figueiredo, P.O., & Bastos, P.R.H.O. (2020). Medicinal Potential of *Garcinia* species and their compounds. *Molecules*, 25(19): 4513.

- García, R.U., Cruz, F., Alarcón, F.J., Nieto, A., & Gallegos, M.E. (2019). Análisis fitoquímico cualitativo de los extractos acuosos de *Thalassia testudinum* Banks ex Kőning et Sims de la localidad de Champotón, Campeche, México, durante el ciclo anual 2016-2017. *Polibotánica*, 0(48):151–68.
- Gontijo, V.S., de Souza, T.C., Rosa, I.A., Soares, M.G., da Silva, M.A., Vilegas, W., & Dos Santos, M.H. (2012). Isolation and evaluation of the antioxidant activity of phenolic constituents of the *Garcinia brasiliensis* epicarp. *Food Chemistry*, 132(3): 1230-1235.
- MADES/PNUD/FMAM. (2021). Guía de frutos de especies para la arborización y restauración ecológica del Area Metropolitana de Asunción. Proyecto «Asunción Ciudad Verde de las Américas – Vías a la Sustentabilidad». Asunción, Paraguay. 108 p.
- Maroof, K.; Fong Chen, K.; Lee, R., Hing Goh, B., Mahendra, C.; Fong, L.; Hua Gan, S. (2023). A preliminary study on phenolics, antioxidant and antibacterial activities of *Acacia mangium* and *Garcinia mangostana* propolis collected by *Geniotrigona thoracica*. *Food Chemistry Advances*, 2: 100255
- Najmi, A., Javed, S.A., Al Bratty, M. & Alhazmi, H.A. (2022). Modern approaches in the discovery and development of plant-based natural products and their Analogues as potential therapeutic agents. *Molecules* 27(2): 349.
- Rivas, C., Oranday, M., & Verde, M.J. (2016). Investigación en plantas de importancia médica. *OmniaScience*. 452p
- Rondón, M., Moncayo, S., Xavier, C., Santos, J., David, V., Siguencia, R., et al (2018). Preliminary phytochemical screening, total phenolic content and antibacterial activity of thirteen native species from Guayas province Ecuador. *Journal of King Saud University – Science*, 30(4):500-505.
- Shih, M. L., Morgan, J. A. (2020). Metabolic flux analysis of secondary metabolism in plants. *Metabolic Engineering Communications*, 10: e00123.
- Soro, A.S., Valenzuela, G.M., & Nuñez, M.B. (2019). Caracterización fitoquímica y actividad antioxidante de las especies *Sapium haemospermum* Müll. Arg. (Euphorbiaceae) y *Baillonia amabilis* Bocq. (Verbenaceae). *Dominguezia*, 35(1): 87-92.
- Souza, H.R. (2022). Avaliação das propriedades cicatrizantes do extrato de *Garcinia brasiliensis* e modulação da proteína Anexina A1 em modelo de lesão cutânea [Tese doutorado, Universidade Estadual Paulista]. Repositorio Institucional UNESP.
- Zan, R.A., Fernandes, Â., Jedoz, S., Oludemi, T., Calhelha, R. C., Pires, T. C., & Ferreira, I. C. (2018). Bioactive properties and phytochemical assessment of Bacupari-anão (*Garcinia brasiliensis* Mart.) leaves native to Rondônia, Brazil. *Food & Function*, 9(11): 5621-5628.

Perfil fitoquímico del extracto etanólico de las hojas de *Sida cordifolia* L.

R. Marin^{1*}, M. L. Barrios¹, y M. L. Grau¹

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, San Lorenzo - Paraguay.

*Correo: rubenmarin251@gmail.com

Palabras clave: malva blanca, perfil fitoquímico, medicina tradicional

Introducción

Sida cordifolia L., tradicionalmente conocida como malva, es un arbusto perenne con tallo erecto, sus flores son de color salmón o amarillo, y los frutos son cápsulas que contienen semillas (Pin et al., 2009). Pertenece a la familia Malvaceae, y se distribuye principalmente en regiones tropicales y subtropicales de todo el mundo, incluidas partes de África, Asia y América (Dinda et al., 2015).

Esta planta ha sido utilizada durante siglos en diversas culturas para tratar una variedad de dolencias y afecciones, así como el reumatismo, la gripe, las infecciones urinarias e inflamaciones del ovario (Pin et al., 2009; Degen de Arrúa y González, 2014). Las raíces son empleadas tradicionalmente para tratar trastornos neuronales y se ha reportado que presentan propiedades analgésicas, antiinflamatorias, hipoglucemiantes y antimicrobianas (Ravi y Diwan, 1999). A su vez, las hojas intervienen en la ruta ciclooxigenasa, exhibiendo propiedades analgésicas y antiinflamatorias (Franzotti et al., 2000), también posee una potente acción protectora frente a enfermedades cardiovasculares, dicha protección está relacionada a la propiedad antioxidante de los flavonoides presentes en dicha especie. (Kubavat y Asdaq, 2009).

S. cordifolia es comercializado en todo el Paraguay, se emplea en forma oral y la preparación habitual es la decocción (Degen y González, 2014). Es por ello que el objetivo principal de este trabajo fue caracterizar el perfil fitoquímico del extracto etanólico de las hojas de dicha especie.

Materiales y métodos

Colecta del material vegetal y preparación del extracto etanólico.

Las hojas de *S. cordifolia* fueron colectadas en febrero de 2023 en el Mercado Municipal de San Lorenzo y la identificación taxonómica fue llevada a cabo por la Lic. Fátima Piris. Posteriormente fueron deshidratadas a temperatura ambiente, una vez secas, fueron trituradas hasta la obtención de un polvo fino que se utilizó para la maceración en etanol al 96% durante 15 días. Luego se filtró y concentró en un rotavapor para la obtención del extracto crudo.

Para la identificación de los diversos fitoconstituyentes presentes en el extracto etanólico, se emplearon ensayos de precipitación y formación de complejos. Los alcaloides, saponinas, quinonas, triterpenos y/o esteroides se identificaron de acuerdo a lo descrito por Rondon et al., (2018). Posteriormente, para la identificación de taninos, compuestos fenólicos, flavonoides y cumarinas se empleó la metodología descrita por García et al., (2019) y para los cardenólidos la de Soro et al., (2019).

Resultados y discusión

En el proceso de extracción se obtuvo 2,32% de rendimiento y los fitoconstituyentes identificados son reportados en la tabla 1.

La presencia de compuestos fenólicos, entre ellos flavonoides, concuerda con lo reportado en

Tabla 1. Perfil Fitoquímico del extracto etanólico de las hojas de *S. cordifolia*. (+) = presencia, (-) = ausencia.

Fitoconstituyentes	Ensayos	Resultados
Saponinas	Espuma	(-)
Compuestos fenólicos	Cloruro férrico	(+)
Taninos	Gelatina	(-)
Flavonoides	Shinoda	(+)
Triterpenos	Liberman-Buchard	(+)
Cumarinas	Fluorescencia	(-)
Quinonas	Bornträger	(-)
Cardenólidos	Kedde	(-)
	Mayer	(+)
Alcaloides	Wagner	(+)
	Drangendorff	(+)

el extracto etanólico de las hojas de otra especie del mismo género, como *S. linifolia*, en la cual se identificaron epicatequina, kaempferol y resveratrol (Emeka et al., 2023). También se ha detectado en las partes aéreas de *S. cordifolia* (Burgos et al., 2013), además de las raíces, cuyo contenido de flavonoides totales fue igual a 1.12 ± 0.05 mg equivalentes de quercetina/g de extracto (Tiwari y Hemalatha, 2024).

Por otra parte, tanto los triterpenos como los alcaloides también han sido identificados en el extracto etanólico de las partes aéreas de *S. cardifolia* (Burgos et al., 2013), además, a partir de las mismas fue aislado un nuevo alcaloide 5'-hidroximetil-1'-(1,2,3,9-tetrahidropirrol [2,1-b]quinazolin-1-il)-heptan-1-ona (Sutradhar et al., 2006).

Estos hallazgos son de interés medicinal puesto que los flavonoides son conocidos por sus propiedades antioxidantes, antiinflamatorias y anticancerígenas (González et al., 2017). Los triterpenos y fitoesteroles tienen antecedentes como antioxidantes lipofílicos y antiinflamatorios (Huang et al., 2009; Ashraf & Bhatti, 2021). A su vez, los alcaloides tienen efectos sedantes (Lombardo y Ortiz, 2009) y el estudio de Franco et al. (2005), sugirió que el extracto hidroalcohólico de las hojas de *S. cordifolia* presenta un efecto depresor sobre el

Sistema Nervioso Central sin interferir con la coordinación motora.

Conclusiones

La caracterización del perfil fitoquímico del extracto etanólico de las hojas de *S. cordifolia* reveló la riqueza de metabolitos secundarios bioactivos, tales como compuestos fenólicos (flavonoides), además de los alcaloides, triterpenos y/o esteroides. Esto sirve de antecedente para la posterior identificación y aislamiento de los principales compuestos, además de la evaluación del potencial biológico de dicha especie, contribuyendo así al estudio de las plantas medicinales del Paraguay.

Agradecimientos

A la Lic. Fátima Piris da Motta por la identificación botánica.

Bibliografía

Ashraf, R. & Bhatti, H. N. (2021). Stigmasterol. In a Centum of Valuable Plant Bioactives (Issue 2011). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822923-1.00019-4>

Burgos, A., Edwards, A., Bazan, D., Ferro, E., & Alvarengas, N. (2013). Composición química y actividad antibacteriana del extracto etanólico y fracciones de la parte aérea de *Sida cordifolia* L. *Rojasiana*, 12(1-2): 9-16

Degen de Arrúa, R.L. & González, Y. (2014). Plantas utilizadas en la medicina popular paraguaya como antiinflamatorias. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, 13(3): 213 – 231.

Dinda, B., Das, N., Dinda, S., Dinda, M. & SilSarma, I. (2015). The genus *Sida* L. – A traditional medicine: Its ethnopharmacological, phytochemical and pharmacological data for commercial exploitation in herbal drugs industry. *Journal of Ethnopharmacology*, 176: 135-176.

Emeka Nwankwo, N., Chimeh Ezeako, E.,

- Nkechi Nworah, F., Linda Ogara, A., Oka, S.A., Chigozie Aham, E., Elijah Joshua, P., et al. (2023). Bioactive compounds, anti-inflammatory, anti-nociceptive and antioxidant potentials of ethanolic leaf fraction of *Sida linifolia* L. (Malvaceae). *Arabian Journal of Chemistry*, 16(1): 104398.
- Franco, C.I.F., Morais, L.C.S.L., Quintans-Júnior, L.J., Almeida, R.N., Antonioli, A.R. (2005). CNS pharmacological effects of the hydroalcoholic extract of *Sida cordifolia* L. leaves. *Journal of Ethnopharmacology*, 98(3): 275-279.
- Franzotti, E.M., Santos, C.V.F., Rodrigues, H.M.S.L., Mourao, R.H.V., Andrade, M.R. & Antonioli, A.R. (2000). Anti-inflammatory, analgesic activity and acute toxicity of *Sida cordifolia* L. (Malvaceae). *Journal of Ethnopharmacology*, 72 (1-2): 273-277.
- García, R.U., Cruz, F., Alarcón, F.J., Nieto, A., & Gallegos, M.E. (2019). Análisis fitoquímico cualitativo de los extractos acuosos de *Thalassia testudinum* Banks ex Kőning et Sims de la localidad de Champotón, Campeche, México, durante el ciclo anual 2016-2017. *Polibotánica*, 0(48):151-68.
- González, L., Díaz, R., Castillo, C., Nieto, A., Méndez, D., & Tlaxcala, S. F. I. (2017). Phenolic compounds: presence, identification and antioxidant activity in plants and fruits Compuestos fenólicos: presencia, identificación y propiedades antioxidantes en plantas y frutos. *Mexican Journal of Biotechnology*, 2(1): 46-64.
- Huang, Z.R., Lin, Y.K. & Fang, J.Y. (2009). Biological and pharmacological activities of squalene and related compounds: Potential uses in cosmetic dermatology. *Molecules*, 14(1): 540-554.
- Lombardo, M. C. M., & Ortiz, A. C. (2009). Plantas medicinales con alcaloides en la provincia de Jaén. *Boletín del instituto de estudios Giennenses*, (200): 125-163.
- Motalib Momim, M.A., Faysal Bellad, S., Raussel Rahman, S.M., Ayedur Rahman, A., Monjur Murshid, G. M. & Bin Emran, T. (2014). Phytopharmacological evaluation of ethanol extract of *Sida cordifolia* L. roots. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 4(1): 18-24.
- Pin, A., González G., Marín, G., Céspedes G., Cretton S., Christen, P. & Roguet, D. (2009). Plantas Medicinales del Jardín Botánico de Asunción. Asunción, PY: Asociación Etnobotánica Paraguaya
- Kubavat, J.V. & Nasdaq. S.M. (2009). Role of *Sida Cordifolia* L. leaves on biochemical and antioxidant profile during myocardial injury. *Journal of Ethnopharmacology*, 124(1): 162-165.
- Ravi Kanth, V. & Diwan, P.V. (1999). Analgesic, antiinflammatory and hypoglycaemic activities of *Sida cordifolia*. *Phytotherapy Research*, 13(1): 75-77.
- Rondón, M., Moncayo, S., Xavier, C., Santos, J., David, V., Sigüencia, R., et al (2018). Preliminary phytochemical screening, total phenolic content and antibacterial activity of thirteen native species from Guayas province Ecuador. *Journal of King Saud University -Science*, 30(4):500-505.
- Soro, A.S., Valenzuela, G.M., & Nuñez, M.B. (2019). Caracterización fitoquímica y actividad antioxidante de las especies *Sapium haematospermum* Müll. Arg. (Euphorbiaceae) y *Baillonia amabilis* Bocq. (Verbenaceae). *Dominguezia*, 35(1): 87-92.
- Sutradhar, R.K., Rahman, A.K., Ahmad, M.U., Bachar, S.C., Saha, A., Guha, S.K. (2006). Bioactive alkaloid from *Sida cordifolia* Linn. with analgesic and anti-inflammatory activities. *Iran. J. Pharmacol. Ther.*, 5(2): 175-178.
- Tiwari, V., Hemalatha, S. (2024). *Sida cordifolia* L. attenuates behavioral hypersensitivity by interfering with KIF17-NR2B signaling in rat model of neuropathic pain. *Journal of Ethnopharmacology*, 319(1): 117085.

Perfil fitoquímico preliminar del extracto etanólico de partes aéreas de *Rhipsalis baccifera* (Cactaceae)

M. L. Barrios^{1*}, R. Marin¹, A. A. Acosta¹ y M. L. Grau¹

¹Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, San Lorenzo - Paraguay.

*Correo: mlizbarrios@gmail.com

Palabras clave: Medicina natural, especie vegetal, compuestos bioactivos.

Introducción

La medicina natural está relacionada con el mejoramiento de la calidad de la salud humana, mediante el uso de las plantas (Silva et al., 2013). En este sentido, las cactáceas han sido utilizadas con fines ornamentales, alimentarios y medicinales. Esta familia contiene 1922 especies (Carpena, et al., 2023), entre ellas *Rhipsalis baccifera*, la cual crece por los troncos de los árboles hospederos hasta una longitud de 1 metro aproximadamente (Ornelas y Rodríguez, 2015), no posee hojas, pero sí frutos blancos globosos (de la Rosa et al., 2021).

Tradicionalmente es empleado en forma de cataplasma como antiinflamatorio para tratar las fracturas (Bautista et al., 2017). Además, se ha demostrado que el extracto acuoso de las partes aéreas presentó una reducción del 30% de la viabilidad de aislados de *Trichomonas vaginalis* (Costa et al., 2013). No se encontraron antecedentes sobre la actividad biológica de *R. baccifera* en Paraguay, así como tampoco en México (Bautista et al., 2017), esto comprueba que, a pesar de ser empleada en medicina tradicional, aún no ha sido suficientemente estudiada.

En base a lo mencionado, el objetivo principal de este trabajo fue estudiar el perfil fitoquímico del extracto etanólico de las partes aéreas de *R. baccifera*.

Materiales y métodos

Obtención del extracto etanólico

Las partes aéreas (tallos y frutos) de *R. baccifera* fueron colectadas en febrero del 2023 en el Campus Universitario de San Lorenzo y la identificación taxonómica fue realizada por la Lic. Fátima Piris. Luego fueron deshidratadas en estufa a 40°C durante 15 días y se determinó el porcentaje de humedad por el método gravimétrico.

Una vez trituradas con molino manual, se pesaron 194,3 g para la maceración con etanol al 96% durante 15 días, posteriormente se filtró y concentró en un rotavapor para la obtención del extracto crudo.

Ensayo fitoquímico

Para la determinación de los diversos fitoconstituyentes se emplearon ensayos de grupos químicos que incluyen reacciones de precipitación y formación de complejos. Para la identificación de taninos, compuestos fenólicos, flavonoides y cumarinas se empleó la metodología descrita por García et al., (2019), para los cardenólidos la de Soro et al., (2019). Posteriormente, las saponinas, quinonas, los alcaloides, triterpenos y/o esteroides se identificaron de acuerdo a lo descrito por Rondon et al., (2018).

Resultados y discusión.

El porcentaje de humedad de la muestra fue 67,1%, y el rendimiento de extracción 29,1%. Posteriormente, mediante los ensayos cualitativos se identificaron los fitoconstituyentes descritos en la Tabla 1.

Los alcaloides identificados en el presente estudio concuerdan con lo reportado por Cavalcante (2017), el cual menciona que son los fitoconstituyentes más encontrados en las Cactáceas. Además, Bautista et

Tabla 1. Perfil Fitoquímico del extracto etanólico de las partes aéreas de la *R. baccifera*. (+) = presencia, (-) = ausencia.

Fitoconstituyentes	Ensayos	Resultados
Saponinas	Espuma	(+)
Compuestos fenólicos	Cloruro férrico	(-)
Taninos	Gelatina	(-)
Flavonoides	Shinoda	(-)
Triterpenos	Liberman-Buchard	(+)
Cumarinas	Fluorescencia	(-)
Quinonas	Bornträger	(-)
Cardenólidos	Kedde	(-)
	Mayer	(+)
Alcaloides	Wagner	(+)
	Drangendorff	(+)

al., (2017) indicaron la presencia de alcaloide, saponina, terpeno y tanino; mientras que este último grupo no fue detectado en el presente estudio. Esta diferencia puede deberse a que la producción de los metabolitos secundarios está condicionada por el espacio y tiempo, que varían de acuerdo a las zonas geográficas, esto es el tipo de suelo, disponibilidad de nutrientes, interacción con insectos o microorganismos, la temporada de lluvia y también de sequía que puede provocar estrés hídrico en la planta disminuyendo así la producción de metabolitos (Sepúlveda et al., 2003).

Los fitoconstituyentes son de interés medicinal por las actividades biológicas que presentan (Loza et al., 2017). Los triterpenos poseen actividad antiinflamatoria significativa (Rodríguez et al., 2020), también las tres clases de saponinas (triterpénicas, esteroidales y glicoalcaloides) son bioactivas (Mert-Türk, 2006), y pueden ser antivirales, antitumorales y antiinflamatorias (Li et al., 2020). Y por último, debido a su diversidad estructural, los alcaloides pueden presentar varias actividades entre las que resaltan, sus efectos analgésicos y antipalúdicos (Li et al., 2023).

Conclusiones

En el presente trabajo se determinó el Perfil Fitoquímico de las partes aéreas de *R. baccifera*, donde se reportó la presencia de saponinas, alcaloides y

triterpenos. Los mismos presentan potencial medicinal, por lo que los hallazgos de este estudio sirven como base para futuras investigaciones.

Agradecimientos

Al Departamento de Química por el espacio brindado para la realización de este trabajo, en los laboratorios de Química Orgánica. A la Lic. Fátima Piris da Motta del Departamento de Biología por la Identificación Taxonómica de la especie vegetal estudiada.

Bibliografía

- Anderson, EF. The Cactus Family. Timber Press. Portland, EUA. p776. 2001
- Bautista-San Juan, A., Cibrián-Tovar, J., Salomé-Abarca, L. F., & Soto-Hernández, R. M. (2017). Composición química del aroma de tallos y frutos de *Rhipsalis baccifera* (J. Miller) Stearn. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 40(1): 45-54.
- Calvente, A., Zappi, DC, Forest, F. & Lohmann, LG (2011). Filogenia molecular de la tribu Rhipsalideae (Cactaceae) e implicaciones taxonómicas para Schlumbergera y *Historia. Filogenética molecular y evolución*, 58 (3), 456-468.
- Carpena, M., Cassani, L., Gómez-Zavaglia, A., García-Pérez, P., Seyyedi-Mansour, S., Cao, H., Simal-Gandara, J. & Prieto, M.A. (2023). Application of fermentation for the valorization of residues from Cactaceae family. *Food Chemistry*, 410(1): 135369.
- Cavalcante, J. A. (2017). Efeitos inibitórios de *Rhipsalis baccifera* (cactaceae) frente ao carcinoma de Ehrlich em experimentação animal (Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco).
- Costa Brandelli, C.L., de Brum Vieira, P., Macedo, A.J. & Tasca, T. (2013). Remarkable anti-Trichomonas vaginalis activity of plants traditionally used by the Mbyá-Guarani indigenous group in Brazil. *BioMed Research International*, 826370.
- Cuevas, J. (2018). Perfil de alcaloides de algunas

- especies de la familia Cactaceae [Tesis de Grado Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Departamento de Biotecnología y Bioquímica]. repositorio.cinvestav.mx
- de la Rosa-Manzano, E., Aguilar-Dorantes, K. M., & Arellano-Méndez, L. U. (2021). Abundancia y distribución vertical de los cactus epífitos *Rhipsalis baccifera* (J. Miller) Stearn y *Selenicereus spinulosus* (DC.) Britton & Rose en la Reserva de la Biósfera El Cielo, Tamaulipas. *Cactáceas y succulentas Mexicanas*, 66(1): 6.
- García, R., Cruz, F., Alarcón, F., Nieto, A., Gallegos, M. (2019). Análisis fitoquímico cualitativo de los extractos acuosos de *Thalassia testudinum* Banks ex Köning et Sims de la localidad de Champotón, Campeche, México, durante el ciclo anual 2016-2017. *Polibotánica*, 0 (48): 151 - 168. Epub June 15, 2020.
- González-García, K., Castro, H. V., Paz, L. N., Montiel, L. M., Garrido-Garrido, G., & González-Lavaut, J. A. (2008). Aislamiento y efecto antiinflamatorio de un alcaloide de *Zanthoxylum elephantiasis* Macf (Cactaceae) introducida en Cuba. *Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*, 7(5): 264-267.
- Hunt, D; Taylor, NP; Charles, G. The new cactus lexicon. Dhbooks, London. 2006
- Li, F., Liu, B., Li, T., Wu, Q., Xu, Z., Gu, Y., Li, W., Wang, P., Ma, T., Lei, H. (2020). Review of Constituents and biological activities of triterpene saponins from *Glycyrrhizae radix* et Rhizoma and its solubilization Characteristics. *Molecules*, 25(17): 3904.
- Li, J., Xing Li, J., Jiang, H., Li, M., Chen, L., Wang, Y. Y., Wang, L., Zhang, N., Zhe Guo, H., Long Ma, K. (2023). Phytochemistry and biological activities of *Corynanthe* alkaloids. *Phytochemistry*, 213: 113786.
- Loza-Cornejo, S., Aparicio-Fernández, X., Patakfalvi, R.J. & Rosas-Saito, G. H. (2017). Caracteres anatomicos y fitoquímicos del tallo y raíz de *Mammillaria uncinata* (Cactaceae). *Acta botánica Mexicana*, (120): 21-38.
- Mert-Türk, F. (2006). Saponina versus plant fungal pathogens. *J. Cell Mol. Biol.*, 5: 13-17.
- Silva Ayçaguer, L. C., Rojas Ochoa, F., Sansó Soberats, F., & Alonso Galbán, P. (2013). Medicina Convencional y Medicina Natural y Tradicional: razones y sinrazones metodológicas. *Revista cubana de salud pública*, 39: 556-570.
- Ornelas, J. F., & Rodríguez-Gomez, F. (2015). Influence of Pleistocene glacial/interglacial cycles on the genetic structure of the mistletoe cactus *Rhipsalis baccifera* (Cactaceae) in Mesoamerica. *Journal of Heredity*, 106(2): 196-210.
- Rodríguez, M. I. R., Aguilar, D., & León, M. (2020). Actividad antiinflamatoria de plantas medicinales. REDEL. *Revista Granmense de Desarrollo Local*, 16: 320-329.
- Rondón, M., Moncayo, S., Xavier, C., Santos, J., David, V., Siguencia, R., et al (2018). Preliminary phytochemical screening, total phenolic content and antibacterial activity of thirteen native species from Guayas province Ecuador. *Journal of King Saud University – Science*, 30(4):500-505.
- Sepúlveda-Jiménez, G., Porta-Ducoing H. & Rocha-Sosa, M. (2003). La Participación de los metabolitos secundarios en la defensa de las plantas. *Rev Mex Fitopatol*, 21(3): 355-363.
- Soro, A.S., Valenzuela, G.M., & Núñez, M.B. (2019). Caracterización fitoquímica y actividad antioxidante de las especies *Sapium haematospermum* Müll. Arg. (Euphorbiaceae) y *Baillonia amabilis* Bocq. (Verbenaceae). *Domínguez*, 35(1): 87-92.

Determinación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante de extractos del micelio de *Cristataspora flavipora*

C. Mancuello^{1*}, M. Campi¹, Y. Maubet¹, D. Benítez¹, E. Cristaldo¹, B. Veloso¹, y F. Ferreira²

¹ Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Recursos Vegetales – Área Micología. San Lorenzo, Paraguay.

² Universidad Nacional de Asunción, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Laboratorio de Recursos Vegetales – Área Química Orgánica de los Productos Naturales. San Lorenzo, Paraguay.

*Correo: clau.man87@gmail.com

Palabras clave: metabolitos secundarios, hongos, *Ganodermataceae*

Introducción

Los antioxidantes son compuestos que inhiben el daño oxidativo de los radicales libres (FR, siglas en inglés) y su subproducto especies reactivas de oxígeno (ROS, siglas en inglés). Recientemente, la demanda de antioxidantes naturales ha aumentado por considerarse más saludables y seguros que sus contrapartes sintéticas, por lo cual, los hongos son foco de estudio como fuentes naturales de las mismas (Tel-Çayan, 2019). Se ha informado que la actividad antioxidante suele depender principalmente de la presencia de compuestos fenólicos, metabolitos secundarios ampliamente distribuidos entre los hongos (Acharya et al., 2019).

Paraguay alberga una inmensa diversidad de especies de hongos que constituyen potenciales fuentes de metabolitos biológicamente activos. *Cristataspora flavipora* (Murrill) Robledo, Costa-Rezende & de Madrignac Bonzi (Basidiomycota, Ganodermataceae) es un hongo neotropical que crece en el suelo asociado a raíces o sobre la madera de angiospermas en descomposición, registrada para Argentina, Cuba y Puerto Rico (Costa-Rezende et al., 2020). En Paraguay, se ha descrito para el Campus Universitario de la Universidad Nacional de Asunción (UNA), ubicado en la ciudad de San Lorenzo, departamento Central, asociado a raíces de rutáceas (Campi et al., 2018). También hay registros para Alto Paraguay (Costa-Rezende et al., 2020) y Paraguarí (Campi et al., 2021a).

El objetivo principal de este trabajo fue la cuantificación de compuestos fenólicos y la evaluación de la actividad antioxidante de extractos obtenidos del micelio de *C. flavipora*.

Materiales y métodos

Reactivación de cepas y cultivo del micelio

Se utilizó una cepa axénica de *C. flavipora* perteneciente al Cepario de Macrohongos de la FACEN (FACEN cult FC149). Fue reactivada en placas de Petri con Agar Extracto de Malta (AEM).

El cultivo se realizó mediante la técnica de micelio sumergido utilizando medio líquido basal propuesto por Fang & Zhong (2002). En Erlenmeyer, el medio estéril se inoculó con el hongo y fue incubado a 28°C durante 35 días. El micelio obtenido se utilizó en la preparación de los extractos.

Preparación de los extractos

Las extracciones se realizaron siguiendo la metodología descrita por Campi et al. (2023). El extracto crudo de micelio se obtuvo mediante maceración exhaustiva con etanol al 96% bajo agitación periódica. Las fracciones se obtuvieron realizando primeramente una extracción con metanol-agua y luego de evaporar el disolvente, extracciones secuenciales líquido-líquido con hexano, éter etílico y acetato de etilo.

Cuantificación de compuestos fenólicos totales

La determinación del contenido fenólico total se realizó por triplicado mediante espectrofotometría UV-VIS a 760 nm utilizando el reactivo Folin Ciocalteu y ácido gálico como estándar según Campi et al. (2021b). Los resultados se expresaron en miligramos de equivalentes de ácido gálico por gramo de extracto ($\text{mg EAG} \cdot \text{g}^{-1}$) $\pm$ desviación estándar (DE).

Evaluación de la actividad antioxidante

Se determinó por triplicado mediante el método de absorbancia de radicales DPPH• según Campi et al. (2021b). Se utilizó espectrofotómetro UV-VIS a 517 nm y ácido ascórbico como estándar, y las concentraciones se expresaron en miligramos de equivalentes de ácido ascórbico por gramo de extracto ($\text{mg EAA} \cdot \text{g}^{-1}$) $\pm$ desviación estándar (DE). El porcentaje de actividad se calculó con la fórmula:

$$A = \frac{\lambda_{\text{DPPH}} - \lambda_{\text{Solución}}}{\lambda_{\text{DPPH}}} \times 100$$

Donde λ_{DPPH} y $\lambda_{\text{Solución}}$ son la absorbancia del radical DPPH y la solución respectivamente.

Resultados y discusión

La mayor concentración de fenoles totales y antioxidantes se obtuvo para la fracción de éter etílico (Tabla 1), para el cual se reporta 49,1 $\text{mg EAG} \cdot \text{g}^{-1}$ de compuestos fenólicos y 21,0 $\text{mg EAA} \cdot \text{g}^{-1}$ de compuestos antioxidantes con 15,6 % de actividad.

Existe una correlación directa entre el contenido de fenoles totales y antioxidantes de los extractos evaluados.

EAG: Equivalente a ácido gálico; EAA: Equivalente a ácido ascórbico; DE: Desviación estándar; EC: Extracto crudo etanólico; H: Fracción hexano; EE: Fracción éter etílico; AE: Fracción acetato de etilo; RA: Fracción residual acuosa

En otro trabajo se reportan para el extracto etanólico del basidioma silvestre de *C. flavipora*

Tabla 1. Resultados de la evaluación de compuestos fenólicos totales y la actividad antioxidante del micelio de *C. flavipora*. EAG: Equivalente a ácido gálico; EAA: Equivalente a ácido ascórbico; DE: Desviación estándar; EC: Extracto crudo etanólico; H: Fracción hexano; EE: Fracción éter etílico; AE: Fracción acetato de etilo; RA: Fracción residual acuosa.

Extractos	Fenoles totales ($\text{mg EAG} \cdot \text{g}^{-1} \pm \text{DE}$)	Antioxidantes ($\text{mg EAA} \cdot \text{g}^{-1} \pm \text{DE}$)	Actividad antioxidante (% $\pm \text{DE}$)
EC	9,8 $\pm$ 0,9	8,6 $\pm$ 0,3	2,8 $\pm$ 0,2
H	9,3 $\pm$ 1,1	11,5 $\pm$ 0,8	4,6 $\pm$ 0,5
EE	49,1 $\pm$ 1,8	21,0 $\pm$ 0,7	15,6 $\pm$ 0,6
AE	33,8 $\pm$ 0,6	13,9 $\pm$ 0,9	14,8 $\pm$ 1,1
RA	26,6 $\pm$ 0,3	19,6 $\pm$ 0,7	10,4 $\pm$ 0,5

valores más bajos de fenoles totales (8,38 $\text{mg EAG} \cdot \text{g}^{-1}$) y antioxidantes (7,92 $\text{mg EAA} \cdot \text{g}^{-1}$), pero una mayor actividad antioxidante (16,90 %) a los obtenidos en este estudio (Campi et al., 2021b).

Conclusiones

Se logró cuantificar el contenido de compuestos fenólicos y evaluar la actividad antioxidante del extracto crudo y fracciones obtenidos del micelio de *C. flavipora*, resultando el más elevado, en fenoles y antioxidantes, la fracción de éter etílico. Este trabajo reporta datos que amplían el conocimiento químico de la especie en el país. Se recomienda futuros estudios con el basidioma cultivado en condiciones *indoor*.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el financiamiento de esta investigación y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN) por las instalaciones prestadas.

Bibliografía

Acharya, K., Nandi, S., & Dutta, A. K. (2019). Microanatomical and Physicochemical Characterization and Antioxidative Activity of Methanolic Extract of *Oudemansiella canarii* (Jungh.) Höhn. *Turkish journal of*

- pharmaceutical sciences*, 16(1), 76–81. <https://doi.org/10.4274/tjps.19981>
- Campi, M., Mancuello, C., Ferreira, F., Ferreira, W., Maubet, Y., Cristaldo, E., Vantrate, B., Benítez, D., Granados, A., & Robledo, G. (2023). Chemical Profile and Biological Potential of *Hornodermoporus martius* (Agaricomycetes) from Paraguay. *International journal of medicinal mushrooms*, 25(3), 63–74. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushrooms.2022047223>
- Campi, M., Mancuello, C., Ferreira, F., Maubet, Y., Cristaldo, E., & Robledo, G. (2021b). Bioactive Compounds and Antioxidant Activity of Four Native Species of the Ganodermataceae Family (Agaricomycetes) from Paraguay. *International journal of medicinal mushrooms*, 23(8), 65–76. <https://doi.org/10.1615/IntJMedMushrooms.2021039298>
- Campi, M., Maubet, Y., Cristaldo, E., Mancuello, C., & Robledo, G. (2021a). Funga del Parque Nacional Ybycuí: listado preliminar de especies de macrohongos y nuevas citas para Paraguay. *Steviana*, 13(2), 75–96. https://doi.org/10.56152/StevianaFacenV13N2A5_2021
- Campi, M., De Madrignac, B., & Flecha, A. (2018). Hongos del Campus Universitario U.N.A. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNA. San Lorenzo, Paraguay, 252.
- Costa-Rezende, D. H., Robledo, G. L., Drechsler-Santos, E. R., Glen, M., Gates, G., de Madrignac Bonzi, B. R., ... Góes-Neto, A. (2020). Taxonomy and phylogeny of polypores with ganodermatoid basidiospores (Ganodermataceae). *Mycological Progress*, 19(8), 725–741. <https://doi.org/10.1007/s11557-020-01589-1>
- Fang, Q. H., & Zhong, J. J. (2002). Effect of initial pH on production of ganoderic acid and polysaccharide by submerged fermentation of *Ganoderma lucidum*. *Process Biochemistry*, 37(7), 769–774. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00278-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00278-3)
- Tel-Çayan G. (2019). Phenolic profiles, antioxidant, and anticholinesterase activities of three *Gloeophyllum* species with chemometric approach. *Journal of food biochemistry*, 43(4), e12790. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12790>

Cromatografía en capa fina del extracto etanólico de hojas de *Myrsine matensis* (Mez) Otegui (Primulaceae)

L. P. Chaparro Aguilera^{1*} & M. R. Galeano Chena².

¹ Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional de Asunción, Paraguay.

² Secretaría Nacional Antidrogas, Asunción, Paraguay.

*email: laura.chaparro@agr.una.py

Palabras clave: flavonoides, maceración, metabolitos secundarios.

Introducción

Myrsine sp. es un género conformado por arbustos a árboles con frutos en forma de drupas redondas o elípticas, en Paraguay se distribuye en zonas del Bosque Húmedo de la Región Oriental y del Bosque Subhúmedo Inundable del Río Paraguay (Pérez de Molas 2016). En diversas regiones del mundo, especies de *Myrsine* son reconocidas por las variadas actividades biológicas que presentan los extractos preparados de ciertas especies del vegetal, como insecticida, promotor de la diuresis y antifebril (Wang et al. 2017) y antiofídico (Corrêa et al. 2019) entre otras. Poblaciones nativas sudamericanas han empleado su madera para la elaboración de flechas, para tratamiento del dolor de vientre (Martínez Crovetto 2012), como ictiotóxico para la pesca (Dujak & Marchi 2010). Su madera se utiliza en la fabricación de carbón, leña y postes (Ortega Torres et al. 1989).

Entre otros metabolitos presentes en el género, flavonoides han sido reportados en diversas especies del vegetal (Corrêa et al. 2019) encontrándose estos resultados en congruencia con la prospección fitoquímica cualitativa de *M. matensis*, conocido comúnmente como *Kanelón*, que reveló de forma primaria la presencia de flavonoides, quinonas y esteroides en el extracto etanólico obtenido a partir de hojas colectadas en una zona rural del departamento de Cordillera, Paraguay (Chaparro et al. 2021).

El presente trabajo pretende dar continuidad al análisis fitoquímico del extracto etanólico de hojas de *Myrsine matensis*, utilizando cromatografía en capa delgada (TLC), con el propósito de obtener una mayor aproximación al tipo de metabolitos secundarios predominantes en la muestra y consecuentemente diseñar estrategias de aislamiento de sustancias con potenciales actividades biológicas en función a los usos medicinales que se le atribuyen al género.

Materiales y métodos

Se preparó un extracto etanólico de hojas de *Myrsine matensis*, dejando en maceración por una semana. Luego de la extracción, se realizó el filtrado de este con papel cualitativo, la solución resultante se sometió a rota evaporación. El extracto fue retomado con metanol que fue filtrado por segunda vez a través de una columna C18. La solución fue colectada y sembrada con capilar para realizar una cromatografía en placa Merck Kieselgel 60 F254 con fase móvil 32/40/4 tolueno/acetato de etilo/ácido fórmico. Utilizando una lámpara Spectroline CM-10A UV el revelado de manchas se realizó bajo luz ultravioleta a 254 nm y 365 nm.

Resultados y discusión

El interés en los flavonoides radica en que constituyen moléculas con amplia distribución en el reino vegetal con reconocida actividad antioxidante, atributo empleado en la industria farmacéutica, entre otras. Según Wagner & Bladt (1996) los flavonoides provocan el apagado de la fluorescencia bajo luz UV-254 nm, mención coherente con la figura 1C obtenida en este trabajo.

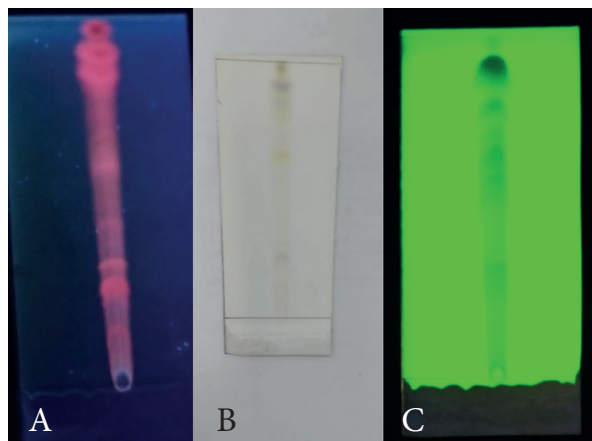


Figura 1. A: Bandas del extracto etanólico de *M. matensis* reveladas a $\lambda=365$ nm B: TLC bajo luz blanca C: TLC revelada bajo luz $\lambda=254$ nm.

Por otro lado, los flavonoides agliconas exhiben solubilidad en etanol (Castillo 2021), solvente utilizado para la obtención del extracto en este trabajo. La hidroxilación de estas moléculas produce una coloración roja visible en placa TLC según figura 1A revelada bajo luz 365 nm, hallazgo acorde a lo reportado por Castillo (2021) cuya investigación con extractos de *Myrsine andina* produjo un revelado de coloración roja intensa en placa delgada utilizando como patrón catequina.

Conclusiones

Las coloraciones obtenidas en el revelado bajo las luces $\lambda=365$ y $\lambda=254$ nm aproximan a la presencia de flavonoides en la muestra analizada. Se sugiere la realización de pruebas con la utilización de equipos más específicos como cromatógrafos líquidos y gaseosos, HPLC y GC-MS respectivamente, de manera a identificar los compuestos objetivo. Los flavonoides se encuentran sub estudiados en comparación a otros metabolitos secundarios presentes en los vegetales como los alcaloides, lo que plantea posibilidades de prospección de estos en función a las aplicaciones medicinales, ecológicas y nutricionales atribuidas a esas moléculas, en especial considerando que el género *Myrsine* se halla ampliamente distribuido

en diversas zonas de Paraguay.

Bibliografía

- Castillo Villamarín, Jenifer Gabriela. (2021). Caracterización de extractos obtenidos a partir de Tarqui *Myrsine andina* (Mez) Pipoly, planta nativa del cerro Teligote [Tesis de grado]. FACULTAD DE CIENCIA E INGENIERÍA EN ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA. UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO.
- Corrêa, A. L., Oliveira, A. P., Ruppelt, B. M., de Araújo, E. R. de A., Santos, M. G., Caldas, G. R., Muylaert, F. F., Amendoeira, F. C., Ferraris, F. K., de Souza, C. M. V., Fuly, A. L., & Rocha, L. (2019). Protective effect of *Myrsine parvifolia* plant extract against the inflammatory process induced by *Bothrops jararaca* snake venom. *Toxicon*, 157(August 2018), 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.toxicon.2018.11.289>
- Chaparro, L.P., Galeano, R., Grau, L., Vogt, C., Zárate, F., & Rodríguez, S. (2021). Análisis fitoquímico preliminar de hojas de *Myrsine matensis* (Mez) Otegui (Primulaceae). *Steviana*, Vol. 13(1) supl., 66.
- Crovetto, R.N.M., (2012). ESTUDIOS ETNOBOTÁNICOS V. NOMBRES DE PLANTAS Y SU UTILIDAD SEGÚN LOS MBYA GUARANÍ DE MISIONES, ARGENTINA. *Bonplandia*, 21(2), 109–133. <http://www.jstor.org/stable/>
- Dujak M. & Marchi P., (2010). Plantas utilizadas como barbasco por algunas comunidades indígenas 41941420 del Paraguay. *Steviana* 2: 31-44.
- Ortega Torres, E., Stutz de Ortega, L. & Spichiger, R. (1989). Flora del Paraguay. Editions des Conservatoire et Jardin botaniques de la Ville Geneve.
- Pérez de Molas, LF. (2016). Manual de Familias y Géneros de Árboles del Paraguay. FAO. 217 p.

- Wagner, H & S. Blatt. 1996. Plant drug analysis. A Thin Layer Chromatography Atlas. Springer. Berlin, Germany, 2nd ed., 368 p.
- Wang, X. G., Li, Q., Jiang, S. R., Li, P., & Yang, J. Z. (2017). Acta Tropica
- Chemical composition and insecticidal property of *Myrsine stolonifera* (Koidz.) walker (Family: Myrsinaceae) on *Musca domestica* (Diptera : Muscidae). Acta Tropica, 170, 70–78.

Caracterización fitoquímica y evaluación de actividades biológicas del extracto etanólico crudo de la especie vegetal *Gamochaeta americana* (Mill.) Wedd (vira vira)

Méndez Zelada C.^{1*}, Moura Mendes J.², Ferreira Benítez F.¹

¹Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN), Universidad Nacional de Asunción.

²Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas (CEMIT), Universidad Nacional de Asunción

*Correo: carlosmendezgh1s@gmail.com

Palabras clave: Antimicrobiano, Antioxidante, Esteroles, Plantas medicinales.

Introducción

El uso de plantas medicinales para el tratamiento de diversas dolencias se desarrolla por todo el mundo desde tiempos remotos. Hoy en día, constituyen un mercado cada vez más prometedor, debido a la aparición a nivel mundial del “consumo verde” el cual concibe la unidad del hombre con la naturaleza en busca de fuentes terapéuticas en esta (Fretes, 2010). La utilización de especies vegetales para el tratamiento de enfermedades generalmente es por conocimiento empírico.

Teniendo en cuenta el riesgo que implica el desconocimiento sobre los componentes químicos presentes en plantas y las actividades biológicas que estas pudieran tener, es de suma importancia la realización de una caracterización química-biológica en ellas, de manera a contribuir científicamente al conocimiento de las propiedades reales de la *Gamochaeta americana* conocida popularmente como Vira-Vira. La colecta de muestras de la especie vegetal fue efectuada en el Jardín Botánico de Asunción Paraguay, posteriormente se remitió un ejemplar al Laboratorio de Análisis de Recursos Vegetales-Herbario FACEN donde se realizó la identificación Taxonómica. El secado de las muestras fue en un ambiente controlado. La extracción se realizó mediante el macerado con etanol. De los extractos obtenidos se realizó el tamizaje fitoquímico por reacciones colorimétricas, perfil de compuestos por GC/MS y evaluación de actividades biológicas.

El objetivo trazado fue evaluar químicamente cuales son los metabolitos secundarios presentes en el extracto etanólico de la especie vegetal *Gamochaeta americana* y explorar sus posibles actividades biológicas.

Materiales y métodos

El material vegetal colectado fue sometido a una limpieza exhaustiva con el fin de eliminar partículas extrañas. El secado fue realizado en un ambiente controlado a una temperatura de 35°C por un periodo de 15 días. La molienda del material seco se llevó a cabo con un molino manual hasta la obtención de un polvo homogéneo. Para la obtención del extracto se utilizó alrededor de 250g de material seco, triturado y homogéneo el cual fue sometido a maceración exhaustiva con etanol durante un mes, bajo agitación de 3 veces por semana, se realizó la filtración de la fracción líquida obtenida por gravedad.

El filtrado obtenido fue llevado a rotavapor de manera a concentra la muestra. En cuanto a las pruebas fitoquímicas se utilizaron métodos colorimétricos de detección, para los fitoesteroles las pruebas de Liberman-Bouchard y la prueba de Zack según lo expuesto por Sarmiento et al., (2018), la identificación de flavonoides se utilizaron las pruebas de Shinoda, del ácido sulfúrico y la del zinc, según Ramos Briceño et al., (2016). Las Pruebas de cumarinas, saponinas y taninos fueron realizadas según lo expuesto por Sarmiento et al., (2018). La detección de quinonas mediante lo citado por Martínez Martínez, (2012), y las pruebas realizadas para la caracterización de alcaloides fueron la reacción de Mayer Dragendorff y Wagner (Basttidas Tello, 2022). Con relación a las pruebas realizadas por Cromatografía Gaseosa acoplada a Espectrometría de Masa se preparó a partir del



Figura 1. Especie Vegetal *Gamochaeta americana*.

extracto crudo una solución aproximadamente de 1000ppm en acetona y luego se inyectó la muestra al equipo, los resultados obtenidos fueron sometidos a análisis comparativo con la biblioteca de espectros de masas del National Institute of Standards and Tecnología (NIST) del software GCMS-Solution.

Los compuestos cuyos porcentajes presentaron valores mayores al 80% fueron reportados. En cuanto a la actividad antioxidante se procedió según lo descrito por Brand-Williams et al., (1995). Para la determinación de la Concentración inhibitoria Mínima (CIM) se procedió según la Metodología de Referencia para las pruebas de dilución en caldo para determinar la sensibilidad a la terapia antifúngica de hongos filamentosos (NCCLS, 2003).

Resultados y discusión

Considerando los resultados expuestos en la tabla 1, se pudo observar la presencia de esteroides, Estos compuestos según diversos estudios presentan una acción hipocolesterolemizante (Meco López et al., 2016). Las demás pruebas dieron resultados negativos. Esto no significa la ausencia de los demás metabolitos, solo que en las pruebas realizadas no pudieron ser reveladas por la implicancia de ciertos factores como pueden ser: el método de detección, tipos de reveladores químicos, solventes de extracción, concentración de los reactivos, concentración del extracto utilizado, pH de las soluciones, etc. Estos resultados difieren a los expuesto por Rios & Rodriguez, (2013) en el cual analizó

Tabla 1. Resultados de ensayos cualitativos.

Metabolito Estudiado	Resultados
	E.E
Alcaloides	Negativo
Flavonoides	Negativo
Cumarina	Negativo
Quinonas	Negativo
Saponinas	Negativo
Sesquiterpenolactonas	Negativo
Fitoesteroides	Positivo

el extracto etanólico de las partes aéreas de *Gamochaeta americana* donde se lograron identificar flavonoides y taninos.

Con relación al análisis de estructuras propuestas de compuestos por GC/MS se

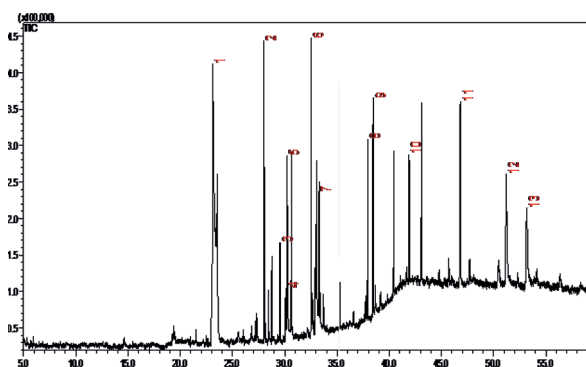


Figura 2. Cromatograma del extracto etanólico crudo.

detectaron 13 picos (Figura 2), los cuales fueron propuestos por comparación con la biblioteca NIST, entre los compuestos que se identificaron, los más resaltantes fueron: Estigmasterol, Sitosterol, Escualeno, Fitol los cuales presentan propiedades farmacológicas (López-Salazar et al., 2020). Estos compuestos coinciden con los ensayos colorimétricos realizados.

Para la determinación de la actividad antioxidante se evidenció que los resultados obtenidos (Tabla 2) se correlacionan con lo demostrado en los ensayos cualitativos donde no se observaron la presencia de compuestos fenólicos que generalmente son los responsables

Tabla 2. Resultados de la actividad Antioxidante.

Código de muestra	Resultado (mg ácido ascórbico.g ⁻¹)	Promedio	S.D	% de inhibición
E.E.1	0,865	0,853	0,0165	1,5
E.E.2	0,841			

de una actividad antioxidante elevada (Pinedo Salazar, 2018). Estos resultados difieren a lo expuesto por Navarro Soto, (2018) quien evidenció una actividad antioxidante elevada en la especie vegetal *Gamochaeta purpurea*. Estudios relacionados a la familia Asteraceae presentan actividad antioxidante elevada (Maldonado Coello & Katherine, 2020).

Para la evaluación de la actividad antimicrobiana con la determinación de la CIM se evidenció que el extracto etanólico crudo no presentó actividad antimicrobiana frente a las cepas y concentraciones ensayadas (Tabla 3). Estos resultados coinciden a lo expuesto por Tamariz-Angeles et al., (2018) en la cual demostró que el extracto etanólico de la *Gamochaeta americana* no presentó actividad inhibitoria contra *S. aureus*. Estos resultados podrían estar relacionadas con la solubilidad de los metabolitos involucrados en el medio preparado, las técnicas utilizadas, la composición química de los extractos y las condiciones climáticas en las cuales se pudieran encontrar las especies vegetales (Aparicio-Zambrano et al., 2019).

Tabla 3. Concentración Inhibitoria Mínima del extracto etanólico crudo.

Microorganismo	Concentración Inhibitoria Mínima (CIM) µg.mL ⁻¹
<i>Escherichia coli</i>	<2500
<i>Staphylococcus epidermis</i>	<2500
<i>Staphylococcus aureus</i>	<2500
<i>Salmonella typhi</i>	<2500
<i>Candida albicans</i>	<2500

Conclusiones

En cuanto a la comprobación cualitativa de cuáles son los metabolitos secundarios presentes en la especie vegetal *Gamochaeta americana* mediante el tamizaje fitoquímico del extracto etanólico crudo arrojó resultados positivos solo para las pruebas de Esteroles. Estos resultados coinciden con los ensayos realizados por GC/MS donde se pudieron identificar el Fitol, Estigmasterol, Sitosterol y el Escualeno. Para posibles actividades biológicas que podría presentar la especie vegetal se evidenció que el extracto etanólico crudo no presenta actividad antibacteriana ni antifúngica sobre los microorganismos analizados a las concentraciones de 4×10^5 UFC/mL y en las condiciones ensayadas (incubación a $35 \pm 2^\circ\text{C}$ en el caso de las bacterias y $25 \pm 3^\circ\text{C}$ para *Candida albicans* durante 24 a 48h). La actividad antioxidante fue medida en porcentaje de inhibición, dando como resultado en el extracto crudo de etanol 1,50% de inhibición.

Teniendo en cuenta que el análisis fitoquímico es una especialidad en la cual su principal objetivo es la identificación de compuestos, se recomienda seguir con las investigaciones sobre esta especie vegetal, ya que las publicaciones sobre esta son muy escasas.

Para estudios posteriores, se recomienda llevar a cabo trabajos de investigación que involucren otros métodos de extracción de los metabolitos, utilización de otros solventes, elucidación y cuantificación de compuestos empleando nuevas tecnologías, determinar actividades biológicas frente a otras cepas, realizar actividad citotóxica para hallar la DL50, identificación de la morfoanatomía de la especie vegetal y determinación de la actividad antiinflamatoria in vivo.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN) y al Centro Multidisciplinario de Investigaciones Tecnológicas (CEMIT) por permitir el usufructo de sus los recursos e instalaciones.

Bibliografía

- Aparicio-Zambrano, R., Rojas-Fermin, L., Velasco, J., Usubillaga, A., Sosa, M., & Rojas, J. (2019). Caracterización química y actividad antimicrobiana del aceite esencial de las hojas de *Libanothamnus neriifolius* (Asteraceae). *Revista Peruana de Biología*, 26(1), 095–100. <https://doi.org/10.15381/rpb.v26i1.15912>
- Bastidas Tello, M. X. (2022). "Evaluación de la eficiencia de precipitación de los alcaloides procedentes del *Lupinus mutabilis* Sweet por el Método de Mayer. Tesis para la obtención del título de Magister en Ciencias Químicas por la Universidad Técnica de Cotopaxi Ecuador.
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Frete, F. (2010). Plantas Medicinales y Aromáticas: una alternativa de producción comercial. In *Agencia del Gobierno de los Estados Unidos para el Desarrollo Internacional (USAID)*.
- López-Salazar, H., Jiménez-Aparicio, A., & Arenas-Ocampo, M. (2020). Actividad antiinflamatoria de un extracto estandarizado de glucósido de B-sitosterol de agave *Angustifolia haw* obtenido por extracción asistida por microondas. Tesis para la obtención del Grado de Doctor en Ciencias en Desarrollo de Productos Bióticos. Instituto Politécnico Nacional-Yautepec-Mexico. Pag.162.
- Maldonado Coello, G. C., & Katherine, N. O. J. (2020). Evaluación Farmacológica y Farmacológica de la Raíz y Tallo de la especie *Chuquiraga jissieui* J.F. Gmel (Asteraceae). *Repositorio Nacional en Ciencias y Tecnología*. Pag.83 (Vol. 21, Issue 1).
- Martínez Martínez, A. (2012). Quinonas y Compuestos Relacionados. *Facultad de Química y Farmacia. Universidad de Antioquia* 1–31.
- Meco López, J. F., Pascual Fuster, V., & Solà Alberich, R. (2016). La utilización de los esteroides vegetales en la práctica clínica: de la química a la clínica. *Clinica e Investigacion En Arteriosclerosis*, 28(6), 283–294. <https://doi.org/10.1016/j.arteri.2016.04.001>
- Navarro Soto, A. J. (2018). Cuantificación de los compuestos polifenólicos y evaluación de la actividad antioxidante de los extractos hidroalcohólicos de *Anacardium occidentale* L, *Muehlenbeckia volcanica* (Benth.) Endl. y *Gamochaeta purpurea* (L.) Cabrera. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Escuela Profesional de Farmacia y Bioquímica, 85. https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/4082%0Ahttp://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/cybertesis/4147/Diaz_rc.pdf;jsessionid=CD5A7FF3022F1A5526948369A600356D?sequence=1
- NCCLS. (2003). Metodología dos Testes de Sensibilidade a Agentes Antimicrobianos por Diluição para Bactéria de Crescimento Aeróbico: Norma Aprovada - Sexta Edição (Vol. 23, Issue 2).
- Pinedo Salazar, B. A. C. (2018). Determinación de la Actividad Antioxidante y de los Metabolitos Secundarios Responsables de esta Actividad de tres Especies Vegetales Nativas Procedentes de la Comunidad Tamshiyacu- Tahuayo, Loreto. Tesis para la obtención del Título de Ingeniero Químico. Universidad Nacional de la Amazonia Peruana. Facultad de Ingeniería Química. Pag.116.
- Ramos Briceño -, L. N., Forero Castañeda, J. C., & Semillas Ambientales, B. (2016). Análisis fitoquímico preliminar de la especie vegetal *Duranta mutisii* (Bogotá-Colombia). *Revistas.Udistrital.Edu.Co*, 46–54. <https://>

- revistas.udistrital.edu.co/index.php/bsa/article/view/11350
- Rios, R. M., & Rodriguez, J. (2013). "Evaluación del Efecto Antiinflamatorio de un Gel Tópico a base de *Gamochaeta Americana* (Queto Queto) en animales de experimentación." Tesis para la obtención del título de Químico Farmacéutico. Facultad de Ciencias farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas. Universidad Católica de Santa María. Pag.116.
- Sarmiento, M. A. S., Barros, R., Diomedes, A., Paternina, G., Mejía, A., Deivis, T., & Rivero, S. (2018). Productos Naturales: Metabolitos Secundarios y Aceites Esenciales. *Editorial Entre Libros E-Book Solutions Colombia 2018*. www.entrelibros.co
- Tamariz-Angeles, C., Olivera-Gonzales, P., & Santillán-Torres, M. (2018). Antimicrobial, antioxidant and phytochemical assessment of wild medicinal plants from Cordillera Blanca (Ancash, Peru. *Boletín Latinoamericano y del caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas*. Vol. 17 (3): 270-285. www.blacpma.usach.cl.



Memorias del
III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones
1 al 3 de noviembre de 2023

PREMIACIÓN A
MEJORES PÓSTERS



**GOBIERNO DEL
PARAGUAY**

**CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA**



PROCIENCIA
PROGRAMA PARAGUAYO PARA EL DESARROLLO DE LA CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Con el apoyo de:
Feei
Fondo para la Excelencia en la
Educación y la Investigación

PREMIACION A MEJORES POSTERS

Durante el congreso, se realizó la premiación a las tres mejores exposiciones en modalidad póster. La evaluación y dictamen estuvo a cargo de los conferencistas internacionales invitados, quienes en consenso dieron la lista de los ganadores, quienes recibieron una mención de honor en el siguiente orden:

Primer Mejor Póster: APLICACIÓN DE ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON GENERADOR DE HIDRUROS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE ARROZ (*Oriza sativa*) COMERCIAL MEDIANTE DIFERENTES SISTEMAS DE DIGESTIÓN.

De los autores: L. Mereles, O. Torres, M. Monteiro, F. Yubero, R. Villalba, D. Colmán, P. Cano, S. Caballero, D.B. Diez Pérez.

Segundo Mejor Póster: EVALUACIÓN *in vitro* DE LAS ACTIVIDADES HIPOGLUCEMIANTE Y ANTIFÚNGICA DE LAS HOJAS DE *Eugenia myrcianthes* Nied.

De los autores: M. L. Grau, D. Gamenara, y J. Moura-Mendes

Tercer Mejor Póster: ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE CARBARIL EN AGUA A ESCALA DE LABORATORIO

De los autores: F. F. Ferreira, M. A. Cuba, A. R. Miranda, W. D. Cabrera, S. T. Cabrera, A. B. Orué, G. Agostini, A.A. Acosta.



AGRADECIMIENTOS

La Asociación de Licenciados en Ciencias Químicas del Paraguay agradece a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales por la organización, el financiamiento y el espacio físico, que hicieron posible la presencia de destacados investigadores nacionales e internacionales. En especial agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a través del programa PROCENCIA, con el apoyo del FEEL, por el cofinanciamiento de este evento. Así mismo muchas gracias a nuestros auspiciantes: Chaco Internacional S.A.; CMD Import & Service; Merck Group; Büchi Labortechnik AG; Infors HT; Fisc Group; Italquímica S.A.; Macroscience S.A.; Coomecipar Ltda. y Labmedical Group & GBOMedical S.R.L..



LABMEDICAL GROUP & GBOMEDICAL

PRODUCTOS PARA LABORATORIOS, FARMACIAS, VETERINARIAS E INDUSTRIAS

Tte. Coronel Ramos casi Tortola- Fernando de la Mora - Paraguay / +59521675072 | 678106 | 672399 | 683271

www.gbomedical.com.py

Institución asociada:



CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



REPORTES CIENTÍFICO DE LA FACEN



Reportes Científicos de la FACEN, es una revista de acceso libre y gratuito y es la publicación científica oficial de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Asunción. Es emitida semestralmente y publica artículos originales, artículos de revisión, tópicos actuales, reportes de casos, comunicaciones cortas y cartas al editor, en las áreas de Biología, Química, Física, Matemática Pura, Matemática Estadística, Geología, Biotecnología y Tecnología de Producción. Los trabajos y opiniones publicados en la revista son de exclusiva responsabilidad de los autores.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ASUNCIÓN

Prof. Dra. Zully Concepción Vera de Molinas
Rectora

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Prof. Constantino Nicolás Guefos Kapsalis, MAE
Decano

Dirección Web

www.facen.una.py

REPORTES CIENTÍFICOS DE LA FACEN

Dirección postal

Reportes Científicos de la FACEN, Dirección de
Investigación, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Campus Universitario, Casilla de Correo 1039, San Lorenzo,
Paraguay

Teléfono/Fax

595 21 585600 interno 237

E-mail

reportescientificos@gmail.com

Dirección web

<http://www.facen.una.py/es/publicaciones-cientificas/>

Editor en Jefe

Lic. Fernando José Méndez Gaona
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad Nacional de Asunción

Comité Editorial Permanente

Dr. Bolívar Rafael Garcete Barrett
FACEN - UNA

Lic. Nery López
FACEN - UNA

M. Sc. Andrea Weiler de Albertini
FACEN - UNA

M. Sc. Fredy Julián Gómez Grance
FACEN - UNA

M. Sc. Miguel Ángel Martínez Cabrera
FACEN - UNA

M. Sc. Danilo Fernández Ríos
FACEN - UNA

Dra. Celeste Vega
CEDIC

Dra. Miriam Rolon
CEDIC

Dra. Antonieta Rojas de Arias
OPS - Paraguay



Organizadores del III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones

Comisión Directiva

Carolina Samudio

Oscar Cristaldo

Comité Organizador

Griselda Giménez

Gloria Villalba

Laura Arévalos

Rubén Marín

María Liz Barrios

Juan Chaparro

Lourdes Duarte

Rosana Portillo

Comité Científico y de Evaluación

Sergio Rodríguez

Letizia Grau

Domitila Villalba

Laura Chaparro

Rossana Benítez

Claudia Avalos

Pablo Casanova

Francisco Ferreira

Gerardo Alvarenga

Julio Benítez

Felicia Díaz

Alfredo Leguizamón

Evento declarado: de *Interés Científico y Académico* por el Consejo Superior Universitario de la Universidad Nacional de Asunción por resolución N°544-00-2023; de *Interés Académico y Científico* por el Consejo Directivo de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FACEN-UNA) por Resolución N°591/2023, y de *Interés Científico* por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por Resolución N°599/2023.

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vól. 15, Supl. A	Abril de 2024	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	---------------------	---------------	---

La presente publicación ha sido elaborada con el apoyo del CONACYT. El contenido de la misma es responsabilidad exclusiva de los autores y en ningún caso se debe considerar que refleja la opinión del CONACYT

REPORTES CIENTÍFICOS

D E L A F A C E N

Rep. cient. FACEN	San Lorenzo (Paraguay)	Vol. 15, Supl. A	Abril de 2024	ISSN 2078-399X (versión impresa) ISSN 2222-145X (versión online)
-------------------	------------------------	---------------------	---------------	---

Memorias del III Congreso Paraguayo de Química Pura y sus Aplicaciones 1 al 3 de noviembre de 2023



GOBIERNO DEL
PARAGUAY

CONSEJO NACIONAL
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Este evento fue cofinanciado por el Consejo Nacional de
Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el apoyo del FEEI

