

ISSN 1810-634X

# REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 75 N° 4  
OCTUBRE - DICIEMBRE 2009



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**  
**CONSEJO DIRECTIVO**  
**(marzo 2009 - marzo 2011)**

<b>Presidenta</b>	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
<b>Past-Presidente</b>	: Quím. Farm. Juan José León Cam
<b>Vice-Presidente</b>	: Dr. Emilio Guija Poma
<b>Secretario General</b>	: Ing. Quím. Manuel Otiniano Cáceres
<b>Tesorera</b>	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
<b>Secretaria del Consejo</b>	
<b>Directivo</b>	: Quím. María Angélica Best de Rodríguez
<b>Directora de Biblioteca</b>	: Dra. Luz Oyola de Bardales
<b>Director Administrativo</b>	: Quím. Neptalí Ale Borja
<b>Vocales</b>	: Dr. José Amiel Pérez
	: Quím. Lucía Mondragón Hernández
	: Ing. Carlos Velazco Verástigue
	: Dra. María Luisa Castro de Esparza
	: Dra. María del Rosario Sun Kou
	: M. Sc. Jorge Eduardo Loayza Pérez
	: Quím. Farm. Gabriela Soriano Chávez
	: Quím. Lizardo Visitación Figueroa

**Comisión de Economía y Finanzas**

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

**Comisión de Publicaciones**

Presidente: Dr. Mario Ceroni Galloso

**Comisión de Actuaciones Científicas**

Presidenta: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

**INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA**  
**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

CORPORACIÓN INFARMASA S.A.

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.

MERCK PERUANA S.A.

UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.

FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM

UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

**REVISTA**  
**de la**  
**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**  
**(Rev Soc Quím Perú)**  
**ISSN 1810 - 634X**  
**Revista Trimestral**

DIRECTOR:  
**Mario Ceroni Galloso**

EDITOR:  
**Luis Valles Fernández**

EDITOR ASOCIADO:  
**Naldo Balarezo Genstein**

**Comisión Revisora (árbitros)**

Beyer, Lothar	Angulo Cornejo, Jorge
<b>Universidad de Leipzig - Alemania</b>	<b>Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú</b>
Calvo Buendía, Eduardo	Korswagen Ederi, Richard
<b>Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú</b>	<b>Pontificia Universidad Católica del Perú</b>
Chávez Orellana, Haydee	Picasso, Gino
<b>Univ. Nac. San Luis Gonzaga - Perú</b>	<b>Universidad Nacional de Ingeniería - Perú</b>
García Herbosa, Gabriel	Rueda Sánchez, Juan Carlos
<b>Universidad Burgos - España</b>	<b>Pontificia Universidad Católica del Perú</b>
Gamboa Fuentes, Nadia	Rabinovich Jaitin, Daniel
<b>Pontificia Universidad Católica del Perú</b>	<b>University of N. Carolina, USA</b>
Guija Poma, Emilio	Gorriti, Carlos
<b>Universidad Científica del Sur - Perú</b>	<b>Universidad Privada Antenor Orrego - Perú</b>
Muñoz Jáuregui, Ana María	Troncoso Corzo, Luzmila
<b>Universidad San Martín de Porres</b>	<b>Facultad de Medicina UNMSM - Perú</b>
Lock Sing, Olga	Gutiérrez Correa, Marcel
<b>Pontificia Universidad Católica del Perú</b>	<b>Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú</b>

**Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex**  
**Licenciada en EBSCO**

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

Teléfono (511) 472-3925 Fax: (511) 265-9049

e-mail: [revsqp@gmail.com](mailto:revsqp@gmail.com) / [sqperu@gmail.com](mailto:sqperu@gmail.com)

Portal web: [www.sqperu.org.pe](http://www.sqperu.org.pe)

**Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú**  
**Certificado N° 95-1567**

---

**Vol 75**

**OCTUBRE - DICIEMBRE, 2009**

**N°4**

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

## CONTENIDO

(Vol 75 N° 4 - 2009)

-	<i>Editorial</i> .....	399
---	------------------------	-----

### Trabajos originales

-	Síntesis y caracterización de nuevos receptores cromogénicos funcionalizados con colorantes azoicos conteniendo anillos de tiazol, por Tatiana Ábalos, Teresa Pardo, Ramón Martínez – Máñez, Félix Sancenon. ....	401
-	Cuantificación de $\kappa$ y $\lambda$ carragenanos a partir de la macroalga “ <i>Chondracanthus chamissoi</i> , por Salas de la Torre, Norma; Córdova Castañeda, César; Lengua Calle, Rosa; Anaya Meléndez, Fernando. ....	414
-	Difracción de electrones del compuesto $\text{Ca La Ba Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , por J.C. González; L. De los Santos V, J. Feijoo; A. Osorio; A. Bustamante. ....	422
-	Evaluación de compuestos con actividad biológica en cáscara de camu - camu ( <i>Myrciaria dubia</i> ), guinda ( <i>Prunus serotina</i> ) tomate de árbol ( <i>Cyphomandra betacea</i> ) y carambola ( <i>Averrhoa carambola L</i> ) cultivadas en Perú, por Ana María Muñoz Jáuregui, Fernando Ramos – Escudero, Carlos Alvarado – Ortiz Ureta, Benjamín Castañeda Castañeda, Frank Lizaraso Caparó. ....	431
-	Triterpenos pentacíclicos en propóleo, por Julio César Bracho Pérez, Carmen Rodríguez Best, Francisco Llanes. ....	439
-	Preparación y caracterización de nanopartículas de sílice funcionalizadas con antraceno y tioureas para el reconocimiento de aniones, por Pilar Calero Rodríguez, Teresa Pardo Vicente, Ramón Martínez - Máñez, Félix Sancenon Galarza. ....	453
-	Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con ácido tungstosfórico, por Pedro Rodríguez, Fernando Aguirre, Eleida Sosa, Edder García, Marlin Villarroel, Álvaro Uzcategui, Héctor del Castillo, Ernesto Bastardo, Freddy Imbert. ....	464
-	Caracterización de cerámicos Wari mediante análisis por activación neutrónica por Eduardo Montoya, Mary Glowacki, Julinho Zapata, Pablo Mendoza. ....	473
-	El uso de <i>Usnea sp.</i> y <i>Tillandsia capillaris</i> , como biomonitores de la contaminación ambiental en la ciudad de Lima, Perú, por Patricia Bedregal, Pablo Mendoza, Marco Ubillús, Blanca Torres, Jazmín Hurtado, Ily Maza, Rosa Espinoza. ....	479
-	Obtención de galato de n-propilo mediante transesterificación enzimática con tanino, propanol y tanasa inmovilizada en quitina, por Alicia Castillo A., Karina Acuache Q., Antonio Osorio L. y César Fuertes R. ....	488

## Review

- Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte I - Compuestos fenólicos, por Norma A. Cuizano, Bertha P. Llanos, Abel E. Navarro. .... 495

## Enseñanza de la Química

- Autoestima y el trabajo docente: Un estudio con profesores y estudiantes de Química de Mato Grosso, Brasil, por Gabriela Ernesta Alberti, Irene Cristina de Mello, Elane Chaveiro Soares, Ana Carolina Araújo da Silva. .... 509

## Historia de la Química

- Ernest L. Eliel (a un año de su partida) ..... 514

## Informaciones

- Jueves científicos ..... 517
- Año Internacional de la Química ..... 518
- Congreso de Química (IUPAC) ..... 518
- XXV Congreso Peruano de Química ..... 518
- 75 aniversario de la Revista ..... 519
- Bodas de oro de la FLAQ ..... 520
- Índice de materias ..... 522
- Índice de autores ..... 525

---

## Revista Arbitrada

**Derechos Reservados : Prohibido el uso total o parcial del material de esta revista sin indicar la fuente de origen.**

**Nota:** Las referencias comerciales que aparecen en los trabajos no constituyen una recomendación de la Sociedad Química del Perú.

## INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta, preferentemente, los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas, así como los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica. Busca también promover la investigación entre los jóvenes profesionales, publicando resúmenes de las mejores tesis de graduados universitarios o futuros profesionales.

Está dirigida a los investigadores y público interesado en la especialidad de las ciencias químicas. Se pone énfasis para su difusión en los centros académicos superiores.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, educación química y de divulgación. Adicionalmente, la sección de informaciones está reservada a la SQP. Todos los artículos son revisados por la Comisión de Publicaciones, el corrector de estilo y por los árbitros que se designen.

**Los artículos de investigación** son el resultado de un trabajo experimental o teórico, producto de una investigación científica o tecnológica, que aporta un nuevo conocimiento. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

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

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

**Los trabajos de revisión** se basan en recopilaciones bibliográficas de temas en los que el autor tiene amplia experiencia. Se recomienda una extensión cercana a las 16 páginas a espacio simple. La Comisión de Publicaciones encomendará estos trabajos a especialistas en la materia.

**Los artículos de enseñanza de la química** son aquellos que proporcionan, en especial a los profesores y alumnos, una nueva visión, interpretación o aclaran los conceptos, teorías o experimentos químicos. Los requisitos que deben tener son: originalidad, importancia pedagógica, relevancia y claridad. Se recomienda una extensión cercana a las 12 páginas a espacio simple.

**Las notas informativas** corresponden a temas que no están relacionados a una investigación, pero son artículos que merecen ser divulgados, por ser de gran interés para la comunidad química. Se recomienda una extensión cercana a las 10 páginas a espacio simple.

Los autores de los trabajos publicados son los únicos responsables de la autenticidad y opiniones expresadas en los mismos. Todos los autores de un artículo deberán firmar una carta de presentación del trabajo como garantía de haber participado activamente en la investigación y redacción del artículo. Todas las comunicaciones entre la Comisión de Publicaciones y el autor principal se realizarán vía correo electrónico. El autor principal deberá responder los correos electrónicos en un plazo que no exceda los cinco días.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (diskette, disco compacto o al correo electrónico [revsqp@gmail.com](mailto:revsqp@gmail.com)) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 10 dólares por concepto de gastos administrativos, como adelanto del pago de la publicación, no reembolsables.

La publicación de cada trabajo está sujeta al pago siguiente: Cuando todos los autores son socios, S/. 90,00; cuando todos los autores no son socios, S/. 180,00; si entre los autores hay socios y no socios, S/. 135,00; cuando los autores residen en el extranjero, US \$ 100,00. Cuando el número de autores es superior a 3 se pagará, además, US \$ 10 por cada autor en exceso.

### Formato para los artículos

1. El texto completo debe ser escrito en formato Microsoft Word, tamaño de página A4. Márgenes: izquierdo 3 cm, derecho 3 cm, superior 3 cm, inferior 3 cm. Espacio 2, fuente Times New Roman, estilo de fuente regular (salvo indicación contraria), color de fuente negro (texto y gráficos) y tamaño de fuente 12. Se imprimirá de manera vertical. Todo el texto, excepto el título, debe estar alineado a la derecha y a la izquierda (usar la opción "justificar").
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español e inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negrita. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12; el autor principal se identificará con un asterisco. Las instituciones de las que proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor principal se identificará con un asterisco y colocará su correo electrónico, justo después de la dirección postal completa de su institución.
4. Se presentarán dos resúmenes, uno en español y otro en inglés (abstract), con una extensión aproximada entre 50 y 200 palabras. Las palabras Resumen y Abstract se escriben con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Además, después del Resumen se deberá incluir entre 3 y 6 palabras clave, en español y en inglés. Tanto palabras clave como key words se escriben a la izquierda del texto, con el tamaño de fuente 12 y en negrita.
5. Deberá respetarse las normas internacionales referentes a la nomenclatura, símbolos y sistemas de medida. Los nombres científicos van en cursiva (italica).
6. En caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos y Referencias. Estos títulos se escriben con tamaño de fuente 14, en negrita y centrados. Las cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y notas informativas, tendrán las secciones que el autor crea más conveniente.
7. Las tablas, figuras y esquemas, que no deben ser mayores a una página A4, tienen numeración arábiga seguido de punto y se escriben en negrita. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda de una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior, a diferencia de las figuras y los esquemas en los que se ubican en la parte inferior.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.

Las referencias se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo, fluctúan entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y en negrita. Las abreviaturas de la revista se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y **Lis or Journals Indexed in Index Medicus**. Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver. Se pueden descargar ayudas para escribir artículos del portal [www.sqperu.org.pe](http://www.sqperu.org.pe)

## Editorial

Esta es una Revista Científica, y como tal, destinada a difundir los trabajos de investigación en la especialidad que le compete: La Química básica y aplicada. Y por tratarse de una publicación de la Sociedad Química del Perú, una asociación científica sin fines de lucro, no tiene otro interés que el de servir a la comunidad científica, con una preocupación especial, que es la de fomentar la investigación entre los jóvenes profesionales, guiándoles en el proceso de publicación de los resultados de su trabajo.

Muchos eventos científicos, como congresos, jornadas etc., cumplen también con dar difusión a los nuevos descubrimientos; pero no son suficientes. El investigador busca publicarlos en una revista de la especialidad. Pero ¿cómo hacerlo?

Las revistas científicas suelen publicar “instrucciones dirigidas a los autores”, poniendo énfasis en el **formato** exigido.

La Academia de la Lengua Española señala en su diccionario que formato “es el conjunto de características técnicas y de presentación de una publicación periódica...”. Las “Normas de Vancouver”, sobre publicaciones en revistas científicas, tratan sobre la metodología de la investigación científica, y en particular, sobre los procedimientos que rigen la redacción, la revisión y la publicación de los artículos científicos.

Quienes piensan publicar un trabajo en una revista determinada, deben averiguar cuál es el formato exigido por la misma. Esta Revista lo viene publicando en todos los números.

Desde el punto de vista de su calidad, se podrían clasificar los trabajos que se reciben para su publicación, en tres grupos:

- Trabajos originales de excelente calidad, tanto en su contenido científico como de su presentación.
- Un segundo grupo lo constituyen los trabajos con mérito intelectual, pero mal redactados; lo que ocurre, a veces, con investigadores jóvenes, y otros que no lo son tanto. Con ellos hacemos un esfuerzo para ayudar a sus autores a mejorar la presentación. Nos resistimos a que esos investigadores fracasen en sus primeros intentos para publicar sus trabajos. Pero, ¡ayúdennos ustedes también!, y procuren cumplir con el formato de la Revista, y mejorar la redacción, incluida la ortografía. A veces se debería recurrir a un “corrector de estilo”.
- Un tercer grupo lo forman trabajos que dejan bastante que desear. Si esta pobreza radica en el contenido, se los rechaza de plano.

---

\* Requisitos uniformes para preparar los manuscritos que se presentan a las revistas biomédicas. Rev. Panamericana de la Salud Pública 15(1) 41 – 57, 2004.

Quiero aprovechar estas líneas para referirme a dos aspectos que considero importante tener en cuenta en una publicación científica:

- Los resultados deben ser verídicos.- Debe tenerse cuidado al dar por seguros resultados experimentales que carecen de rigor científico obtenidos, sea a través de una síntesis o por extracción de una sustancia de un producto natural. Así, por ejemplo, no es suficiente identificar el ion molecular en un EM; para asegurarse de la pureza de la muestra se necesitarían otras técnicas, como las cromatográficas (HPLC) y espectroscópicas.
- Autoría del trabajo.- Quienes figuran como autores deben haber participado en forma importante en la obtención de los resultados experimentales, - la parte que les haya correspondido hacer -, en la discusión de los resultados y en las conclusiones. La redacción final del manuscrito debe estar aprobada por todos ellos. Ante los editores de la revista aparece un responsable; esto se exige para facilitar la comunicación en todo el proceso de revisión del trabajo; pero todos los autores son responsables de lo que publican.

Una cosa son los autores de la investigación y otra, los que han colaborado con la misma. Los colaboradores que no cumplan con los criterios de autores, deben figurar en la sección de Agradecimiento; se debe agradecer a las personas e instituciones que hayan dado su apoyo técnico, administrativo o económico al proyecto.

**Luis Valles F.**  
editor

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS RECEPTORES CROMOGENICOS FUNCIONALIZADOS CON COLORANTES AZOICOS CONTENIENDO ANILLOS DE TIAZOL

Tatiana Ábalos, Teresa Pardo\*, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenon

### RESUMEN

La química supramolecular aplicada al desarrollo de sensores cromogénicos para la detección de especies iónicas ha experimentado gran auge en los últimos años. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y respuesta frente a la coordinación de cationes metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ ) de una familia de receptores cromogénicos funcionalizados con éteres corona y colorantes azoicos derivados del tiazol.

El espectro UV-visible de estos receptores se caracteriza por la presencia de una banda de transferencia de carga centrada a 580 nm, responsable del color azul que presentan las disoluciones de estos compuestos en acetonitrilo. La coordinación selectiva de algunos cationes metálicos con la unidad macrocíclica de los receptores produce desplazamientos importantes de la banda del visible. Las respuestas más selectivas las presentaron los receptores  $\text{L}^4$  y  $\text{L}^5$  con  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , respectivamente. La presencia de estos dos cationes induce importantes desplazamientos hacia el azul de la banda de transferencia de carga. Estos desplazamientos hacia el azul son indicativos de una coordinación preferente con el macrociclo. El receptor  $\text{L}^5$  produce un desplazamiento de 180 nm en presencia de  $\text{Hg}^{2+}$ .

**Palabras clave:** receptor cromogénico, colorante azoico, tiazol.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW RECEIVING CROMOGENICS FUNCTIONALICED WITH COLORING AZOICS CONTAINING THIAZOLE RINGS

### ABSTRACT

Supramolecular chemistry concepts has been applied to the development of novel chromogenic sensors for the selective detection of ionic and neutral species has been grown in interest in the last years.<sup>1</sup> In this work we presented the synthesis and characterization of a new family of azoic dyes based on thiazole heterocyclic ring and functionalized with macrocycles of different sizes and shapes. Also, the coordination behaviour of this family of chromogenic receptors in the presence of transition metal cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) was studied in acetonitrile solutions.

Acetonitrile solutions of this family of receptors presented a blue colouration due to the existence of a charge-transfer band centered at 580 nm. Selective coordination of certain transition metal cations with the macrocyclic subunits induced remarkable shifts of the charge-transfer band. Receptors  $\text{L}^4$  and  $\text{L}^5$  presented the more selective behaviour because only the presence of  $\text{Pb}^{2+}$  (with  $\text{L}^4$ ) and  $\text{Hg}^{2+}$  (with  $\text{L}^5$ ) induced selective and significant hypsochromic shifts of the visible band. Both hypsochromic shifts indicated a preferential coordination with the aniline nitrogen embedded in the macrocyclic subunit.

**Key words:** receptor chromogenic, azo dyes, thiazole,

\* Instituto de Química Molecular Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia  
C/ Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España, tpardo@qim.upv.es

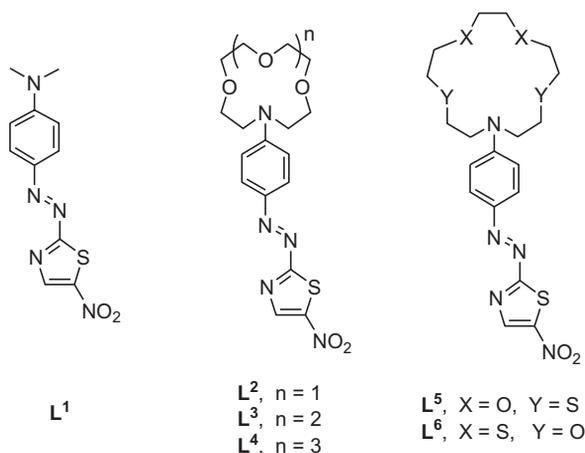
## INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de los éteres de corona por Pedersen en los años sesenta dio lugar a la preparación de numerosos receptores selectivos para especies catiónicas de interés. En un primer momento, el estudio de la interacción entre estos receptores abióticos y los cationes metálicos de transición se efectuaron mediante medidas potenciométricas y por resonancia magnética nuclear (RMN). Una mejora importante en este campo fue introducida por Vögtle en 1978 con la síntesis de receptores cromogénicos para cationes. Normalmente estos receptores están compuestos por dos subunidades: la coordinante y la indicadora que se unen a través de un enlace covalente. La unidad coordinante se diseña para lograr un alto nivel de complementariedad con el catión metálico que se pretende detectar<sup>1-4</sup>.

De forma general, las unidades coordinantes para cationes más empleadas son los éteres corona de diversos tamaños y conteniendo átomos dadores de distinta naturaleza (oxígeno, azufre y nitrógeno). Como unidades indicadoras para el desarrollo de receptores cromogénicos de cationes se han empleado una gran variedad de colorantes orgánicos. La idea subyacente en el desarrollo de estos receptores cromogénicos es que la coordinación del catión metálico con la subunidad coordinante sea capaz de inducir cambios en los niveles energéticos del colorante que se verán reflejados en cambios de color. Para ello uno de los heteroátomos que forman parte del macrociclo (generalmente un átomo de nitrógeno) debe formar parte de la estructura electrónica del colorante<sup>5,7</sup>.

Varias familias de colorantes orgánicos han sido empleadas como subunidades indicadoras en el desarrollo de receptores cromogénicos para cationes, aniones y moléculas neutras. Probablemente los colorantes azoicos son los más usados debido a que sus procedimientos sintéticos son sencillos y sus propiedades espectroscópicas están bien definidas. La reacción entre anilinas N,N-disustituidas y una gran variedad de sales diazonio derivadas de anilinas producen colorantes azoicos con bandas de transferencia de carga con absorciones características en la zona visible en el intervalo de 430-480 nm y con colores que van desde el amarillo hasta el rojo<sup>8,9</sup>.

Cambiando los derivados de la anilina por el 2-aminotiazol y el 2-aminobenzotiazol se pueden preparar colorantes azoicos funcionalizados con el anillo de tiazol con bandas retransferencia de carga en el intervalo situado entre los 480 y los 650 nm (con colores que van del naranja al azul oscuro). Estos colorantes azoicos conteniendo anillos de tiazol forman quelatos coloreados con una gran variedad de cationes metálicos de transición ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ) a través de la interacción con los átomos de nitrógeno presentes en el anillo de tiazol y en el grupo azo y con los átomos de oxígenos normalmente presentes en anillos aromáticos. Estos colorantes azoicos conteniendo tiazoles se han empleado para secuestrar cationes contaminantes como el  $\text{Hg}^{2+}$  y el  $\text{Co}^{2+}$  en procesos de regeneración medioambiental. Esta familia de colorantes azoicos también ha sido empleada en procesos de separación de cationes ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ) mediante electroforesis capilar y como agentes enmascarantes en varias determinaciones analíticas. Finalmente, estos colorantes han sido empleados para la determinación colorimétrica de cationes ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ ) debido a que forman quelatos coloreados muy estables. Pese a todas estas aplicaciones los colorantes azoicos conteniendo anillos de tiazol no han sido empleados en el desarrollo de receptores cromogénicos para cationes metálicos basados en conceptos de química supramolecular<sup>10</sup>.



**Esquema 1.** Los seis receptores cromogénicos preparados en este trabajo.

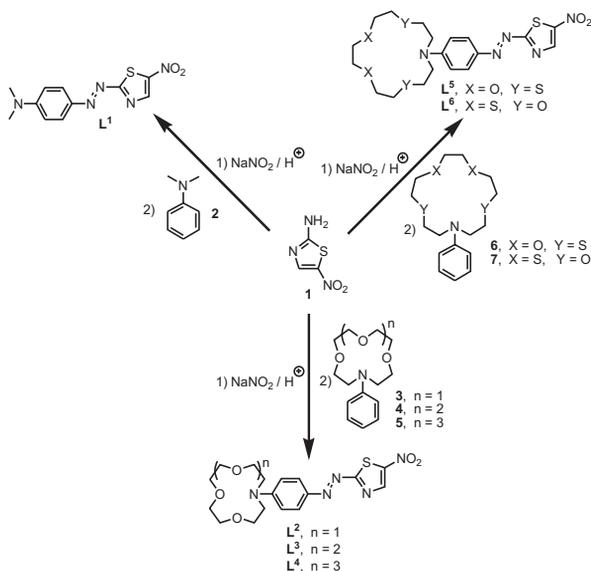
En el presente trabajo se expone la síntesis y los estudios de coordinación con cationes metálicos de seis receptores que contienen un colorante azoico conteniendo un tiazol como subunidad indicadora y varias cavidades macrocíclicas (con diferentes tamaños y formas) como subunidades coordinantes (ver esquema 1). En la mayoría de los casos la respuesta de estos receptores frente a los cationes metálicos de interés no son específicas pero todos los datos obtenidos podrían emplearse para el desarrollo de sistemas multisensores cuyas respuestas podrían ser analizadas por algoritmos matemáticos generando patrones de reconocimiento selectivos. De los seis receptores presentados aquí, cuatro se describen por primera vez ( $L^2, L^4-L^6$ ), mientras que  $L^1$  (que se emplea como modelo ya que no presenta ningún macrociclo en su estructura) y  $L^3$  fueron sintetizados por Dix y Vögtle en 1980 para estudiar su comportamiento de coordinación hacia cationes alcalinos y alcalinotérreos.

#### PARTE EXPERIMENTAL:

Todos los reactivos utilizados son comerciales y se usaron sin purificación. Las reacciones sensibles al aire/agua se llevaron a cabo en material de vidrio seco y en atmósfera de argón. El acetonitrilo se secó con  $CaH_2$  y se destiló antes del uso. Las disoluciones de cationes metálicos en acetonitrilo ( $5,0 \times 10^{-3}$  mol  $dm^{-3}$ ) fueron preparadas empleando sales de perclorato o triflato de los cationes  $Al^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ . Los estudios de protonación de los receptores se realizaron empleando disoluciones de los mismos en acetonitrilo y añadiendo ácido perclórico. Los estudios de fluorescencia se realizaron con disoluciones de los receptores previamente desgasificadas y en presencia de todos los cationes metálicos seleccionados.

El comportamiento UV-visible de los receptores solos y de los receptores en presencia de cationes metálicos se estudió con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 35. La concentración de ligandos empleada en las medidas UV-visible fue de  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $dm^{-3}$  en acetonitrilo. Se registraron espectros UV-visibles en presencia de cantidades equimolares de todos los ligandos y de los cationes metálicos correspondientes.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se realizaron con un espectrómetro Varian Gémini. Se emplearon como referencias internas el TMS y el  $\text{CHCl}_3$  residual que contiene el  $\text{CDCl}_3$ . También se realizaron estudios de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en presencia de protones. En estos estudios de protonación el receptor correspondiente (en concentración  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) se disolvió en acetonitrilo deuterado y valorado con ácido perclórico.



Esquema 2. Síntesis de los receptores  $L^1$ - $L^6$

### Procedimiento general para la síntesis de los receptores $L^1$ - $L^6$

El 2-amino-5-nitrotiazol (1) fue sometido a un proceso de diazotación con  $\text{NaNO}_2$  y  $\text{HCl}$  y, posteriormente, se hace reaccionar con  $N,N$ -dimetilnilina (2) o el fenil-macrocielo correspondiente (3-7) en agua conteniendo ácido acético. Los receptores finales se obtienen en forma de polvos finos de color azul oscuro (ver esquema 2). A continuación, y a modo de ejemplo, se presenta el procedimiento de síntesis completo del receptor  $L^1$ .

**Síntesis de  $L^1$ .** En un matraz esférico se colocó 2-amino-5-nitrotiazol (1,1320 mg, 9,1 mmol) y se disolvió en 50 mL de una mezcla de ácido acético-agua 5:1 (v/v). El crudo se enfrió en baño de hielo y se le añadió  $\text{NaNO}_2$  (628 mg, 9,1 mmol) disuelto en agua (15 mL). Después de 10 minutos  $N,N$ -dimetilnilina (2,1000 mg, 8,26 mmol) disuelta en 50 mL de  $\text{HCl}$ -agua 5:1 (v/v) se agregó goteando al crudo de la reacción. El crudo se dejó reaccionar 30 minutos en baño de hielo y 60 minutos a temperatura ambiente. El crudo de la reacción se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la fase orgánica fue lavada con solución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$ . El crudo se purificó mediante cromatografía en columna utilizando óxido de aluminio como fase estacionaria y  $\text{CH}_3\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_2\text{CN}$  9:1 (v/v) como eluyente. El receptor final  $L^1$  (1373 mg, 4,96 mmol) se aisló como un sólido azul oscuro. Rendimiento: 60%, RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{DMSO-D}_6$ ):  $\delta = 3,20$  (6H, s,  $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ ), 6,77 (2H, d,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7,91 (2H, d,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 8,58 (1H, s, el tiazol). RMN- $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 40,3$ ; 112,7; 143,1; 143,8; 147,0; 154,2; 181,4.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los receptores  $L^1$ - $L^6$  fueron sintetizados mediante una reacción de diazotación entre la sal del diazonio del 2-amino-5-nitrotiazol y la N,N-dimetilanilina (para obtener  $L^1$ ) o con el correspondiente macrociclo bencilado (para obtener  $L^2$ - $L^6$ ). Los macrociclos bencilados conteniendo átomos de oxígeno y de nitrógeno fueron sintetizados mediante el procedimiento de Richman-Atkins que consiste en la desprotonación de la N,N-fenildietanolamina con hidruro sódico seguido de reacción, bajo condiciones de alta dilución, los derivados mesilados del correspondiente polietilenglicol. Los macrociclos que contienen átomos de azufre empleados para obtener los receptores  $L^5$  y  $L^6$ , fueron sintetizados por un procedimiento modificado en el que el 3,6-dioxaoctano-1,8-ditioil y el 3,6-ditiooctano-1,8-diol eran desprotonados con carbonato de potasio e hidruro sódico, seguido de reacción con la N,N-fenildietanolamina dimesilada. Finalmente, la N,N-dimetilanilina (2) y los macrociclos bencilados se trataron con la sal de diazonio obtenida en la reacción 2-amino-5-nitrotiazol (1) con nitrito sódico, dando lugar a los receptores finales.

El espectro de RMN- $^1H$  de los receptores  $L^2$ - $L^6$  muestra los protones del macrociclo en el rango que va de 2,6 a 3,8 ppm con dos zonas claramente definidas para los protones del metileno adyacente a los átomos de azufre (2,6-2,9 ppm) y para los protones de los metilenos adyacentes los átomos de nitrógeno y oxígeno (3,5-3,8 ppm). En la parte aromática del espectro se pueden observar las señales correspondientes al anillo aromático disustituido como dos dobletes centrados a 6,8 y 7,9 ppm, mientras que el protón correspondiente al anillo de tiazol aparece como un singlete centrado 8,6 ppm.

### Comportamiento UV-visible en la coordinación con protones

La estructura de los receptores  $L^1$ - $L^6$  consiste en un anillo de anilina con propiedades dadoras acoplado mediante un grupo azo con un anillo heterocíclico tiazólico que presenta un marcado carácter aceptor. Así, el sistema cromofórico presenta una alta deslocalización electrónica y los compuestos  $L^1$ - $L^6$  muestran una banda de transferencia de carga intramolecular, típica de este tipo de colorantes dador-aceptor, centrada a 575 nm en acetonitrilo ( $c_L = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  con valores de  $\epsilon$  de cercanos  $35000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, estos receptores pueden actuar como di- o tri- bases debido a la presencia en su estructura de cuatro átomos de nitrógeno que podrían ser protonados.

Observando con detenimiento la acidez de estos átomos de nitrógeno podemos deducir que la protonación de nitrógeno del anillo de tiazol está impedida por el hecho de que este átomo de nitrógeno es el menos básico de los cuatro, con constantes de protonación en el rango -1,50 a 0,60 para nitroderivados. Los otros átomos de nitrógeno incluidos en la anilina y en el enlace azo, sí pueden sufrir procesos ácido-base. Las constantes de protonación calculadas para algunos colorantes azoicos llevando anillos de tiazol, están en el rango 1,80-2,80 en agua y en disolventes orgánicos. Debido al hecho que esta familia de receptores presenta más de un sitio de coordinación frente a cationes metálicos (macrociclo, grupo azo y anillo de tiazol) pensamos que, como primera aproximación, el estudio de constantes de protonación podría clarificar las preferencias de coordinación de esta familia de receptores hacia los cationes metálicos de transición.

Empezamos los estudios de protonación con el receptor  $L^1$  que no presenta ningún macrociclo en su estructura y actuará como un compuesto modelo. Las disoluciones del receptor  $L^1$  en acetonitrilo se caracterizan por la presencia de una banda de transferencia de carga centrada a 576,5 nm ( $c_L = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) que, adicionando cantidades crecientes de protones (ácido

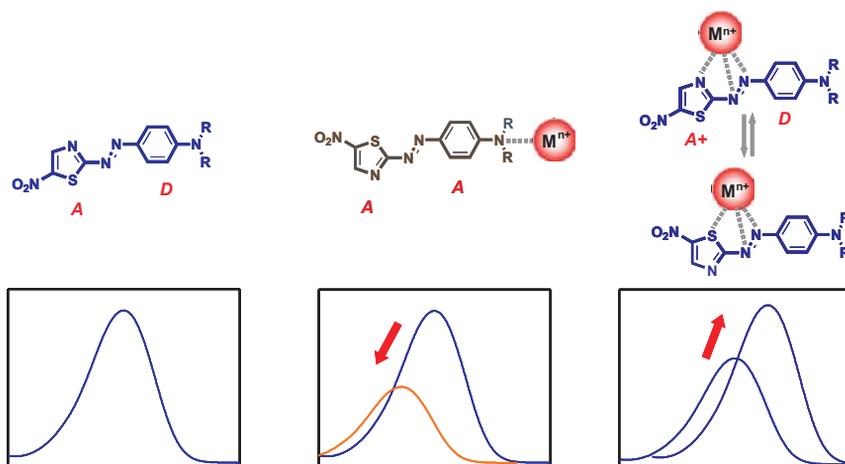
perclórico  $1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  en acetonitrilo), induce un desplazamiento hipsocrómico de 150 nm asociado a una disminución importante de su intensidad. La adición de más equivalentes de protones indujo un pequeño desplazamiento batocrómico (menos de 10 nm) de la banda centrada a 576,5 nm. Estos cambios, asociados al hecho que no se observó ningún punto isobéptico claro en el curso de la valoración, apuntan hacia la presencia de dos equilibrios de protonación para el receptor  $\text{L}^1$ . El primer desplazamiento hipsocrómico se asignó a una protonación preferencial en el nitrógeno de la anilina que cambia su carácter de electrón dador a electrón aceptor, mientras que el segundo cambio se atribuiría a una protonación parcial de uno de los átomos de nitrógeno de la agrupación diazo. El tratamiento de mínimos cuadrados de las curvas de valoración nos permitió calcular un valor de  $\text{pK}_a$  de  $4,77 \pm 0,04$  para el equilibrio de protonación de la N,N-dimetilanilina del receptor  $\text{L}^1$ .

El receptor  $\text{L}^2$  que contiene el macrociclo con tres átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno mostró un comportamiento de protonación similar al observado para  $\text{L}^1$ . En este caso la adición de protones induce una disminución de intensidad en la banda de transferencia de carga (580 nm) apareciendo, al mismo tiempo, una nueva banda de absorción centrada a 370 nm. Este desplazamiento hipsocrómico de aproximadamente 210 nm se atribuye a una coordinación preferencial con el átomo de nitrógeno de la anilina que está incluido en la subunidad macrocíclica. Adicionalmente, la presencia de un punto isobéptico centrado a 450 nm, sugiere fuertemente que la protonación sólo tenga lugar sobre el nitrógeno de la anilina y que los otros átomos de nitrógeno presentes en la estructura de  $\text{L}^2$  no sufren procesos de protonación. Esta protonación preferencial en la anilina es debida al enlace de hidrógeno favorable entre el átomo de nitrógeno protonado y los átomos de los tres oxígenos de la cavidad del macrociclo. El tratamiento de mínimos cuadrados de la curva de valoración nos permitió calcular un valor del  $\text{pK}_a$  de  $6,88 \pm 0,05$  para el equilibrio de la protonación del receptor  $\text{L}^2$ .

Finalmente, las mismas experiencias de valoración se llevaron a cabo con el receptor  $\text{L}^5$  funcionalizado con una subunidad macrocíclica que contiene dos oxígenos y dos átomos de azufre. Soluciones de este receptor en acetonitrilo ( $c_L = 5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) presentan una banda de transferencia de carga centrada a 575 nm que se perturba al añadir cantidades crecientes de protones. Al adicionar protones la banda centrada a 580 nm sufre un desplazamiento batocrómico de aproximadamente 25 nm. Este desplazamiento, y la presencia de dos puntos isobépticos centrados a 565 y 510 nm, es indicativo de la protonación de uno de los átomos de nitrógeno localizado en la parte aceptor de la molécula, probablemente uno de los átomos de nitrógeno del grupo azo. Este hecho se explicaría fácilmente porque en  $\text{L}^5$  el nitrógeno de la anilina está rodeado por dos átomos de azufre voluminosos que desactivan su protonación. De esta experiencia de valoración y por tratamiento de mínimos cuadrados se obtuvo un valor del  $\text{pK}_a$  de  $3,03 \pm 0,01$  para el equilibrio de la protonación del receptor  $\text{L}^5$ .

El comportamiento de los receptores  $\text{L}^1$ ,  $\text{L}^2$  y  $\text{L}^5$  frente a la adición de protones será de gran interés cuando llevemos a cabo experiencias de esta familia de receptores con los cationes de metales de transición. De esta manera un desplazamiento hipsocrómico y una reducción en la intensidad (efecto hipocrómico) de la banda visible podría ser indicativo de la coordinación preferente con el átomo de nitrógeno de la anilina incorporado en las cavidades macrocíclicas, mientras que un desplazamiento batocrómico y un aumento de la intensidad de la banda visible (efecto hipercrómico) podría indicar una coordinación preferente con el nitrógeno o los átomos de azufre localizados en la parte aceptor de del receptor. También la

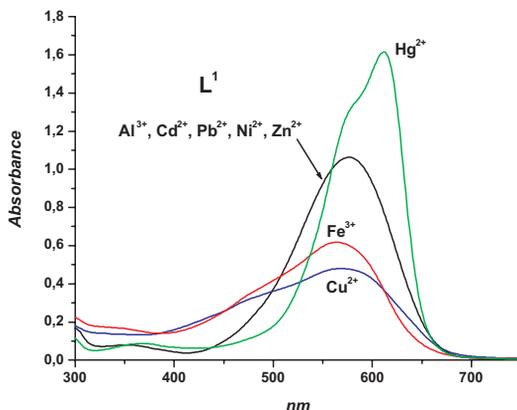
presencia de puntos isobésticos es crucial porque indicaría la presencia de sólo dos especies en el equilibrio de coordinación. La ausencia de puntos isobésticos sería indicativa de la presencia de varios equilibrios de coordinación simultáneos. Las distintas posibilidades de coordinación con cationes metálicos de estos receptores se resume en el esquema 3.



**Esquema 3.** Resumen de las posibles formas de coordinación de cationes metálicos de transición con los receptores azoicos  $L^1-L^0$ .

### Comportamiento UV-visible al coordinar con cationes metálicos de transición

Estos receptores presentan una banda de transferencia de carga intramolecular centrada aproximadamente a 575 nm y están formados por dos grupos con capacidad de coordinar cationes metálicos (el macrociclo y los tres nitrógenos y el azufre del grupo azo y del anillo de tiazol). El átomo de nitrógeno de la anilina forma parte de los macrociclos y del sistema  $\pi$  del colorante. De esta manera, la coordinación de un catión metálico con el par electrónico del nitrógeno de la anilina podría reducir el carácter electrón-donante del átomo de nitrógeno. Este cambio en el carácter electrón-dador induciría una reducción de la conjugación electrónica que se reflejaría en un desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga asociado a una disminución en el coeficiente de la extinción de la banda de absorción centrada en la zona visible. Por otro lado, cuando el catión metálico coordine con los heteroátomos de la parte aceptora del colorante aumentaría el carácter aceptor induciendo un desplazamiento batocrómico junto con un aumento en el coeficiente de la extinción molar de la banda centrada en la zona visible del espectro. Para estudiar el comportamiento de esta familia de receptores en presencia de cationes metálicos ( $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ) se registraron los espectros UV-visible y se determinaron sus constantes de coordinación mediante valoraciones.

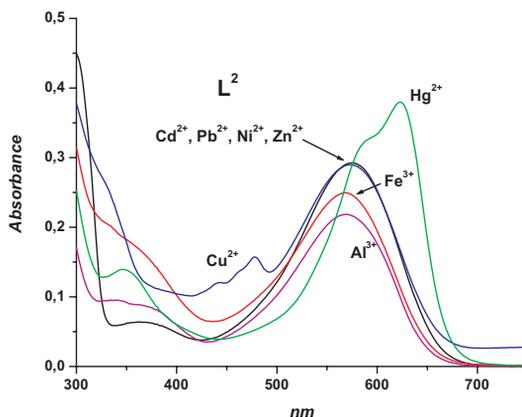


**Figura 1** Comportamiento UV-visible del receptor  $L^1$  en acetonitrilo ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $dm^{-3}$ ) en presencia de un equivalente de catión metálico

Las soluciones del receptor  $L^1$  en acetonitrilo ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $dm^{-3}$ ) presentan una banda de absorción en la zona visible centrada a 575 nm con un coeficiente de extinción de  $21500 M^{-1} cm^{-1}$ . Este hecho se reflejó en el color violeta oscuro que presentan sus soluciones. Al adicionar cantidades equimolares de los cationes  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Zn^{2+}$  se observaron cambios despreciables en el perfil del espectro UV-visible (figura 1). Esto es indicativo de que no existe ningún tipo de interacción entre estos cationes y el receptor  $L^1$ . La adición de cantidades equimolares de  $Hg^{2+}$  indujo un desplazamiento batocrómico en la banda visible hasta los 610 nm con un hombro centrado a 582 nm indicativo de la coordinación selectiva con la parte aceptora de la molécula (probablemente con los átomos de nitrógeno de la mitad azo y con el átomo de azufre del anillo del tiazol). La adición de los cationes  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  inducen desplazamientos hipsocrómicos (a 563 y 568 nm para  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente) y efectos hipocrómicos (disminución en intensidad de 40 y 53% para  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente), indicativos de una coordinación preferente con el átomo de nitrógeno dador de la anilina. Esos cambios observados se reflejaron en el color de las disoluciones de  $L^1$  que cambiaron del violeta oscuro al azul, rojo-magenta y magenta para  $Hg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente. La adición de cantidades crecientes del catión  $Hg^{2+}$  a las soluciones de acetonitrilo de  $L^1$  dio puntos isobésticos claros. La presencia de estos puntos isobésticos es indicativo de la formación de un solo complejo con estequiometría 1:1 (catión:receptor). Mediante la monitorización de los cambios de la banda centrada a 610 nm al adicionar  $Hg^{2+}$ , y a través del tratamiento de mínimos cuadrados del perfil de la valoración, se obtiene un valor del logaritmo de la constante de estabilidad para la formación del complejo  $[Hg(L^1)]^{2+}$  de  $6,1 \pm 0,2$ . Valoraciones análogas con  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$  (registrando los cambios a 612 nm) se obtuvieron los logaritmos de las constantes de estabilidad de los complejos 1:1 de  $4,68 \pm 0,02$  y  $4,65 \pm 0,04$  para el  $Fe^{3+}$  y  $Cu^{2+}$ , respectivamente.

El receptor  $L^2$  presenta una cavidad macrocíclica con tres átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno unidos por cuatro puentes etilénicos. De nuevo las disoluciones del ligando en acetonitrilo presentaron un color violeta debido a la presencia de una banda de transferencia

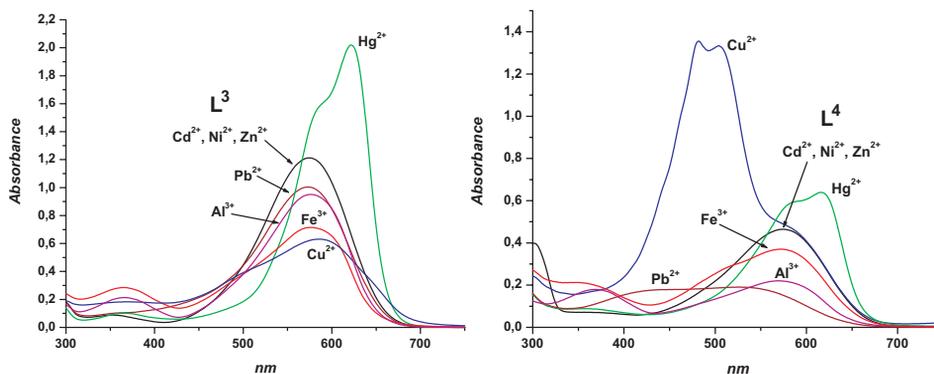
de carga centrada a 577 nm. La respuesta presentada por disoluciones de  $L^2$  al adicionar cantidades equimolares de cationes metálicos es bastante similar a la observada para  $L^1$  ya que sólo la adición de  $Hg^{2+}$  induce desplazamientos batocrómicos indicativos de coordinación con la parte aceptora del receptor como puede observarse por la aparición de una nueva banda centrada a 608 nm (figura 2). De nuevo la presencia de puntos isobésticos indicó la formación de un complejo de estequiometría 1:1 entre  $Hg^{2+}$  y  $L^2$  con una constante de estabilidad de  $5,7 \pm 0,3$  obtenida a partir de los datos de la valoración. La adición de  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ , los cationes más cargados y con el radio iónico más pequeño (0,64 y 0,50 Å para  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ ), respectivamente, inducen desplazamientos despreciables (9 y 7 nm para  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$ ) en la posición de la banda visible, pero la intensidad disminuye de forma significativa. Considerando el pequeño tamaño del anillo macrocíclico que está presente en  $L^2$  los cambios en la banda visible observados al adicionar los cationes  $Fe^{3+}$  y  $Al^{3+}$  podrían deberse a una coordinación débil de estos cationes metálicos con el macrociclo. De los tres cationes sólo el  $Al^{3+}$  da puntos isobésticos en las experiencias de valoración, lo que nos permitió, a través del tratamiento de mínimos cuadrados de la curva de valoración, calcular un logaritmo para la constante estabilidad (del complejo de estequiometría 1:1) de  $5,12 \pm 0,03$ . Los cambios de color más significativos se observaron con la adición de  $Cu^{2+}$  ya que la disolución pasó de azul a marrón. La banda centrada a 574 nm permanece inalterada, pero la aparición de una nueva banda de absorción centrada a 482 nm podría ser la causante del cambio de color observado.



**Figura 2** Comportamiento UV-visible del receptor  $L^2$  en acetnitrilo ( $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $dm^{-3}$ ) en presencia de un equivalente de catión metálico

Quando estudiamos los receptores  $L^3$  y  $L^4$  que contienen las agrupaciones macrocíclicas más grandes se observó un cambio en la selectividad hacia el catión  $Pb^{2+}$  (figura 3). El receptor  $L^3$  contiene un átomo de oxígeno y un puente etilénico más que el macrociclo del receptor  $L^2$ . El comportamiento UV-visible del receptor  $L^3$  es bastante similar al presentado por los receptores  $L^1$  y  $L^2$  con desplazamientos despreciables y efecto hipocrómico (17, 21 y 40% de reducción para  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ ), respectivamente, en la adición de un equivalente de  $Pb^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$ . Estas pobres respuestas al adicionar estos cationes podrían atribuirse a las

interacciones débiles con el macrociclo. Es de destacar que el catión  $\text{Pb}^{2+}$  no coordina muy bien con las unidades macrocíclicas de los receptores  $\text{L}^1$  y  $\text{L}^2$  porque tiene el radio iónico más grande (1,19 Å), si se compara con los otros cationes ensayados. Aumentando el tamaño del macrociclo, como sucede en los receptores  $\text{L}^3$  y  $\text{L}^4$ , se induce una respuesta selectiva hacia el catión  $\text{Pb}^{2+}$  porque encaja perfectamente en la cavidad macrocíclica presente en estos receptores. Sólo el  $\text{Al}^{3+}$  da puntos isobésticos claros en la valoración, lo que nos permitió obtener una constante de estabilidad de  $4,5 \pm 0,2$  para la formación de complejo con estequiometría 1:1. La falta de puntos isobésticos en los perfiles de las valoraciones obtenidas con la adición de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  impide obtener las constantes de estabilidad. Este hecho podría ser debido a la formación simultánea de los complejos de estequiometría 1:1 y 2:1 (catión:receptor). La respuesta de  $\text{L}^3$  en la adición de  $\text{Cu}^{2+}$  es bastante diferente porque este catión indujo un pequeño desplazamiento hacia el rojo de la banda visible de 570 a 580 nm junto con una reducción de la intensidad de la banda (48%). De nuevo la adición del  $\text{Hg}^{2+}$  indujo a un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga hasta los 618 nm obteniéndose, del ajuste de la curva de valoración, un logaritmo de la constante de estabilidad de  $6,2 \pm 0,2$  para la formación de  $[\text{Hg}(\text{L}^3)]^{2+}$ . Estos desplazamientos hacia el rojo, obtenidos en presencia de los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Hg}^{2+}$ , podrían deberse a la coordinación preferente con la mitad aceptora de los receptores.

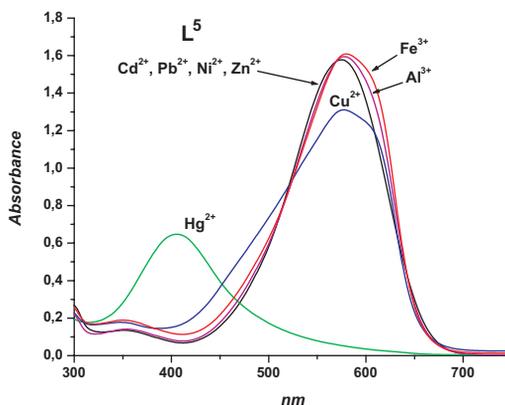


**Figura 3.** Comportamiento UV-visible del receptor  $\text{L}^3$  y  $\text{L}^4$  en acetonitrilo ( $5,0 \times 10^{-3}$  mol  $\text{dm}^{-3}$ ) en presencia de un equivalente de catión metálico

Por su parte, el receptor  $\text{L}^4$  presenta la cavidad macrocíclica más grande con 5 átomos de oxígeno, un átomo de nitrógeno y 6 puentes etilénicos. La adición de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  a disoluciones del receptor  $\text{L}^4$  en acetonitrilo induce cambios similares a los obtenidos con  $\text{L}^3$ . Así, se obtuvo una reducción en los coeficientes de extinción (13 y 55% para el  $\text{Fe}^{3+}$  y el  $\text{Al}^{3+}$ ), respectivamente, con cambios despreciables en la posición de la banda visible (figura 3). Esto indica una coordinación débil con el átomo de nitrógeno dador incorporado en la cavidad del macrociclo. Al igual que con los receptores  $\text{L}^1$ - $\text{L}^3$ , la adición de  $\text{Hg}^{2+}$  a disoluciones del receptor  $\text{L}^4$  en acetonitrilo indujo un desplazamiento hacia el rojo de la banda visible (43 nm). El resultado más selectivo con  $\text{L}^4$  se obtiene en presencia del catión  $\text{Pb}^{2+}$  ya que este receptor presenta la cavidad macrocíclica más grande y el  $\text{Pb}^{2+}$  es capaz de acomodarse completamente

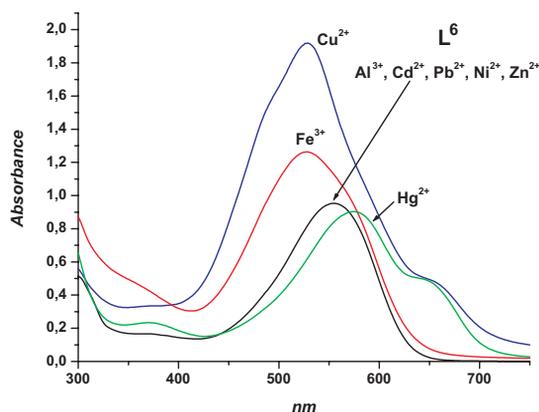
en su interior. De hecho, la adición de cantidades equimolares de  $\text{Pb}^{2+}$  indujo un desplazamiento hacia el azul de 100 nm en la banda de transferencia de carga (de 575 a 475 nm) junto con una importante reducción (70%) en el coeficiente de extinción molar. Esto indica claramente un alto grado de complementariedad entre el macrociclo presente en  $\text{L}^4$  y el catión  $\text{Pb}^{2+}$ . Ciertamente, el efecto más impresionante se observó al adicionar cantidades equimolares del catión  $\text{Cu}^{2+}$  porque se obtuvo una nueva banda centrada a 493 nm. Este hecho se reflejó en un cambio de color del violeta a castaño-rojo. El desplazamiento hipsocrómico podría ser indicativo de coordinación preferencial del macrociclo, pero el hecho de que también se observa un aumento en la intensidad de la banda parece indicar coordinación con la parte aceptora del receptor.

La selectividad hacia el catión tiofilico  $\text{Hg}^{2+}$  se logró introduciendo átomos de azufre en el anillo macrocíclico. Teniendo presente este hecho se sintetizaron los receptores  $\text{L}^5$  y  $\text{L}^6$  que contienen dos azufres, dos oxígenos y un átomo de nitrógeno ligados por medio de cinco puentes etilénicos en la subunidad macrocíclica. Las soluciones del receptor  $\text{L}^5$  en acetonitrilo presentan una banda de transferencia de carga centrada a 578 nm con coeficiente de extinción molar de  $32300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  responsable del color violeta observado (figura 4). La adición de cantidades equimolares de  $\text{Hg}^{2+}$  induce un pronunciado desplazamiento hacia el azul en la banda de transferencia de carga (406 nm), asociado con un cambio del color azul hacia amarillo pálido. Este desplazamiento hacia el azul, junto con un marcado efecto hipocrómico (60%), es indicativo de que el  $\text{Hg}^{2+}$  coordina con el macrociclo. La presencia de dos átomos de azufre cerca del átomo de nitrógeno de la anilina, que está incluido en la estructura electrónica del colorante, son los causantes de la coordinación fuerte de  $\text{Hg}^{2+}$  con el macrociclo. Esta coordinación fuerte con la subunidad macrocíclica se refleja en la constante de estabilidad medida para la formación del complejo  $[\text{Hg}(\text{L}^5)]^{2+}$  que es de  $6,6 \pm 0,3$ . Este comportamiento es claramente diferente al presentado por los receptores  $\text{L}^1$ - $\text{L}^4$  que al adicionar  $\text{Hg}^{2+}$  se observó un desplazamiento hacia el rojo debido a una coordinación preferente con el nitrógeno y los átomos de azufre presentes en la parte aceptora de los receptores. Esta coordinación con la parte aceptora también se reflejó en los valores más pequeños de las constantes de estabilidad medidas con  $\text{L}^1$  y  $\text{L}^3$ .



**Figura 4.** Comportamiento UV-visible del receptor  $\text{L}^5$  en acetonitrilo ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) en presencia de un equivalente de catión metálico

La adición de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  a disoluciones de  $\text{L}^5$  también indujo un comportamiento diferente al obtenido con los receptores  $\text{L}^1$ - $\text{L}^4$  ya que en lugar de dar desplazamientos hipsocrómicos (coordinación preferente con el anillo de tiazol y el grupo azo) se obtienen pequeños desplazamientos batocrómicos (unos 5 nm) junto con ligeros aumentos de intensidad. La presencia de dos átomos de azufre voluminosos en las cercanías del átomo de nitrógeno dados podría evitar la interacción con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ . En el caso de  $\text{Cu}^{2+}$  se observó sólo una disminución en el coeficiente de extinción molar (17%). El perfil de las valoraciones del receptor  $\text{L}^5$  con  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  no mostró puntos isobésticos claros debido a la formación simultánea de más de un complejo y no pudieron medirse constantes de estabilidad. Como puede verse en la figura 4, el receptor  $\text{L}^5$  actúa como un sensor del cromogenico selectivo para el catión  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figura 5.** Comportamiento UV-visible del receptor  $\text{L}^6$  en acetnitrilo ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) en presencia de un equivalente de catión metálico

Al cambiar del receptor  $\text{L}^5$  al receptor  $\text{L}^6$ , donde los dos átomos de azufre se localizan lejos del átomo de nitrógeno separados por dos átomos de oxígeno y dos puentes etilénicos, la coordinación hacia el  $\text{Hg}^{2+}$  es bastante diferente (figura 5). La banda de transferencia de carga centrada a 560 nm sufre un desplazamiento hasta 570 nm apareciendo un hombro ancho centrado a 650 nm. Este desplazamiento hacia el rojo indujo un cambio de color de la disolución inicial violeta a azul oscuro y parece ser indicativo de coordinación preferente con la parte aceptora de la unidad indicadora. No obstante, la presencia de una pequeña banda centrada a 375 nm podría indicar una coordinación parcial con el macrociclo. La lejanía de los átomos de azufre del nitrógeno anilínico podría ser la causante de la respuesta colorimétrica débil observada. La coordinación del  $\text{Hg}^{2+}$  con los átomos de azufre no es capaz de modificar los niveles energéticos del colorante ya que la interacción del catión metálico con el par electrónico del nitrógeno anilínico sería despreciable. De los otros cationes sólo la respuesta de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  presenta algo de interés. La adición de cantidades equimolares de estos dos cationes indujo desplazamientos hacia el azul de 560 a 525 nm junto con un aumento de la intensidad de emisión en la banda visible (más grande para  $\text{Cu}^{2+}$  que para  $\text{Fe}^{3+}$ ).

### CONCLUSIONES

En este trabajo se han sintetizado seis receptores conteniendo agrupaciones macrocíclicas de diversos tamaños y conteniendo distintos tipos de heteroátomos (oxígeno, azufre, nitrógeno) como unidades coordinantes y un colorante azoico derivado del tiazol como unidad indicadora. Los espectros UV-visible de estos receptores se caracterizan por la presencia de una banda de transferencia de carga centrada a 575 nm y que es responsable del color azul que presentan sus disoluciones en acetonitrilo. Se ha estudiado el comportamiento UV-visible de estos receptores en presencia de protones y de ciertos cationes metálicos. Dependiendo de la naturaleza del catión metálico se observan dos tipos de coordinación: (i) con el macrociclo y (ii) con los heteroátomos presentes en la parte aceptora (colorante) de los receptores. Los resultados más destacados se han obtenido para los receptores  $L^4$  y  $L^5$  en presencia de los cationes  $Pb^{2+}$  y  $Hg^{2+}$ , respectivamente.

### BIBLIOGRAFÍA

1. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **1997**
2. M.E. Padilla-Tosta, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, M.J.L. Tendero, *Chem. Commun.* **1997**
3. J.M. Lloris, R. Martínez-Máñez, M.E. Padilla-Tosta, T. Pardo, J. Soto, P.D. Beer, J. Cadman, D.K. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 2359-2369;
4. R. Martínez-Máñez, *Chem. Rev.*, 2003, *103*, 4419-4476.
5. A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1713-1734;
6. L. Fabbrizzi, M. Lichelli, G. Rabaioli, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *205*, 85-108;
7. G. Lu, J. E. Grossman, J. B. Lambert, *J. Org. Chem.*, **2006**,
8. N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen, J. B. Ponder, K. S. Suslick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 4528-4532
9. M. H. Lim, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 41-51.
10. D. Jiménez, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. V. Ros-Lis, J. Soto, A. Benito, E. García-Breijo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2393-2403.

## CUANTIFICACIÓN DE $\kappa$ Y $\lambda$ -CARRAGENANOS A PARTIR DE LA MACROALGA *Chondracanthus chamissoi*

Salas de la Torre, Norma<sup>\*1</sup>; Córdova Castañeda, César<sup>2</sup>; Lengua Calle, Rosa<sup>1</sup>; Anaya Meléndez, Fernando<sup>1</sup>

### RESUMEN

La obtención de  $\kappa$ -carragenano y  $\lambda$ -carragenano está en función de la selección adecuada de algas, identificación correcta de las fases de vida, control de parámetros como: temperatura, pH, tiempo y concentración de soluciones.

El proceso de extracción se basa en la solubilidad en agua caliente e insolubilidad en solventes orgánicos polares.

La fase gametofita es punto de partida para la producción de  $\kappa$ -carragenano y la fase esporofita se orienta a la producción de  $\lambda$ -carragenano.

La capacidad gelificante ( $\kappa$ -carragenano) y el comportamiento viscosante ( $\lambda$ -carragenano) son características que se aplican para gelificar o espesar sistemas acuosos.

La fracción gelificante obtenida se empleó en la formulación de productos lácteos. El  $\kappa$ -carragenano obtenido en laboratorio reemplazó a Lactogel FL610 y Lactogel PS451 en la formulación de flan y pudín obteniendo excelente consistencia, textura, sabor, color y bajo en contenido de calorías. Puede emplearse como estabilizante en el procesamiento de néctares en reemplazo de carboximetilcelulosa. La leche chocolatada elaborada con  $\lambda$ -carragenano confirma que carragenanos provenientes de la fase de vida tetraspórica imparte mayor viscosidad a las suspensiones.

**Palabras clave:** carragenanos, chondracanthus, polisacáridos, fracción gelificante

## CUANTIFICATION OF $\kappa$ AND $\lambda$ -CARRAGEENAN FROM *Chondracanthus chamissoi* MACROALGAE

### ABSTRACT

Obtaining  $\kappa$ -carrageenan and  $\lambda$ -carrageenan is a function of the proper selection of algae, correct identification of the stages of life, control of parameters such as temperature, pH, time, concentration of solutions.

The extraction process is based on solubility in hot water and insolubility in polar organicsolvents.

Gametophyte phase is a starting point for the production of  $\kappa$ -carrageenan and phase sporophitic is geared to the production of  $\lambda$ -carrageenan. }

The gelling capability ( $\kappa$ -carrageenan) and viscosante behaviour ( $\lambda$ -carrageenan) are characteristics that apply to gellify or thicken aqueous systems.

The gelling fraction obtained was used in the formulation of dairy products. The  $\kappa$ -carrageenan obtained in the laboratory replaced Lactogel FL610 and Lactogel PS451 in the formulation of custard pudding and excellent consistency, texture, flavor, color and low calorie content. It can be used as a stabilizer in the processing of nectars replacing

<sup>\*1</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química- UNMSM

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Biológicas- UNMSM<sup>2</sup>.

Ciudad Universitaria, Av. Venezuela S/N, Lima- Perú. nsalasd@hotmail.com

carboxymethylcellulose. Chocolate milk produced with  $\lambda$ -carrageenan confirms that carrageenan coming from the tetraspores stage of life imparts a higher viscosity to the suspensions.

**Key words:** carrageenan, chondracanthus, polysaccharides, fraction gelling.

## INTRODUCCIÓN

Las algas marinas se caracterizan por su riqueza en oligoelementos, proteínas, vitaminas, yodo, fósforo, potasio, que no son frecuentes en otros alimentos; pero su gran riqueza está en los hidrocoloides que posee, considerados nutraceuticos.

Las algas rojas contienen polisacáridos complejos denominados ficocoloides<sup>1</sup> (carragenanos) cuyas propiedades dependen en gran medida de los cationes a los que se asocian; así pueden formar geles firmes en presencia del catión potasio ( $\kappa$ -carragenano) o fracciones no gelificantes ( $\lambda$ -carragenano) debido a su alto grado de sulfatación.

*Chondracanthus chamissoi*, alga rodophyta que abunda en la costa sur del Pacífico de aguas templadas (bahía de San Nicolás, laguna Grande, playa Mendieta, Pisco), de la que se extrae  $\kappa$ -carragenano,  $\lambda$ -carragenano,  $\iota$ -carragenano y  $\mu$ -carragenano; poseen propiedades antivirales, antilipogénicas e hipolipemiantes<sup>1,2</sup>, según diversos autores; así, Baba y colaboradores<sup>1</sup> lograron inhibir la replicación de algunos virus en dextran sulfato; posteriormente, Fuertes C.<sup>3</sup> propone que todo polisacárido sulfatado tiene efectos similares o superiores frente a diversos virus con una ventaja manifiesta para los polisacáridos naturales. Posteriormente se ensaya con la fracción soluble  $\lambda$ -carragenano extraída de *Chondracanthus chamissoi* en su fase femenina y tetraspórica, y se observa que posee gran actividad inhibitoria de la replicación viral del virus de inmunodeficiencia adquirida, VIH. La fracción insoluble gametofita  $\kappa$ -carragenano, muestra menos actividad inhibitoria viral<sup>2</sup>.

En el Perú no existe industria procesadora de carragenanos siendo importada de Estados Unidos de Norteamérica, Japón, Francia, Canadá, Dinamarca y Chile. Si existen tres empresas que se dedican a la extracción y comercialización del alga fresca, refrigerada, congelada y seca; éstas son: Crosland Técnica S.A., Peruvian Seaweeds S.R.L. y Vidal Vidal Elio.

*Chondracanthus chamissoi* es extraída del submareal y exportada principalmente a países asiáticos (Japón) para su transformación y consumo directo (Gil-Kodaka, 2002).

## PARTE EXPERIMENTAL

El proceso de extracción de carragenanos<sup>3</sup> se basa en dos propiedades fundamentales de los mismos:

- Su solubilidad en agua caliente.
- Su insolubilidad en solventes orgánicos polares.

Las algas *Chondracanthus chamissoi* con estructuras reproductivas maduras se recolectaron del submareal en la bahía de Paracas por los miembros del grupo de investigación que encabeza el profesor César Córdova, y trasladadas a planta piloto de la Facultad de Química e Ingeniería Química para ser separadas en sus fases de vida: (tabla 1).

- Fase gametofito femenino,
- Fase gametofito masculino,
- Fase tetraspórica,
- Cuarto grupo (mezcla de las fases), 4to G

### Etapa de preparación de las algas.

Las algas clasificadas en sus fases de vida son lavadas para remover materia extraña, y enjuagadas repetidamente con agua destilada. Posteriormente se somete a secado hasta peso constante y por fases. Se procedió luego a molienda grosera.

Las algas molidas son sometidas a hidratación con agua destilada y agitación constante. Se enjuagó repetidamente para extraer pigmentos y sales, así tenemos las preparadas para la extracción.

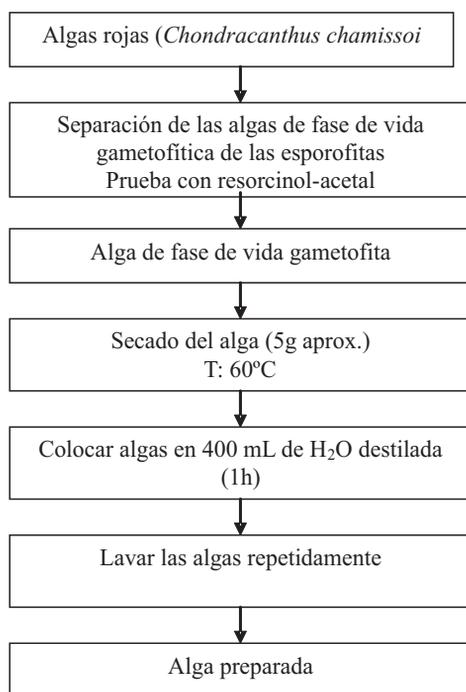


Gráfico 1. Preparación de algas  
Fuente: Elaboración propia

### Etapa de extracción de $\kappa$ -carragenano (Tratamiento alcalino en frío).

Para el proceso de extracción se ha empleado el método modificado de Craige y Leigh (1978)<sup>4,5,6</sup> siendo adaptado con algunas variantes por la responsable del proyecto.

Las algas preparadas son tratadas con hidróxido de potasio al 6% p/p con agitación vigorosa para promover la extracción total de polisacárido. Deberán permanecer en la solución alcalina durante 24 horas. Evacuar parte de la solución alcalina dejando un remanente que cubra solamente las algas por otro tiempo igual.

Se retiran las algas de la solución alcalina y se observa el agua remanente, presenta un matiz amarillo intenso.

Seguidamente se colocan las algas en sacos de muselina o nylon de doble tramo y se sumergen en agua destilada repetidamente y se deja por 12 horas.

Estirar las algas en forma uniforme en bandejas de acero inoxidable y llevar a congelación por 12 horas y descongelarlas. Repetir este paso.

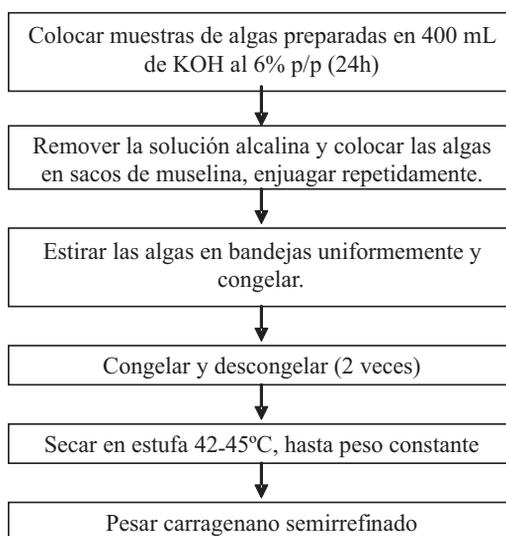


Gráfico 2. Tratamiento alcalino

Fuente: Adaptado de Cristian Bulboa Contador<sup>7</sup> – Universidad de Sao Paulo

### **Etapa de fraccionamiento<sup>7</sup>.**

El carragenano semirrefinado es hidratado con agua destilada y dejado en reposo. Luego se lleva a bañomaría a 80 °C durante dos horas. Separar las fases por filtración al vacío. La fracción gelificante es insoluble y es retenido en el filtro; esta fracción es tratada con cloruro de potasio al 0,20 % p/p y posteriormente se extiende en bandejas de acero inoxidable para llevarla a congelación. Congelar y descongelar (2 veces). Secar en estufa a 42 – 45 °C por 24 horas, aproximadamente. El polvo obtenido de color blanco debe pesarse para calcular el rendimiento de  $\kappa$ -carragenano.

Por otro lado, el filtrado (fracción no gelificante), es tratada con 2-propanol, coagulando completamente. Esta fracción es extendida en bandejas de acero inoxidable y llevadas a secado a 45 °C hasta peso constante. Pesarse el  $\lambda$ -carragenano para efectos de hallar el rendimiento.

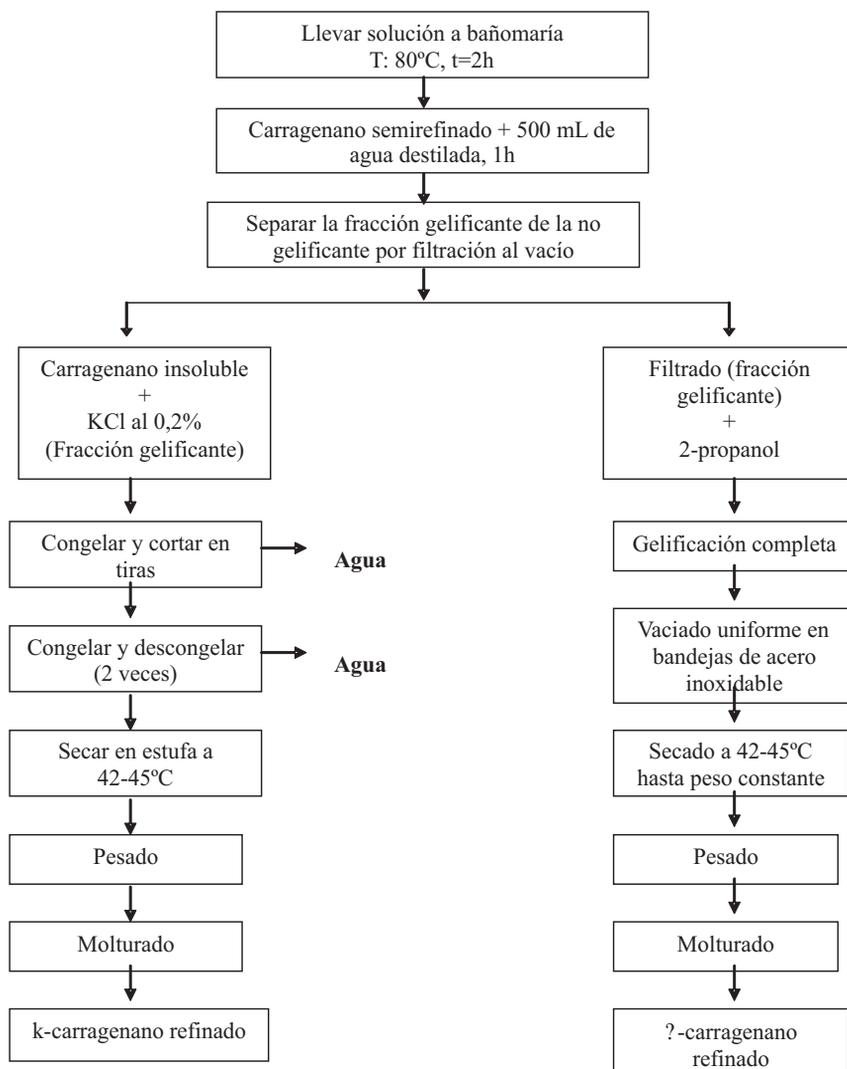


Gráfico 3. Fraccionamiento

Fuente: Adaptado de Cristian Bulboa Contador<sup>7</sup> - Universidad de Sao Paulo.

**RESULTADOS****Tabla 1. Rendimiento de carragenano semi-refinado**

Muestra	Peso de muestra (g)	Peso carragenano semirrefinado(g)	Rendimiento (%)
1 -(♀)	5,000	2,6213	52,4
2 -(♂)	5,000	2,2923	45,8
3 -(⊕)	4,624	3,0383	65,7
4 -(4to G)	5,000	1,9109	38,2

**Tabla 2. Peso de  $\kappa$ -carragenano y  $\lambda$ -carragenano**

Muestra	Peso de muestra (g)	Peso (g) carragenano semirrefinado	Peso (g) k-carragenano	Peso(g) $\lambda$ -carragenano
1 -(♀)	5,000	2,6213	1,8138	0,8075
2 -(♂)	5,000	2,2923	1,7690	0,5233
3 -(⊕)	4,624	3,0383	0,9445	2,0938
4 -(4to G)	5,000	1,9109	1,1475	0,7633

**Tabla 3. Rendimiento de  $\kappa$ -carragenano**

Muestra	Peso muestra (g)	Peso (g) k-carragenano	Rendimiento (%)
1 -(♀)	5,000	1,8138	36,2
2 -(♂)	5,000	1,7690	35,4
3 -(⊕)	4,624	0,9445	20,4
4 -(4to G)	5,000	1,1475	23,0

**Tabla 4. Rendimiento de  $\lambda$ -carragenano**

Muestra	Peso muestra (g)	Peso (g) $\lambda$ -carragenano	Rendimiento (%)
1 -(♀)	5,000	0,8075	16,15
2 -(♂)	5,000	0,5233	10,5
3 -(⊕)	4,624	2,0938	45,3
4 -(4to G)	5,000	0,7633	15,2

## DISCUSIÓN

### **Fracción gelificante (κ-carragenano) y fracción no gelificante (λ-carragenano).**

La fracción gelificante es capturada en el filtro y tratada con cloruro de potasio formándose el gel consistente. El mecanismo de gelificación se presenta porque las moléculas de carragenano desarrollan estructuras helicoidales que reaccionan entre sí creando una red tridimensional.

De la tabla 3 se observa que el mayor rendimiento en κ-carragenano presenta la muestra que corresponde a fase gametofito femenino (36,2 %) seguida de la muestra de fase gametofito masculino (35,4 %).

La fracción que pasa a través del filtro, corresponde a la fracción no gelificante, siendo tratada con 2-propanol, coagulando completamente. De la tabla 4 se desprende que el mayor rendimiento en λ-carragenano, corresponde a la fase esporofita (45,3%).

La capacidad gelificante (κ-carragenano) y el comportamiento viscosante (λ-carragenano) son características que los hacen útiles como estabilizantes o gelificantes de sistemas acuosos. Los carragenanos manifiestan un comportamiento reológico óptimo y cualidades organolépticas deseables.

Son muy amplias las aplicaciones de κ-carragenano como gelificante, en postres lácteos, helados y otros:

- Milkshake, flanes y pudines: kappa le imparte buena consistencia.
- Crema de queso: kappa le da estabilidad y previene la sinéresis.
- Leche evaporada: Se emplea para evitar la separación de fases.
- Alimentos para infantes: kappa estabiliza la grasa y las proteínas en formulaciones que emplean leche y/o soya.
- Yogurt: kappa actúa como estabilizante y mejora la consistencia.

Las aplicaciones de λ-carragenano como viscosante, son múltiples, resaltando en la leche chocolatada, a la que mejora su textura.

## CONCLUSIONES

- La identificación de las fases se realizó visualmente y químicamente mediante el método del resorcinol-acetal, que después de bañomaria se observa la coloración y se concluye:
  - Matiz rojo oscuro, corresponde a alga en fase de vida gametofita.
  - Matiz color rosado, se trata de alga en fase de vida esporofita.
- Las unidades galactosa sulfatada en posición C6 han sido convertidas en unidades 3,6 anhidrogalactosas mediante tratamiento alcalino.
- De la tabla 1 se concluye que la fase tetraspórica presenta mayor proporción de carragenano semirrefinado y la mínima corresponde al 4to Grupo (mezcla de fases).
- La fracción gelificante se debe a las moléculas de κ-carragenano que desarrollan estructuras helicoidales que reaccionan entre sí creando una red tridimensional. En la tabla 3 observamos el rendimiento de κ-carragenano que alcanza al 36,2 % para la fase gametofito femenino y 35,4 % para la fase gametofito masculino.
- La fracción no gelificante (λ-carragenano) alcanza el mayor rendimiento 45,3 % que corresponde a la fase tetraspórica como se observa en la tabla 4.
- La costa sur del Pacífico (Pisco) de aguas templadas posee condiciones climáticas muy especiales para el cultivo de estas algas (rodophitas), materia prima para la producción de hidrocoloides de múltiples aplicaciones en la industria alimentaria, farmacéutica, odontológica, textil, curtiembre.

- Baba y colaboradores<sup>1</sup> lograron inhibir la replicación de algunos virus en dextransulfato, posteriormente Fuertes C.<sup>3</sup> propone que todo polisacárido sulfatado tiene efectos similares o superiores frente a diversos virus con una ventaja manifiesta para los polisacáridos naturales. Posteriormente se ensaya con la fracción soluble lambda carragenano extraída de *Chondracanthus chamissoi* en su fase esporofítica y se observa que posee gran actividad inhibitoria en la replicación viral del VIH.

### AGRADECIMIENTO

Al Consejo Superior de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por la financiación otorgada.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Bixler H., Kevin Johndro, Falshaw R. (2001). Kappa-2 carrageenan: Structure and performance of commercial extracts. Performance in two simulated dairy applications. *Food Hydrocolloids*. Pg. 619–630.
2. Alama Vallejos E., Aojalla R. Estudio del Efecto hipolipemiante de polisacáridos sulfatados de la fase tetraspórica del alga *chondracanthus chamissoi* en conejos (Tesis). Facultad de Farmacia y Bioquímica. U.N.M.S.M.
3. Fuertes C. (1998). Polisacáridos sulfatados de algas marinas, elucidación estructural, actividad antiviral frente al virus del VIH. (Tesis). Facultad de Farmacia y Bioquímica. U.N.M.S.M.
4. Falshaw R., Bixler H.J., Johndro K. (2001). Structure and performance of commercial kappa–2 carrageenan extracts. *Food Hydrocolloids*. Pg. 441–452.
5. Falshaw R., Bixler H. J., Johndro K., Structure and performance of commercial K-2 carrageenan extracts. Part. III. Structure analysis and performance in two dairy applications of extracts from the New Zealand red Seaweed, *Gigartina atropurpurea*. (2003). *Food Hydrocolloids*. Pg. 129–139.
6. Suqueyama Mihagui H. L. (1978). Extracción de carragenina a partir del alga *Gigartina chamissoi*. (Tesis) Universidad Nacional Agraria La Molina.
7. Bulboa C., Macchiavello J. (2006). Cultivo de Frondas cistocárpicas, tetraspóricas y vegetativas de *Chondracanthus chamissoi* en dos localidades del norte de Chile. Departamento de Biología Marina. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad Católica del Norte, Coquimbo, Chile.

## DIFRACCIÓN DE ELECTRONES DEL COMPUESTO $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$

J. C. González<sup>1</sup>, L. De los Santos V.<sup>2</sup>, J. Feijoo<sup>1</sup>, A. Osorio<sup>3</sup>, A. Bustamante<sup>1</sup>

### RESUMEN

La difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión es un poderoso método para el análisis de la estructura cristalina de la cerámica superconductora  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ , sintetizada por el método Sol-Gel. Indexamos el patrón de difracción de electrones para analizar la estructura cristalina, deduciéndose a partir de éste, los ángulos de difracción de determinados planos importantes pertenecientes al sistema tetragonal.

**Palabras clave:** cerámica superconductora,  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ , Indexación del patrón de difracción de electrones.

## ELECTRON DIFFRACTION OF THE COMPOUND $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$

### ABSTRACT

Electron diffraction via the transmission electron microscope is a powerful method for analyzing the crystal structure of the superconducting material  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ , synthesized by Sol-Gel method. We are indexing the electron diffraction pattern to analyze the crystal structure as a deduction from this, the angles of diffraction of certain important planes belonging to the tetragonal system.

**Key words:** superconducting ceramic,  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ , indexing of electron diffraction pattern.

### INTRODUCCIÓN

Los óxidos superconductores de alta temperatura crítica continúan manteniendo su inigualable potencial atractivo para su estudio debido a sus nuevas y fascinantes líneas de investigación, tales como: altas temperaturas de transición, capas débilmente acopladas, estados exóticos de materia de vórtices, *pseudogaps*,

El compuesto cerámico superconductor  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  presenta una estructura laminar de cationes y aniones<sup>1</sup>, con una temperatura crítica superconductora igual a 80K. El compuesto cristaliza en una estructura tetragonal a pesar de su contenido de oxígeno cercano a 7, pues en el óxido cerámico Y-Ba-Cu-O la estructura tetragonal ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ )<sup>2</sup> no presenta el fenómeno de la superconductividad.

---

<sup>1</sup> Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Ciudad Universitaria s/n. Lima 1 – Perú

<sup>2</sup> Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge. Cambridge CB3 0HE. United Kingdom

<sup>3</sup> Grupo Sol-Gel, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Ciudad Universitaria s/n. Lima 1 – Perú.

La difracción es la dispersión elástica de los electrones en un material cristalino. La dispersión está concentrada en puntos bien definidos que ocurren a ángulos de dispersión que son dos veces el ángulo de *Bragg*,  $\theta_B$ , para los planos atómicos de una orientación particular. Se pueden obtener dos tipos de patrones de difracción: (a) patrón de anillos y (b) patrón de puntos.

Existen dos características particularmente importantes en la difracción utilizando electrones de alta energía:

1. La ley de *Bragg* puede simplificarse a la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta_B \approx 2d \cdot \theta_B \quad (1)$$

2. El diámetro de la esfera de *Ewald*<sup>3</sup> es muy grande comparado con el tamaño de la celda unitaria en la red recíproca.

Describiremos dos expresiones matemáticas a continuación que nos permitirán relacionar el espacio real con el patrón de difracción de electrones.

**Relación 1.** El ángulo entre las líneas uniendo los puntos  $h_1k_1l_1$  y  $h_2k_2l_2$  al punto  $000$  es el mismo al ángulo entre los vectores de la red recíproca  $[h_1k_1l_1]^*$  y  $[h_2k_2l_2]^*$ . Éste también es igual al ángulo entre los planos  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$  o equivalentemente al ángulo entre las normales de los planos  $(h_1k_1l_1)$  y  $(h_2k_2l_2)$ . Este ángulo denominado  $\phi$ , se muestra en la figura 1b.

**Relación 2.** Del diagrama de la esfera de *Ewald*, conocemos que el orden cero de la zona de *Laue* contiene reflexiones  $hkl$  donde:

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0 \quad (2)$$

conocido como la ley de la zona de *Weiss* y  $u, v, w$  son los coeficientes del vector eje de zona  $[uvw]$ . El vector eje de zona es paralelo a la dirección del haz de electrones transmitido. Todos los puntos de difracción son obtenidos de planos perteneciendo a un eje de zona  $[uvw]$ .

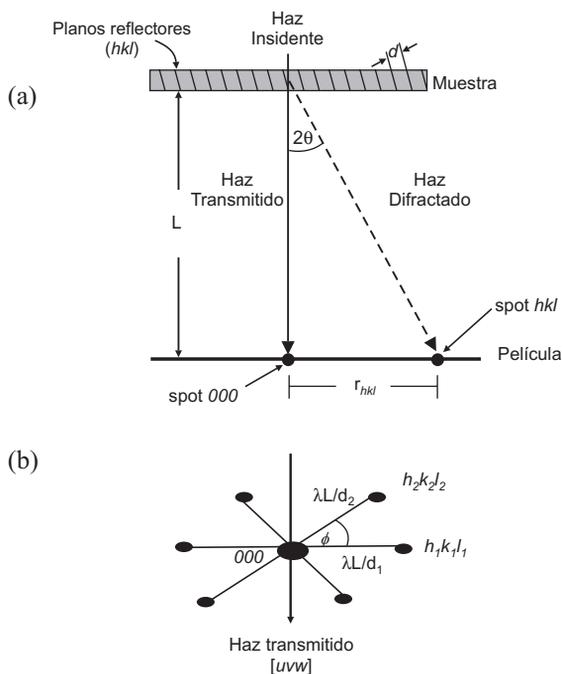
Finalmente, con todas estas expresiones matemáticas en mano que relacionan el espacio real y recíproco, presentamos los resultados experimentales del análisis del patrón de difracción de electrones en un microscopio electrónico de transmisión de la cerámica superconductora en polvo CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>.

## PARTE EXPERIMENTAL

La preparación detallada de las muestras de CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> mediante la técnica de Sol-Gel se encuentra descrita en la referencia<sup>4</sup>. La elaboración de la cerámica superconductora para su observación en un microscopio electrónico de transmisión, se realizó de la siguiente manera: la muestra en forma de pastilla fue reducida a polvo mediante molienda en un mortero; posteriormente el polvo se dispersó sobre una rejilla de *holey carbon* de 200 Mesh. Los patrones de difracción de electrones fueron obtenidos mediante el uso de un microscopio de transmisión de la firma *FEI Philips Tecnai 20*, con un voltaje de 200keV ( $\lambda \sim 0,027\text{\AA}$ ), con fuente de LaB<sub>6</sub> y cámara CCD. Para la indexación de los patrones de difracción de electrones se utilizó el programa *Eje-Z* de la Universidad de Cádiz<sup>5</sup> para obtener los ángulos y razones de los vectores de la red recíproca. Se utilizó el programa *VICS-II (visualization of crystals structures - II)*<sup>6</sup> para dibujar la estructura del compuesto.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Utilizamos el programa *Eje-Z* para obtener un listado de los diferentes ejes de zona y planos  $hkl$ , al introducir los parámetros estructurales y las coordenadas fraccionarias atómicas de las muestras bajo análisis, cuyos datos se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente. Los resultados se presentarán en la tabla 3. Podemos observar que el compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  presenta una estructura con mayor simetría ( $P4/mmm$ ) que el óxido superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , el cual presenta una estructura con menor simetría (simetría  $Pmmm$ ), aunque poseen el mismo contenido de oxígeno cercano a 7.



**Figura 1.** (a) El patrón de difracción de electrones de un monocristal o región monocristalina es una serie de puntos equivalentes a una magnificación de una sección planar a través de la red recíproca normal al haz incidente. El diagrama sirve también para derivar la expresión  $r_{hkl} \cdot d_{hkl} = \lambda L$ . (b) Patrón de difracción de electrones donde el eje de zona  $[uvw]$  es paralelo al haz de electrones transmitidos formando el punto central  $000$ . Todos los puntos de difracción son obtenidos de planos  $hkl$  pertenecientes a un mismo eje de zona (ecuación 4).

La figura 2 muestra el patrón de difracción de electrones de la muestra  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  obtenida sobre una región monocristalina. Observamos en la figura 2 un patrón de puntos muy nítidos que se formaron usando un haz de electrones paralelos y colocando una apertura en el plano de la imagen para seleccionar un área determinada. Además, aunque la difracción convencional de electrones depende de la dispersión elástica, el fondo gris alrededor del pico central (punto  $000$ ), observado en la figura 2, es debido a la ocurrencia de un proceso de

dispersión inelástica de los electrones en la región seleccionada de la muestra, la cual es lo suficientemente gruesa; por tanto, los electrones inelásticamente difractados viajan en todas las direcciones; pero el máximo de su distribución está en la dirección del haz de electrones transmitidos (figura 1b) produciendo un halo gris alrededor del pico central.

El trabajo de indexar los puntos de difracción se reduce bastante si se conoce la orientación del cristal con respecto al haz incidente de electrones; pero al no conocer la orientación del haz de electrones incidente con respecto a la muestra, como es nuestro caso, debemos encontrar el plano de la red recíproca que está proyectado sobre la película o pantalla (CCD), esta situación sin embargo, no ha sido un problema pues tenemos a nuestro favor que conocemos la estructura y simetría de la muestra bajo estudio y los datos contenidos en la tabla 1.

Sabemos que cualquier sección bidimensional del patrón de difracción de la figura 2 (red recíproca) puede ser definida por dos vectores, de modo que sólo necesitamos indexar dos puntos. Las otras reflexiones presentes en el patrón de difracción pueden ser deducidas por una simple adición vectorial de forma autoconsistente, con la condición que los índices de los vectores de la red recíproca sean enteros y que éstos no se encuentren prohibidos por la red, por ejemplo, en una red cúbica FCC.

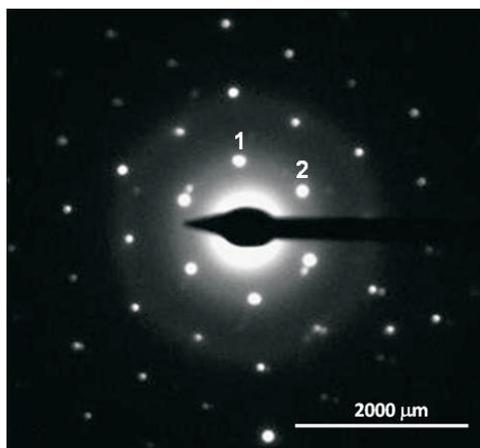
Empezamos con los puntos de difracción 1 y 2 más cercanos al punto central 000, marcados sobre la figura 2, hasta completar los seis puntos (un giro de 360 grados de forma antihoraria). Encontramos que el ángulo entre los seis puntos más cercanos al punto central es igual a 60 grados cada uno; buscamos entre los resultados del *eje-Z* los planos separados por un ángulo azimutal de 60 grados. Los ángulos azimutales  $\phi$  experimentales se muestran en la tabla 3 comparándolos con los teóricos obtenidos del programa *eje-Z*.

**Tabla 1.** Parámetros estructurales del compuesto analizado

Compuesto	$\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$
Grupo Espacial Nro	123
Estructura	Tetragonal
Simetría	P4/mmm
Parámetros de Red <sup>4</sup>	$a=b= 3,8823\text{Å}$ ; $c = 11,6008\text{Å}$

**Tabla 2.** Coordenadas fraccionarias del compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$

Átomo	Z	Nº Wyckoff	x/a	y/b	z/c	Ocupancia
Ca(1)	20	1d	0,5	0,5	0,5	0,80
La(1)	57	1d	0,5	0,5	0,5	0,20
Ba	56	2h	0,5	0,5	0,171	0,60
Ca(2)	20	2h	0,5	0,5	0,171	0,20
La(2)	57	2h	0,5	0,5	0,171	0,20
Cu(1)	29	1 <sup>a</sup>	0,0	0,0	0,0	1,0
Cu(2)	29	2g	0,0	0,0	0,36	1,0
O(1)	8	2f	0,0	0,5	0,0	0,7
O(2)	8	4i	0,5	0,0	0,36	1,0
O(4)	8	2g	0,0	0,0	0,166	1,0



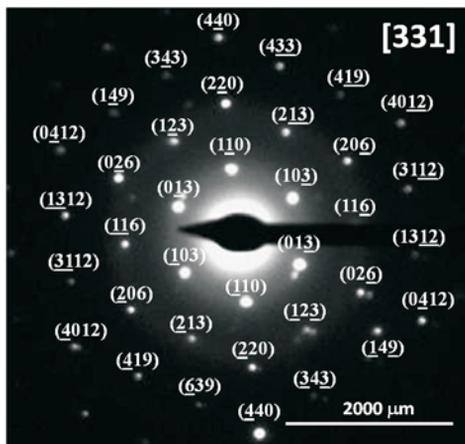
**Figura 2.** Patrón de difracción de electrones en una región monocristalina del óxido de cobre superconductor  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .

**Tabla 3.** Ángulos  $\phi$  experimentales y teóricos, planos  $hkl$  y eje de zona  $[uvw]$ .

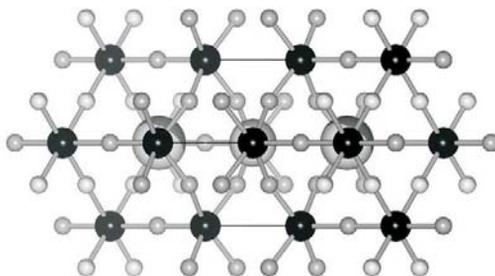
$\phi_{EXP}$	$\phi_{TEO}$	$(h_1k_1l_1)$	$(h_2k_2l_2)$	$[uvw]$
59,6°	59,87°	$10\bar{3}$	$01\bar{3}$	331
60,0°	60,07°	$10\bar{3}$	$1\bar{1}0$	331
60,0°	60,07°	$0\bar{1}3$	$1\bar{1}0$	331

Los planos  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(0\bar{1}3)$  y  $(1\bar{1}0)$  mostrados en la tabla 3 presentan un ángulo cercano a los 60 grados; estos planos, bosquejados en la figura 5, participan en la difracción de electrones así como el eje de zona correspondiente. El eje de zona que es perpendicular a dichos planos corresponde a la orientación cristalina  $[331]$ .

El indexado posterior de los demás puntos del patrón fue iniciado a partir de los planos cristalinos  $(1\bar{1}0)$  y  $(10\bar{3})$  que corresponden a los puntos 1 y 2, respectivamente, en la figura 3. El resultado final de la adición vectorial autoconsistente se muestra en la figura 3. Además, si examinamos con mayor detalle la simetría de los puntos de difracción de electrones de la figura 3, podemos observar que la simetría de patrón de difracción obtenido se encuentra relacionada con la simetría del arreglo de átomos (cationes) en la muestra cristalina<sup>7</sup>, como se ilustra claramente en la figura 4.



**Figura 3.** Indexación del patrón de difracción de electrones de la figura 6 con un eje de zona [331].



**Figura 4.** Estructura observada por el haz transmitido en la dirección [331] perpendicular a la hoja de papel para el compuesto  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .  
Relacionándose la simetría de la celda observada con la simetría de los puntos de la figura 3.

La intensidad difractada en una dirección particular es una función de las especies atómicas que están dispersando, y de la distribución atómica del cristal, la cual se verá afectada si existe una mezcla de cationes. Estos factores son conocidos como el factor atómico de *scattering*  $f_n$  y el factor de estructura  $F_{hkl}$ , respectivamente<sup>7</sup>. En la aproximación cinemática para la difracción de electrones, la intensidad del haz difractado está expresado por el módulo al cuadrado del factor de estructura:

$$I \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)} \quad (4)$$

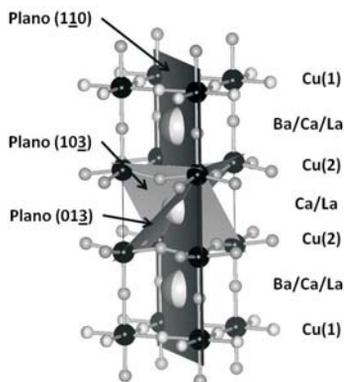
donde  $hkl$  el plano reflector,  $(x,y,z)$  la posición del  $n$ -ésimo átomo en la celda unitaria. La intensidad relativa de las reflexiones observadas  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(1\bar{1}0)$   $(0\bar{1}3)$  depende del dopaje y mezcla de los cationes Ca, La y Ba en la celda unitaria, pues la difracción de neutrones<sup>8</sup> revela que los átomos de Ca, Ba y La en la celda unitaria del compuesto están ocupando los sitios nominales de los átomos de lantano y bario. La ocupación de los sitios de Ba y La produce una aleatoriedad en los sitios de oxígeno en las cadenas metálicas de Cu(1)-O. Para la estructura laminar del  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_7$ , los factores de forma de los siguientes planos  $(10\bar{3})$ ,  $(01\bar{3})$ ,  $(1\bar{1}0)$   $(0\bar{1}3)$  está determinado por las siguientes ecuaciones:

$$F_{10\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot x_n - 3 \cdot z_n)} \quad (5)$$

$$F_{01\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (-1 \cdot y_n + 3 \cdot z_n)} \quad (7)$$

$$F_{01\bar{3}} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot y_n - 3 \cdot z_n)} \quad (6)$$

$$F_{1\bar{1}0} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i \cdot (1 \cdot x_n - 1 \cdot y_n)} \quad (8)$$



**Figura 5.** Representación de los planos  $(1\bar{1}0)$ ,  $(10\bar{3})$  y  $(01\bar{3})$  en la celda unitaria del  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Las magnitudes del factor atómico de *scattering* del bario y lantano son semejantes pero, además, son aproximadamente tres veces la del calcio, dos veces la del cobre y siete veces la del oxígeno. Como ejemplo la ecuación (9) describe de forma explícita el factor de estructura

del plano ( $10\bar{3}$ ); éste se encuentra determinado por la siguiente ecuación (se ha utilizado información de la tabla 2):

$$\begin{aligned}
 F_{10\bar{3}} = & 1(0.80)f_{Ca}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 1(0.20)f_{La}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 2(0.60)f_{Ba}e^{2\pi i.(0.5-3(0.5))} + \\
 & + 2(0.20)f_{Ca}e^{2\pi i.(0.5-3(0.171))} + \\
 & + 2(0.20)f_{La}e^{2\pi i.(0.5-3(0.171))} + \\
 & + f_{Cu}[1 + 2e^{2\pi i.(-3(0.36))}] + \\
 & + 4f_{O(2)}e^{2\pi i.(0.5-3(0.36))} + \\
 & + 2f_{O(4)}e^{2\pi i.(-3(0.166))} + \\
 & + 1(0.7)f_{O(1)}e^{2\pi i.(0)}.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Con mayor peso específico en el factor de estructura son el bario y el lantano, pues el bario y el lantano presentan mayor número atómico, 56 y 57, respectivamente, que el resto de cationes, calcio (20) y cobre (29). Con este hecho en mente, de la ecuación (8) podemos expresar que los puntos de difracción de la figura 3 son claramente descritos por los sitios atómicos de bario y lantano.

Como corolario podemos decir que es posible obtener información adicional en el patrón de difracción. Primero, la combinación de imágenes electrónicas con la información de difracción permite la identificación de características cristalográficas de partículas de segunda fase, dislocaciones y defectos planares. Segundo, debido a que todas las estructuras periódicas pueden difractar, tales fenómenos como arreglo de dislocaciones en las interfases, arreglos de fronteras antifase en materiales ordenados y arreglo periódico de precipitados, como en microestructuras espinodales, todas dan aparición a los efectos de difracción en el patrón que pueden ser discernidos y cuantitativamente interpretados.

### CONCLUSIONES

El microscopio electrónico de transmisión es la herramienta más versátil para el estudio de nuevos materiales a escala nanométrica. Es rutinario un análisis cristalográfico, vía la indexación del patrón de difracción de electrones, y el análisis químico mediante EDAX.

La longitud de onda de un electrón acelerado en un microscopio electrónico por transmisión es muy pequeña comparada con la radiación utilizada en los experimentos de difracción de rayos-X. En consecuencia, el radio de la esfera *Ewald* es mayor en la difracción de electrones que en la difracción de rayos-X, por lo cual el experimento de difracción puede revelar más puntos en el patrón de difracción.

Los planos ( $10\bar{3}$ ), ( $01\bar{3}$ ), ( $0\bar{1}3$ ) y ( $1\bar{1}0$ ) mostraban un ángulo azimutal cercano a los 60 grados. El eje de zona correspondiente a dichos planos es el [331]. Además, la simetría de patrón de difracción de electrones obtenido se encuentra relacionada con la simetría del arreglo de átomos en la muestra cristalina.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el invalorable apoyo económico brindado bajo el proyecto de investigación número 070701041 A la Universidad de Cambridge (Reino Unido) por el uso del microscopio electrónico de transmisión, y a la Universidad de Cádiz (España) por el uso del servidor para el programa *eje-Z*.

### BIBLIOGRAFÍA

1. J.C. González y A. Osorio. Modelo del enlace de valencia aplicado al superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Rev. Soc. Quím. Perú.* **74** (2008) 298–302.
2. J. Jorgensen, M. Beno, D. Hinks, L. Soderholm, K. Volin, R. Hitterman, J. Grace, I. Schuller, C. Segre, K. Zhang, M. Kleeflish. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Phys. Rev. B* **36** (1987) 3608–3616.
3. B. D. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Chapter 4, page 107. Addison-Wesley Publishing Company Inc. 1978.
4. J. Feijoo, A. Osorio, Á. Bustamante, L. De Los Santos V., A. Castro, M. Carhuancho, R. Aguirre. Caracterización del cerámico superconductor  $\text{CaLaBaCu}_3\text{O}_{7-x}$  obtenido por el método sol-gel. *Rev Soc Quím Perú* **73** (2007) 208–214.
5. Grupo de estructura y química de nanomateriales. Departamento de Ciencia de Materiales, Ing. Metalúrgica y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. España. [http://www2.uca.es/dept/cmat\\_qinor/catalisis/software.htm](http://www2.uca.es/dept/cmat_qinor/catalisis/software.htm).
6. Software VICS-II [http://www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/en/download-vics.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/en/download-vics.html).
7. R. F. Egerton. Physical principles of electron microscopy. Chap. 4, pag. 93. Ed. Springer Science. 2005.
8. V.P.S. Awana, O. Lima, S. Malik, W. Yelon, and A. Narlidkar. Structural and superconducting properties of  $\text{LaBaCaCu}_3\text{O}_7$  system: a neutron diffraction study. *Physica C* **314** (1999) 93–97.

## EVALUACIÓN DE COMPUESTOS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICA EN CÁSCARA DE CAMU CAMU (*Myrciaria dubia*), GUINDA (*Prunus serotina*), TOMATE DE ÁRBOL (*Cyphomandra betacea*) Y CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.) CULTIVADAS EN PERÚ

\*Ana María Muñoz Jáuregui<sup>a</sup>, Fernando Ramos-Escudero<sup>a</sup>, Carlos Alvarado-Ortiz Ureta<sup>a</sup>, Benjamín Castañeda Castañeda<sup>b</sup>, Frank Lizaraso Caparó<sup>b</sup>

### RESUMEN

El objetivo de la presente investigación fue evaluar el contenido de compuestos con actividad biológica, determinación de polifenoles totales, como la actividad antioxidante utilizando la eficiencia antirradical de los polifenoles frente a 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) radical, en las cáscaras de carambola, tomate de árbol, guinda, camu camu y su capacidad de secuestro de radicales libres producidos por el sistema ABTS/ABAP. Las muestras presentaron diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) según la prueba de Tukey estandarizada, en el contenido de polifenoles totales y capacidad antioxidante medido por su coeficiente de inhibición ( $IC_{50}$ ). Estos resultados indican que la cáscara de camu camu presenta mayor contenido de polifenoles y capacidad antioxidante. Las muestras estudiadas resultan ser una buena fuente de antioxidantes sobre todo de compuestos fenólicos, cuyo uso podría ser adecuado en la formulación de alimentos funcionales.

**Palabras clave:** antioxidante, polifenoles, camu-camu, tomate de árbol, guinda, carambola.

## EVALUATION OF COMPOUNDS WITH BIOLOGICAL ACTIVITY IN PEELS OF CAMU-CAMU (*Myrciaria dubia*), GUINDA (*Prunus serotina*), CARAMBOLA (*Averrhoa carambola* L.) AND TOMATE DE ARBOL (*Physalis peruviana*) CULTIVATED IN PERU

### ABSTRACT

The objective of the present study was to evaluate the extracts of the peel of carambola, tomato tree, guinda, and camu camu for their content of compounds with biological activity, to determine the total polyphenols content, antioxidant activity using the 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) radical, and free radical scavenging capacity using the ABTS/ABAP system. The samples reported significant statistical difference ( $p < 0,05$ ) for their total polyphenols content and antioxidant activity ( $IC_{50}$  values) according to the standardized Tukey's test. The studied samples appear to be a good source of antioxidants, especially phenolic compounds, whose use might be appropriate in the formulation of functional foods.

**Key words:** antioxidant, polyphenols, camu-camu, guinda, carambola, tomato tree.

<sup>a</sup> Centro de Investigación de Bioquímica y Nutrición. <sup>b</sup> Centro de Medicina Tradicional Andina. Instituto de Investigación de la Facultad de Medicina Humana. Universidad de San Martín de Porres. Av. Alameda del Corregidor N° 1531. La Molina, Lima12, Perú. E-mail: amariamj@yahoo.es

## INTRODUCCIÓN

Los polifenoles son metabolitos secundarios sintetizados por las plantas durante su desarrollo normal y se incrementa su contenido en respuesta a las condiciones de estrés, tales como las infecciones, radiaciones UV y otros. Estos componentes están muy diversificados y, a su vez, derivan de la fenilalanina y tirosina. Las plantas pueden contener fenoles simples, ácidos fenólicos, cumarinas, flavonoides, estilbenos, taninos hidrosolubles y condensados, lignanos y ligninas (tabla 1).

En los alimentos, los polifenoles pueden contribuir al amargor, astringencia, color, sabor, olor y estabilidad oxidativa de los alimentos. En adición, tienen la capacidad de proteger la salud (Naczki y Shahidi, 2006)<sup>1</sup>. Los polifenoles como antioxidantes ejercen su acción principal durante la fase de iniciación de un tumor, evitando el daño celular derivado del estrés oxidativo, lesión del DNA y favoreciendo la reparación del DNA dañado, la estabilidad de la membrana celular y la función inmunitaria. Además, estas sustancias poseen una gran variedad de aspectos biológicos que pueden incidir en cada una de las etapas de la carcinogénesis (Boticario, 2005)<sup>2</sup>.

El material de desecho de las frutas está principalmente constituido por la cáscara y semillas; la cáscara de los frutos son principales fuentes de antioxidantes naturales (Rincón *et al.*, 2005)<sup>3</sup>. Los antocianos están en las vacuolas de las células de la epidermis y subepidermis de las pieles de una variedad de manzanas (Alonso-Salces *et al.*, 2001)<sup>4</sup>.

Las cáscaras o pieles de las frutas contienen una variedad de ácidos hidroxycinámicos (HCA), flavan-3-oles (monoméricos y oligoméricos), flavonoles y sus conjugados, dihidroxichalconas y procianidinas (Rodríguez *et al.*, 2006)<sup>5</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras de los frutos de carambola, tomate de árbol, guinda y camu-camu, fueron colectadas del mercado local (Mercado Central de Lima), en el periodo de abril-mayo 2008. Se tuvo en cuenta la apariencia general del fruto, como color, textura y ausencia de daños externos.

### Preparación de la muestra

Las frutas fueron lavadas con agua destilada, separando partículas de polvo adheridas a la fruta. Inmediatamente, se procedió a quitar la piel de los recursos los cuales fueron triturados mediante licuación. Los extractos metanólicos se centrifugaron a 3500 rpm durante 10 minutos.

### Determinación de flavonoides por HPLC

Las condiciones del análisis por HPLC fueron previamente descritas por Zavaleta *et al.*<sup>6</sup>. La cuantificación individual de los ácidos fenólicos y flavonoles fue recogida en función a sus respectivas áreas de los picos registrados a 370 nm.

La separación cromatográfica fue desarrollada a temperatura ambiente con una columna LiChroCART® 250-4 LiChrospher® 60 RP-Select B (5 µm) (Merck KGaA, Alemania).

La separación fue corrida a un flujo de 1000 µL min<sup>-1</sup> y la fase móvil consistió en una mezcla de gradiente del eluyente A (agua - ácido o-fosfórico, pH 2,5) y eluyente B (acetonitrilo). Seguidamente la gradiente utilizada fue: 0 min, 100 % de A; 2 min, 80% de A y 20% de B; 15 min, 70% de A y 30% de B; 16 min, 40% de A y 60% de B; 22 min, 60% de A y 40% de B; 26 min, 100% de A; 28 min, 100% de A. Las concentraciones de los ácidos fenólicos y flavonoles se expresaron en mg/100 g de peso fresco.

### Determinación de polifenoles totales

El contenido de polifenoles fue determinado acondicionando al método descrito por Ivanova *et al.* (2005)<sup>7</sup>. Se prepararon diferentes concentraciones de las muestras (10 a 250 mg/mL); se

tomó una alícuota de 150  $\mu$ L (tres réplicas), que fueron introducidas en tubos, fue añadido 750  $\mu$ L de Folin-Ciocalteu; después de 5 minutos de reacción se añadió 600  $\mu$ L de carbonato de sodio a 7,5%. Los tubos fueron mezclados e incubados a 50 °C/10 min; la absorbancia fue recogida a 760 nm usando una celda de poliestireno de (4,5cm x 1,0cm x 1,0 cm); las mediciones se tomaron con un espectrofotómetro (Shimadzu Uv/Vis 2550, con interfase a una PC, Shimadzu Scientific Instruments, MD, USA.). El contenido total de polifenoles fue expresado como mg ácido gálico/100 g peso fresco.

#### Determinación de la capacidad antioxidante

Se usó el método descrito por Brand-Williams *et al.*, (1995)<sup>8</sup>, El radical DPPH fue disuelto en etanol al 95%; los análisis se llevaron a cabo sobre materia fresca; las reacciones se corrieron por triplicado. El método usado está basado en la reducción de una solución alcohólica de DPPH· en presencia de un antioxidante donador de hidrógeno (AH). La cantidad de DPPH· remanente después de un tiempo determinado, es inversamente proporcional a la actividad antirradical de la muestra. Se calculó la cantidad de antioxidantes en la muestra necesarios para reducir la concentración inicial de radical DPPH en un 50%. Los valores de eficiencia de concentración (EC<sub>50</sub>) se realizaron a los 10 minutos de reacción (Schwarz *et al.*, 2001)<sup>9</sup>; la disminución de las absorbancias fue registrada a intervalos de 1 minuto. Se usó 515 nm como la longitud de onda máxima. La concentración del radical DPPH, en el medio de la reacción, se calculó mediante regresión no lineal a partir de una curva de calibración obtenida por diferentes concentraciones del extracto vs la concentración del DPPH radical.

#### Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó mediante un diseño completamente randomizado (DCR), empleando un nivel de significancia de  $p < 0,05$ , seguido de una prueba de Tukey estandarizada (HSD) para la variable dependiente. Los cálculos se realizaron utilizando un programa estadístico System Analysis Statistic (SAS) para windows.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### Determinación de flavonoides por HPLC

En la tabla 2 se muestra el contenido de flavonoides de las cáscaras estudiadas. Los cromatogramas correspondientes fueron recogidos a 370 nm; el contenido de flavonoides difiere de cada especie.

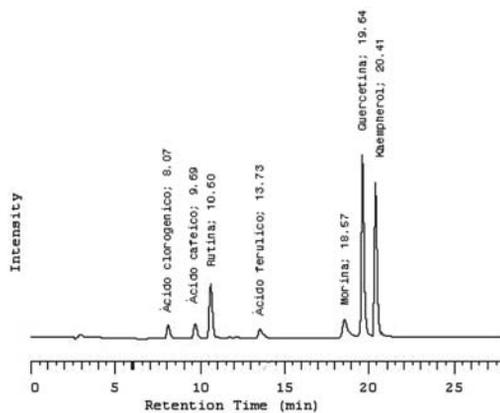
Se muestra mayor contenido de rutina, ácidos cafeico y clorogénico en la cáscara de tomate de árbol, como se aprecia en la tabla 1.

**Tabla 1.** Contenido de flavonoides de las cáscaras en estudio

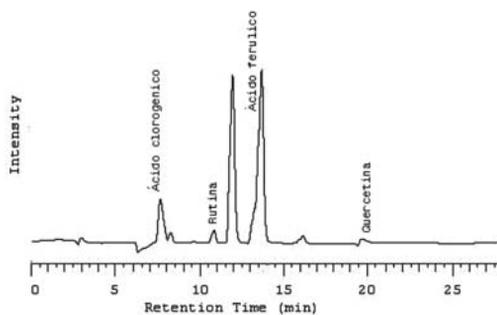
Recurso	Flavonoides (mg/kg muestra fresca)						
	Clor	caf	rut	Fer	mor	quer	kaemp
Cáscara camu-camu	17,10	17,05	nd	0,94	80,89	7,89	nd
Cáscara guinda	8,69	nd	6,19	14,23	nd	5,34	nd
Cáscara carambola	18,28	1,43	0,42	12,90	0,19	28,59	0,24
Cáscara tomate árbol	416,04	20,26	69,11	2,51	3,69	3,82	0,47

Abreviatura: clor, ácido clorogénico; caf, ácido cafeico; rut, rutina; fer, ácido ferúlico; quer, quercetina; kaemp, kaempferol.

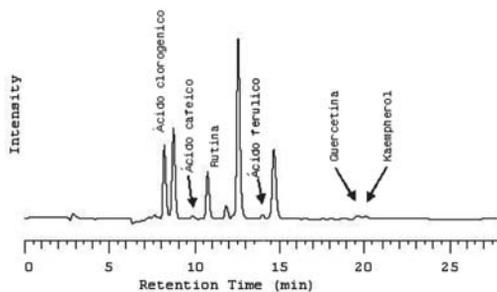
En las figuras 1, 2, 3, 4, 5, se muestran los cromatogramas correspondientes al estándar y muestras en estudio.



**Figura 1.** Cromatograma recogido a 370 nm de los estándares de flavonoides



**Figura 2.** Cromatograma recogido a 370 nm de cáscara de guinda



**Figura 3.** Cromatograma recogido a 370 nm de cáscara de tomate de árbol

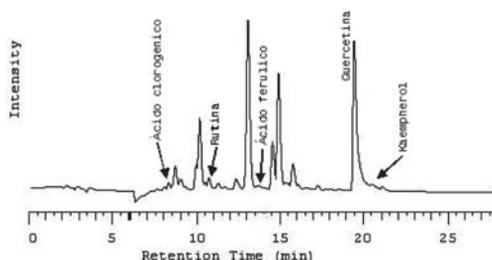


Figura 4. Cromatograma recogido a 370 nm de cáscara de carambola

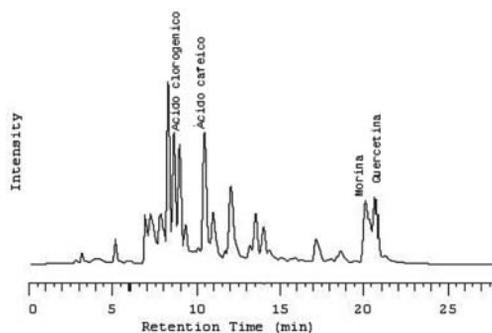


Figura 5. Cromatograma recogido a 370 nm de cáscara del camu-camu.

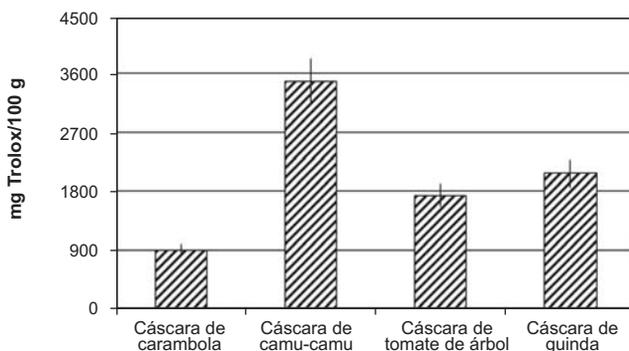
### Determinación de la capacidad antioxidante y polifenoles totales

En la tabla 3 se muestra el valor del coeficiente de inhibición y el contenido de polifenoles totales.

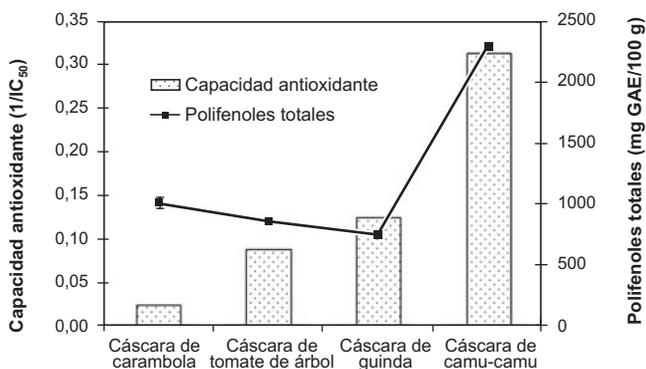
Tabla 2. Contenido de flavonoides de las cáscaras en estudio

Recurso	Indicadores del recurso	
	IC <sub>50</sub> (mg/mL)	Polifenoles totales (mg GAE/100g)
C. camu-camu	3,22±0,04 <sup>a</sup>	2293,57±25,70 <sup>a</sup>
C. guinda	8,12±0,16 <sup>b</sup>	735,99±15,05 <sup>d</sup>
C. tomate árbol	11,59±0,26 <sup>c</sup>	846,95±21,17 <sup>c</sup>
C. carambola	43,77±0,25 <sup>d</sup>	999,38±39,12 <sup>b</sup>

Valores expresados corresponden a n = 3 repeticiones. Las letras (a – d), unidas a promedios indican diferencia estadística a p<0,05 según el test de Tukey.

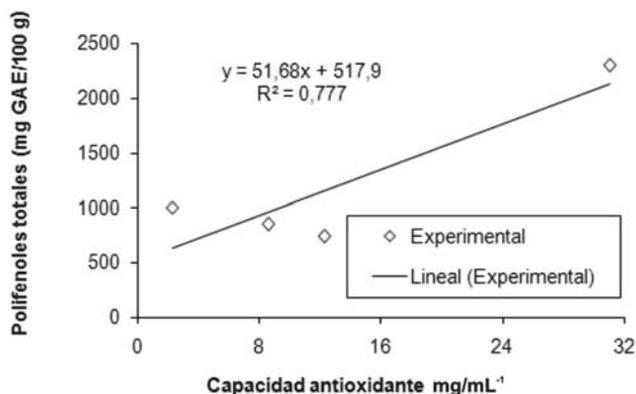


**Figura 6.** Capacidad antioxidante de algunas cáscaras en un sistema ABTS/ABAP, los resultados expresados como mg trolox equivalente/100 g.



**Figura 7.** Capacidad antioxidante de algunas cáscaras en un sistema DPPH y contenido de polifenoles totales en mg GAE/100 g de muestra.

En la figura 6 se muestra la capacidad antioxidante de las cáscaras frente a un sistema TRAP (ABTS/ABAP); la cáscara de camu-camu presenta un mayor secuestro de los radicales ABTS que la cáscara de guinda, tomate de árbol y carambola. Esta misma relación se observa frente al sistema DPPH. Posiblemente esta potencia antioxidante que ofrece la cáscara de camu-camu proceda del contenido de ácido ascórbico.



**Figura 8.** Correlación entre la actividad antioxidante y el contenido de polifenoles totales.

Estudios realizados por Rincón *et al.*, (2005)<sup>3</sup> en harinas de cáscaras de naranja, mandarina y toronja, tuvieron una actividad antioxidante significativa, especialmente el extracto de cáscara de mandarina, que presentó valores menores de  $EC_{50}=1,92$  g en b. s. /g DPPH, un mayor contenido de polifenoles totales (76,4) g GAE/kg y una mayor eficiencia antirradical. Asimismo, Jiménez *et al.* (2001)<sup>10</sup> obtuvieron valores comparables al obtenido para residuos de cáscara de guayaba ( $IC_{50}$  1,92 y un contenido de polifenoles de 58,7g GAE/kg). El análisis de regresión lineal P-valor en la tabla de Anova es mayor o igual a 0,10; no hay una relación estadísticamente significativa entre Col\_2 y Col\_1 en el 90% o superior nivel de confianza.

La tabla 2 nos muestra los valores obtenidos de polifenoles totales y  $CI_{50}$  de las cáscaras en estudio donde el camu-camu presenta mayor contenido de polifenoles totales y mayor capacidad de inhibición del DPPH. En la gráfica 7 establecemos una relación entre la capacidad antioxidante y el contenido de polifenoles, donde R-cuadrado estadístico indica que la relación entre capacidad antioxidante y polifenoles totales presenta un valor de 77,7718% (gráfica 8). Asimismo, el coeficiente de correlación es igual a 0,881883, lo que expresa una moderada relación entre las variables.

Mientras Rincón *et al.* (2005)<sup>3</sup> mostraron, en el análisis de regresión lineal del secuestro o barrido del radical DPPH· por los extractos de las harinas de cáscaras de naranja, mandarina y toronja, una correlación estadísticamente significativa entre  $IC_{50}$  y el contenido de polifenoles totales ( $r=-0,9780$   $p<0,05$ ).

El camu-camu, la carambola, tomate de árbol y la guinda contienen otros componentes tales como el ácido ascórbico y carotenoides que puede influir en su potencial antioxidante.

### CONCLUSIONES

- La cáscara de tomate de árbol presenta mayor contenido de ác. clorogénico, rutina y ác. cafeico en relación a las muestras analizadas.
- La cáscara de camu-camu presenta mayor contenido de polifenoles totales que las cáscaras de guinda, tomate de árbol y carambola.

- Los métodos de DPPH y ABTS/ABAP coinciden que mayor capacidad antioxidante presenta la cáscara de camu-camu seguida por las cáscaras de guinda, tomate de árbol y finalmente carambola.
- La cáscara de camu-camu presenta una mayor eficiencia como antioxidante que se relaciona con el mayor contenido de polifenoles presentado.

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Universidad de San Martín de Porres por la ayuda financiera recibida en la ejecución de la investigación y al *Ph.D.* Jaime A. Yáñez por el apoyo brindado en la publicación de este artículo.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Naczki, M.; Shahidi, F. Phenolics in cereal, fruit and vegetables: Occurrence extraction and analysis. *Journal Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 41, p. 1523-1542, 2006.
2. Boticario, B.C. ¿Una alimentación sana puede prevenir el cáncer? *Anales de la Real Academia de Farmacia*, v. 71, p. 609-633, 2005.
3. Rincón, A.; Vásquez, M.; Padilla, F. Composición química y compuestos bioactivos de las harinas de cáscaras de naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*) y toronja (*Citrus paradisi*) cultivadas en Venezuela. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, v. 55, p. 305-310, 2005.
4. Alonso-Salces, R.M.; Korta, E.; Barranco, A.; Berrueta, L.A.; Gallo, B.; Vicente, F. Determination of polyphenolic profiles of basque cider apple varieties using accelerated solvent extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 3761-3767, 2001.
5. Rodríguez, M.R.; Picinelli, L.A.; Suárez, V.B. Phenolic profile of Asturias (Spain) natural cider. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 120-124, 2006.
6. Zavaleta, J; Muñoz, A.M.; Blanco, T.; Alvarado, C.; Loja, B. Capacidad antioxidante y principales ácidos fenólicos y flavonoides de algunos alimentos. *Revista Horizonte Médico*, v. 2, p.29-38, 2005.
7. Ivanova, D.; Gerova, D.; Chervenkov, T.; Yankova, T. Polyphenols and antioxidant capacity of Bulgarian medicinal plants. *Journal Ethnopharmacology*, v. 96, p. 145-150, 2005.
8. Brand-Williams, W.; Cuvelier, M.E.; Berset, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v. 28, p. 25-30, 1995.
9. Schwarz, K.; Bertelsen, G.; Nissen, L.R.; Gardner, P.T.; Heinonen, M.I.; Hopia, A.; Huynh-BA, T.; Lambelet, P.; McPhail, D.; Skibsted, L.H.; Tijburg, L. Investigation of plant extracts for the protection of processed foods against lipid oxidation. Comparison of antioxidant assays based on radical scavenging, lipid oxidation and analysis of the principal antioxidant compounds. *European Food Research Technology*, v. 212, p. 319-328, 2001.
10. Jiménez-Escrig, A.; Rincón, M.; Pulido, R.; Saura-Calixto, F. Guava fruit (*Psidium guajava* L.) as a new source of antioxidant dietary fiber. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, p. 5489-5493, 2001.

## TRITERPENOS PENTACÍCLICOS EN PROPÓLEO

Julio César Bracho Pérez<sup>1\*</sup>, Carmen Rodríguez Best<sup>1</sup>, Francisco Llanes<sup>2</sup>

### RESUMEN

Los triterpenos pentacíclicos, acetato de lupeol (acetato de lup-20 (29) en-3 $\beta$ ) y acetato de  $\beta$ -amirina (acetato de olean-12-en-3 $\beta$ ), fueron identificados a partir de una fracción de baja polaridad de un propóleo pardo de origen tropical, mediante la aplicación de técnicas cromatográficas (CC, CCF) y espectroscópicas (IR, EM, RMN-H<sup>1</sup>, RMN-<sup>13</sup>C).

**Palabras clave:** propóleo, triterpenos pentacíclicos, acetato de  $\beta$ -amirina, acetato de lupeol.

## PENTACYCLIC TRITERPENES IN PROPOLIS

### ABSTRACT

Pentacyclic triterpenes, acetate of lupeol [acetate of lup-20(29)-en-3 $\beta$ ] and acetate of  $\beta$ -amyrine [acetate of olean-12-en-3 $\beta$ ], were identified in a low polarity fraction from a brown propolis of tropical origin by means of chromatographic (CC, TLC) and spectroscopic techniques (IR, MS, H<sup>1</sup>-NMR, <sup>13</sup>C-NMR).

**Key words:** propolis, pentacyclic triterpens,  $\beta$ -amyrine acetate, lupeol acetate.

### INTRODUCCIÓN

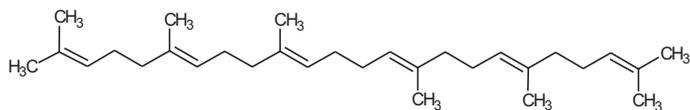
El propóleo es un producto apícola de aspecto resinoso y sabor amargo, con una coloración que varía del amarillo-verdoso al pardo-rojizo. Consiste básicamente en una mezcla de cera y exudados resinosos de diferentes plantas que la abeja obtiene para utilizarlo como material auxiliar en la protección de la colmena<sup>1</sup>.

Los estudios de propóleos de diversas latitudes, han demostrado que tanto su composición como su actividad biológica, se encuentran directamente relacionadas con las especies vegetales, fuentes de resinas y bálsamos, que colectan las abejas propolizadoras<sup>2</sup>. En este sentido, se han identificado diversos metabolitos secundarios como los flavonoides, ésteres del ácido cafeico, diterpenos, benzofenonas y constituyentes volátiles entre los que se encuentran los sesquiterpenos.<sup>3-8</sup> Asimismo, han quedado establecidas sus propiedades antibiótica, fungicida, antiviral<sup>9</sup> y antitumoral, entre otras.<sup>10</sup>

Las investigaciones realizadas en las últimas décadas, orientadas a determinar la composición química del propóleo a nivel mundial, han permitido establecer que los flavonoides no son los marcadores químicos principales, pues existen otros componentes novedosos como los triterpenos. Al respecto, el primer reporte sobre la presencia de este tipo de metabolito secundario fue la identificación del triterpeno acíclico escualeno (figura 1), precursor de los triterpenos tetracíclicos y pentacíclicos; considerado como el más importante de los triterpenos.<sup>11,12</sup>

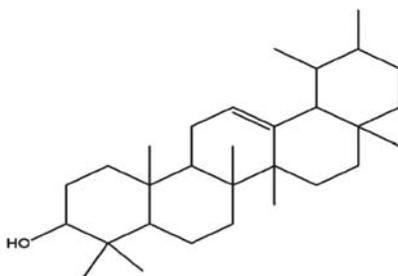
<sup>1</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Agraria La Molina.  
jcbracho@yahoo.edu.pe

<sup>2</sup> Centro de Biomateriales, Universidad de La Habana, Cuba.



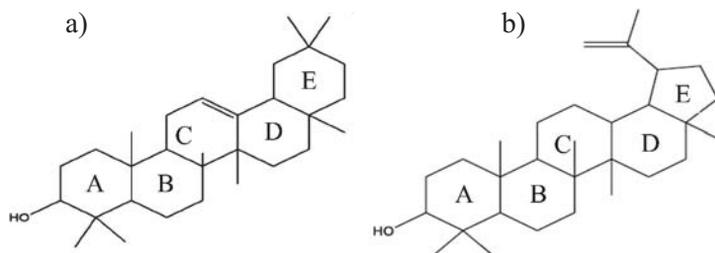
**Figura 1.** Estructura del escualeno, primer triterpeno identificado en el propóleo.

Posteriormente, dos equipos de investigación reportaron en 1998, la presencia de alcoholes triterpénicos y el triterpeno pentacíclico  $\beta$ -amirina (figura 2) en muestras de propóleos provenientes de Egipto<sup>13</sup> y Brasil<sup>14</sup>, respectivamente.



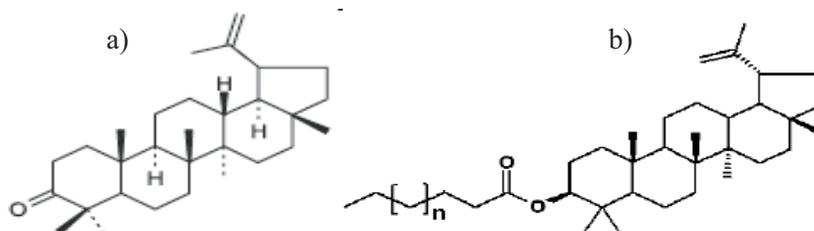
**Figura 2.** Estructura de la  $\beta$ -amirina

Investigadores como Abd El Hady y Hegazi, han identificado nuevos triterpenos:  $\beta$ -amirina y lupeol (figura 3); cuatro ésteres metilados del ácido triterpénico, que pertenecen a los tipos ursano y oleanano; un triterpeno tipo  $\beta$ -amirina y un triterpeno tipo lupano. También han confirmado la presencia de la  $\beta$ -amirina, en muestras de propóleos de origen egipcio.<sup>15,16</sup>



**Figura 3.** Estructuras de la  $\alpha$ -amirina (a) y el lupeol (b)

La aplicación de la cromatografía gaseosa de alta resolución y alta temperatura acoplada a Espectrometría de Masas (HT-HRGC-MS) ha contribuido al reconocimiento de la importancia del contenido de los triterpenos en propóleos brasileños. En el estudio desarrollado por Pereira *et al.*, se identificaron cuatro triterpenos pentacíclicos:  $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina, lupeol y lupenona. Además, se encontraron dos series de alcanosatos de triterpenilo, y por primera vez en propóleo, el 9,19-ciclolanosta-24-en-3-ol y su acetato<sup>17</sup> (figura 4).



**Figura 4.** Nuevas estructuras de triterpenos pentacíclicos identificadas en propóleos de Minas Gerais, Brasil: lupenona (a), alcanosato de lupeol (b)

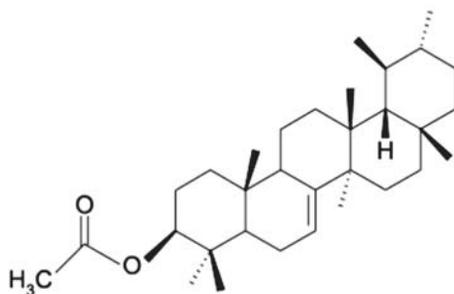
De acuerdo al avance de los trabajos sobre caracterización de propóleos brasileños de color verde, los triterpenos pentacíclicos constituyen en algunos casos, metabolitos secundarios muy importantes en su composición química. Tal como se ha observado, en el extracto de diclorometano para una muestra de propóleo proveniente de Sao Paulo, Brasil (tabla 1), que poseía una composición química mayoritariamente constituida por triterpenos pentacíclicos.<sup>18</sup>

Tabla 1. Triterpenos pentacíclicos presentes en un extracto de diclorometano de una muestra de Sao Paulo, Brasil

Nº	Triterpenos	%
1	$\alpha$ -amirina	0,4
2	$\beta$ -amirina	1,0
3	Lupenona	3,4
4	Lupeol	16,9
5	Fridour-7-en-3-ona	1,9
6	Fridour-7-en-3-ol	3,1
7	Acetato de $\beta$ -amirina	3,1
8	Acetato de lupeol	26,3

Sin embargo, los triterpenos no están presentes en todas las muestras de propóleos verdes y su cantidad relativa modifica la apariencia física de la muestra, que pierde dureza e intensidad del color verde, tornándose más cremosa y pulverulenta conforme se incrementan los niveles de triterpenoides. Ese aspecto es de gran utilidad para la búsqueda de propóleos, ya que existen propóleos verdes que no poseen este tipo de metabolitos o los poseen en muy bajas concentraciones.<sup>19</sup>

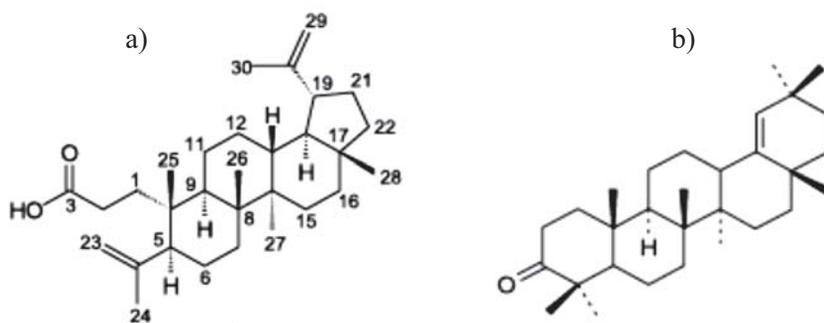
Los estudios de elucidación estructural permitieron identificar un nuevo triterpeno pentacíclico en un propóleo recolectado en el sudeste de Brasil, el acetato de Bauer-7-en-3  $\beta$ -il (figura 5), que fue aislado a partir de un extracto clorofórmico perteneciente a una muestra de color crema pálido diferente al color verde típico en esa región.<sup>20</sup>



**Figura 5.** Nuevo triterpeno pentacíclico: acetato de Bauer-7-en-3  $\beta$ -il.

En el primer estudio sobre la composición de una muestra de propóleo rojo, proveniente de la región norteña de Brasil, también se encontraron triterpenos pentacíclicos como: lupeol,  $\alpha$ -amirina y  $\beta$ -amirina (figuras 2 y 3); este último el más abundante<sup>21</sup>, los que antes fueron identificados en propóleos brasileños de color verde.

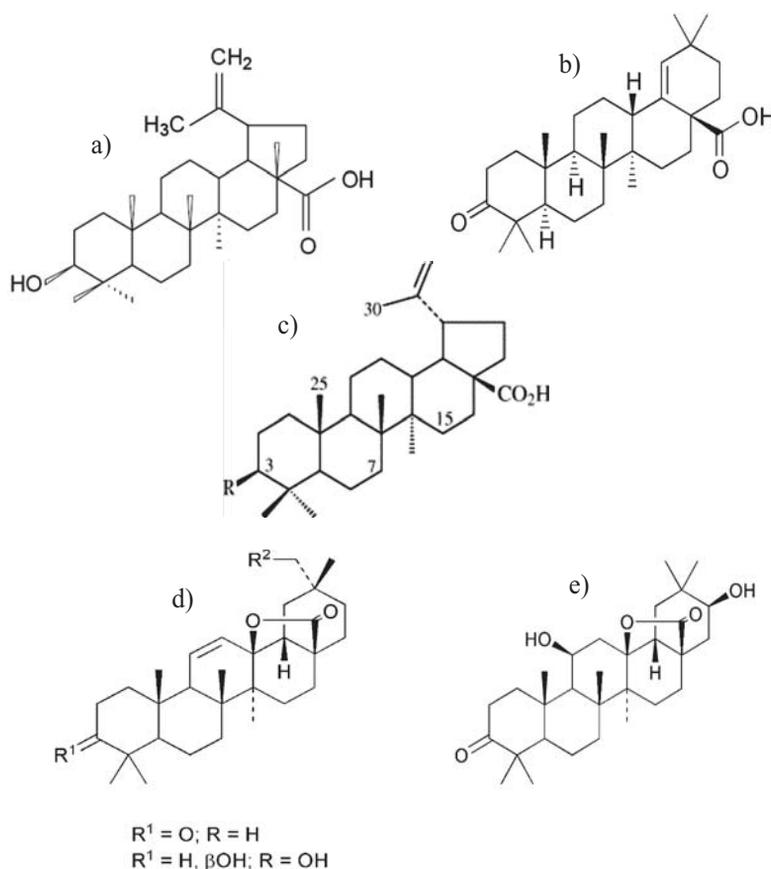
Por otra parte, en la investigación fitoquímica de una muestra de Alto Santo-Ceará, Brasil, se identificaron diversos triterpenos pentacíclicos como: ácido canárico (3,4-seco derivado de lupano), lupeol, lupenona y germanicon<sup>22</sup> (figuras 6a, 3b, 4a, y 6b).



**Figura 6.** Ácido canárico (a) y germanicon (b)

La presencia de triterpenos pentacíclicos en propóleos brasileños en particular y en propóleos de países tropicales en general, constituye una característica importante de su composición química vinculada a su actividad antiinflamatoria, anticancerígena y antiviral. Por tal razón, en los momentos actuales, las investigaciones respecto a los propóleos se han dirigido hacia la actividad biológica de estos metabolitos secundarios, principalmente a estudiar la capacidad antiviral de ciertas estructuras de triterpenos pentacíclicos: ácidos betulínico, ácido morónico, ácido betulónico y las meliferonas que presentan una importante acción anti-HIV<sup>23-25</sup> (figura 7).

Teniendo en cuenta las evidencias científicas presentadas acerca de la composición química del propóleo, caracterizada por la presencia de triterpenos pentacíclicos tanto en propóleos verdes como rojos y su demostrada actividad biológica, antes mencionada, se realiza este trabajo con el objetivo de aislar e identificar posibles estructuras triterpénicas en una muestra de propóleo tropical.



**Figura 7.** Ácido betulínico (a), ácido morónico (b), ácido betulónico (c), meliferonas (d, e)

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiales*

#### **Muestra de propóleo**

La muestra de propóleo, de color pardo, fue recolectada a través de la técnica de raspado a partir de las partes superiores de la colmena. La muestra procede de la región central de Cuba.

#### **Insumos**

Los disolventes orgánicos utilizados en este estudio fueron de calidad analítica: hexano, acetato de etilo, así como bromuro de potasio (KBr) y cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) de calidad espectroscópica.

#### **Materiales y equipos**

- Sílicagel 60 (35 - 70 mesh) Merck.
- Columna cromatográfica de vidrio pyrex con llave de teflón (3,7 cm x 70 cm).
- Embudo separador 500 mL.
- Cromatoplasmas de silicagel (20 cm x 20 cm) 60 F<sub>254</sub>0,1 mm Merck.
- Cromatoplasmas de silicagel (5 cm x 20 cm) ASTM 60 F<sub>254</sub>0,1 mm Merck.
- Evaporador rotatorio Büchi B-461.
- Equipo FTIR Philips Analytical, modelo PU 9800.
- Equipo CG-EM JEOL JMS-DX 300.
- Equipo CG-EM Perkin Elmer, modelo Turbo Mass, Autosystem XL GC
- Equipo RMN Brücker Espectrómetro de Pulsos y FT AC 250 F.

### *Metodología*

#### **Preparación de la muestra**

La muestra de propóleo (100 g) fue desmenuzada y macerada durante 10 días con una disolución hidroalcohólica al 90%. Posteriormente, el macerado fue filtrado, y el residuo sólido fue sometido a maceración dos veces más.

Los extractos obtenidos de cada una de las tres maceraciones fueron mezclados y concentrados en un rotoevaporador, obteniéndose una masa viscosa de color pardo oscuro. La misma, fue redisuelta en disolución hidroalcohólica al 70% y extraída con n-hexano hasta la desaparición de la coloración rojiza del extracto. Luego, los extractos se mezclaron y concentraron en el rotoevaporador, obteniéndose 15,13 g de un sólido de aspecto ceroso de color pardo-rojizo.

A partir del sólido obtenido fueron pesados 6,92 g y redisueltos en n-hexano, mezclados con 10 g de silicagel y llevados a sequedad con el empleo del rotoevaporador hasta obtener una muestra sólida, seca y homogénea. Finalmente, el sólido fue sometido a separación mediante cromatografía de columna abierta.

#### **Separación por cromatografía en columna**

##### **- Columna cromatográfica**

La columna cromatográfica (3,7 cm x 70 cm) fue preparada adicionando una suspensión de silicagel en hexano y haciendo pasar n-hexano a través de la fase estacionaria hasta lograr la compactación adecuada, con una proporción silicagel-muestra de 30:1. Posteriormente, la muestra sólida fue compactada hasta obtener un lecho uniforme, quedando listo el sistema cromatográfico para el proceso de separación.

##### **- Fase móvil**

Hexano (500 mL), acetato de etilo 10 % (20 mL) en n-hexano (180 mL), acetato de etilo 20 % (40 mL) en n-hexano (160 mL), acetato de etilo 30 % (60 mL) en n-hexano (140

mL), acetato de etilo 40 % (80 mL) en n-hexano (120 mL), acetato de etilo 50 % (100 mL) en n-hexano (100 mL), acetato de etilo 60 % (120 mL) en n-hexano (80 mL), acetato de etilo 70 % (140 mL) en n-hexano (60 mL), acetato de etilo 80 % (160 mL) en n-hexano (40 mL), acetato de etilo 90 % (180 mL) en n-hexano (20 mL) y acetato de etilo (500 mL).

- **Separación cromatográfica**

La elución fue realizada aplicando las fases móviles en orden creciente de polaridad, luego se recolectaron 54 fracciones, que se mezclaron de acuerdo a semejanzas en composición considerando los resultados observados en la cromatografía en capa fina (cromatoplasmas de silicagel). Las fracciones de interés (9-17), fueron concentradas en el rotoevaporador, obteniéndose 767 mg de un sólido blanco-amarillento que fue purificado por cristalización en acetona y metanol, obteniéndose 207 mg de cristales blancos en forma de agujas (compuesto desconocido I) y 450 mg de cristales en forma de agujas alargadas (compuesto desconocido II).

**Caracterización estructural**

- **Espectroscopía Infrarrojo (IR)**

Los espectros IR de los compuestos desconocidos fueron realizados utilizando la técnica de pastilla de KBr en el equipo FTIR Philips Analytical modelo PU 9800.

- **Cromatografía Gaseosa-Espectrometría de Masas (CG-EM)**

Los espectros de masas de los compuestos desconocidos fueron realizados en un CG-EM JMS-DX 303 de la firma JEOL. Las muestras fueron redisueltas en n-hexano e inyectadas en el equipo. La inyección de la muestra se realizó por el modo "split" con una relación de 1:10, siendo la temperatura del inyector, la interfase y el detector 280, 280, 150 °C, respectivamente. El volumen de inyección empleado fue de 2 µL del extracto previamente obtenido. La separación cromatográfica se realizó en una columna SPB-5 (15 m x 0,25 mm x 0,10 µm, Supelco) y como gas portador se utilizó helio a un flujo de 1 mL/min. La temperatura del horno se programó a 60 °C (2 min), aumentando 4 °C por cada min hasta 100 °C. Posteriormente, se aumentó la temperatura a razón de 10 °C por cada min hasta 290 °C, donde se mantuvo 5 min. El detector operó en el modo ionización por impacto electrónico (IE) (70 eV) a 230 °C. La detección se realizó en el modo de barrido desde 20-500 dalton.

- **Espectroscopía <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN**

Los espectros de RMN fueron registrados en un espectrómetro de pulsos y transformada de Fourier modelo AC 250 F de la firma Brüker a las frecuencias de 250 MHz (<sup>1</sup>H) y 62,8 MHz (<sup>13</sup>C), utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente y tetrametilsilano (TMS), como referencia interna respecto a la cual se dan los valores de los corrimientos químicos en ppm. Las asignaciones de las señales del espectro de <sup>13</sup>C se realizaron con la aplicación de la técnica de registro DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer).<sup>26</sup>

**Identificación de compuestos**

La identificación de los compuestos desconocidos se realizó con el estudio e interpretación de sus bandas características en IR, los iones moleculares y fragmentos típicos, así como las señales específicas en RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C. Además, los espectros obtenidos fueron comparados y correlacionados con espectros de los triterpenoides disponibles en la literatura<sup>27-30</sup> y de las bases de datos del equipo CG-EM Perkin Elmer modelo Turbo Mass, Autosystem XL GC.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis del compuesto desconocido I

#### - Espectroscopía Infrarrojo (IR)

El espectro IR del compuesto desconocido I ha mostrado bandas de absorbancia a 3075, 2943, 2872, 2855, 1725, 1645, 1385, 1245, 898 y 872  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas son representativas de los grupos químicos presentes en el compuesto, como la banda a 1725  $\text{cm}^{-1}$ , que fue originada por las vibraciones de tensión  $\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ , que se relacionan con la presencia de cadenas hidrocarbonadas saturadas. Estas bandas, así como las vibraciones de deformación de los grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y metilos ( $\text{CH}_3$ ) a 1456  $\text{cm}^{-1}$  y 1385  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, han confirmado la naturaleza hidrocarbonada del compuesto.

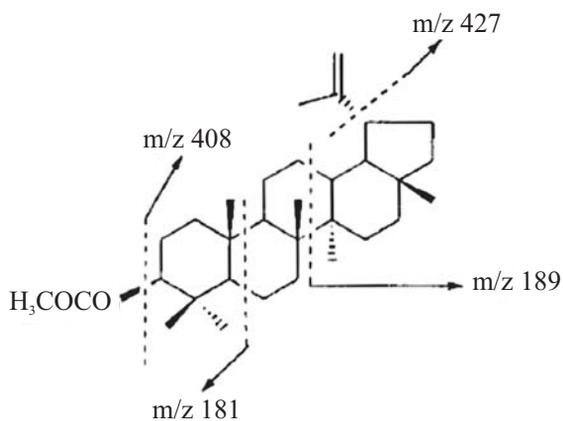
Finalmente, las vibraciones de tensión  $\nu \text{C}=\text{C}$  a 1645  $\text{cm}^{-1}$ , indican la presencia de un resto olefinico en la estructura, que relacionada a otras bandas a 3075  $\text{cm}^{-1}$  y 880  $\text{cm}^{-1}$ , sugiere la existencia de un grupo exometilénico.

#### - Espectrometría de Masas

EM ( $m/z$ ): 468, 427, 407, 408, 358, 297, 275, 249, 218, 204, 189, 175, 147, 135, 109, 95, 81, 69, 55, 43, 29.

El análisis del espectro de masas ha permitido establecer la fórmula molecular,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , a partir del ion molecular  $\text{M}^+$   $m/z$  468.

Los fragmentos más interesantes para el diagnóstico estructural son:  $m/z$  427 (M-41), debido a la pérdida de un grupo isoprenilo, la  $m/z$  408 (M-AcOH), que corresponde a la pérdida del grupo acetato, así como  $m/z$  249 (M- $\text{C}_{16}\text{H}_{27}$ ), que coincide con la eliminación de parte de la estructura hidrocarbonada correspondiente a los anillos C (parcialmente), D, E (figura 3b) y el grupo isoprenilo. El fragmento  $m/z$  189 (249-AcOH), coincide con la eliminación del grupo acetato. Por lo tanto, el patrón de fragmentación que ha presentado el compuesto es la vía más importante de ruptura para la estructura de un triterpeno pentacíclico, en este caso el acetato de lupeol<sup>27</sup> (figura 8).



**Figura 8.** Fragmentaciones diagnósticas propuestas para el acetato de lupeol.

- **Espectroscopía RMN**

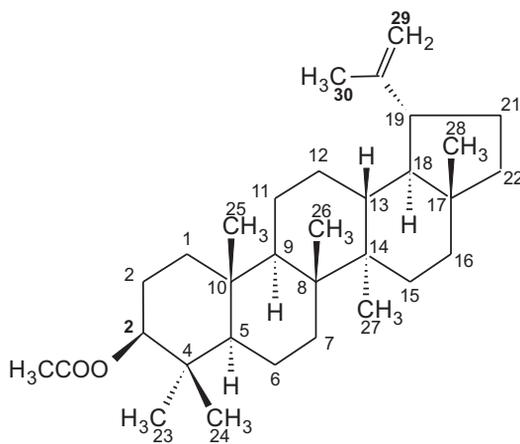
**RMN-<sup>1</sup>H (350 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm):** 0.77 (3H, s, H-27), 0.79 (3H, s, H-26), 0.85 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-23), 0.94 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-25), 1.65 (3H, s, H-30), 2.07 (3H, s, H-2'), 4.25 (1H, dd,  $J_{ax,ax}$  = 9.8,  $J_{ax,eq}$  = 4.2 Hz, H-3), 4.62 (1H, s, H-29a), 4.72 (1H, s, H-29b).

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H ha mostrado la existencia de ocho grupos metilos terciarios singletes a valores de δ 0.77, 0.79, 0.85, 0.87, 0.94, 1.05, 1.65 y un metilo de acetato a 2.07 ppm. Los singletes a δ 4.62 y δ 4.72 indican la presencia de un grupo exometilénico, cuyos protones son el H-29a y H-29b, respectivamente. Por otra parte, el doblete a δ 4.25 ppm fue causado por el protón que estaba unido al carbono conectado con el grupo funcional acetato. Los valores de los corrimientos químicos y los valores de las constantes de acoplamiento ( $J_{ax,ax}$  = 9.8,  $J_{ax,eq}$  = 4.2), han sugerido que la configuración del grupo acetato es β y que está en posición ecuatorial al conectarse con el carbono C-3, característica estructural importante para el acetato de lupeol.

- **RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm):** 38.5 (C-1), 171.2 (C-1'), 23.6 (C-2), 27.9 (C-2'), 81.0 (C-3), 38.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.2 (C-6), 34.3 (C-7), 41.0 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 21.0 (C-11), 24.5 (C-12), 36.7 (C-13), 43.1 (C-14), 26.5 (C-15), 35.7 (C-16), 43.2 (C-17), 48.4 (C-18), 48.3 (C-19), 151.2 (C-20), 30.0 (C-21), 41.2 (C-22), 27.9 (C-23), 16.7 (C-24), 16.3 (C-25), 16.1 (C-26), 14.7 (C-27), 18.2 (C-28), 109.5 (C-29), 19.4 (C-30).

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C ha presentado un grupo carbonilo a 171.2 ppm y su conexión con C-3 a δ 81.0. También se han ubicado dos carbonos olefinicos C-20 y C-29, conectados mediante el doble enlace correspondiente al único grupo exometilénico presente en la estructura. Las señales del espectro han coincidido con las reportadas por Sholichin *et. al.* para el acetato de lupeol.<sup>28</sup>

Los análisis espectroscópicos realizados, han permitido establecer que el compuesto desconocido I es un triterpeno pentacíclico y que la estructura corresponde específicamente al acetato de lupeol (figura 9).



**Figura 9.** Estructura del acetato de lupeol (acetato de lup-20(29)en-3β) correspondiente al compuesto desconocido I

### **Análisis del compuesto desconocido II**

#### **- Espectroscopía Infrarrojo (IR)**

Las bandas de absorción observadas en el espectro IR del compuesto desconocido II fueron 2944, 2873, 2856, 1736, 1640, 1456, 1390, 1245 y 881  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 1736  $\text{cm}^{-1}$ , originada por las vibraciones de tensión  $\nu$  C=O, vinculada a la banda a 1245  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión  $\nu$  C-O, han sugerido la presencia de un grupo funcional tipo éster. Por otro lado, las bandas a 2944  $\text{cm}^{-1}$  y 2873  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con las vibraciones de tensión simétricas y asimétricas  $\nu_{\text{as,s}} \text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ . Estas bandas tanto como las de 1456  $\text{cm}^{-1}$  y 1390  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las vibraciones de deformación de los grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) y metilos ( $\text{CH}_3$ ), han demostrado la naturaleza hidrocarbonada del compuesto. Adicionalmente, la estructura posee vibraciones de tensión  $\nu$  C=C a 1640  $\text{cm}^{-1}$  debido a una insaturación aislada, que vinculada a la banda típica de carbono trisustituido,  $\nu$  (CH)RR' C=CH<sub>2</sub> a 881  $\text{cm}^{-1}$ , han confirmado la existencia de un doble enlace en la estructura del compuesto desconocido II.

#### **- Espectrometría de Masas**

EM (m/z): 468, 452, 425, 411, 408, 392, 356, 257, 248, 218, 207, 203, 189, 177, 147, 135, 109, 95, 81, 69, 51, 43, 29.

La interpretación del espectro de masas, ha permitido establecer la presencia del ion molecular  $M^+$  a m/z 468, con la fórmula molecular,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ . La asignación de los fragmentos han sido: la pérdida de un grupo acetato a m/z 425 (M-Ac), la pérdida del grupo acetato seguido de la pérdida de un metilo a m/z 411 (M-Ac-Me), la pérdida del grupo acetato seguido de la pérdida de agua a m/z 408 (M-Ac-H<sub>2</sub>O), así como los fragmentos m/z 257, 218, 207, 203, y 189, que constituyen los denominados picos diagnósticos para esqueletos tipo amirina con una insaturación en el C-12 (figura 10).

El fragmento m/z 218 es el más importante porque corresponde a un reordenamiento Retro-Diels-Alder (RDA), en el anillo que posee el doble enlace, suficiente evidencia de la existencia de esa insaturación.<sup>29</sup>

El espectro de masas del compuesto desconocido II fue comparado con otros reportados en la literatura y contrastado en la base de espectros de masas del equipo CG-EM Perkin Elmer modelo Turbo Mass, Autosystem XL GC, permitiendo identificar la presencia del acetato de  $\beta$ -amirina. Este triterpeno pentacíclico tipo oleanano es un isómero del acetato de lupeol, aunque posee una diferencia estructural importante consistente en la presencia de un doble enlace en el C-12, que favorece la ruptura RDA en el espectro de masas, lo que origina el pico base a m/z 218 (figura 10).

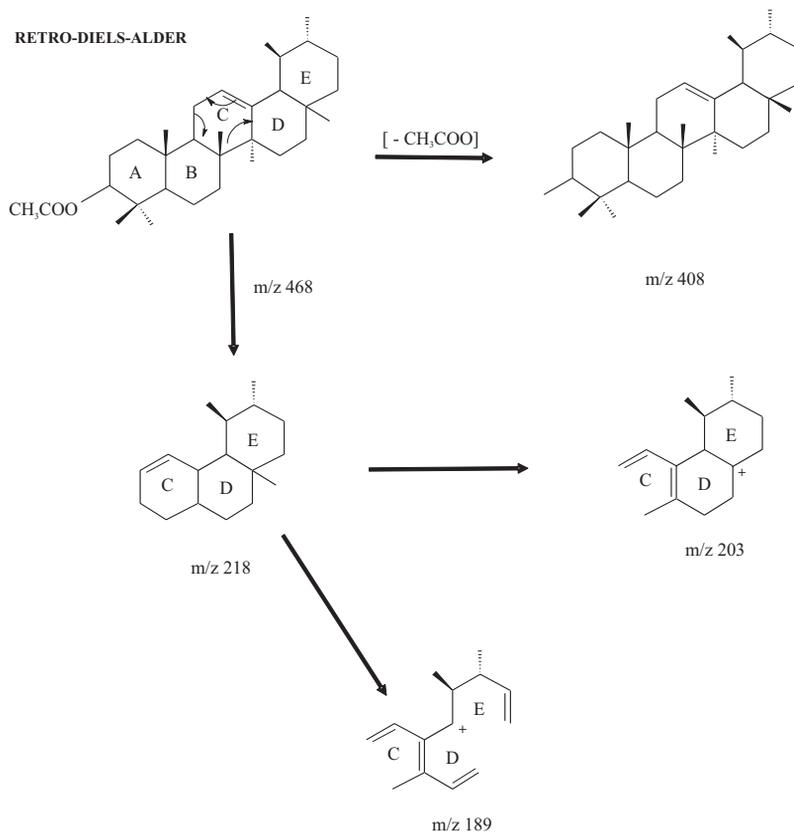
#### **- Espectroscopía RMN**

**RMN-<sup>1</sup>H (350 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm):** 0.78 (3H, s, H-28), 0.84 (3H, s, H-24), 0.85 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-23), 0.95 (3H, s, H-27), 1.04 (3H, s, H-26), 1.64 (3H, s, H-30), 2.05 (s, CH<sub>3</sub>CO), 4.05 (1H, dd,  $J_{\text{ax,ax}}=10$ ,  $J_{\text{ax,eq}}=4.3$  Hz, H-3), 5.0 (m, H-12)

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H ha evidenciado la existencia de siete grupos metilos terciarios singletes a valores de  $\delta$  0.78, 0.84, 0.85, 0.86, 0.95, 1.04, 1.64 y un metilo de acetato a 2.05 ppm. Por otra parte, el doble doblete a 4.05 ppm corresponde al protón que está unido al carbono C-3, donde se enlaza el grupo funcional acetato.

Los valores obtenidos para los corrimientos químicos y las constantes de acoplamiento ( $J_{\text{ax,ax}}=10$ ,  $J_{\text{ax,eq}}=4.3$ ), corresponden a la resonancia de los protones carbonílicos y permiten establecer la orientación  $\alpha$  y la posición axial para el grupo acetato. Finalmente, el multiplete a  $\delta$  5.0 ppm, constituye una evidencia de la presencia de un protón olefínico en la estructura.

- **RMN-<sup>13</sup>C (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, (, ppm):** 38.7 (C-1), 170.3 (C-1'), 27.4 (C-2), 20.8 (C-2'), 78.8 (C-3), 38.8 (C-4), 37.2 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8), 50.3 (C-9), 37.1 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 42.9 (C-17), 48.3 (C-18), 47.9 (C-19), 150.2 (C-20), 30.0 (C-21), 39.9 (C-22), 28.0 (C-23), 15.0 (C-24), 16.2 (C-25), 15.9 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.2 (C-29), 19.3 (C-30).



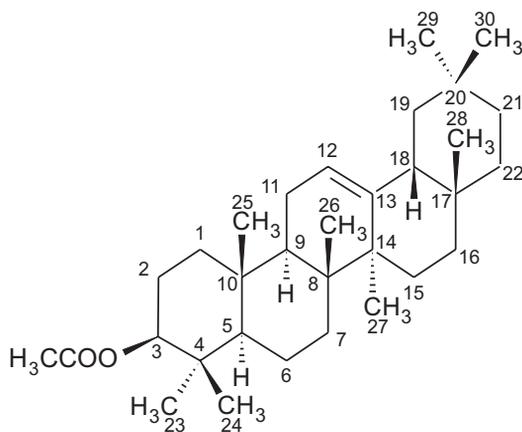
**Figura 10.** Fragmentaciones más importantes del acetato de  $\beta$ -amirina.

El espectro de RMN-<sup>13</sup>C ha revelado la presencia de 32 átomos de carbono. La técnica DEPT aplicada al compuesto desconocido II ha indicado la existencia de ocho metilos (8 -CH<sub>3</sub>), cinco metilenos (5 -CH<sub>2</sub>) y 7 carbonos cuaternarios en la estructura.

Además de la presencia de un grupo carbonilo a  $\delta$  170.3 y su conexión con C-3 a  $\delta$  78.8, se han identificado dos carbonos olefinicos en los carbonos C-12 y C-13, conectados al único doble enlace de la estructura.

Las señales registradas han coincidido con los valores reportados por Shamma et al., para el acetato de  $\beta$ -amirina.<sup>30</sup>

La interpretación de las señales espectroscópicas (IR, MS, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C) ha permitido establecer la estructura de un acetato de triterpeno pentacíclico con una insaturación en el C-12, que corresponde específicamente al acetato de  $\beta$ -amirina (figura 11).



**Figura 11.** Estructura del acetato de  $\beta$ -amirina (acetato de olean-12-en-3 $\beta$ ) correspondiente al componente desconocido II.

### CONCLUSIONES

- Se aislaron dos triterpenos pentacíclicos a partir de la fracción hexánica de un propóleo pardo de origen tropical.
- Los triterpenos pentacíclicos identificados fueron: el acetato de lupeol (acetato de lup-20(29)en-3 $\beta$ ) y el acetato de  $\beta$ -amirina (acetato de olean-12-en-3 $\beta$ ).

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro Nacional de Investigaciones Científicas de La Habana, Cuba, por la colaboración brindada en la realización de las mediciones espectroscópicas.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Bracho J. C. Constituyentes volátiles de propóleo: realidad acerca de su rica composición química. *Boletín de la Sociedad Química del Perú* 2000; LXVI (4): 198-209.
2. Bankova V. Chemical diversity of propolis and the problem of standardization. *J. Ethnopharmacol.* 2005; 100: 114-117.
3. Greenaway W., Scaysbrook T.; Whatley F. R. The analysis of bud exudate of *Populus x euramericana*, and of propolis, by gas chromatography-mass spectrometry. *Proceedings of the Royal Society of London* 1987; B232: 249–272.
4. Nagy E., Papay V., Litkei G., Dinya Z. Investigation of the chemical constituents, particularly the flavonoid components, of propolis and *Populi gemma* by the GC/MS method. *Stud. Org. Chem.* (Amsterdam) 1986; 23: 223–232.
5. Demestre M., Messerli S. M., Celli N. et. al. CAPE (caffeic acid phenethyl ester)-based propolis extract (Bio30) suppresses the growth of human neurofibromatosis (NF) tumor xenografts in mice. *Phytother. Res.* 2009; 23(2): 226-230.
6. Grunberger D., Banerjee R., Eisinger K. et al. Preferential cytotoxicity on tumor cells by caffeic acid phenethyl ester isolated from propolis. *Experientia* 1988; 44: 230-232.

7. Bankova, V., L. De Castro, and M.C. Marcucci. Propolis recent advances in chemistry and plant origin. *Apidologie* 2000; 31: 3-15.
8. Tomás-Barberán F., García-Viguera C., Vit-Olivier P., Ferreres F., Tomás-Lorente F. Phytochemical evidence for the botanical origin of tropical propolis from Venezuela. *Phytochemistry* 1993; 34(1): 191-196.
9. Harish, Z., Rubinstein, A., Golodner, M., Elmaliah, M., Mizrahi, Y., Suppression of HIV-1 replication by propolis and its immunoregulatory effect. *Drugs Exp. Clin. Res.* 1997; 23: 89-96.
10. Burdock G. A. Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). *Food Chem. Toxicol.* 1997; 36: 347-363.
11. Kholodova Y. D. et al. Squalene, lanosterol and cholesterol of propolis and its probable sources. *Khím. Biol. Nauki.* 1981; 5: 88-90.
12. Silva M., Bittner M., Hoeneisen M. et al. Química de los Triterpenos. Secretaría general de los Estados Americanos. p. 73. 1992.
13. Christov R., Bankova V., Hegazi A. et. al. Chemical composition of egyptian propolis. *Z. Naturforsch.* 1998; 53c: 197-200.
14. Marcucci M.C., Rodríguez J., Ferreres F. et. al. Chemical composition of brazilian propolis from Sao Paulo State. *Z. Naturforsch.* 1998; 53c: 117-119.
15. Abd El Hady F. K., Hegazi A. G. Egyptian propolis 2. Chemical composition, antiviral and antimicrobial activities of East Nile Delta propolis. *Z. Naturforsch.* 2002; 57c: 386-394.
16. Hegazi A. G., Abd El Hady F. K. Egyptian propolis 3. Antioxidant, antimicrobial activities and chemical composition of propolis from reclaimed lands. *Z. Naturforsch.* 2002; 57c: 395-402.
17. Pereira A. S., Nascimento E. A., Aquino Neto F.R. Lupeol Alkanoates in brazilian propolis. *Z. Naturforsch.* 2002; 57c: 721-726.
18. Pereira A.S.W., Bicalho B., Aquino Neto F.R. Comparison of propolis from *Apis Mellifera* and *Tetragonisca angustula*. *Apidologie* 2003; 34: 291-298.
19. Salatino A., Teixeira E.W., Message D., Negri et. al. Origin and Chemical variation of brazilian propolis. *eCAM.* 2005; 2: 1933-38.
20. Teixeira E. W., Message D., Negri G. et. al. Bauer-7- en 3  $\beta$ -YL acetate: A major constituent of unusual samples of brazilian propolis. *Quim. Nova.* 2006; 29(2): 245-246.
21. Trusheva B., Popova M., Bankova V. et. al. Bioactive constituents of brazilian red propolis. *eCAM.* 2006; 3(2): 249-254.
22. Albuquerque J.L., Alves L.A., Lemos T.L.G. et. al. Acido canárico (3,4- seco derivado do lupano) em propolis do Ceara. *Quim. Nova.* 2007; 30 (4): 828-831.
23. Geetha T., P. Varalaxmi. Anti-inflammatory activity of lupeol and lupeol linoleate in adjuvant-induced arthritis. *Fitoterapia* 1998; 69: 13-19.
24. Patočka J. Biologically active pentacyclic triterpenes and their current medicine signification. *J. Appl. Biomed.* 2003; 1: 7-12.
25. Ito J, Chang FR, Wang HK et al. (Anti-AIDS agents. 48. (1) Anti-HIV activity of moronic acid derivatives and the new melliferone-related triterpenoid isolated from Brazilian propolis. *J. Nat. Prod.* 2001; 64 (10): 1278-1281.
26. San Feliciano A., Pérez A., Del Olmo E. et al. Manual de determinación estructural de compuestos naturales. Editorial SECAB (Bogotá) pp. 88-90. 2008.
27. Sturm V. G., Zilliken F. Ingredients of *Diospyros mollis* fruits. *Planta Medica* 1972; 21(3): 61-66.

28. Sholichin M., Yamasaki K., Kasai R., Tanaka O. <sup>13</sup>C Nuclear magnetic resonance of lupine-type triterpenes: Lupeol, betulinic acid. *Chem. Pharm. Bull.* 1980; 28: 1006-1008.
29. Budzikiewicz H., Wilson J. M., Djerassi C. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. XXXII. Pentacyclic triterpenes. *J. Am. Chem. Soc.* 1963; 85: 3688-3699.
30. Shamma M., Glick R. E., Mumma R. O. The nuclear magnetic resonance spectra of pentacyclic triterpenes. *J. Org. Chem.* 1962; 27: 4512-4517.

## PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE FUNCIONALIZADAS CON ANTRACENO Y TIOUREAS PARA EL RECONOCIMIENTO DE ANIONES

Pilar Calero Rodríguez, Teresa Pardo Vicente\*, Ramón Martínez-Mañez, Félix Sancenon Galarza

### RESUMEN

Se han sintetizado y caracterizado nanopartículas de sílice híbridas bi-funcionalizadas, y estudiado sus propiedades ópticas de emisión, en presencia de aniones, en disoluciones de acetonitrilo. Se prepararon derivados del alcoxilano N-butil-N'-[3-(trimetoxisil) propil] tiourea **1**, N-fenil-N'-[3-(trimetoxisil)propil]tiourea **2** y 3-((antraceno-10-il) metiltio)propiltrietoxisilano **3** que se usaron para funcionalizar nanopartículas de sílice LUDOX con un diámetro medio de  $18 \pm 2$  nm. La funcionalización de la superficie de la nanopartícula tuvo dos enfoques diferentes: El primero, uniendo consecutivamente las dos subunidades, las nanopartículas eran funcionalizadas con el derivado del antraceno **3**, (NA sólido) y luego reaccionaban con el ligando correspondiente **1** ó **2** dando los sólidos NA-Pt<sub>3</sub> y NA-Bt<sub>3</sub>. Segundo, con el anclaje simultáneo de las subunidades ligando **1** ó **2** y la de señal **3** en proporciones diferentes; de este modo se prepararon las nanopartículas NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Pt<sub>2</sub> y NA<sub>1</sub>Bt<sub>2</sub>. Las disoluciones en acetonitrilo de las nanopartículas de NA (5 mg en 20 mL) mostraron bandas del antraceno centradas a ca. 350, 370 y 390. En la excitación a 365 nm, se observó la banda de emisión típica con estructura fina en el rango 390-450 nm. Se realizó un estudio de la probable fluorescencia de las nanopartículas en presencia de aniones orgánicos e inorgánicos.

**Palabras clave:** antraceno, nanopartículas, tiourea, anión

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLE OF SILICA FUNCTIONALICED WITH ANTHRACENE AND THIOUREA FOR THE RECOGNITION OF ANIONS

### ABSTRACT

Bi-functionalised hybrid silica nanoparticles have been synthesised, characterised and their optical emission properties in the presence of certain anions in acetonitrile solutions studied. The alkoxy silane derivatives N-butyl-N'-[3-(trimethoxysilyl) propyl] thiourea **1**, N-phenyl-N'-[3-(trimethoxysilyl)propyl]thiourea **2** and 3-((anthracene-10 yl) methylthio) propyltriethoxysilane **3** were prepared and used to functionalise LUDOX silica nanoparticles with a mean diameter of  $18 \pm 2$  nm. The functionalization of the nanoparticle surface was carried out by two different approaches: The first approach relies in the consecutive grafting of the two subunits; in this protocol, the nanoparticles were first functionalised with anthracene derivative **3** (solid NA) and then reacted with the corresponding binding sites **1** or **2** resulting in solids NA-Pt<sub>3</sub> and NA-Bt<sub>3</sub>. The second approach deals with the simultaneous grafting or **2** and the signalling subunit **3** in different ratios. This method was used for the preparation of

\* Instituto de Química Molecular Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia  
C/ Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, España, tpardo@qim.upv.es

nanoparticles  $NA_1Pt_1$ ,  $NA_1Bt_1$ ,  $NA_1Pt_3$  and  $NA_1Bt_3$ . Acetonitrile suspensions of NA nanoparticles (5 mg in 20 mL) showed anthracene bands centred at ca. 350, 370 and 390. Upon excitation at 365 nm, the typical emission band with fine structure in the 390-450 nm range was observed. The work is completed with a prospective study of the fluorescence of the prepared nanoparticles in the presence of organic and inorganic anions.

**Key words:** anthracene, nanoparticles, thiourea, anion.

## INTRODUCCIÓN

En los últimos tiempos hay un interés creciente en el desarrollo de nuevos conceptos de sensores y los adelantos conseguidos se hacen patentes en los numerosos trabajos sobre ello. En plan clásico, los sensores químicos se construyen por la combinación de dos grupos: las unidades del ligando y la de señal, conectadas a través de enlaces covalentes. El ligando, normalmente, se diseña o se selecciona teniendo presente el tamaño, forma y naturaleza de las especies químicas a ser coordinadas, y con suerte los resultados de las interacciones son selectivas con ciertos huéspedes. Por otro lado, la unidad de señal transforma la interacción del ligando-huésped en un cambio cromo-fluorogénico<sup>1</sup> o del potencial redox<sup>2</sup>. Normalmente sólo se utiliza un tipo de unidad de señal en los sensores químicos, aunque se conocen casos donde los sensores contienen más de un tipo de unidades de señal<sup>3</sup>.

Los sensores químicos que producen modificaciones del comportamiento de fluorescencia de emisión presentan especial interés. Se han sintetizado y probado gran cantidad de sensores químicos fluorescentes para la detección de cationes metálicos<sup>4</sup>, aniones orgánicos e inorgánicos<sup>5</sup> y especies neutras<sup>6</sup>.

Recientemente, y como una alternativa para el desarrollo de sondas fluorogénicas, las estructuras ensambladas en superficies presentan gran interés en química<sup>7</sup>. Muchos de estos sistemas involucran el uso de varias unidades químicas, relativamente simples, que se unen en la superficie de nanopartículas o sólidos nanoestructurados. Como resultado de la organización molecular en un soporte sólido, se obtienen nuevas propiedades funcionales de materiales híbridos que amplían sus aplicaciones<sup>8</sup>. Adicionalmente, desde un punto de vista supramolecular, la funcionalización de sólidos nanoestructurados con ciertos grupos para reforzar reconocimiento o cambiando efectos, es particularmente atractivo<sup>9</sup>. Así, la funcionalización de soportes inorgánicos con receptores y tintes fluorescentes pueden superar problemas de síntesis, mostrados en el clásico "punto de ligando-unidad de señal", logrando una proporción y una estrategia eficaz en la preparación de sistemas fluorogénicos.

La organización de moléculas fotoactivas y unidades coordinantes en la superficie de nanopartículas todavía es un campo relativamente reciente, que podría llevar al diseño de nuevos materiales híbridos para uso como etiquetas y/o sensores<sup>10</sup>. Además de los ejemplos citados de tintes de adsorción en la superficie de la nanopartícula, la unión covalente es necesaria para obtener adaptaciones estables y evitar reorganizaciones estructurales debido a redistribución del tinte adsorbido en la superficie o entre la superficie y la solución<sup>11</sup>. También pueden sintetizarse nanopartículas de sílice de una manera fácil y su superficie puede ser modificada usando alcoxisilano<sup>12</sup>. Esta versatilidad hace de las nanopartículas de sílice una opción buena como soporte para el injerto de tintes y unidades de coordinación, sobre todo, considerando que estos materiales son transparentes a la luz visible e inerte hasta donde la energía y el proceso de transferencia del electrón están inmersos. Esta aproximación también induce la generación de amplificación y efectos cooperativos asociados con el anclaje independiente del sitio ligando y fluoroforos en cercana proximidad al soporte de superficie<sup>13</sup>. Por ejemplo, esto permite intercomunicación entre ambas subunidades sin la necesidad de un

eslabón del enlace covalente directo entre ellos. También el injerto del receptor y el fluoróforo hacia la superficie de la nanopartícula puede inducir procesos cooperativos como reforzar las constantes del ligando<sup>14</sup>. Esta estrategia ha sido substancialmente empleada en el desarrollo de nanopartículas de sílice fluorescente para el reconocimiento de ciertos cationes de metal.

El uso de soportes de sílice, como nanopartículas o localmente superficies "piso", dirige a los nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos hacia la mejora del reconocimiento de iones. Sin embargo, hasta donde nosotros sabemos, sólo se ha descrito un ejemplo que trata de materiales híbridos que usan nanopartículas de sílice para sensores de aniones; este sistema híbrido está basado en la bifuncionalización de nanopartículas de superficie de sílice con un fotocromo del espiropirano como receptor cromogénico y un derivado de la tiourea como ligando<sup>15</sup>.

Teniendo presente estos hechos presentamos la síntesis de nuevos materiales híbridos basados en la funcionalización de nanopartículas de sílice con dos subunidades: la del ligando (receptor basado en tiourea) y la de la señal fluorescente (antraceno). Se ha realizado la síntesis, caracterización y estudios del comportamiento de la emisión de disoluciones de nanopartículas preparadas en presencia de ciertos aniones orgánicos e inorgánicos

### PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos son comerciales: fenilisotiocianato, butilisotiocianato, (3-aminopropil)trimetoxisilano, (3-mercaptopropil)trietoxisilano, 9-clorometilantraceno y disolución coloidal, al 30%, de nanopartículas de sílice de Ludox AS-30 Sílice de Sigma-Aldrich y se usaron sin purificación. Los disolventes fueron de calidad absoluta y para los aniones se utilizaron sales del tetrabutilamonio de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{AcO}^-$ ,  $\text{BzO}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y F<sup>-</sup>.

#### Medidas físicas e instrumentales

Se realizaron los espectros de NMR  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  usando un espectrómetro de NMR Varian Géminis 300 MHz. Se tomaron los cambios químicos relativos al  $\text{CHCl}_3$  residual. La multiplicidad se da como de costumbre. Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un Mettler Toledo TGA/SDTA 851e. Para la Microscopía de Electrón de Transmisión (TEM) se obtuvieron las imágenes de las partículas con un Philips CM10 que opera a 20 KeV. Las muestras para TEM fueron preparadas extendiendo una gota de solución de nanopartículas en HEPES sobre gradas estándar de carbono-cubierto cobre (200 malla). Se obtuvieron microanálisis de SEM usando un JEOL 6300 con un descubridor WDS de Instrumentos de Oxford. Las medidas de absorción UV-Vis fueron hechas con un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda-35. El comportamiento de fluorescencia se estudió con un FS900CDT. Todas las disoluciones para los estudios fotofísicos fueron previamente desgasadas. Las disoluciones de los aniones para los estudios fotofísicos ( $\text{C} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) se prepararon en acetonitrilo seco.

#### Síntesis

La síntesis de los derivados del alcoxisilano es un proceso conocido: reacción del (3-aminopropil)trimetoxisilano con isotiocianato de butilo e isotiocianato de fenilo se obtienen los derivados del trialcoxisilano **1** y **2** con rendimientos altos. El derivado trialcoxisilano **3** fue preparado por una reacción de sustitución nucleofílica entre (3-mercaptopropil)trietoxisilano y 9-clorometilantraceno.

Ejemplos:

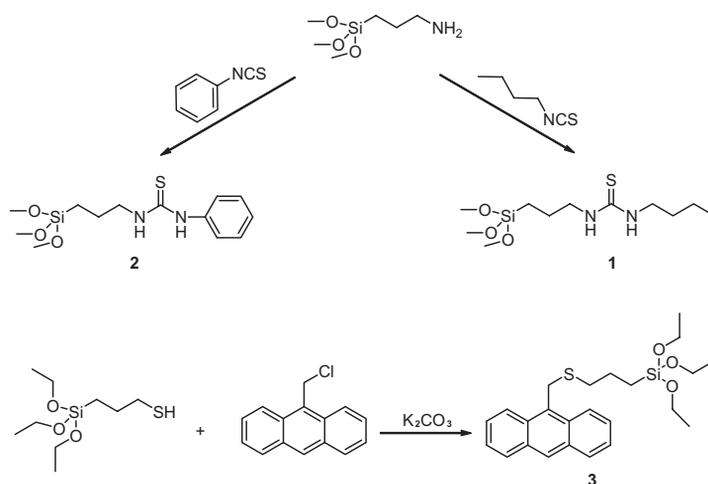
- *Síntesis de N-butil-N'-[3-(trimetoxisil)propil]tiourea (1)*  
N-butil-N'-[3-(trimetoxisil) propil]tiourea fue sintetizado por reacción entre 3-aminopropiltrimetoxisilano (1,75 mL, 10 mmol) e isotiocianato del butilo (1,27 mL, 10 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) y con unas gotas de trietilamina (esquema 1). Después de 24 horas se eliminó el disolvente por evaporación y el producto se aisló como aceite amarillento (2,80 g, 95% peso).
- *Síntesis de nanopartículas de sílice funcionalizadas*  
La funcionalización de nanopartículas de sílice con las subunidades de señal y ligando se realizó de dos formas: La primera basada en el injerto consecutivo de las dos subunidades; se funcionalizaron nanopartículas con mitades de antraceno; se preparó (NA), y los ligandos correspondientes (en exceso 3 molar al volumen en antraceno) se incorporaron en la superficie de la nanopartícula (NA-Bt<sub>3</sub>, NA-Pt<sub>3</sub>). La segunda forma fue la funcionalización de nanopartículas por injerto de ambas subunidades (en proporciones molares diferentes) a la vez; estas nanopartículas fueron llamadas N<sub>x</sub>B<sub>y</sub> y N<sub>x</sub>P<sub>y</sub>; los valores x e y indican la proporción de molar entre las subunidades señal y ligando.
- *Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con antraceno (NA)*  
3 (0,329, 0,75 mmol) se puso en un matraz de fondo redondo y se disolvió con etanol (100 mL), agua (50 mL) y ácido acético (50 mL). Se agregó una suspensión en agua de nanopartículas de sílice (12 mL LUDOX AS-30 sílice coloidal). La mezcla de la reacción se calentó a 80°C agitando durante 48 horas. Después, se evaporó el etanol bajo presión reducida y se agregó NaHCO<sub>3</sub> sólido a la suspensión hasta un valor del pH entre 5 y 6. Las nanopartículas de sílice se aislaron por centrifugación y se lavaron con agua y acetona. El sólido se secó en 70°C durante 16 h.
- *Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con butil tiourea y antraceno (NA-Bt<sub>3</sub>)*  
Las nanopartículas de NA (0,75 g) y 1 (0,12 g, 0,7 mmol) fueron agregadas a acetonitrilo seco (50 mL). La mezcla resultante estuvo a reflujo durante 24 horas. Las nanopartículas sólidas se obtuvieron por centrifugación y se lavaron varias veces con agua y acetona. El sólido final se secó a 70°C durante 16 horas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Diseño, síntesis y caracterización

Los puntos de anclaje y las subunidades de señal utilizados en la preparación de las nanopartículas híbridas se muestran en el esquema 1. Las moléculas de ligandos 1 y 2 fueron preparadas por la reacción entre (3-aminopropil)trimetoxisilano y butilisotiocianato (para 1) y fenilisotiocianato (para 2) en diclorometano en presencia de trietilamina como catalizador.

Los productos finales se aislaron, con rendimientos casi cuantitativos, por evaporación de diclorometano y se caracterizaron por las técnicas normales. Los <sup>1</sup>H-NMR del compuesto **1** muestra los protones de tiourea N-H a 6,20 y 6,37 ppm. Los rasgos más importantes del <sup>1</sup>H-NMR espectro del compuesto **2** eran la aparición de los signos aromáticos en el rango de 7,05 a 7,20 nm y las señales de los protones de N-H de la mitad de tiourea centrados a 6,27 y 8,41 ppm. El cambio del campo bajo observado por los protones de tiourea en el receptor **2**, cuando se comparó con el **1**, está relacionado con la presencia del anillo aromático en la estructura del anterior. La formación de las mitades de tiourea en **1** y **2** también fue confirmada por la presencia de la señal del carbono cuaternario de la tiourea centrada a 181 nm en el <sup>13</sup>C-NMR espectro.



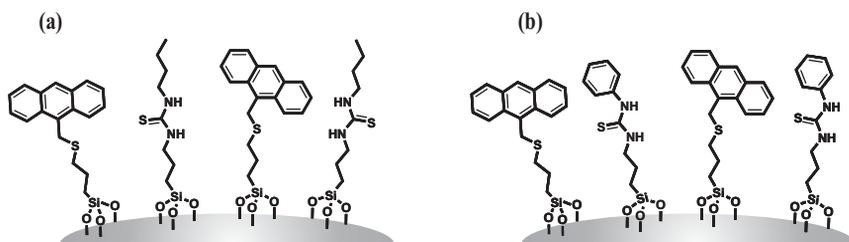
**Esquema 1.** Síntesis y estructura de los derivados 1-3 del trialcoxilsilano

La síntesis del derivado del antraceno **3** se realizó por reacción de sustitución nucleofílica entre (3-mercaptopropil)trietoxisilano y 9-clorometilantraceno en acetonitrilo seco y carbonato de potasio con un rendimiento casi cuantitativo. Los  $^1\text{H-NMR}$  del compuesto **3** dan las señales típicas de la mitad del antraceno, i.e. dos tripletes centrados a 7,45 y 7,55 ppm, dos pares de dobletes a 8,00 y 8,33 ppm y un singlete centrado a 8,40 ppm. El espectro se completa con un singlete del metileno localizado entre el antraceno y el átomo de azufre centrado a 4,73 ppm y dos tripletes a 2,70 y 0,78 ppm asignados a las mitades del metileno entre los átomos de azufre y silicio.

Se seleccionaron nanopartículas de sílice como soportes inorgánicos para el injerto del anión ligando y la subunidad de señal, debido a su superficie localmente plana, las reacciones de funcionalización conocidas y la dispersión fácil en disolventes orgánicos. Se prepararon nanopartículas de sílice cubiertas usando los derivados del trialcoxisilil **1-3** con los procedimientos por Montalti<sup>16</sup>. En este proceso de síntesis, las nanopartículas de sílice disponibles comercialmente se calentaron a 70° C en una mezcla de agua:etanol:acético (1:2:1) en presencia de la subunidad de cubrimiento. La purificación consistió en la evaporación del etanol, neutralización del ácido acético con hidrogenocarbonato de sodio, centrifugación y lavados de las nanopartículas con acetona.

La funcionalización de la superficie de la nanopartícula se realizó de dos modos diferentes: el primero consistió en el injerto consecutivo de las dos subunidades; las nanopartículas se funcionalizaron con mitades del antraceno (NA sólido) y entonces reaccionaron en los correspondientes puntos del ligando **1** ó **2**, produciendo sólidos NA-Bt<sub>3</sub> y NA-Pt<sub>3</sub>; el segundo se realizó al acercar de modo simultáneo **1** ó **2** y la subunidad de señal **3** en proporciones diferentes. Las nanopartículas diferentes fueron preparadas simplemente por modulación de las concentraciones de los derivados del alcoxisilano en la mezcla de la reacción. Este acercamiento produjo la preparación de nanopartículas identificadas como NA<sub>x</sub>Bt<sub>y</sub> y NA<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub>, donde la ausencia del choque entre la subunidad de la señal y la del ligando indica el proceso de injerto simultáneo y los valores de x e y especifican las proporciones molares de las

subunidades de señal/ligando usadas en la mezcla de la reacción. Las nanopartículas NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>3</sub> y NA<sub>1</sub>Pt<sub>3</sub> fueron preparadas por este procedimiento. Una representación esquemática de nanopartículas fluorescentes híbridas se muestra en la figura 1. Las cantidades de puntos de ligando y las subunidades de señal fijadas en los materiales diferentes fueron determinadas a través de análisis termogravimétrico y microanálisis de SEM (tabla 1).



**Figura 1.** Representación esquemática de nanopartículas híbridas cubiertas de butiltiourea y antraceno(a) y feniltiourea y antraceno(b)

**Tabla 1.** Contenido de subunidades de señal y ligando en nanopartículas híbridas

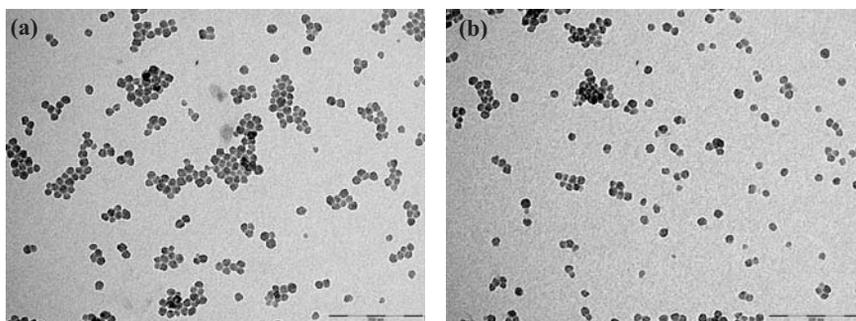
	1 (mol/mol SiO <sub>2</sub> )	2 (mol/mol SiO <sub>2</sub> )	3 (mol/mol SiO <sub>2</sub> )	Distancia (Å)
NA	-	-	0,0042	22,1
NA-Pt <sub>3</sub>	-	0,0125	0,0042	11,7
NA-Bt <sub>3</sub>	0,0100	-	0,0042	12,8
NA <sub>1</sub> Pt <sub>1</sub>	-	0,0086	0,0086	11,6
NA <sub>1</sub> Bt <sub>1</sub>	0,0130	-	0,0130	9,4
NA <sub>1</sub> Pt <sub>3</sub>	-	0,0052	0,0017	19,0
NA <sub>1</sub> Bt <sub>3</sub>	0,0078	-	0,0026	14,8

En las dos etapas del proceso, el antraceno funcionalizado sólido NA fue sintetizado primero. Se obtuvo un sólido con un contenido final de 0,0042 mol 3/mol SiO<sub>2</sub>. Se realizaron medidas de microscopía de transmisión de electrón (TEM) para determinar el tamaño y agregación de nanopartículas de NA. Las nanopartículas de sílice LUDOX cubiertas muestran un diámetro medio entre  $18 \pm 2$  nm que cambiaron a  $20 \pm 2$  nm cuando se une con 3 (NA sólido). Este aumento significativo en el diámetro medio se atribuyó a la capa de la superficie de la nanopartícula con la mitad del antraceno. El número de mitades del antraceno presente en una sola nanopartícula puede estimarse en base a tres parámetros: el contenido de antraceno (determinado por termogravimetría y microanálisis de SEM), los radios de la partícula y la superficie de las nanopartículas de LUDOX.

Para la preparación de sólidos NA-Pt<sub>3</sub> y NA-Bt<sub>3</sub>, las nanopartículas de NA reaccionaron con 1 y 2, respectivamente, usando una proporción de subunidades 3:1 ligando-sígnal, en acetonitrilo a reflujo durante 24 horas. Se llevaron a cabo los análisis elementales y termogravimétrico para determinar la cantidad de puntos de unión con la superficie de las nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> y NA-Bt<sub>3</sub>. Se determinó una proporción de 0,0100 y 0,0125 mmol de ligando /mmol SiO<sub>2</sub>, para los materiales funcionalizados de butiltiourea y feniltiourea, en los

sólidos preparados. La proporción molar final entre las subunidades ligando y señal en NA-Bt<sub>3</sub> es 2,4 que en el caso de NA-Pt<sub>3</sub> es 3,0. La imagen de TEM de ambas nanopartículas híbridas muestra un diámetro medio de  $20 \pm 2$  nm. Estas nanopartículas bifuncionalizadas soportan a 1100 moléculas unidas (la suma de subunidades de la unión y las de la señal). La media distancia entre dos subunidades 12,8 y 11,7 Å para NA-Bt<sub>3</sub> y NA-Pt<sub>3</sub>, respectivamente.

Para estudiar el efecto ejercido en las propiedades de los materiales híbridos, un segundo anclaje se basó en el injerto simultáneo de las subunidades de ligando y de señal. A este respecto, se prepararon nanopartículas cubiertas caracterizadas por diferentes proporciones de las subunidades ligando-sílice usando los compuestos **1** y **2** y el derivado del antraceno **3** modificando la concentración del derivado del alcóxido de silicio en la mezcla de la reacción; se prepararon cuatro nanopartículas cubiertas. Cuando la proporción fue 1 molar se obtuvieron las nanopartículas cubiertas NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub> y NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub>. La composición de cubierta para estas nanopartículas, según datos de termogravimetría y microanálisis de TEM, fue cercana a las mezclas de la reacción. Para mol antraceno/mol SiO<sub>2</sub> y mol tiourea/mol SiO<sub>2</sub> en NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub> fue 0,0086/0,0086 y para NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub> fue 0,0130/0,0130 (tabla 1). La cantidad diferente de grupos fijados en ambos pueden atribuirse al volumen de la subunidad butilo si se compara con el fenilo. La distancia media entre dos moléculas en NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub> es 11,6 Å, y la distancia entre dos subunidades en NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub> es 9,4 Å. Esto indica la formación de una monocapa más densa en la superficie de la nanopartícula con tiourea butilo como ligando. Por medio del TEM se determinó el diámetro medio de las nanopartículas bifuncionalizadas; ambas NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub> y NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub> presentaron casi el mismo diámetro medio (20 nm); la figura 2 muestra una imagen de ambas nanopartículas híbridas.



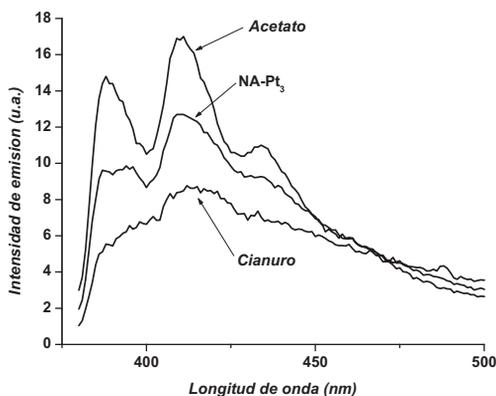
**Figura 2.** Imagen TEM de las nanopartículas híbridas NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub> (a) and NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub> (b)  
En ambas imágenes las barras corresponden a 200 nm.

Las nanopartículas cubiertas NA<sub>1</sub>Pt<sub>3</sub> y NA<sub>1</sub>Bt<sub>3</sub> fueron preparadas por el mismo procedimiento pero cambiando la fracción molar de los componentes. En estos materiales la proporción entre unidades ligando y señal fue fijada a 3:1. La composición de recubrimiento para estas nanopartículas fue relativamente cercana a la presentada por la mezcla de la reacción. Las medidas de TEM para determinar el diámetro medio de las nanopartículas del bifuncionalizadas, mostraron diámetros medios de 20 nm para ambos sólidos NA<sub>1</sub>Bt<sub>3</sub> y NA<sub>1</sub>Pt<sub>3</sub>.

Como una conclusión, una ventaja del segundo proceso es el hecho que sólo un paso de funcionalización asegura procedimientos de síntesis más rápidos y, también, la homogeneidad de la monocapa formada con el ligando.

### Comportamiento de la emisión

Estas familias de nanopartículas cubiertas llevando antraceno como subunidad de señal fluorescente y tioureas como ligandos son posibles materiales híbridos sensores para reconocimiento de aniones por cambios en fluorescencia. Para verificar la habilidad de los materiales híbridos preparados para el reconocimiento selectivo de especies aniónicas se realizaron las medidas UV-visibles. Disoluciones de nanopartículas de NA (5 mg en 20 mL) en acetonitrilo mostraron las bandas del antraceno típicas centradas a ca. 350, 370 y 390 nm. Esto indica que el procedimiento usado para la preparación de nanopartículas bifuncionalizadas no cambió los rasgos fotoquímicos de la mitad del antraceno, básicamente. Los mismos rasgos UV-visibles se observaron en disoluciones de acetonitrilo (5 mg de nanopartículas en 20 mL de acetonitrilo seco) de NA-Bt<sub>3</sub>, NA-Pt<sub>3</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>3</sub> y NA<sub>1</sub>Pt<sub>3</sub> que muestran en todos los casos las bandas características de los grupos del antraceno. Se midió la fluorescencia de las disoluciones nanoparticulares de NA en acetonitrilo. En la excitación a 365 nm, se observó la típica banda ancha de emisión con fina estructura en el rango 390-450 nm. Los espectros de emisión también fueron caracterizados por la ausencia de bandas de la emisión en el rango 450-600 nm típico de formación del excímero/excipleto. Esta ausencia de bandas en el salto a rojo indicó que no hay ninguna interacción entre las dos subunidades del antraceno casi localizadas (la distancia entre dos mitades del antraceno es ca. 22,1 Å). Teniendo en cuenta la distancia necesaria en solución para las formaciones del excímero, estimado para ser ca. 8 Å (en cloroformo), la ausencia de esta banda en el NA sólido parece ser lógica. La misma emisión y la ausencia de bandas en el cambio a rojo se encontró en disoluciones de acetonitrilo (5 mg en 20 mL) para las nanopartículas híbridas bifuncionalizadas de NA-Bt<sub>3</sub>, NA-Pt<sub>3</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Pt<sub>1</sub>, NA<sub>1</sub>Bt<sub>3</sub> y NA<sub>1</sub>Pt<sub>3</sub>. La figura 3 muestra el espectro de la emisión para nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> en acetonitrilo (exc = 365 nm).



**Figura 3.** Espectro de fluorescencia de la partícula híbrida NAPT<sub>3</sub> en acetonitrilo ( $\lambda_{exc} = 365$  nm) y en presencia de cianuro y acetato.

Para verificar la respuesta hacia un compuesto orgánico (acetato, benzoato) y a los aniones inorgánicos (fluoruro, cloruro, bromuro, cianuro, dihidrógeno fosfato y hidrógeno sulfato) se realizaron una serie de medidas de fluorescencia con disoluciones preparadas con nanopartículas cubiertas (5 mg) en acetonitrilo seco (20 mL) y se llevaron a cabo las valoraciones fluorimétricas con los aniones correspondientes. El primer material probado fue

NA; este sólido no contiene puntos ligando y sirve de modelo. La adición de cantidades crecientes de aniones a la disolución en acetonitrilo de NA indujo cambios despreciables en la intensidad de la banda de emisión del antraceno. La respuesta negativa observada es una consecuencia clara de la ausencia de puntos de anclaje en la superficie de nanopartículas de NA.

En un segundo paso se estudió el comportamiento de la emisión de nanopartículas bifuncionalizadas. Las tendencias generales en la intensidad de emisión observada con la adición de aniones se resume con el estudio detallado del comportamiento de disoluciones en acetonitrilo de nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub>. Se realizó la valoración fluorescente, con adición de aniones, a disoluciones de NA-Pt<sub>3</sub> en acetonitrilo (5 mg en 20mL de acetonitrilo seco) en presencia de 7 equivalentes del anión correspondiente. Se observaron tres comportamientos principalmente: (i) el cambio pobre, (ii) la mejora de fluorescencia y (iii) la mejora de la fluorescencia acoplada con un apagamiento al alcanzar una cierta cantidad de equivalentes del anión. Así, la suma de cantidades crecientes de anión sulfato ni indujo cambios pobres en la intensidad ni en la posición de las bandas de la emisión. Por otro lado, adición de cantidades crecientes de fosfato, acetato, benzoato, cloruro y bromuro indujeron un aumento moderado (aproximadamente 1,4-pliege) de la intensidad de emisión del antraceno. Se atribuye esta mejora en la coordinación de los aniones citados con el punto de unión de la feniltiourea en la superficie de las nanopartículas que restringe la movilidad del fluoroforo del antraceno excitado desactivando la posibilidad de excitación por los cauces no-emisivos, y llevando a un aumento en la intensidad de la emisión. El tercer comportamiento se observó con cianuro y fluoruro. A este respecto, la adición de cantidades crecientes de ambos aniones (hasta 5 equivalentes) a las disoluciones de acetonitrilo con nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> indujo una mejora en la intensidad de la emisión y, la suma de más equivalentes del anión indujo un apagado moderado de la intensidad de la emisión. Se explicarían esta mejora/disminución de la intensidad de la emisión del antraceno excitado teniendo presente el hecho que el cianuro y fluoruro son de los más básicos de todos los aniones que se probaron. La primera mejora de la emisión se asignaría a una cierta restricción en la movilidad del fluoroforo del antraceno excitado con el anión que liga, considerando que la suma de más equivalentes de los aniones básicos citados habría desprotonado la mitad de N-H unida directamente al anillo del fenil. Esta reacción de transferencia de protón creó una carga negativa en el lugar de unión que sería la responsable de apagar la intensidad de la emisión a través de un proceso PET. Estos procesos de coordinación-desprotonación del ligando urea y/o tiourea son bien conocidos y cuando se acoplan con tintes o unidades fluorescentes son empleados en sensores ópticos de aniones básicos en disolventes orgánicos. La figura 3 muestra el espectro de emisión para nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> en acetonitrilo (exc = 365 nm) en la presencia de acetato y cianuro. Sin embargo, los cambios moderados en la intensidad de la emisión observada son indicativos de perturbación débil de los estados electrónicos del fluoroforo del antraceno. Estos cambios son una consecuencia directa de las interacciones débiles presentadas entre el punto de unión de la tiourea injertada y el blanco de los aniones.

Para completar la caracterización de la interacción del nanopartículas con aniones, las constantes de ligando (constantes de adsorción) para la interacción de NA-Pt<sub>3</sub> con aniones en acetonitrilo, fueron determinadas realizando un análisis con los datos de la valoración de fluorescencia del tipo Langmuir, usando la ecuación (1).

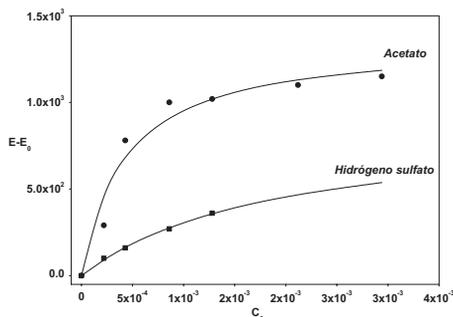
$$I = I_L \frac{Kc}{1 + Kc} \quad ; \quad c = \frac{-\left\{ \frac{1}{K} + \frac{n_M}{V} - c_0 \right\} + \sqrt{\left( \frac{1}{K} + \frac{n_M}{V} - c_0 \right)^2 + \frac{4c_0}{K}}}{2} \quad (1)$$

Donde,  $K$  es una constante de adsorción para la interacción entre el anión correspondiente y los centros del reconocimiento fijados al sólido, y  $I$  y  $I_L$  son las intensidades observadas para una cierta concentración del anión y en presencia de un exceso de anión (el valor limitando), respectivamente. Adicionalmente,  $c_0$  es el total añadido de sal (en mol  $L^{-1}$ ) y  $^nM$  es la cantidad del máximo de anión (en moles) que podría ser adsorbido en la monocapa,  $V$  es el volumen (en litros) donde el experimento se llevó a cabo. Esta ecuación puede aplicarse fácilmente al estudio de la interacción de ciertos huéspedes con nanopartículas funcionalizadas u otros soportes sólidos funcionalizados. Usando la ecuación 1 y los datos experimentales, se ha calculado las constantes de adsorción para los aniones acetato, cloruro, bromuro, benzoato,  $H_2PO_4^-$  y  $HSO_4^-$ , tabla 2.

**Tabla 2.** Valores de  $K$  obtenidos para la interacción de nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> y aniones en acetonitrilo.

	$K^a$
Acetato	2340
Cloruro	813
Bromuro	186
Benzoato	186
$H_2PO_4^-$	295
$HSO_4^-$	178

La figura 4 muestra la intensidad de la emisión del sólido NA-Pt<sub>3</sub> en presencia de cantidades crecientes de acetato y  $HSO_4^-$  en acetonitrilo y la representación de los datos experimentales con la ecuación 1. Como puede verse en la tabla 2, la interacción de los aniones con las nanopartículas produce constantes de adsorción  $K$  cuyos valores van del  $K = 2340$  para el acetato, al  $K = 178$  encontrado para  $HSO_4^-$ . El efecto del punto del ligando queda reflejado en la constante de estabilidad encontrada para el acetato ( $K = 2340$ ); este anión forma la interacción termodinámica más estable con las nanopartículas y presenta la constante de adsorción más alta. Lo cual era de esperar debido a la estructura de la mitad de tiourea que mejora la unión del carboxilato para la formación de complejos. Si se considera el benzoato ( $K = 186$ ) la constante es menor, debido al tamaño más grande del anión benzoato, si se compara con el acetato y supondría algún estorbo estérico en la coordinación con la mitad de la tiourea.



**Figura 4.** Cambios en la intensidad de la emisión ( $\lambda_{em} = 411$  nm) de la unidad del antraceno de las nanopartículas NA-Pt<sub>3</sub> en presencia de cantidades crecientes de acetato e hidrógeno sulfato. La intensidad de la emisión se ha normalizado a 1. La línea muestra el ajuste obtenido con la ecuación 1.

### CONCLUSIONES

Se han hecho reaccionar nanopartículas de sílice con los derivados alcoxisilanos N-butil-N'-[3(trimetoxisilil)propil]tiourea(1), N-fenil-N'-[3-(trimetoxisilil)propil]tiourea (2) y 3-((antraceno-10-il)metiltio)propiltrióxosilano(3) para funcionalizar las nanopartículas con subunidades de tiourea y antraceno. El proceso de funcionalización se realizó de dos formas diferentes: (i) injerto consecutivo y (ii) injerto simultáneo de ambas subunidades. Se realizó el estudio de la fluorescencia de las nanopartículas híbridas. Se observaron las bandas de emisión y absorción típicas del antraceno. La adición de aniones a las disoluciones de las nanopartículas híbridas en acetonitrilo indujo cambios moderados en la intensidad de la emisión con resultados moderados de selectividad. Las constantes de ligando (constantes de adsorción), para la interacción de NA-Pt<sub>3</sub> con aniones en acetonitrilo, se determinaron realizando un análisis del tipo Langmuir de los datos de la valoración de fluorescencia. A pesar de estos resultados este procedimiento es muy modular y permite la funcionalización de la superficie en varios puntos para las subunidades ligando y señal.

### BIBLIOGRAFÍA

1. P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 486-516;
2. M.E. Padilla-Tosta, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, J. Soto, M.J.L. Tendero, *Chem. Commun.* 1997
3. M. Schmittel, H. -W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 893-896;
4. L. Prodi, F. Bolletta, M. Montalti, N. Zaccheroni, *Coord. Chem. Rev.*, 2000
5. L. Fabbrizzi, M. Lichelli, G. Rabaioli, A. Taglietti, *Coord. Chem. Rev.*, 2000,
6. N. A. Rakow, A. Sen, M. C. Janzen, J. B. Ponder, K. S. Suslick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005,
7. L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36, 993-1017;
8. A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5924-5948
9. M. Comes, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amorós, D. Beltrán, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1783-1786;
10. A. Burns, H. Ow, U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 1028-1042;
11. M. Arduini, E. Rampazzo, F. Mancin, P. Tecilla, U. Tonellato, *Inorg. Chim. Acta*, 2007, 721-727.
12. G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 3102-3104;
13. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, A. Zattoni, G. Falini, *Langmuir*, 2004, 20, 2989-2991
14. K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 2562-2591.
15. P. Calero, E. Aznar, J. M. Lloris, M. D. Marcos, R. Martínez-Máñez, J. V. Ros-Lis, J. Soto, F. Sancenón, *Chem. Commun.*, 2008, 1668-1670.
16. M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, G. Falini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 13540-13546.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS CATALYSTS TYPE MCM-41 AND SBA-15 MODIFIED WITH 12-TUNGSTOPHOSPHORIC ACID

Pedro Rodríguez<sup>1</sup>, Fernando Aguirre<sup>1</sup>, Eleida Sosa<sup>1</sup>, Edder García<sup>1</sup>, Marlin Villarroel<sup>1</sup>, Álvaro Uzcategui<sup>1</sup>, Héctor Del Castillo<sup>1</sup>, Ernesto Bastardo<sup>2</sup>, Freddy Imbert<sup>1</sup>.

### ABSTRACT

Mesoporous materials (MCM-41 and SBA-15) were hydrothermal synthesized at 373 K, using bromide, cetyl-trimethyl-ammonium (CTMABr) as a directing structural agent. The catalysts were prepared with different percentages of tungstophosphoric acid (10, 15, 20, 25, 30% w/w) in methanol under stirring. The solids were characterized by XRD, Nitrogen physisorption, SEM and EDX. The XRD results suggest that the synthesized samples are consistent with mesoporous structures. Nevertheless, the diffractograms of the samples with low percentages (<25%) of acid, show no diffraction peaks, however, at high percentage, there are diffraction lines that correspond to aggregates of tungstophosphoric acid. The surface area decreases with increasing the percentage of acid in sample, while the morphological analysis of impregnated samples show no appreciable change in the presence of acid. This suggests that acid particles are highly dispersed.”

**Key words:** alkylation, MCM41, SBA15, superacid

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MESOPOROSOS DEL TIPO MCM-41 Y SBA-15 MODIFICADOS CON ÁCIDO TUNGSTOFOSFÓRICO

### RESUMEN

Las sílicas mesoestructuradas desde que se sintetizaron por primera vez en 1992, han representado una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos y más recientemente en los catalizadores homogéneos, debido a su elevada área superficial (>800 m<sup>2</sup>gr<sup>-1</sup>) y estabilidad hidrotérmica. No obstante, al estar constituidas solamente por silicio y oxígeno no presentan ningún tipo de actividad química. Entonces la impregnación húmeda es una efectiva opción para proveer a estos sólidos de actividad. Por medio de esta técnica se incorporan sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos las especies activas. En este caso en particular, dos especies de sílicas mesoporosas del tipo MCM-41 y SBA-15 fueron impregnadas con ácido tungstenofosfórico. Este ácido es un sólido cuya acidez supera a la encontrada para el ácido sulfúrico, lo cual permite catalogarlo como un superácido. Las reacciones de alquilación comercialmente se llevan a cabo en presencia de ácido fluorhídrico (HF), lo que representa un elevado riesgo de contaminación y seguridad, debido a su alto poder corrosivo. Una excelente opción a este tipo de sustancias reactantes en las reacciones de alquilación la constituye el empleo de catalizadores heterogéneos. Las sílicas MCM-41 y SBA-15 impregnadas con ácido tungstenofosfórico, además de proveer una

<sup>1</sup> Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup> Laboratorio de Análisis Químico, Universidad Nacional Experimental Sur del Lago (UNESUR), Santa Bárbara del Zulia, Zulia, Venezuela. pedrojrs@ula.ve

alta acidez y elevada área superficial, constan de un sistema amplio de mesoporos ( $D_p = 20$  y  $50$  nm). Esto permite que moléculas pequeñas (n-pentano e isobutileno) se conviertan en moléculas relativamente grandes (isononano), las cuales contribuyen a mejorar el octanaje de las gasolinas. Los materiales mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) fueron sintetizados hidrotérmicamente a  $373\text{K}$  utilizando CTMABr (bromuro de cetil-trimetil-amonio) como agente estructural. Los catalizadores fueron preparados con diferentes porcentajes de ácido tunstenofosfórico (10, 15, 20, 25, 30% p/p) en metanol bajo agitación. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Fisisorción de  $\text{N}_2$ , SEM y EDX. Los resultados de DRX sugieren que las muestras sintetizadas se corresponden con estructuras mesoporosas. Además los difractogramas de las muestras a porcentajes bajos ( $<25\%$ ) de ácido no muestran picos de difracción; no obstante, a porcentajes altos se observan algunos picos de difracción correspondientes quizás a agregados del ácido tunstenofosfórico. Los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes, en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

**Palabras clave:** superácidos, alquilación, SBA-15, MCM-41

## INTRODUCCIÓN

Las silicas mesoestructuras desde su descubrimiento por los investigadores de la Corporación Mobil<sup>1-3</sup>, han sido ampliamente estudiadas y usadas en distintas reacciones catalíticas y como agentes adsorbentes, debido a sus propiedades únicas como son: 1) distribución de tamaño de poro estrecha en el rango de la mesoporosidad ( $2 - 50$  nm). 2) Elevada área superficial ( $>700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). 3) Gran volumen de poro ( $>0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Los primeros sólidos mesoporosos ordenados sintetizados exitosamente fueron los de la familia M41S, en particular las estructuras más importantes corresponden a MCM-41 (Mobil Crystalline Materials-N°41), la cual posee un sistema de poros unidimensional con un arreglo hexagonal. MCM-48 con sistemas de poros tridimensionales y arreglo cúbico y la MCM-50 con sistemas de poros unidimensional y arreglo laminar. De esta familia la MCM-41 es la mejor caracterizada, debido a la simplicidad de los sistemas de canales y la facilidad de síntesis, no obstante, la MCM-48 ha ganado relevante importancia frente a la MCM-41 debido a su sistema tridimensional de poros y su mayor estabilidad hidrotérmica. Otra familia interesante de estas sílices mesoestructuradas es la SBA-15, que fue sintetizada en 1998 en la Universidad de California, en Santa Bárbara por los profesores D. Zhao y G. Stucky<sup>3</sup>. La SBA-15 presenta una estructura periódica en arreglo hexagonal bidimensional, de poros cilíndricos rectos y de tamaño uniforme, que se encuentran interconectados con un sistema secundario de microporos (poros cuyo diámetro es menor que  $2$  nm) que conecta entre sí los canales grandes, y cuya presencia depende en gran medida de la temperatura de síntesis del material. Sistemas con poros amplios permite alojar en el interior de estos sólidos especies activas para reacciones catalíticas ya sean del tipo redox, ácida, básica, enzimática y hasta enantioselectivas; dichas especies pudieran ser voluminosas tales como los heteropoliácidos. Los heteropoliácidos son macromoléculas que exhiben una acidez cercana a la superácidos ( $>\text{H}_2\text{SO}_4$ ), por lo cual han despertado gran interés en las reacciones de transformación de hidrocarburos, no obstante, sus aplicaciones prácticas se han visto limitadas debido a su baja área superficial (aprox.  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) como consecuencia de la ausencia de poros. Los heteropoliácidos han sido dispersados sobre distintos soportes como sílices amorfas<sup>4,5</sup> (MCM-41)<sup>5,6</sup>, SBA-15<sup>3,7</sup>, y óxidos metálicos<sup>7,8</sup> permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas

reactantes a un mayor número de sitios Brønsted. En este trabajo los materiales mesoporosos (MCM-41 y SBA-15) fueron sintetizados hidrotérmicamente a 373K utilizando CTMABr (bromuro de cetil-trimetil-amonio) como agente estructural. Los catalizadores fueron preparados con diferentes porcentajes de ácido tungsténico (10, 15, 20, 25, 30% p/p) en metanol bajo agitación. Los sólidos fueron caracterizados mediante DRX, Fisisorción de  $N_2$ , SEM. Los resultados de DRX sugieren que las muestras sintetizadas se corresponden con estructuras mesoporosas. Además, los difractogramas de las muestras a porcentajes bajos (<25%) de ácido no muestran picos de difracción; no obstante, a porcentajes altos se observan algunos picos de difracción correspondientes quizás a agregados del ácido tungsténico. Los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes; en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

### PARTE EXPERIMENTAL

**Síntesis del soporte MCM-41.** El soporte fue sintetizado utilizando como agente estructural el CTMABr (MERCK, 98%) (bromuro de cetil-trimetil-amonio), TEOS (tetraetil ortosilicato) (Sigma-Aldrich, 98%) como fuente de silicio e hidróxido de amonio (Fisher Scientific, 30%). Las relaciones molares del gel de síntesis fueron 1 TEOS :

0,15 CTMABr : 1,64  $NH_4OH$  : 126  $H_2O$ . El CTMABr fue disuelto en agua desionizada bajo agitación y leve calentamiento (310K) durante 5 min; seguidamente se adicionó el hidróxido de amonio y luego el TEOS. El gel de síntesis se trasladó a un autoclave de acero inoxidable y se agitó durante 15 horas a 373K. El sólido fue filtrado y lavado repetidamente con agua desionizada y etanol. El soporte se secó en una estufa a 358K por 24h. La calcinación fue llevada a cabo desde temperatura ambiente hasta 793 K a una rampa de calentamiento de 1 K/min, permaneciendo a esta temperatura por 10 h en flujo de aire a 100 ml/min.

**Síntesis del soporte SBA-15.** Se llevó a cabo por tratamiento hidrotérmico de acuerdo al método reportado por Stucky y colaboradores<sup>3</sup>. En este caso el agente director es el copolímero Pluronic P123 ( $C_3H_6O.C_2H_4O$ )<sub>x</sub> (Poli (etilenglicol) – Polibloque (propilenglicol) Polibloque (etilenglicol) Aldrich). La reacción de síntesis se lleva a cabo en medio ácido y la relación molar entre los reactantes es  $6,9 \cdot 10^{-4}$  copolímero : 0,041 TEOS : 0,24HCl : 6,67 $H_2O$ . El copolímero fue disuelto en HCl (Riedel de Hæn, 37%), para la completa disolución del copolímero la temperatura se elevó a 308K; seguidamente se adicionó el TEOS y la solución resultante se mantuvo en agitación continua por 20h a la misma temperatura. El gel de síntesis se trasladó a un autoclave de acero con camisa de teflón y sometido a calentamiento estático a 373K por 24h. El sólido blanco resultante fue filtrado y lavado repetidamente con una solución agua:etanol (50:50). El soporte fue secado a 358K por 24h y calcinado desde temperatura ambiente hasta 773K a una rampa de calentamiento de 1K/min por 10h en aire sintético a 100 ml/min.

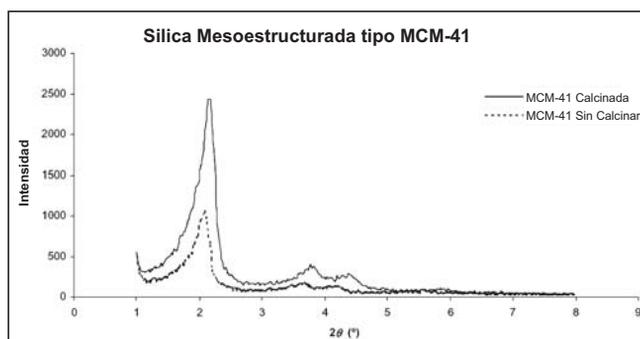
**Impregnación del soporte MCM-41 con ácido tungsténico.** La MCM-41 y la SBA-15, ambos soportes mesoporosos fueron impregnados con ácido tungsténico (HPW, MERCK,  $H_3[P(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ ) en soluciones de metanol (Fischer Scientific 99,9%). La relación solvente soporte fue de 10 ml por gramo. La masa de ácido tungsténico requerida para obtener los distintos porcentajes (10, 15, 20, 25, 30% p/p) fue disuelta en metanol, el soporte fue añadido a esta solución y se dejó en agitación continua a temperatura

ambiente por 18h. El solvente fue evaporado en un baño termostatzado a 343 K y el sólido resultante fue secado en una estufa a 358 K por 24 h. Los sólidos obtenidos fueron rotulados como MCM-41 %xHPW y SBA-15 %xHPW y almacenados en un desecador bajo vacío.

**Caracterización.** La sílica mesoestructurada MCM-41 fue caracterizada por DRX en polvo, la data del sólido fue colectada a temperatura ambiente en un difractómetro Philips PW3710 BASED, en modo de reflexión teta/2teta a partir de 1,0 a 8,0° en 2teta con una velocidad paso de 0,020°, con el fin de obtener información detallada de ensamble mesoestructurado. Los difractogramas de los sólidos tipo SBA-15 impregnadas con HPW fueron tomados en un difractómetro Philips PW 1130/90/96 con cámara GUINIER ENRAF MONIUS FR-552, Cu K $\alpha$  como fuente de Rayos X a temperatura ambiente. Los datos fueron recolectados en un rango 2 $\theta$  de 5 a 60°. Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un Micromeritics modelo ASAP 2010. El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S-2500, las muestras por no ser conductoras fueron recubiertas con una capa nanométrica de plata.

## RESULTADOS

**Difracción de rayos – X en polvo.** La figura 1 muestra los patrones DRX correspondiente al sólido mesoestructurado tipo MCM-41 sin calcinar y calcinado.



**Figura 1.** Patrones de DRX de la MCM-41 sin calcinar y calcinada.

Ambos patrones muestran las líneas características de sólidos mesoporosos del tipo MCM-41<sup>9</sup>. Asimismo, los máximos de todas estas líneas en ambos casos; no obstante, en cuanto a intensidad la muestra sin calcinar es menor que la misma muestra calcinada. El proceso de calcinación permite obtener picos de difracción más definidos, esto es debido a la eliminación del agente director. Los patrones de DRX del mesoporoso SBA-15 impregnado con los diferentes porcentajes (10-30%) de HPW se muestran en la figura 2. Claramente se observa cómo a medida que aumenta la cantidad del heteropoliácido soportado, las líneas características de éste se van definiendo con intensidades bien importantes. La presencia de éstas sugiere que la fase soportada sobre el mesoporoso, pudiera estar formando agregados de tamaño más o menos importantes, lo que trae como consecuencia una baja dispersión de la fase activa.

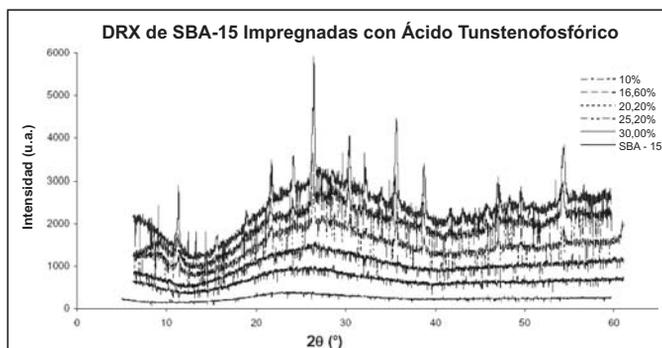


Figura 2. Patrones de DRX de la SBA-15 impregnada con diferentes % de HPW.

Tabla 1. Valores texturales de los sólidos sintetizados

Catalizador	% de ácido HPW	Área ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )*	Volumen de poro ( $cm^3$ )**	Diámetro de poro (nm)**
MCM-41-0	0	1055	0,822	2,623
MCM-41-10	10	893	0,690	2,631
MCM-41-15	15	815	0,608	2,557
MCM-41-20	20	757	0,568	2,649
MCM-41-25	25	738	0,554	2,604
MCM-41-30	30	688	0,487	2,557
SBA-15-0	0	788	1,064	6,053
SBA-15-10	10	673	0,930	6,101
SBA-15-15	15	574	0,617	5,045
SBA-15-20	20	527	0,697	5,638
SBA-15-25	25	503	0,651	5,585
SBA-15-30	30	500	0,651	5,476

\* Calculada por BET

\*\* Calculados por BJH

Los valores de área superficial disminuyen conforme aumentan el porcentaje del ácido sobre los soportes. Esta disminución es debida a la introducción de moléculas del heteropoliácido dentro del sistema de canales de ambos soportes. La presencia de estas moléculas sobre la MCM-41 y la SBA-15 tiene como consecuencia una disminución más acentuada del área superficial y del volumen de poro que en el caso de los valores del diámetro de poro; este comportamiento se evidencia en la gráfica de la figura 3. Los porcentajes relativos de la pérdida de área superficial, volumen y diámetro de poro de los sólidos impregnados son calculados con relación a los valores del material de partida.

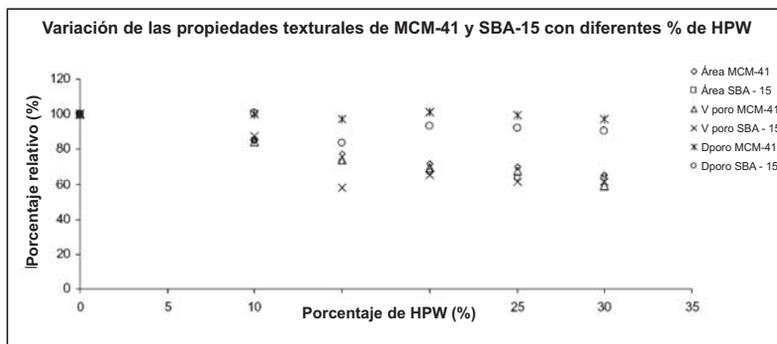
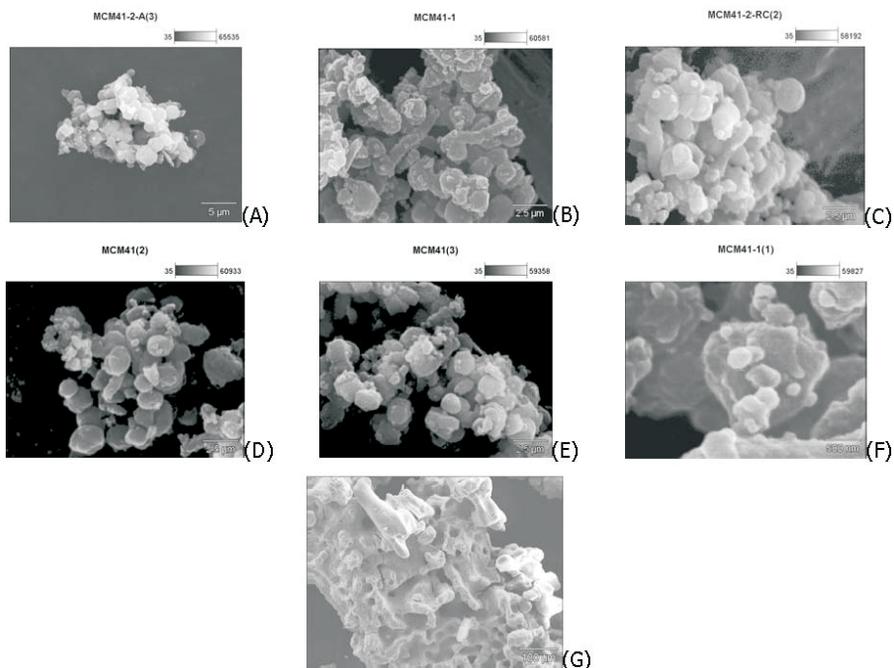


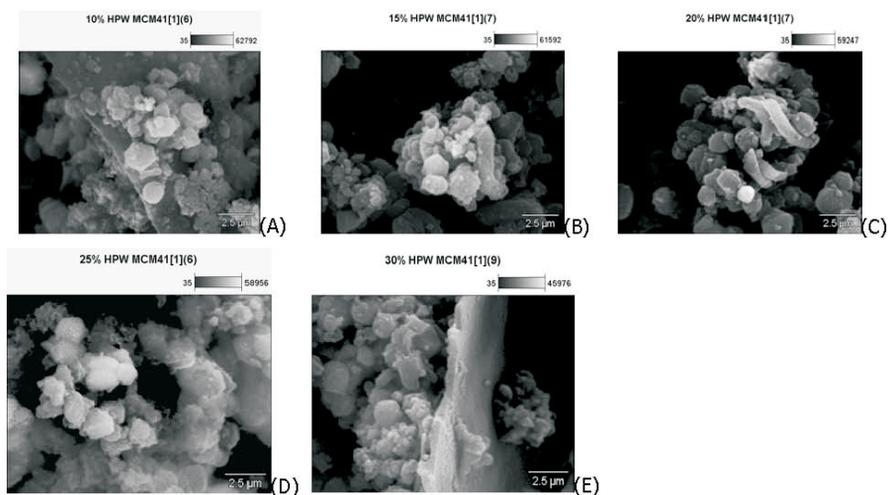
Figura 3. Porcentajes relativos en función de la carga del ácido.

### Microscópica electrónica de barrido

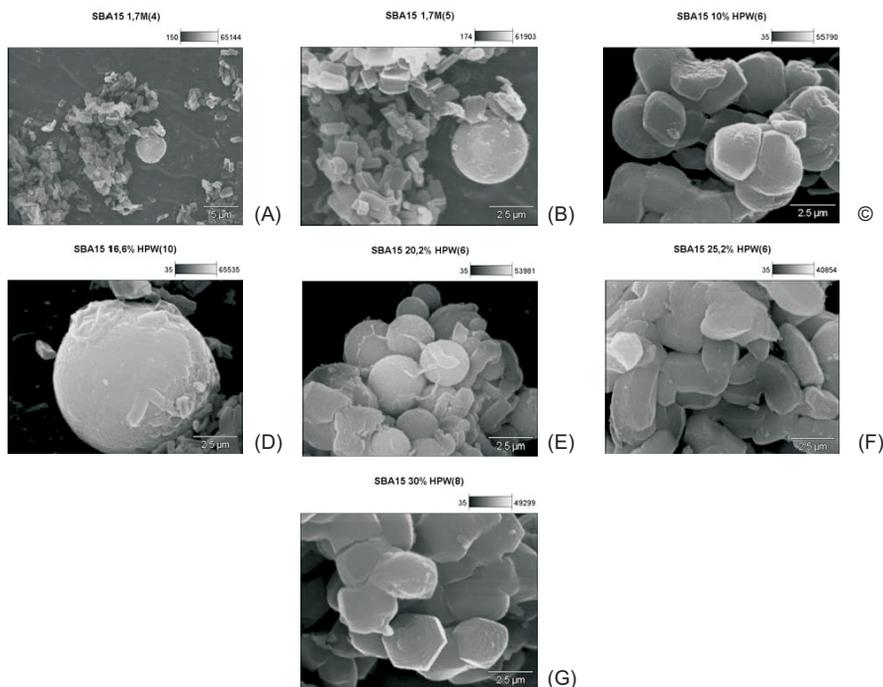
Las micrografías mostradas en la figura 4, presentan la morfología de la MCM-41 de partida (figura 4 AF), la micrografía de la figura 4G, muestra la morfología del HPW 100% (figura 4G). Los análisis fueron tomados a diferentes magnificaciones (5000, 2500 y 500 nm). En todos los casos las partículas presentan un tamaño promedio de 1  $\mu\text{m}$ , y la micrografía hecha a 500 nm (figura 4F) sugiere que las partículas más grandes están recubiertas por otras más pequeñas cuyos diámetros promedio son unos 250 nm. Las partículas del HPW, se presentan como agregados voluminosos (>100 micras) con una morfología irregular en forma de coral. Básicamente los sólidos sintetizados se presentan como partículas esféricas (figura 4C) y también granos sin morfología específica generados por la agregación de estos. En las micrografías de la figura 5 se presentan las morfologías de la MCM-41 impregnada con los diferentes porcentajes de HPW. Se observa que los sólidos resultantes no cambian apreciablemente la forma de las partículas al compararlas con la de partida. Esto puede ser un indicio de que la fase activa se encuentra sobre la superficie del mesoporoso de manera bien dispersa. Por su parte en las figura 6 se muestran las micrografías de los sólidos mesoporosos del tipo SBA-15 como soporte y la misma impregnada con HPW en diferentes porcentajes. Al comparar los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido con aquéllos reportados en la bibliografía<sup>10</sup> se encuentra una gran similitud, indicando que el método de síntesis es eficiente. Las partículas de los mesoporos SBA-15 sin impregnar y después de la impregnación se mantiene en promedio en 1,2  $\mu\text{m}$ ; en cuanto a la forma de las partículas es variada, encontrándose esferas (figuras 6A-E), cadenas tipo cuerdas con tamaños uniformes (figuras 6A,B y D) y hexágonos (figura 6G).



**Figura 4.** Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A-F) MCM-41 (0%) (G) HPW (100%)



**Figura 5.** Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A) MCM-41 (10%) (B) MCM-41 (15%), (C) MCM-41 (20%), (D) MCM-41 (25%), (E) MCM-41 (30%)



**Figura 6.** Micrografías electrónicas de barrido de los sólidos: (A-B) SBA-15 (0%)(C) SBA-15(10%), (D)SBA-15 (16.6%), (E) SBA-15 (20%),(F) SBA-15 (25%), (G) SBA-15 (30%)

## CONCLUSIÓN

Se sintetizaron dos tipos de sílicas mesoestructuradas: la MCM-41 y la SBA-15, ambas se impregnaron con diferentes porcentajes de ácido tungsteno-fosfórico; los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en los soportes, en tanto que los análisis morfológicos de las muestras sin impregnar no presentan cambios apreciables con la presencia del ácido. Lo que sugiere que las partículas del ácido se encuentran altamente dispersas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Beck J. S, Vartuli J. C., Kresge C. T., Roth W. J, Leonowicz C. T., Kresge M. E., K.D. Schmitt, *J.Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
2. Kresge C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J, Vartuli J. C., Beck, J. S, *Nature*, 359 (1992) 710.
3. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, Galen D. Stucky. *Science*, 279 (1998) 548-552
4. Lefebvre F., J. *Chem.Soc., Chem.Comm.*, 10 (1992) 756.
5. Kozhevnikov, I. V., *Catal. Lett.*, 30 (1995) 241.
6. Kozhevnikov, I. V., Kloetstra, K. R., Sinnema, A, Zandbergen, H. W., Van Bekkum, H., *J.Mol. Catal. A.*, 114 (1996) 287.

7. Madhusudhan Rao P., Wolfson A., Landau M. V., Herskowitz M., *Catal. Comm.*, 5 (2004) 327.
8. Madhusudhan Rao P., Wolfson A., Kababy S., *J. Catal.* 232 (2005) 210.
9. Chen L., Liang J., Weng W., Ye Wang, Wan H., Védrine J. C., *Catal. Comm.*, 5 (2004) 697–701.
10. Anunziata O. A., Beltramone A. R., Martínez M. L., López Belon L., *J. Coll. Inter. Sci.* 315 (2007) 184–190.

## CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS WARI MEDIANTE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA

Eduardo Montoya<sup>\*a</sup>, Mary Glowacki<sup>b</sup>, Julinho Zapata<sup>c</sup>, Pablo Mendoza<sup>a</sup>

### RESUMEN

Se ha empleado el análisis por activación neutrónica instrumental, según el método del  $k$ -sub cero, como herramienta de caracterización química cuantitativa, para establecer la procedencia de la cerámica de estilo Wari, encontrada en sitios arqueológicos del Horizonte Medio, ubicados en Cuzco. Los resultados indican que hubo un intercambio bidireccional de cerámica entre Ayacucho y Cuzco durante el Horizonte Medio. Se discuten otras implicancias arqueológicas de los resultados obtenidos en los análisis químicos.

**Palabras clave:** análisis por activación neutrónica, cerámicos arqueológicos.

## CHEMICAL CHARACTERIZATION OF ARCHAEOLOGICAL CERAMICS BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS: A STUDY IN THE PRODUCTION AND DISTRIBUTION OF MIDDLE HORIZON POTTERY FROM CUZCO, PERU

### ABSTRACT

The  $k_0$  based instrumental neutron activation analysis has been used, as a quantitative characterization tool, to establish the provenience of the Wari pottery found in Middle Horizon archaeological sites at Cuzco, Peru. The results indicate a bidirectional exchange of pottery between Ayacucho and Cuzco along the Middle Horizon Period. Other archaeological inferences from the results of the chemical analysis are discussed.

**Key words:** neutron activation analysis, archaeological pottery.

### INTRODUCCIÓN

La caracterización química elemental cuantitativa de cerámicos arqueológicos es útil en estudios arqueológicos, porque da información que permite determinar la procedencia de muestras de estilo foráneo, encontradas en un área determinada de interés. A su vez, la determinación de la procedencia de cerámicas de estilo foráneo, permite deducir aspectos importantes sobre la producción y distribución de bienes, en la época considerada<sup>1</sup>.

Desde el trabajo pionero de Edward Sayre<sup>2</sup>, el análisis por activación neutrónica se ha establecido como una herramienta mayor, en la caracterización química elemental cuantitativa de cerámicos arqueológicos. Actualmente, uno de los mejores métodos del análisis por activación neutrónica instrumental es el método del  $k_0$ , desarrollado por De Corte y otros<sup>3</sup>. Dicho método ha demostrado ser muy efectivo en el análisis simultáneo de varios elementos en gran número de muestras y viene siendo usado en nuestro laboratorio desde hace más de una década<sup>4</sup>.

---

<sup>a</sup> Departamento de Química, Instituto Peruano de Energía Nuclear; emontoya@ipen.gob.pe  
Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú.

<sup>b</sup> Smithsonian Institution, USA.

<sup>c</sup> Universidad Nacional de San Antonio Abad, Cuzco

Un período importante de la prehistoria andina, conocido como el Horizonte Medio (540-900 D. C.), está asociado con una amplia expansión del fenómeno Wari, con centro en la región de Ayacucho. Durante este tiempo, los Wari ocuparon el Cuzco, construyendo el gran complejo de Pikillacta y un gran asentamiento en el valle de Huaru (al sur-este de Pikillacta), incluyendo el cementerio de élite de Batan Urqu y un complejo de estructuras domésticas, referidas como Ccotocotuyoc (figura 1).

La cerámica encontrada en Pikillacta ha sido estudiada por Mary Glowacki<sup>5</sup>, quien ha identificado nueve estilos diferentes, entre ellos el estilo Wari. Julinho Zapata, ha realizado excavaciones sistemáticas en Batan Urqu (1988 - 1994) y ha demostrado la presencia de un cementerio Wari de élite, conteniendo numerosos entierros bastante elaborados y ricos en ofrendas funerarias. En 1996, Glowacki y Zapata efectuaron excavaciones en dos complejos arquitectónicos ubicados en Ccotocotuyoc. Un estudio preliminar de este material reveló una nueva familia de estilos cerámicos, referidos como Ccotocotuyoc, los cuales corresponden a las etapas tardías del Horizonte Medio. La colección conjunta de fragmentos de cerámica, provenientes de Pikillacta, Batan Urqu y Ccotocotuyoc, comprende alrededor de 137000 piezas. Dicha colección conjunta ofrece una representación global y bastante exacta, de la cerámica de este período de la prehistoria del Cuzco.

En el presente trabajo, se ha aplicado el análisis por activación neutrónica instrumental, según el método del  $k_0$ , a la solución de la siguiente pregunta básica: ¿Cuál es la procedencia de la cerámica de estilo Wari, encontrada en sitios arqueológicos del Horizonte Medio del Cuzco? Específicamente: ¿Fue dicha cerámica Wari elaborada en el Cuzco, o fue traída de otro lugar (presumiblemente Ayacucho)? La respuesta a esta pregunta es importante, porque puede ayudar a comprender algunos aspectos de la dinámica social, económica y política, del Horizonte Medio en el Cuzco.

Desde el punto de vista químico, la pregunta se tiene que plantear (o traducir) en términos de patrones de composición química elemental. Es decir: ¿Son diferentes los patrones de composición química elemental de la cerámica de estilo Wari y de la cerámica de estilos locales del Cuzco, correspondientes a la época del Horizonte Medio? Adicionalmente: ¿Concuerdan los patrones de composición química de la cerámica de estilo Wari encontrada en Cuzco, con los patrones de composición química de la cerámica cuzqueña, o por el contrario, con los de la cerámica de estilo Wari encontrada en Ayacucho?

## PARTE EXPERIMENTAL

### Selección de muestras

En adición a los 137 000 fragmentos mencionados, un número relativamente importante de muestras fueron recolectadas de la superficie de los siguientes sitios arqueológicos del Horizonte Medio (figura 1): (a) Q'Otakalli, Wimpillay y Araway en el valle de Cuzco; (b) Pampailla, Señorpa, Q'Oripata y Sunturbay en el valle de Huaru; (c) Kullupata en Pomakanchi; (d) Conchopata en el valle de Ayacucho; (e) Cerámica Tiwanaku en Isla Estévez (Puno); (f) Tiwanaku en la Paz, Bolivia. Finalmente, alrededor de un centenar de muestras de cerámica de estilos tardíos del Horizonte Medio de Cuzco y Paruro (tales como Killlke, Colcha y cerámica negra con incisiones), se añadieron a la base de datos. Las muestras de Tiwanaku no se incluyeron en el presente estudio y se reservan para un trabajo posterior.



**Figura 1.** Sitios arqueológicos de recolección de muestras: (1) Pampailla; (2) Q'Otakalli; (3) Wimpillay; (4) Señorpa; (5) Batán Urqu; (6) Q'Oripata; (7) Isla Estévez; (8) Sunturbay; (9) Tiwanaku; (10) Conchopata; (11) Kullupata. El sitio de Pikillacta está indicado con un asterisco.

De toda esta colección se seleccionó alrededor de 350 muestras teniendo en cuenta los criterios de abundancia en los sitios arqueológicos, variabilidad de estilos, presencia de estilos exóticos, tamaño del fragmento y presencia de características diagnósticas claras en los fragmentos.

#### Preparación de muestras y análisis químicos

Cada fragmento se limpió, codificó y fotografió digitalmente para propósitos de archivo. Se registró, en una base de datos, la información siguiente para cada fragmento: (a) sitio de proveniencia; (b) información intra-sitio (por ejemplo contexto de excavación, cuando fue aplicable); (c) Estilo cerámico; (d) calidad de la cerámica; (e) decoración; (f) parte del recipiente; (g) forma inferida del recipiente.

Se removió cuidadosamente la superficie de cada fragmento seleccionado, empleando un taladro de mano, provisto de una fresa de carburo de tungsteno. Cada fragmento se enfrió en nitrógeno líquido durante 20 minutos y se pulverizó en un mortero de ágata. Las muestras pulverizadas se colocaron en frascos pequeños de vidrio, se secaron a 105 °C durante 24 horas y se homogeneizaron durante tres horas.

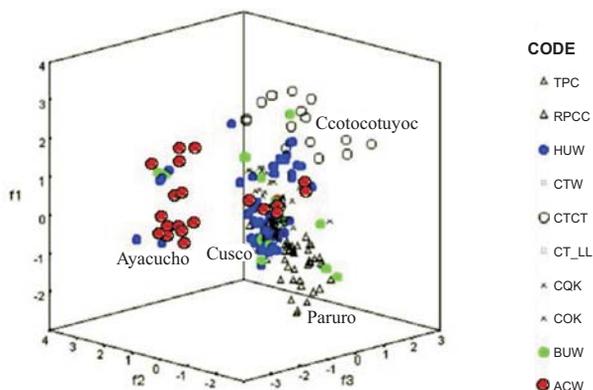
Se analizaron, por duplicado, alícuotas de 250 miligramos de cada muestra, empleando la técnica de análisis por activación neutrónica según el método del  $k_0^4$ . Con el fin de asegurar la calidad de los resultados analíticos, en cada lote de muestras se incluyó duplicados de los materiales de referencia NIST SRM-2704 (Buffalo River Sediment) y Old Ohio Red Clay, del Smithsonian Center for Materials, Research and Education (Washington DC, USA).

Los resultados analíticos, expresados en unidades logarítmicas, se procesaron mediante los métodos de estadística multivariada de extracción de componentes principales y clasificación jerárquica. Después de una etapa de análisis preliminares, se seleccionó los elementos: Ce, Cr, Fe, La, Sm, Sc, Th, Yb. La razón de la selección fue que este conjunto de elementos produjo un juego de componentes principales, linealmente independientes, tal que los tres primeros lograron describir aproximadamente el 90% de la varianza observada en los datos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 es una representación pseudo tridimensional, de la composición química de los fragmentos estudiados, en el espacio determinado por los tres primeros componentes principales. En este gráfico, es importante observar las siguientes características:

- Todos los símbolos no vacíos: triángulos, círculos, cuadrados, equis (x), corresponden a fragmentos cerámicos de estilos locales de Cuzco. Todos estos símbolos, definen la región del espacio de composición química (expresado en términos de componentes principales), que caracteriza a la cerámica fabricada en el Cuzco. La cerámica de Ccotocotuyoc (círculos vacíos) y la cerámica de Paruro (triángulos vacíos), forman grupos que tienden a separarse del núcleo de la cerámica cuzqueña. La cerámica de Ccotocotuyoc conforma un grupo relativamente disperso en el espacio de composición química.
- Los círculos en gris oscuro sin borde corresponden a fragmentos cerámicos de estilo Wari, encontrados en Huaró (Cuzco). Los círculos en gris oscuro con borde y línea cruzada corresponden a fragmentos cerámicos de estilo Wari encontrados en Ayacucho. Los círculos en gris claro corresponden a cerámica de estilo Wari encontrada en el cementerio de Batán Urqu.



**Figura 2.** Ubicación de las muestras de cerámica analizadas, en el espacio de composición química, expresado en términos de los tres primeros componentes principales. TPC: cerámica de estilo Colcha encontrada en Tejahuasi, Paruro; RPCC: cerámica de estilo Ccoipa encontrada en Roquecasa, Paruro; HUU: cerámica de estilo Wari encontrada en Huaró; CTW: cerámica de estilo Wari encontrada en Ccotocotuyoc; CTCT: cerámica de estilo Ccotocotuyoc encontrada en Ccotocotuyoc; CT\_LL: cerámica de tipo llano (utilitaria) encontrada en Ccotocotuyoc. CQK / COK: cerámica de estilos Q'Otakalli y Killke encontradas en Cuzco; BUW: Cerámica Wari encontrada en Batán Urqu; ACW: cerámica Wari encontrada en Conchopata, Ayacucho.

La distribución de la cerámica de estilo Wari, en el espacio de composición química, merece una discusión especial. Empezamos por observar que casi toda la cerámica de estilo Wari encontrada en Huaró (círculos en gris oscuro sin borde) corresponde a la composición química de la cerámica cuzqueña, y lo mismo puede decirse de la cerámica de estilo Wari encontrada en el cementerio de Batán Urqu (círculos en gris claro). En contraste, la cerámica Wari encontrada en Ayacucho (círculos en gris oscuro con borde y línea cruzada) se divide en dos partes: una mayoritaria, que se ubica claramente separada de la cerámica de Cuzco, en el espacio de composición química, y otra minoritaria, cuya composición química corresponde nítidamente a la de la cerámica cuzqueña. También puede observarse que la cerámica Wari encontrada en el Valle de Huaró forma dos grupos distintos en el espacio de composición química. Uno cercano al grupo de la cerámica Ccotocotuyoc y el otro cercano a la cerámica de Paruro.

Una observación muy importante es la siguiente: las muestras de estilo Wari encontradas en Huaró y en el cementerio de Batán Urqu, que se separan de la composición química de la cerámica cuzqueña, corresponden claramente a la composición de la cerámica Wari de Ayacucho. Esto sugiere que estas últimas muestras tienen que haber sido fabricadas en Ayacucho y luego llevadas al Cuzco, donde fueron encontradas. De manera análoga, el grupo minoritario de círculos en gris oscuro con borde y línea cruzada corresponde a muestras de cerámica de estilo Wari encontradas en Ayacucho, pero cuya composición corresponde a la de la cerámica cuzqueña. Esto sugiere que una parte de la cerámica de estilo Wari fabricada en Cuzco se exportó a Ayacucho, donde fue encontrada.

También puede observarse que la cerámica de estilo Wari encontrada en el cementerio de Batán Urqu (círculos en gris claro) tiene patrones de composición química que corresponden a los diversos grupos observados en el espacio de composición química: Paruro, Huaró, Ccotocotuyoc, y Conchopata (Ayacucho). Esto sugiere que las muestras de cerámica de estilo Wari encontradas en el cementerio de Batán Urqu, fueron fabricadas en diversos lugares, siendo llevadas después al cementerio, donde fueron encontradas.

### **Implicaciones arqueológicas**

Nuestro estudio sugiere que los patrones de producción y distribución de cerámica durante el Horizonte Medio fueron bastante diferentes de los del período Intermedio Tardío. La producción de cerámica Wari en Cuzco no parece ser tan intensamente estandarizada como se había pensado antes. Por el contrario, parece que la producción ocurrió en diferentes partes de la región y fue intercambiada entre diferentes centros para su distribución local. Este patrón puede haberse iniciado desde la ocupación temprana del Cuzco por parte de los Wari. Esta ocupación tuvo su centro en Huaró y parece haber ocurrido gradualmente y con menos “dominación estatal” que lo que afirman las propuestas anteriores. Después de establecerse firmemente, los Wari habrían diseñado y construido Pikillacta, un complejo arquitectónico altamente estructurado, localizado a pocos kilómetros al norte de Huaró. Cambios posteriores podrían haberse impuesto sobre el territorio del Cuzco, en las formas de política de estado y control económico, comandado por los administradores Wari en Ayacucho. Esta propuesta teórica, explicaría los diversos patrones de producción de cerámica Wari, encontrados en el Cuzco, durante las etapas tempranas del Horizonte Medio. Adicionalmente, esta propuesta teórica explicaría un patrón de producción y distribución de cerámica más centralizado, asociado con el sitio de Pikillacta, tal como ha indicado la investigación anterior de Mary Glowacki<sup>5</sup>.

Nuestro estudio indica una considerable diversidad en la producción de la cerámica cuzqueña, tanto en estilos como en ubicación geográfica. De nuestros datos podemos inferir que los

grupos locales de Cuzco coexistieron con los Wari, compartiendo recursos en la producción y uso de la cerámica. La apariencia de ciertos estilos cerámicos, como la cerámica negra con incisiones y la cerámica naranja relacionada, sugieren que, mientras los Wari pueden haber influenciado la producción de algunos estilos locales, ellos no controlaron ni la producción ni el uso de la cerámica cuzqueña. Esta relación podría haber tenido sus raíces en el Período Intermedio Temprano, cuando las poblaciones de Cuzco y Ayacucho tuvieron sus primeros contactos, como lo sugieren las similitudes compartidas de los estilos cerámicos de las regiones en contacto, concretamente Q'Otakalli y Huarpa.

Finalmente, nuestra investigación confirma un intercambio bidireccional de cerámica entre Cuzco y Ayacucho. Este hallazgo es particularmente interesante, dado que las muestras de cerámica Wari procedentes de Ayacucho, fueron colectadas en el sitio de Conchopata. Las investigaciones de D. Pozzi-Escot<sup>6</sup> en Conchopata, indican que el sitio funcionó como un centro de producción cerámica para los asentamientos en Ayacucho. Nuestros resultados sugieren que, adicionalmente, este sitio podría haber servido como un centro de distribución donde cerámica de diferentes sitios fue colectada y almacenada para su posterior distribución.

### CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis por activación neutrónica de 350 muestras de cerámica de estilo Wari y varios estilos cuzqueños, han demostrado un intercambio bidireccional de cerámica entre Cuzco y Ayacucho, durante el Horizonte Medio. También han permitido inferir que los grupos humanos locales de Cuzco coexistieron con los Wari, compartiendo recursos en la producción y uso de la cerámica.

### AGRADECIMIENTO

El presente trabajo se ha realizado con apoyo financiero parcial del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), de la Organización de las Naciones Unidas, mediante el Contrato de Investigación PER9398/RB. Los autores agradecen al OIEA (en inglés IAEA), por su contribución. Se agradece también, de una manera especial, las valiosas discusiones con el Dr. Ronald Bishop, del Smithsonian Center for Materials, Research and Education (Washington DC, USA).

### BIBLIOGRAFÍA

1. Bishop Ronald R. Instrumental Neutron Activation Analysis of Archaeological Ceramics: Progress and Challenges. Nuclear Analytical Techniques in Archaeological Investigations. IAEATSR No. 416, Vienna: IAEA; 2003. p. 35 – 44.
2. Sayre Edward V. Dodson Richard W. Neutron Activation Study of Mediterrean Potsherds. *American Journal of Archaeology* 61:35-41; 1957.
3. De Corte F. Habilitation Thesis, University of Gent (1987).
4. Montoya Eduardo. Evaluación y Estandarización del Análisis por Activación Neutrónica Según el Método del k-sub Cero en el Reactor Nuclear RP-10. Tesis para optar el grado de Maestro en Ciencias con Mención en Química; 1995. Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima Perú.
5. Glowacki Mary. The Wari Occupation of the Southern Highlands of Peru: A Ceramic Perspective from the Site of Pikillacta. PhD Thesis; 1996; Brandeis University, Waltham, MA, USA.
6. Pozzi-Escot D. Conchopata: a Community of Potters, Huari Administrative Structure, Prehistoric Monumental Architecture and State (Isbell, W. H., Gordon, F., Editores); *Dumbarton Oaks research Library and Collection*; 1991. Washington DC, p. 81-92.

## EL USO DE *Usnea sp.* Y *Tillandsia capillaris*, COMO BIOMONITORES DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN LA CIUDAD DE LIMA, PERÚ

Patricia Bedregal<sup>a\*</sup>, Pablo Mendoza<sup>a</sup>, Marco Ubillús<sup>a</sup>, Blanca Torres<sup>a</sup>  
Jazmín Hurtado<sup>b</sup>, Ily Maza<sup>c</sup>, Rosa Espinoza<sup>c</sup>

### RESUMEN

Con la finalidad de evaluar la contaminación en la ciudad de Lima, Perú, se realizó un monitoreo ambiental utilizando los biomonitores: Liquen *Usnea sp.* y *Tillandsia capillaris*. Éstos fueron recogidos de una zona no contaminada y expuestos por tres meses en diferentes puntos de muestreo de la ciudad, luego fueron colectados, preparados y analizados utilizando la técnica de análisis por activación neutrónica, basada en el método del *ksubcero*. Los resultados obtenidos mostraron contaminación significativa en algunas zonas de la ciudad, procedente de la actividad industrial y de las emisiones vehiculares.

**Palabras clave:** biomonitor, activación neutrónica, liquen, *Tillandsia capillaris*

## THE USE OF *Usnea sp.* AND *Tillandsia capillaris* AS BIOMONITORS OF ENVIRONMENTAL POLLUTION IN LIMA CITY, PERU

### ABSTRACT

In order to evaluate pollution in the city of Lima, Peru, an environmental monitoring was carried out using two species of biomonitor: *Liquen Usnea sp. and Tillandsia capillaris*. Both samples were taken from an uncontaminated area to be exposed during three months in different sampling sites of the city. Then samples were collected, prepared and analyzed by instrumental neutron activation analysis, based *k<sub>0</sub>* method. Results showed important contamination in East and North sites of the city coming from industrial activities and automotive vehicles emissions.

**Key words:** biomonitoring, neutron activation analysis, lichen, *Tillandsia capillaris*

### INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es uno de los principales riesgos ambientales para la salud estimándose que a nivel mundial es la causa de aproximadamente dos millones de muertes prematuras por año<sup>1</sup>. Lima no es ajena a este problema, encontrándose en algunas zonas del centro de la ciudad un incremento de hasta tres veces los límites máximos recomendados por la Organización Mundial de la Salud. El parque automotor tiene un crecimiento anual del 11%<sup>2</sup> y, lamentablemente, no en calidad. El monitoreo ambiental juega un rol importante pues permite obtener información que será utilizada para asegurar el cumplimiento con las regulaciones ambientales, así como, para la toma de medidas correctivas.

<sup>a</sup> Departamento de Química. Instituto Peruano de Energía Nuclear. Centro Nuclear RACSO. Av. San Juan de Dios s/n Carabayllo, Lima, Perú. pbedregal@ipen.gob.pe

<sup>b</sup> Facultad de Biología. Universidad Peruana Cayetano Heredia.

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería.

El uso de biomonitores en estudios de contaminación ambiental tiene varias ventajas comparado con el uso de filtros de aire o muestreadores de deposición. Los beneficios están relacionados con la simplicidad del muestreo, el grado de acumulación de los metales pesados<sup>3</sup> y el uso de equipo más económico<sup>4</sup>.

Líquenes<sup>5-8</sup>, musgos<sup>9-11</sup> y *Tillandsias*<sup>12,13</sup> se han aplicado satisfactoriamente como bioacumuladores de metales pesados. La eficiencia de bioacumulación de musgos y líquenes proviene de su capacidad de intercambio catiónico, el cual se debe a la carga negativa de los constituyentes en las paredes de la célula (en su mayoría grupos ácido carboxílicos) que pueden establecer enlaces iónicos con elementos catiónicos en forma soluble<sup>14</sup>. Los elementos pueden también ser retenidos en los espacios intracelulares o en superficies irregulares.

Los líquenes son los más utilizados como bioacumuladores porque no toman sus nutrientes de la raíz, hojas o flores sino de la atmósfera. Las *Tillandsias* también son consideradas como una buena alternativa para biomonitorizar el ambiente, ya que sus requerimientos de agua y nutrientes son mínimos y todas sus necesidades las toman del aire, a través de las hojas. En casos donde las especies no están presentes en el lugar de evaluación, éstas pueden ser trasplantadas de lugares no contaminados para obtener valores relativos de la deposición atmosférica.

En el presente estudio, se seleccionaron dos biomonitores: el líquen *Usnea sp.* y la *Tillandsia capillaris*, planta perteneciente a la familia de las *Bromeliaceae*. Ambas especies fueron recogidas de un lugar no contaminado y trasplantadas a la ciudad de Lima. Después de tres meses de exposición en 16 puntos de muestreo, éstas fueron recogidas y analizadas utilizando el análisis por activación neutrónica, basado en el método del *ksubcero*.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Muestreo y preparación de la muestra

Debido a la ausencia de especies de biomonitores en la ciudad de Lima, éstas fueron trasplantadas de otros lugares. En el caso del líquen; de la sierra norte, situada a 400 km de Lima y a 3000 metros sobre el nivel del mar y en el caso de la *Tillandsia capillaris*, del sur de la ciudad. Las muestras fueron transportadas al laboratorio, protegidas en bolsas de polietileno y con el debido cuidado para evitar contaminación.

Cada muestra se colocó en pequeñas bolsas de tul de malla 12, las que se acondicionaron en un pequeño perchero para ser ubicadas en cada punto de muestreo a una distancia promedio de 1,65 m del suelo. En cada sitio de muestreo se expusieron dos muestras de cada especie, reservándose el mismo número de muestras sin exponer, para ser utilizadas como blancos.

Las muestras se distribuyeron en 16 puntos de muestreo, cubriendo las zonas norte, centro, sur y este de la ciudad, considerando el mapa ambiental, (figura 1), proporcionado por la Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA)<sup>15</sup>.



**Figura 1.** Puntos de muestreo en la ciudad de Lima

Después de tres meses de exposición, durante la estación de invierno, las muestras fueron recogidas y llevadas al laboratorio para ser preparadas para el análisis. Estas se lavaron con agua desionizada para retirar el polvo y finalmente se enjuagaron con agua bidestilada. Luego se molieron utilizando nitrógeno líquido y secaron a 50°C durante 24 horas. Se tamizaron, envasaron, homogenizaron por 6 horas y se irradiaron utilizando una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , para su preservación hasta el análisis.

#### Procedimiento analítico

Un total de 30 muestras (17 del líquen *Usnea sp.* y 13 de *Tillandsia capillaris*) fueron analizadas por duplicado, utilizando el análisis por activación neutrónica instrumental (INAA), método *ksubcero*.

Se pesaron aproximadamente 300 mg de muestra, con la que se prepararon pastillas de 13 mm de diámetro, utilizando una prensa hidráulica. Las muestras se colocaron en pequeñas bolsitas de polietileno, previamente lavadas con solución de ácido nítrico al 10%. Éstas se envolvieron en papel aluminio y rotularon para su identificación.

El estándar de sodio utilizado como comparador, se preparó depositando, en pequeños discos de papel Whatman No. 42 de 70 mm de diámetro, una alícuota de solución estándar de sodio grado espectroscópico. Luego estos fueron secados bajo lámpara infrarroja y preparados en forma de pastillas.

Aproximadamente, 250 mg del material de referencia IAEA-LICHEN-336, se pesaron y prepararon de igual manera que las muestras.

#### Análisis por activación neutrónica

Para la determinación de Al, Ca, Cl, V, Mg, Mn, y Ti, muestras y estándares se irradiaron por 15 minutos a un flujo térmico de  $10^{12}$  n-cm $^{-2}$ .s $^{-1}$  en el reactor RP 10 utilizando el sistema neumático de transferencia de muestras. Después de 300 segundos de decaimiento, se midieron por 900 segundos.

El comparador de sodio se midió después de 3 días de decaimiento por 600 segundos.

Para la cuantificación de los elementos As, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, y Zn, las muestras y estándares se irradiaron por 6 horas a un flujo de  $3 \times 10^{13} \text{ n-cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Después de un tiempo de decaimiento de 5 a 7 días, se realizó una primera medición por 1500 segundos para cuantificar As, K, La, Na, Sb y Sm. Después de 15 a 20 días de decaimiento se realizó una segunda medición por 20 000 - 30 000 segundos y se cuantificaron los demás elementos.

Las mediciones de la actividad inducida se llevaron a cabo utilizando un detector de Ge de 15% de eficiencia, con una resolución de 1.9 keV para el pico de 1408 keV del  $^{152}\text{Eu}$ . Las evaluaciones de los espectros obtenidos se realizaron utilizando el programa GENIE 2000 (v 2.1) de CANBERRA, el cual ubica la posición de los picos y calcula el área neta. Los cálculos de las concentraciones se ejecutaron mediante software desarrollado en el laboratorio.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados están expresados en base seca y se presentan en forma gráfica. Las figuras 2, 4, 6, 8 y 10 muestran los resultados de concentración, de 24 elementos, obtenidos en las muestras de líquen *Usnea sp.* Las figuras 3, 5, 7, 9 y 10 muestran los resultados de 23 elementos, obtenidos en las muestras de *Tillandsia capillaris*. La figura 11 muestra los resultados del material de referencia utilizado como control de calidad del método aplicado.

El punto de muestreo cero (0), es el punto de control y corresponde a las muestras que no han sido expuestas al ambiente y se almacenaron a temperatura y humedad controladas.

Los puntos de muestreo 1, 3, 4, 8 y 11 están ubicados en la zona centro de la ciudad de Lima. Los puntos 1, 3, 8 corresponden a una zona residencial y cercana al mar (distritos de Miraflores y San Isidro), siendo el punto 1 una avenida, con afluencia de tráfico vehicular y transporte público, así como los puntos 4 y 11 (Lince y La Victoria) donde existe denso tráfico vehicular, además de áreas comerciales y de servicios múltiples como estaciones de gasolina y talleres de mecánica.

Los puntos de muestreo 2, 5, 7, 13 y 14 están ubicados en la zona norte de la ciudad. Los puntos 2 y 13 (distrito de San Martín de Porres), 5 (Rímac) y 7 y 14 (Carabayllo), están ubicados en avenidas donde existe denso tráfico vehicular, sobretodo, el punto 5 que corresponde a la Av. Túpac Amaru.

Los puntos de muestreo 6, 9 y 10 están ubicados en la zona este. El punto 6 corresponde a una zona residencial (distrito La Molina) y los otros dos puntos, a una de actividad industrial y tráfico vehicular (distrito de Lurigancho). Los puntos de muestreo 12, 15 y 16 están ubicados en la zona sur (distritos de Villa María del Triunfo y Surco).

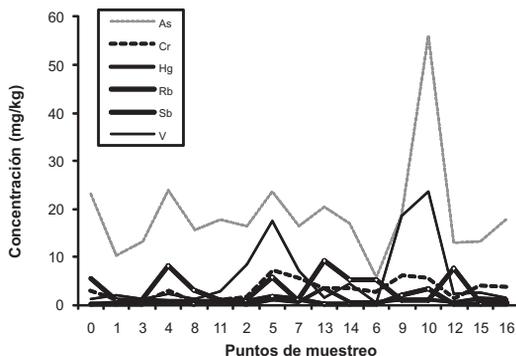


Figura 2. Resultados de As, Cr, Hg, Rb, Sb y V en líquen *Usnea sp.*

Se obtuvo un valor alto de As en la muestra blanco del líquen, lo que indicaría la presencia de una fuente importante de contaminación cerca al área de donde se trasplantó dicho biomonitor. Sin embargo, nos permite comparar con otros puntos de muestreo como el punto 10, donde la concentración es significativamente mayor.

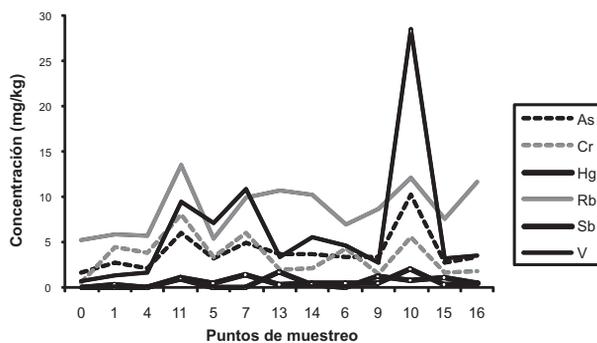


Figura 3. Resultados de As, Cr, Hg, Rb, Sb y V en *Tillandsia capillaris*

Las figuras 2 y 3 muestran que la mayor concentración de As y V están en el punto de muestreo 10. El As proviene de la actividad minera e industrial de la zona y el V por la emisión de gases de combustión del petróleo usado en vehículos pesados.

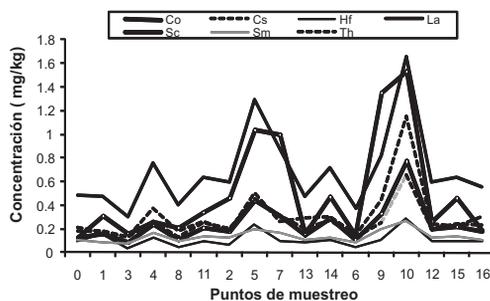


Figura 4. Resultados de Co, Cs, Hf, La, Sc, Sm y Th en líquen *Usnea sp.*

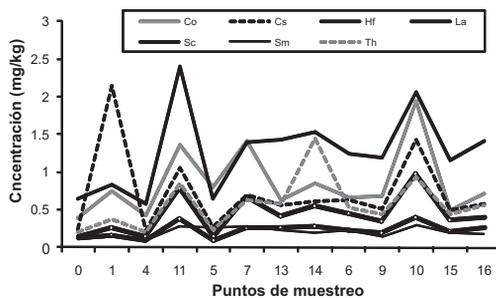


Figura 5. Resultados de Co, Cs, Hf, La, Sc, Sm y Th en *Tillandsia capillaris*.

Las figuras 4 y 5 muestran concentraciones altas de Co y La, en ambos biomonitores, en el punto 10 de la zona Este. Si comparamos con los resultados obtenidos en las muestras de control, observamos que la mayoría de elementos incrementan su concentración en casi todos los puntos de muestreo. Los elementos están en mayor concentración en el biomonitor *Tillandsia capillaris*.

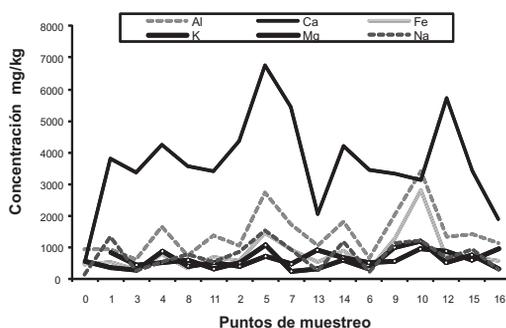


Figura 6. Resultados de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na en líquen *Usnea sp.*

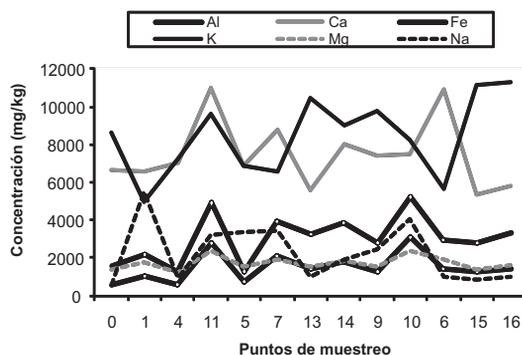


Figura 6. Resultados de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na en líquen *Usnea sp.*

Las figuras 6 y 7 corresponden a un grupo de elementos cuyas concentraciones para Ca, Na, K y Mg son altas comparándolas con la muestra blanco de control. Son elementos de origen natural. Los puntos de muestreo 10 y 11, ubicados en la zona este, distrito de Lurigancho y zona centro en La Victoria, respectivamente, muestran concentración alta de Al, en ambos biomonitores. El Al es un metal muy usado en utensilios, envases, materiales de construcción, etc. La actividad industrial de la zona este (punto 10) y los talleres ubicados en el distrito de La Victoria (punto 11), podrían ser las fuentes de emisión de este metal a la atmósfera.

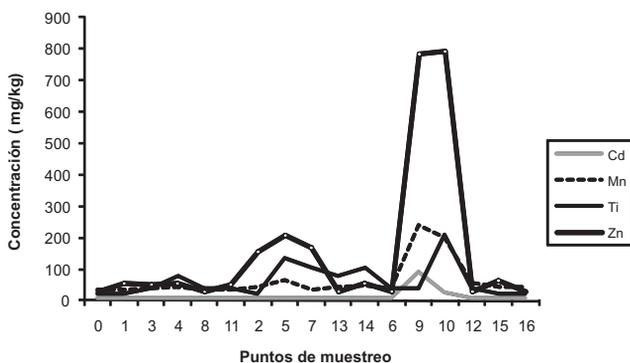


Figura 8. Resultados de Cd, Mn, Ti y Zn en líquen *Usnea sp.*

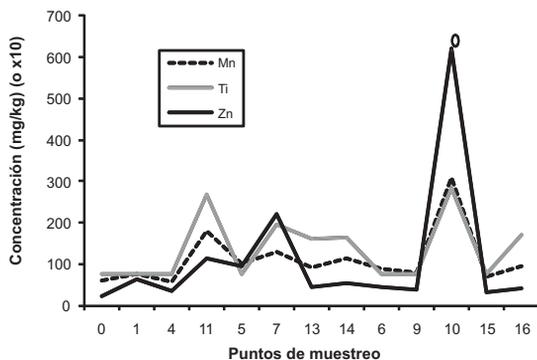
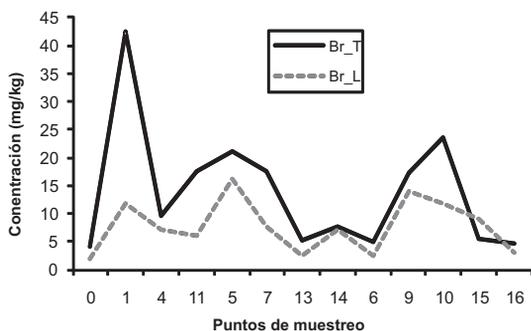


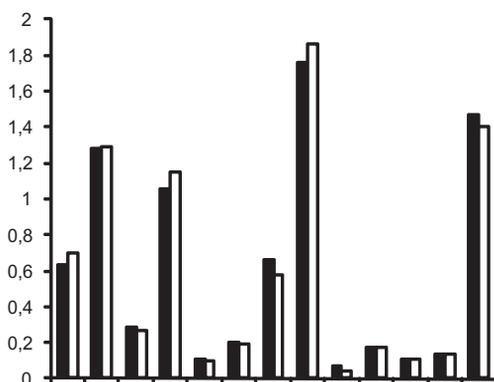
Figura 9. Resultados de Mn, Ti y Zn en *Tillandsia capillaris*.

Las figuras 8 y 9 muestran presencia significativa de Zn en el punto de muestreo 10 de la zona este y cuya fuente de contaminación, podría atribuirse a la refinería de Zn ubicada en dicha zona. Los otros elementos evaluados, Ti y Mn, de igual manera muestran alta concentración. Se ha reportado, correlación significativa entre Pb y Br<sup>16,17</sup> debido al contenido de Br en el combustible para automóviles. La figura 10 muestra alta concentración de Br en los puntos de muestreo 1, 5, 14, 9 y 10 que corresponden a avenidas con tráfico vehicular. Ambos biomonitores muestran concentraciones altas en dichos puntos, lo que confirmaría el uso de gasolina con Pb, como combustible.



**Figura 10.** Resultados de Br en líquen *Usnea sp.* y *Tillandsia capillaris*.

La figura 11 muestra los resultados de un grupo de elementos, obtenidos por el laboratorio (IPEN-336) en el material de referencia, y los reportados en el certificado (IAEA-336). Se observa una buena concordancia entre ambos resultados, garantizándose, así la veracidad de la información reportada.



**Figura 11.** Resultados obtenidos en el material de referencia IAEA-LICHEN - 336.

### CONCLUSIONES

Las altas concentraciones obtenidas en los elementos analizados indican elevado grado de contaminación en los puntos de muestreo 5 (Av. Túpac Amaru, Comas); punto 11 (Prolongación Cangallo en La Victoria); punto 1 (Malecón Armendáriz, Miraflores) y puntos 9 y 10 (distrito de Lurigancho), siendo las fuentes principales la actividad industrial y las emisiones vehiculares.

El biomonitor *Tillandsia capillaris* ha mostrado mayor grado de acumulación para la mayoría de elementos cuya fuente de emisión es de origen antropogénico

### AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen a la Agencia Internacional de Energía Atómica (IAEA) por el apoyo prestado para la realización del presente estudio.

### BIBLIOGRAFÍA

1. World Health Organization (WHO) www.who.com (último acceso 05 octubre 2008), página actualizada al 2005.
2. Seminario OPS, “Metales pesados, Medio Ambiente y Salud”, Panorama general de la situación ambiental en el país, diagnóstico y proyecciones.
3. H.A. Carreras, M.L. Pignata. “Comparison among air pollutants, meteorological conditions and some chemical parameters in the transplanted lichen *Usnea amblyoclada*”. *Environmental Pollution* 111-1: 45-52, 2001. M. Saiki, G-G.
4. Chaparro, M.B.A. Vasconcellos. “Determination of trace elements in lichens by INAA”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 217-1: 111-115, 1997.
5. M. Freitas. M.A. Reis, L.C. Alves, H.Th. Wolterbeek. “Biomonitoring of trace elements air pollution in Portugal: Qualitative Survey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 217-1. 21-30, 1997.
6. M. Freitas. M.A. Reis, L.C. Alves, H.Th. Wolterbeek. “Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*”. *Environmental Pollution* 106-2: 229-235, 1999.
7. S. Yenisoy Karakas, S.G. Tuncel. Comparison of accumulation capacities of two lichen species analyzed by INAA”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 259-1, 113-118, 2004.
8. Joyce Sloof, Bert Wolterbeek. “Interspecies comparison of lichens as biomonitors of trace element air pollution”. *Environmental Monitoring and Assessment* 35: 263-286, 1995.
9. H, Th. Wolterbeek, P. Kuik and T.G. Verburg. “Moss interspecies comparison in trace element concentrations”. *Environmental Monitoring and Assessment* 35: 263-286, 1995.
10. B. Market, U. Herpin et al. “A comparison of heavy metal deposition in selected Easter European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the Black Triangule”. *Science of the total Environment*, 193-2: 85-100, 1996.
11. P. Kuik, B. Wolterbeek. “Factor analysis of atmospheric trace element deposition data in the Netherlands obtained by moss monitoring”. *Water, Air and Soil Pollution*, 84: 323-346, 1995.
12. M.L. Pignata, G.L. Gudió et al. “Atmospheric quality and distribution of heavy metals in Argentina employing *Tillandsia capillaries* as a biomonitor”. *Environmental Pollution*, 120-1: 59-68, 2002.
13. M.T. Alonso, M.V. Wilkinson et al. “Utilización del género *tillandsia* como biomonitores de la contaminación atmosférica utilizando técnicas radioquímicas” Report of Buenos Aires University, presented in NURT 2001.
14. H. Th. Wolterbeek, J. Garty, M.A. Reis and M.C. Freitas. “Biomonitors in use (Bioindicators and Biomonitors, chapter 11)”, Elsevier Sciences Ltd, 2003, ISBN: 0-08-044177-7.
15. Informe DIGESA-Ministerio de salud. Calidad del aire para el Área Metropolitana. Lima, Callao. 1996.2000.
16. E. Cortés. “Investigation of air pollution in Chile using biomonitors”. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 262, No. 1 (2004) 269-276.
17. Reporte Análisis retrospectivo de filtros de MP 10 en fracciones fina y gruesa para estaciones de la Red Macam II en el período 2003 – 2006. Universidad Santiago de Chile. Facultad de Ciencias, Departamento de Física.

## OBTENCIÓN DE GALATO DE n-PROPILO MEDIANTE TRANSESTERIFICACIÓN ENZIMÁTICA CON TANINO, PROPANOL Y TANASA INMOVILIZADA EN QUITINA

Alicia Castillo A., Karina Acuache Q., Antonio Osorio L., César Fuertes R.\*

### RESUMEN

El galato de n-propilo es un antioxidante para alimentos, aceites y emulsiones; el estudio se realizó teniendo como objetivo sintetizar galato de n-propilo utilizando un sistema formado por ácido tánico, tanasa inmovilizada en quitina y alcohol n-propílico. El método utilizado consiste en una transesterificación enzimática con tanasa que fue inmovilizada en quitina mediante el agente enlazante glutaraldehído; la quitina fue obtenida de las cubiertas de *Cancer setosus* (cangrejo). El tanino aportó el ácido gálico esterificado y desplazado a favor del galato de n-propilo con alcohol n-propílico. El rendimiento de inmovilización fue de 70%, mientras que el producto final alcanzó 74% de rendimiento, determinado por espectrofotometría UV y cromatografía líquida de alta performance (HPLC)

**Palabras clave:** galato de n-propilo, tanino, tanasa inmovilizada, transesterificación enzimática, quitina, cromatograma HPLC

## OBTAINING n-PROPYL GALLATE THROUGH ENZYME TRANSESTERIFICATION WITH TANNIN; PROPANOL AND TANASE IMMOBILIZED IN QUITINE

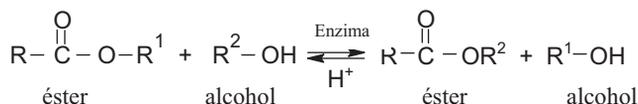
### ABSTRACT

The n-propyl gallate is an antioxidant for food, oils and emulsions. The study were carried out to synthesize n-propyl gallate using a system made up of tannic acid, tannase immobilized in quitine and n-propylic alcohol. The method consists of an enzyme transesterification, which tannase that was immobilized with quitine through glutaraldehyde linking agent, quitine was obtained from the decks of *Cancer setosus* (crab). The tannic acid contributed with esterified gallic acid and shifted in favour of npropyl gallate with n-propanol alcohol. The performance of detention was 70%, while the final product reached 74% of yield, determined by UV-spectrophotometry and high-performance liquid chromatography (HPLC).

**Key words:** propyl gallate, tannic acid, immobilized tannase, enzyme transesterification, quitine, HPLC chromatography.

### INTRODUCCIÓN

La transesterificación es una reacción catalizada por ácidos, bases o enzimas; se realiza por la reacción de los alcoholes sobre un éster; la transesterificación enzimática se produce de manera similar a la transesterificación química formando un equilibrio, aunque el mecanismo implica diferente interacción molecular.<sup>1</sup>



\* Instituto de Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales "Juan de Dios Guevara"  
Facultad de Farmacia y Bioquímica - Universidad Nacional Mayor de San Marcos

El tanino hidrolizable, también denominado ácido tánico, está formado por unidades de  $\alpha$ -D-glucopiranosas esterificadas en todos los oxhidrilos, por ácido gálico. El galato de D-glucopiranosas constituye una fuente importante para llevar a cabo las transesterificaciones enzimáticas. Estos taninos se encuentran distribuidos en las especies vegetales de los géneros *Quercus* y *Caesalpinia*<sup>2</sup>.

La enzima tanin acil-hidrolasa (E.C. 3.1. 1.20) es comúnmente conocida con el nombre de tanasa; es una esterasa responsable de la hidrólisis de enlaces tipo éster galoil de un alcohol, y enlace tipo pépsido galoil éster de ácido gálico<sup>3</sup>.

La tanasa puede ser obtenida a partir de fuentes vegetales, animales y de los microorganismos; la fuente microbiológica es la más importante para la obtención de tanasa. (tabla 1)<sup>4</sup>.

**Tabla 1.** Microorganismos utilizados para la producción de tanasa

<b>Bacterias</b>	<b>Hongos</b>
<i>Bacillus pumillas</i>	<i>Aspergillus niger</i>
<i>Bacillus polymyxa</i>	<i>Aspergillus ficuum</i>
<i>Coryne_bacteriun Spp</i>	<i>Aspergillus oryzae</i>
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Aspergillus japonicus</i>
<i>Streptococcus bovis</i>	<i>Aspergillus gallonyces</i>
<i>Selenomonas ruminantium</i>	<i>Aspergillus awamori</i>
<b>Levaduras</b>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
<i>Candida spp</i>	<i>Rhizopus oryzae</i>
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Trichoderma viride</i>
<i>Mycotorula japonica</i>	<i>Fusarium solana</i>

### Inmovilización de enzimas

La inmovilización de enzimas es un proceso en el que se confina o localiza una enzima de una región definida (soporte sólido), con la finalidad de poder reutilizarla en forma repetida.<sup>5-6</sup>

Las enzimas inmovilizadas son más robustas, más resistentes que las enzimas en solución, estables a los cambios ambientales y mantiene la estereoquímica de su estructura química.

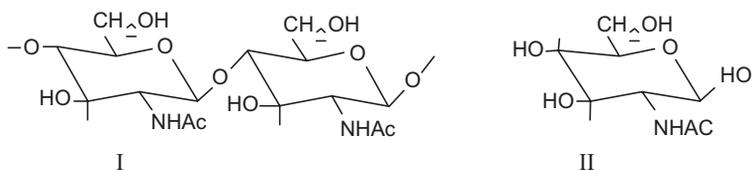
La enzima se puede inmovilizar por una variedad de métodos, entre los que se encuentran los métodos físicos y los métodos químicos; éstos se clasifican según el tipo de unión covalente, entre cruzamiento y co-entrecruzamiento con sustancias neutras.

Hasta la fecha, diversos procesos basados en enzimas inmovilizadas son económicos y han sido implementados a gran escala, principalmente en el sector alimenticio, y en la fabricación de químicos finos y farmacéuticos.

Las características de las enzimas inmovilizadas son gobernadas por las propiedades de la enzima y del material del soporte. La interacción entre estos dos aspectos genera en la enzima inmovilizada las propiedades fisicoquímicas y cinéticas específicas que pueden ser decisivas para su uso práctico, y así, un soporte elegido a juicio, puede realizar perceptiblemente el funcionamiento operacional del sistema inmovilizado<sup>7</sup>

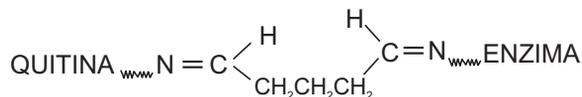
Los soportes para el uso alimenticio, farmacéutico, médico y agrícola deben carecer de toxicidad; debe ser biodegradable, biocompatible y económico; la quitina es un soporte que reúne las propiedades señaladas.

La quitina es un polisacárido aminoacetilado, formada por unidades  $\beta$ -D-glucosamina, unidas por enlaces  $\beta$  1 – 4 (figura 1). En la naturaleza se encuentra distribuida en los caparazones de los crustáceos, en las bacterias y especies vegetales.



**Figura 1.** Estructura de quitina ( I ) y de D-glucosamina N-acetilada ( II )

Para ligar la enzima con el soporte, se usa diferentes agentes ligantes, entre los cuales es muy usado el glutaraldehído; éste, por tener dos grupos carbonilos en los extremos forma una base de Schiff tanto con el grupo terminal de la enzima así como con el grupo amino desacetilado de la quitina<sup>5</sup> (figura 2)



**Figura 2.** Representación de una enzima inmovilizada con quitina, usando como agente ligante el glutaraldehído y como soporte la quitina.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y métodos

Las lecturas espectrofotométricas se realizaron en un espectrofotómetro UV - visible Genesys 20 ThermoSpectromic

La concentración del producto final se determinó en un equipo de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) Lachrom Elite 1, con una columna Merck Lichrospher RP-18, 12,5 cm x 4mm, tamaño de partícula 5µm.

El agitador y el baño de circulación fueron construidos por Matricería Moldes Mac EIRL.

La quitina se aisló de los caparazones de *Cancer setosus* (cangrejo peludo) por el método reportado por Peniche<sup>9</sup>

### Inmovilización de la tanasa

La tanasa liofilizada (100 mg) fue disuelta en una solución buffer (citrato 100 mM, pH 5,5), hasta alcanzar una concentración de 2mg/mL de tanasa la solución de enzimática (45 mL) sobre el soporte activado, la mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente y a una velocidad de 100 rpm.

La mezcla se pasó a través de una malla de 200 mesh. El catalizador se lavó de manera sucesiva con una solución de cloruro de sodio 2M (50 mL), buffer acetato 0,015M pH6 (75mL) y solución de cloruro de sodio 2M (50mL). El volumen total de lavados se midió en una probeta.

El catalizador preparado se almacenó en una solución de cloruro de sodio 0,9% (30mL) a 4°C

### Síntesis enzimática de galato de n-propilo

En un matraz aforado de 50mL se colocó ácido tánico (53mg), se disolvió con una solución de 1-propanol agua (99: 1%), llevando a una concentración final de 0,62mM; 1-propanol;

seguidamente se puso en contacto con el catalizador; la mezcla se colocó en un agitador por 3 horas a 55°C a una velocidad constante de 100 rpm.

La solución resultante se pasó a través de una malla de 200 mesh; el catalizador fue lavado con agua destilada y almacenado a 4°C con 30mL de solución fisiológica de cloruro de sodio al 0,9%.

El producto obtenido fue analizado espectrofotométricamente y por HPLC

### Metodología de análisis

La determinación de proteína enlazada fue llevada a cabo por el método de Bradford<sup>11,12</sup>; este método utiliza el reactivo azul brillante de Coomassie G-250, como reactivo cromógeno.

La concentración de galato de n-propilo sintetizado se determinó mediante una curva de calibración para concentraciones 4µg/mL, 8µg/mL, 12µg/mL y 16µg/mL. Las absorbancias fueron medidas en el espectrofotómetro a 273 nm<sup>13</sup>

Un segundo método para medir la concentración de galato de n-propilo, se hizo utilizando la cromatografía líquida de alta performance (HPLC)<sup>14,15</sup>, según las condiciones siguientes:

- Fase móvil ácido acético - metanol - agua (1,01:35:65 v/v)
- Detector espectrofotómetro UV, 273 nm
- Tiempo de desarrollo: 30 minutos
- Volumen de inyección: 20µL
- Standard: se tomó 0,049mg/mL de galato de n-propilo (98% de pureza)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para encontrar la concentración de proteínas en la enzima inmovilizada se usó la siguiente fórmula

Donde:  $[St] = (\text{cons St}) \times fd$   
 ConcSt = Concentración de proteínas estándar inicial  
 St = Concentración de proteínas estándar diluida  
 fd = factor de dilución

Concentración de enzima inmovilizada 70,35%

### Concentración de galato de n-propilo

Por el método espectrofotométrico, se usó galato de n-propilo estándar para preparar la curva de calibración. (tabla 2).

**Tabla 2.** Concentración de galato de n-propilo y sus correspondientes absorbancias

Conc. de la muestra µg/mL	Lectura corregida Abs
4	0,2070
8	0,4131
12	0,5826
16	0,7769

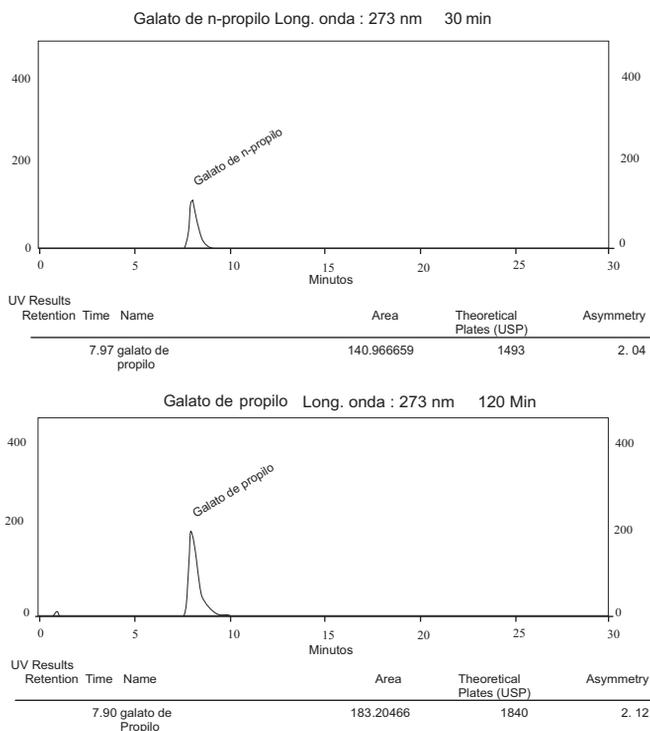
La concentración de galato de n-propilo obtenida a diferentes tiempos de reacción se observa en la tabla 3; valores similares fueron obtenidos hasta en tres repeticiones.

**Tabla 3.** Porcentaje de galato de propilo obtenidos a diferentes tiempos de reacción

Tiempo en minutos	mmol	% de Producción de galato de propilo
30	0,191	61,02
60	0,209	66,77
90	0,218	69,65
120	0,244	77,96

### Método por HPLC, evolución de la síntesis enzimática

En la figura 3 se aprecia el tiempo de retención (TR) del galato de n-propilo y en la tabla 4 el porcentaje de producción de galato de n-propilo. La evolución de la síntesis enzimática fue seguida por HPLC, alcanzando un máximo rendimiento a los 120 minutos.

**Figura 3.** Cromatogramas HPLC de la transesterificación a los 30 y 120 minutos.

La estrategia de utilizar insumos de origen natural, como la quitina, ha tenido resultados significativos; se ha logrado inmovilizar a la tanasa con un rendimiento de 70%.; la inmovilización se produce con el ligante “ambidentado” glutaraldehído, que con los grupos aminos de la tanasa y los grupos aminos libres de la quitina, forma una doble base de Schiff. Estos resultados son superiores a los reportados por Abdel-Naby y col<sup>16</sup> que inmoviliza la tanasa de *Aspergillus oryzae*, obteniendo un rendimiento de 40%.

La inmovilización se realiza bajo los conceptos teóricos de las bases de Schiff; la reacción es tan suave que permite conservar las propiedades esteroquímicas tanto de la quitina como de la tanasa, y en consecuencia, la efectividad del catalizador.

En cuanto a la síntesis de galato de n-propilo, ésta obedece a una reacción enzimática de transesterificación, desde la D-glucosa esterificada con ácido gálico del tanino hacia galato de n-propilo mediado por tanasa inmovilizada y alcohol n-propílico.

Se ha logrado obtener un rendimiento de 74%. La transesterificación química produce pérdida de los reactantes por degradación; además, de no poder controlar el agua que se forma y que impide que el equilibrio se desplace hacia la formación de los productos resultantes.

La reacción de transesterificación se hizo en un solvente formado por alcohol n-propílico-agua, donde el agua se encuentra en una pequeña concentración; es decir, la reacción se produce en un medio orgánico y ofrece muchas ventajas relacionadas a cambios en el equilibrio de la reacción: facilidad de recuperación de productos y biocatalizador, menor riesgo de contaminación microbiana.<sup>7,10</sup>

La evolución de la síntesis enzimática es seguida por el análisis mediante la cromatografía líquida de alta performance (HPLC) alcanzando su máximo rendimiento a los 120 minutos; tanto el galato de n-propilo estándar como el producto obtenido tienen un tiempo de retención 7,97 - 8,00 minutos, a 273 nm.

Según Yu y Li<sup>17,18</sup> la reacción de esterificación en presencia de tanasa libre y 1-propanol produce un rendimiento de 62% de galato de n-propilo; si el soporte es celite545, en lugar de quitina se logra 72% de transesterificación. Estos resultados abonan a favor de la obtención del galato de n-propilo, por el método de transesterificación enzimática usando el sistema tanasa inmovilizada en quitina: ácido tánico: 1-propanol en fase orgánica.

### CONCLUSIONES

- La tanasa inmovilizada en quitina, usando como agente ligante el glualdehído alcanzó un porcentaje de inmovilización del 70%.
- El galato de propilo obtenido por transesterificación entre tanasa inmovilizada y 1-propanol, en solvente orgánico alcanzó un rendimiento de 74%, la evolución de la síntesis fue seguida por HPLC, con una mayor producción a los 120 minutos.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Smith M. B. and March J. Marchs Advanced Organic Chemistry Edit. Wiley New Jersey 2007.
2. Cannel R.J.P. Natural Products Isolation Edit. Humana Press Totowa, New Jersey 1988.
3. Lekha P.K. and Lonsane B.K. Production and Application of Tannin Acyl Hydrolase Adv: *Appl. Microbiol* 1997; 44:215-260.
4. Belmares R. Microbial production of tannase: an enzyme with potential use in food industry *Technol.* 2004; 37: 857 – 864.
5. Krajewska B. Application of chitin and chitosan based materials for enzyme immobilizations: a review *Enzyme and Microbiol Technology* 2004; 35 : 126-139
6. Arroyo M. Inmovilización de enzimas, fundamentos métodos y aplicaciones *Ars Pharmaceutica* 1998; 39(2): 23-39.
7. Illanes A. Catálisis enzimática en fase orgánica Biotecnología de enzimas Eds. Universitarias de Valparaíso 1994.
8. Mathur N. K. and Narang Ch. K. Chitin and Chitosan, Verratile Polysaccharides from Marine animales *J. of Chem Education* 1990; 67(11): 938-942.

9. Peniche C. A. Estudios sobre quitina y quitosano. Universidad de La Habana 2006.
10. Tanaka A. and Kawamoto T. Immobilized enzymes in organic solvents protein Immobilization, fundamentals and applications Taylor R. Eds. USA Marcel Dekker Inc. 1991.
11. Zaia D., Zaia C. and Lichtig J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes *Química Nova* 1998; 21(6): 787-793.
12. Tal M. Silberstein A., and Nusser E. why does Coomassie brilliant blue R. Interact differently with different proteins *J. of Biological Chemistry* 1980, 260 (18): 9996-9980.
13. USP 30, NF 25 Farmacopea de los Estados Unidos de America Washinton D.C. vol.1 pag.1325-1326, 2007.
14. Meyer V. R. Practical High Performance liquid Chromatography Ed. Willy New York 1994.
15. Kamata K. and Kazama M. Determinación de galato de propilo en lociones y cremas cosméticas por cromatografía líquida de alto rendimiento. *Japanese Journal Toxicology and Environmental Health*. 1984; 30 (6): 390-392.
16. Abdel-Naby M.A., Sherif A. A., el-tanash a.b. and mankarios a.t. Immobilization of *Aspergillus oryzae* tannase and properties of immobilized enzyme. *J. of Appl. Microbiology* 1999; 87: 108-114.
17. Yux., Li Y. and Wu D. Microencapsulation of tannase by chitosan - alginate complex coacervate membrane. Synthesis of autioxidant propy gallate in biphasic media. *J. of Chem.. Technology and Biotechnology* 2004, 79: 475 - 479
18. Yu X., Y and Wvd. Enzymatic synthesis of acid gallic esters using microencapsulated: tannase effect of organic solvents and enzyme Specificity. *J. of Molecular Catalysis B Enzymatic* 2004; 30:69-73.

## Review

# APLICACIONES AMBIENTALES DE LA ADSORCIÓN MEDIANTE BIOPOLÍMEROS NATURALES: PARTE 1- COMPUESTOS FENÓLICOS

Norma A. Cuizano<sup>1</sup>, Bertha P. Llanos<sup>1</sup>, Abel E. Navarro<sup>2\*</sup>

### RESUMEN

La biosorción es una técnica que puede ser usada para la eliminación de contaminantes a partir de aguas residuales, especialmente de aquellas que no son fácilmente degradables como los compuestos fenólicos. En esta revisión, la habilidad de adsorción de las algas marinas es enfatizada como solución a la contaminación de compuestos fenólicos. Las propiedades de los alginatos y fucoidanos, constituidos principalmente por grupos carboxilo, hidroxilo y sulfonato son discutidos como la base de su potencial biosorbente. También son analizados los mecanismos de adsorción así como los parámetros más importantes que influyen la toma pasiva de estas moléculas. Asimismo, se discuten resultados recientes sobre la aplicación de algas en la adsorción de 2-clorofenol, 2-nitrofenol y fenol. La presente revisión también resalta la necesidad del examen y búsqueda de biosorbentes dentro de situaciones reales, como competencia de adsorbatos y la alteración de la biosorción debido a la calidad de agua, entre otros tópicos de importancia para el desarrollo de esta técnica.

**Palabras clave:** biosorción, compuestos fenólicos, algas marinas, tratamiento de aguas residuales, adsorción

### ENVIRONMENTAL APPLICATIONS OF ADSORPTION BY NATURAL BIOPOLYMERS. PARTE I – PHENOLIC COMPOUNDS

#### ABSTRACT

Biosorption is a technique that can be used in the removal of pollutants from waste waters, especially the ones that are not easily degraded such as phenolic compounds. In this review, the ability of adsorption by marine algae as a solution of the contamination by phenolic compounds is emphasized. The properties of alginates and fucoidanos, mainly composed by carboxyl, hydroxyl and sulphonate groups are discussed as the base of their adsorptive potential. The mechanisms of adsorption as well as the most important parameters influencing the passive uptake of these molecules are also analyzed. Moreover, recent results about the application of seaweeds in the adsorption of 2-chlorophenol, 2-nitrophenol and phenol are discussed. The present review also highlights the necessity for the examination and search of biosorbents within real situations, as competition between adsorbates and alteration of biosorption due to water quality, amongst other topics, important for the development of this technique.

**Key words:** biosorption, phenolic compounds, marine algae, wastewater treatment, adsorption.

<sup>1</sup> Departamento Académico de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía, Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima, Perú.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Graduate School of Arts and Science, New York University, New York, NY, US.

\* aen234@nyu.edu

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de fuentes acuáticas por sustancias orgánicas e inorgánicas ha sido siempre de preocupación mundial. Entre las típicas sustancias orgánicas consideradas, tanto como subproductos no deseados y materia prima en numerosas industrias, están los fenoles, como se muestra en la tabla 1. Fenoles, sus derivados y aquellos que contienen dos anillos aromáticos condensados (naftaleno, antraceno, etc.) pertenecen al grupo de contaminantes más tóxicos y comunes de la industria de plásticos, tintes y papel<sup>2,3</sup>. La biodegradación de ácidos húmicos, taninos y ligninas también producen fenoles. Estos compuestos son tóxicos y se sospecha de su efecto carcinógeno en humanos. Por esta razón, un gran número de fenoles han sido listados en la Directiva de la Comunidad Europea (ECD) y en la Agencia de Protección Ambiental americana (EPA)<sup>4,5</sup>. Los niveles de compuestos fenólicos en aguas superficiales apta para su consumo deben ser menores a 10 µg/L de acuerdo a la ECD 75/440/EEC<sup>6</sup>. Por lo general, los compuestos fenólicos en agua potable emiten olores y sabores desagradables e irritantes en concentraciones tan bajas como 5 µg/L y son venenosos para la vida acuática, plantas y humanos como producto de la bio-concentración. La ingestión de fenoles en concentraciones entre 10 a 240 mg/L por largo tiempo causan irritación bucal, diarreas y excreción de orina oscura así como problemas en la visión. La concentración letal de fenol en sangre oscila aproximadamente de 4,7 a 130 mg/L<sup>7</sup>.

**Tabla 1.** Fenoles en aguas residuales de industrias<sup>1</sup>.

Industria	Concentración de fenoles (mg/L)
Carbón	1000-2000
Transformación de lignito	10000-15000
Producción de gas	4000
Altos hornos	4000
Petroquímicas	50-700
Factoría de benceno	50
Farmacéuticas	1000
Refinerías	2000-20000

Numerosos esfuerzos han sido realizados con el fin de eliminar dichos compuestos fenólicos de aguas de desecho, entre los que destacan: extracción por solventes, sedimentación, precipitación, ósmosis, ultra-centrifugación, micro-filtración, adsorción, resinas de fase reversa, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Desafortunadamente, dichos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de fenoles en solución, tornándose altamente costosos y de bajo rendimiento a condiciones reales<sup>8</sup>. Por ejemplo se ha comprobado que la precipitación química de contaminantes es ya ineficiente en concentraciones alrededor de 100 mg/L y, además, producen una elevada cantidad de lodo, cuyo tratamiento es, de por sí, difícil y costoso. Las resinas de fase reversa, adsorción por carbón activado y tecnología de membranas son procesos extremadamente caros, especialmente cuando se tratan de grandes

volúmenes y aguas de desechos conteniendo otros contaminantes inorgánicos o corrosivos, lo que los hace poco recomendable para su aplicación a gran escala<sup>8</sup>. La filtración es otra técnica simple, sin embargo, el tamaño de las partículas, tanto de contaminantes metálicos y orgánicos, requieren una alta inversión energética, tornándolo caro para su uso extensivo en grandes volúmenes<sup>9</sup>.

Actualmente, los procesos biotecnológicos presentan un gran interés por la variedad de métodos destoxicantes de fenoles<sup>10,11</sup>. Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de contaminantes mediante mecanismos metabólicos, involucrando biomasa viviente<sup>12</sup> y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo netamente fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende, la biosorción, es un área de investigación latente y con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable por ser considerada una tecnología “limpia” en la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas<sup>13</sup>. Los microorganismos utilizados como biosorbentes, aislados a partir de ecosistemas contaminados, retienen compuestos fenólicos presentes en agua en tiempos relativamente cortos al entrar en contacto con soluciones de dichos compuestos<sup>14</sup>. Esto minimiza los costos en un proceso de remediación, ya que no requiere la adición de nutrientes al sistema, al no requerir un metabolismo microbiano activo. La biomasa, capaz de participar en estos procesos, es fácilmente extraíble de sistemas acuosos, como cursos de aguas o efluentes de diversos orígenes, por lo que el proceso global de biorremediación sería rentable. Todas estas ventajas hacen que la búsqueda de este tipo de microorganismos se encuentre en crecimiento constante, junto con el estudio de sistemas biosorbentes, como por ejemplo la utilización de consorcios microbianos y macromoléculas (polímeros) adsorbentes, que incrementarían los rendimientos y selectividad de la captación de mezclas de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Por razones económicas, la biotecnología ha prestado mucha atención a las algas marinas, porque son producidas naturalmente en grandes cantidades, yaciendo a las orillas de las playas y siendo consideradas material de desecho. Su aplicación como adsorbentes para la biosorción de compuestos fenólicos podría interpretarse como el uso de desechos para eliminar desechos. Las embarcaciones pesqueras, que arrastran enormes cardúmenes de peces, arrastran también gran cantidad de algas, las cuales pueden ser vendidas, ahorrándose de esta manera el costo asociado a la eliminación de las mismas, consideradas como “basura” por ellas<sup>15</sup>. La presente revisión se centra en el uso del biopolímero natural, polialginato, presente en algas marinas como poderosa herramienta biotecnológica para la eliminación de compuestos fenólicos de aguas residuales, haciendo uso de un sustancial número de referencias en biosorción de fenoles y nuestro propio trabajo.

### ¿Qué es la biosorción?

Biosorción, es al contrario, difícil de definir porque muchos mecanismos pueden contribuir al proceso resultante, dependiendo de: la sustancia que es adsorbida, el biosorbente usado, factores ambientales y la presencia o ausencia de procesos metabólicos en el caso de organismos vivientes. El prefijo “bio” implica la presencia de una entidad biológica, por ejemplo productos producidos o derivados de un organismo viviente, exactamente como es usado en otros términos como biotecnología, bioingeniería y bio-procesamiento. “Bio” es acoplado a una expresión fisicoquímica como lo es “sorción”<sup>16</sup>.

Sorción es un término empleado para ambos: adsorción y absorción. Estos términos son usualmente confundidos. Absorción es la incorporación de una sustancia en un estado dado,

dentro de otra, que se encuentra en un diferente estado (por ejemplo líquidos absorbidos por un sólido o gases absorbidos por agua). Adsorción es la adherencia física o enlazamiento de iones y moléculas sobre la superficie de otra molécula<sup>17</sup>. En este caso, el material acumulado en la interfase es el adsorbato y la superficie sólida es el adsorbente. Si la adsorción ocurre y resulta en la formación de una fase molecular estable en la superficie del adsorbente, esta puede ser descrita como un complejo superficial. La mayoría de sólidos, incluyendo a los microorganismos, poseen grupos funcionales como tioles (-SH), hidroxilos (-OH), carboxilos (-COOH) en sus superficies. Ligando desprotonados, como -RCOO, se comportan como bases de Lewis y la adsorción de fenoles cargados positivamente puede ser interpretada como una competitiva formación de complejos. Existen dos tipos de complejos de superficie: complejos de superficie de esfera interna y externa. Un complejo de esfera externa ocurre cuando al menos una molécula de agua de la capa de hidratación de la molécula de adsorbato es retenida en la adsorción<sup>15,16</sup>. Un complejo de esfera interna ocurre cuando un ion o molécula es directamente enlazada al adsorbente sin ninguna capa de hidratación. Adsorción es la forma de sorción más común usada en tecnologías de limpieza “tradicionales” a menos que se aclare de qué proceso operativo se habla (absorción o adsorción), se prefiere el uso del término sorción y puede ser usado para describir cualquier sistema donde un sorbato (por ejemplo un átomo, molécula o ion molecular) interacciona con un sorbente (por ejemplo una superficie sólida) resultando en la acumulación en la interfase sorbato-sorbente. Si la adsorción ocurre y continúa a través de la formación de nuevas especies tridimensionales en la superficie, entonces estas nuevas especies pueden ser definidas como precipitado superficial. Un sinnúmero de sistemas claramente existen en la continuación de adsorción a precipitación. Este caso es más que nada evidente mediante técnicas como microscopía de barrido electrónico (SEM) donde se obtiene una clara vista de la deposición de sólidos, extraños al adsorbente, luego de la interacción con el adsorbato. Cabe resaltar que la precipitación puede ocurrir incluso en sistemas discontinuos de biosorción realizados en el laboratorio, dependiendo de la sustancia y condiciones químicas en las que se trabaja<sup>18</sup>.

Biosorción puede ser simplemente definida como la eliminación de sustancias a partir de soluciones mediante materiales biológicos. Dichas sustancias pueden ser inorgánicas y orgánicas, así como en sus formas solubles e insolubles. Biosorción es un proceso fisicoquímico e incluye los mecanismos de absorción, adsorción, intercambio iónico, acomplejamiento de superficie y precipitación. Es una propiedad de biomasa viviente y muerta (así como de productos derivados y secretados por estos organismos): procesos metabólicos en organismos vivientes pueden afectar los mecanismos fisicoquímicos de biosorción, así como la bio-disponibilidad del contaminante, especiación química y acumulación o transformación por propiedades dependientes del metabolismo.

Algunos investigadores incluyen todos los mecanismos bióticos y abióticos que afectan la remoción de contaminantes de la solución bajo la definición de “biosorción”, especialmente cuando sistemas celulares vivientes son usados; sin embargo esto no es estrictamente exacto. Las sustancias a las que apunta la biosorción son generalmente contaminantes orgánicos (fenoles y pesticidas) y contaminantes inorgánicos selectos. La mayoría de investigaciones de biosorción se han concentrado en metales y elementos relacionados<sup>19-23</sup> y muchos autores lo han enfatizado y definido como la remoción de metales o metaloides, compuestos y partículas mediante materiales biológicos. Muchas otras definiciones también se refieren exclusivamente a material microbiológicos, en vista del uso extensivo de bacterias, levaduras y hongos filamentosos en biosorción. Claramente, en vista de esta amplia variedad de materiales biosorbentes usados, que comprende todos los dominios de la vida, y la extensión de la investigación en biosorción que incluye cualquier tipo de sustancia orgánica e inorgánica, es necesaria una definición que abarque todos estos factores.

Resumiendo el término, biosorción puede describir cualquier sistema en el cual un sorbato (átomo, molécula o ion molecular) interactúa con un biosorbente (superficie sólida de una matriz biológica) resultando en la acumulación en la interfase sorbato-biosorbente, provocando una reducción en la concentración del sorbato en la solución tratada. Adicionalmente, la biosorción no sólo cubre el estudio de la adsorción de metales o compuestos orgánicos tóxicos, sino que también tiene aplicación en la recuperación y uso de metales preciosos, como el oro.

### ¿Cuáles son los biosorbentes disponibles?

Ya que casi todos los materiales biológicos tienen alta afinidad con metales y con otros contaminantes de naturaleza orgánica, el tipo de biomasa potencialmente disponible para propósitos de biosorción es enorme. Recientemente se ha prestado una mayor atención a sustancias orgánicas como contaminantes, las cuales no pueden tratarse con los mismos métodos convencionales de purificación como los metales, (por ejemplo, electrodeposición, precipitación como hidróxidos, entre otros). Entre los adsorbentes más comunes se encuentran todo tipo de biomasa microbiológica, vegetal y animal, y productos derivados, los cuales han sido objeto de investigación en una variedad de formas (pre-tratamiento físico, modificación química, oxidación o reducción) para la eliminación de distintas sustancias orgánicas e inorgánicas. Un razonamiento común para tales estudios consiste en identificar biosorbentes de alta eficiencia y de costos razonables (baratos). En teoría, estos biosorbentes proveerían nuevas oportunidades para el control de la polución, recuperación de elementos preciosos y su reciclaje. La peculiaridad de estos biosorbentes es que su composición no varía significativamente entre diferentes especies del mismo género u orden. Por ejemplo, la estructura de la pared celular y su composición es similar en todas las bacterias Gram-positivas. Y son justamente estos grupos funcionales característicos de los géneros y órdenes, los responsables de la adsorción de contaminantes. Los principales órdenes de hongos son similarmente uniformes en la composición de la pared celular; sólo con algunas variaciones como la cantidad de quitina, glucanos, entre otros. Vegetales y algas marinas también muestran una uniformidad considerable<sup>22</sup>.

Quizá, la investigación debería emplear estos tipos de biomasa que son baratos, eficientes, fácil de crecer o cultivar. Asimismo, se debe aunar fuerzas para modificar estos biosorbentes o mejorar/alterar la configuración de bio-reactores, así como las condiciones fisicoquímicas para favorecer la biosorción. Un biosorbente puede ser considerado de bajo costo si requiere poco procesamiento, es abundante en la naturaleza o si es un sub-producto o material de desecho de otra industria.



Figura 1: Recolección de algas marinas

Nuestro grupo de investigación ha invertido los últimos cinco años en la evaluación de diferentes adsorbentes en la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos. De entre los diversos biosorbentes estudiados, es mas que notoria la superioridad de las algas marinas del litoral peruano frente a los demás adsorbentes que hemos estudiado, entre ellos hongos comestibles, quitosano, levadura, orujo de uva, cascarilla de arroz, entre otros<sup>25-27</sup>. Esto se debe a la gran versatilidad de las algas marinas para su eficaz adecuación a las condiciones adversas que presentan soluciones con trazas de fenoles y derivados (por su reactividad). En detalle, resumiremos las ventajas de las algas marinas como adsorbentes superlativos de contaminantes:

- Las algas marinas crecen de forma natural en los zócalos continentales de mares y océanos<sup>24</sup>. Las costas Pacíficas, por lo general, se encuentran revestidas de algas marinas, que yacen en las riveras, sin ningún uso beneficioso. Por el contrario, dan mal aspecto y se transforman en materiales de desecho que con el tiempo causan mal olor y constituyen un gasto extra para las municipalidades (figura 1).
- La gran diversidad de algas marinas permite aumentar su selectividad y eficiencia; se han descubierto diferentes capacidades de adsorción y selectividad por algas rojas, verdes y pardas frente a diversos contaminantes. La composición química y presencia de diferentes centros de adsorción (fucanoides, alginatos, proteínas fosfatadas, etc.) permiten una mayor adsorción de ciertos contaminantes debido a su tamaño, grado de solvatación, presencia de iones quelantes, tamices moleculares, intercambio iónico con especies presenten en el alga, etc<sup>28</sup>.
- Las algas marinas son especies inocuas, con un contenido inorgánico rico en calcio, magnesio, sodio y potasio, los cuales son identificados en procesos celulares. Por lo tanto los biosorbentes hechos a partir de algas pueden ser fácilmente aceptados por el público cuando se apliquen biotecnológicamente<sup>29</sup>.
- Finalmente, el alto contenido de alginatos en las algas marinas (en comparación con los demás grupos funcionales identificados como centros de adsorción), las convierte en modelos ideales para identificar el mecanismo de biosorción en la eliminación de compuestos polares o medianamente polares de soluciones acuosas, especialmente para investigar las interacciones adsorbato-alga a nivel molecular. La existencia de un solo grupo funcional responsable de la adsorción, permite elucidar claramente su mecanismo mediante diferentes técnicas, como la determinación de la constante de ionización de las algas, efecto de la fuerza iónica en la capacidad de adsorción, desorción por especies quelantes y ácidos, intercambio iónico, espectroscopía infrarroja, microscopía de barrido electrónico, etc. Las algas marinas son, quizá, los únicos adsorbentes cuya capacidad de adsorción se deba exclusivamente a los alginatos en más de un 90%. Nuestro grupo de investigación ha determinado las constantes de ionización de varias algas del litoral peruano (rojas, pardas y verdes) identificando claramente las constantes de ionización, con un único punto de equivalencia<sup>30</sup>.

La efectividad de las algas para adsorber selectivamente moléculas polares o medianamente polares se debe a la presencia de grupos funcionales con elevada densidad electrónica: alginatos y fucooidanos<sup>31</sup>. Siendo los alginatos, los mayoritariamente responsables de la biosorción. El alginato pertenece a la familia de los polisacáridos lineales compuestos por unidades de ácido 1,4- $\beta$ -D-manurónico (M) y  $\alpha$ -L-gulurónico (G) dispuestos de una manera irregular, coexistiendo las secuencias MM, GM, MG y GG. Esta particular geometría le confiere la propiedad de gelificarse en presencia de iones calcio (II). La formación de geles de

los alginatos es favorecida por la dimerización de cadenas de alginato en solución, formando el llamado “egg box”, donde los cationes divalentes se quedan “atrapados” dentro de la estructura dimérica del alginato. Asimismo, cabe resaltar, que los centros activos más accesibles para cationes divalentes, se encuentran en la secuencia, GG, la cual tiene una geometría cóncava y permite la formación de quelatos<sup>32</sup> como se muestra en la figura 2.

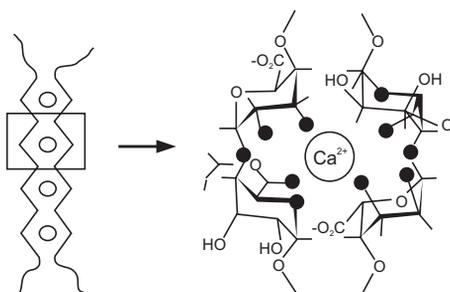


Figura 2: Modelo egg-box de la gelificación de alginato en presencia de cationes divalentes (calcio II).

Los segundos grupos funcionales importantes en las algas son los fucoidanos (figura 3)<sup>33</sup>, los cuales son polisacáridos con grupos sulfato esterificados con  $pK_a$  alrededor de 1 a 2.5<sup>34</sup>. Si bien su capacidad de adsorción es relativamente baja, su efectividad se manifiesta a bajo pH, mediante la desprotonación de sus grupos ácidos. Es por ello que si bien muchos adsorbentes, como quitosano, quitina y hongos poseen capacidades de adsorción casi nula a pH menor que 3, las algas marinas, aún mantienen cierta capacidad adsorbente bajo estas condiciones, incluso a valores cercanos a 2. Los fucoidanos podrían constituir una poderosa herramienta frente a condiciones extremas de las aguas residuales (fuertemente ácidas) ya que adsorben sustancias tóxicas bajo esas condiciones.

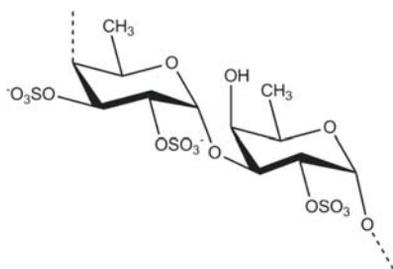


Figura 3: Estructura química de fucoidan

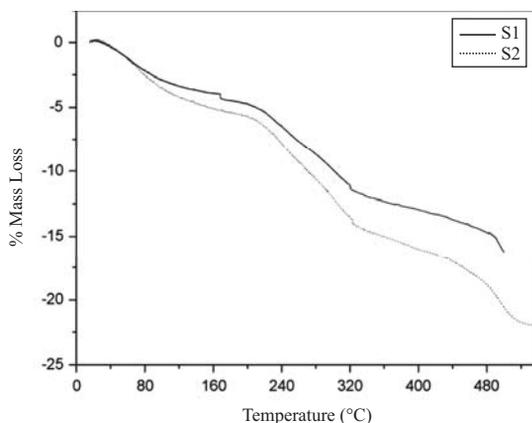
### Biosorción de compuestos fenólicos por algas marinas (caso propio)

Como se ha establecido anteriormente, nuestro grupo de investigación en el Departamento de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia ha trabajado en el área de tecnologías limpias desde el año 2002 consiguiendo resultados tanto en la biosorción de metales pesados

como de sustancias orgánicas. Entre las sustancias orgánicas removidas destacan los compuestos fenólicos, entre ellos: fenol, 2-clorofenol (2CP) y 2-nitrofenol (2NP)<sup>35-37</sup>. Uno de los objetivos de la presente revisión es, justamente, resaltar la aplicación de la biosorción en la eliminación de estos compuestos nocivos a partir de soluciones acuosas.

La biosorción, comúnmente ha sido enfatizada y aplicada exclusivamente a la remoción de metales pesados por su facilidad de manipulación y cuantificación de los metales, ya sea por el método de espectrofotometría de absorción atómica o electrométricamente mediante el uso de electrodos de ion selectivo. No podemos negar que en nuestros inicios, también incidimos mucho en la remoción de metales pesados a partir de soluciones acuosas, pero nos dimos cuenta que la aplicabilidad de la biosorción traspasa las barreras de cuantificación y no sólo se adecúa a la adsorción de sustancias altamente polares (iones metálicos) sino que trascendía a la adsorción de sustancias poco polares o de mediana polaridad.

Nuestro primer objetivo fue el de la completa caracterización de nuestros adsorbentes que fueron las algas marinas *Lessonia nigrescens* Bory y *Macrocystis integrifolia* Bory, que son algas nativas del litoral peruano y crecen en aguas frías muy cercanas a la costa peruana<sup>36</sup>. Un exhaustivo estudio por espectrofotometría infra-roja determinó que ambas algas tenían un alto contenido de grupos carboxilo (proveniente de los alginatos), hidroxilo (de las cadenas polisacáridas) y sulfonato (presente en los fucoidanos)<sup>30</sup>. Luego, las propiedades térmicas fueron analizadas mediante termogravimetría, resultando en una decente estabilidad hasta los 110°C, reportando sólo pérdida de moléculas de agua adsorbidas hasta este rango de temperatura. Pirólisis de otros componentes de las algas marinas, fueron observadas a temperaturas alrededor de los 450°C (figura 4)<sup>36</sup>.



**Figura 4:** Termogravimetría de las algas *Macrocystis integrifolia* Bory (S1) y *Lessonia nigrescens* Bory (S2)<sup>36</sup>

El trabajar con compuestos fenólicos produjo muchos problemas inicialmente, debido a la inestabilidad de las algas vírgenes frente a los fenoles. Aparentemente, la poca polaridad de los fenoles disolvía ciertos componentes de las algas marinas, sobre todo sustancias coloreadas que no sólo alteraba las propiedades físicas y mecánicas de los biosorbentes, sino que también influían en la cuantificación de los contaminantes, sobreestimando la concentración de los fenoles<sup>38</sup>. Como se reportó en los respectivos artículos, este problema pudo superarse

mediante la reticulación de las algas marinas con iones calcio divalente. La formación de la estructura egg-box (figura 2) establecía un complejo bastante estable en el adsorbente que lo hacía inerte frente a la acción de los fenoles. Estos efectos fueron positivos tanto para fenol, 2CPy 2NP.

Luego, dado que las propiedades ácido-básicas de los fenoles son completamente distintas a las de los metales pesados con las que habíamos trabajado anteriormente, era de esperarse una respuesta distinta del adsorbente frente a este nuevo tipo de adsorbato. El  $pK_a$  de los fenoles oscila entre 7 y 11, dependiendo del grupo sustituyente. Debido a la alta electronegatividad de los grupos cloro en 2CP y nitro en 2NP, el valor del  $pK_a$  caía en el rango 7 - 8,5<sup>39</sup>. Esto nos incentivó a la determinación de las propiedades ácido-básicas de las algas marinas mediante titulación potenciométrica. Se observó un valor de  $pK_a$  alrededor de 3,0 para ambas algas marinas<sup>30</sup>. Esto significaba que la superficie de los biosorbentes estaba cargada negativamente a valores de pH por encima de 3, mientras que se mantenía neutro por debajo de ese valor de pH (figura 5). Como conclusión, la interacción entre las algas y los fenoles no podía deberse a interacciones electrostáticas simples, como se observa en la biosorción de metales pesados, sino que otros mecanismos estaban involucrados. Es más, quizá los mismos grupos activos no estaban vinculados a ambos procesos.

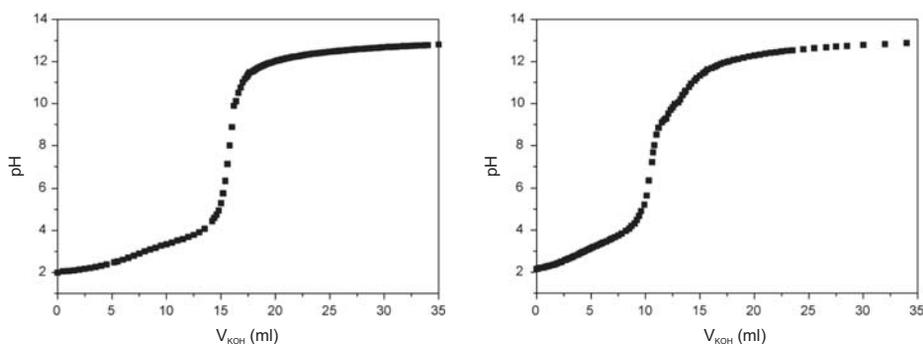


Figura 5: Titulación potenciométrica de las algas *Macrocystis integrifolia* Bory (izquierda) y *Lessonia nigrescens* Bory (derecha)<sup>30</sup>

El siguiente paso fue la determinación de los parámetros óptimos para la adsorción de compuestos fenólicos por ambas algas marinas. En ellos, el pH fue el factor más predominante que definió el grado de afinidad entre adsorbato y adsorbente. Ambas algas reportaron una máxima capacidad de adsorción a bajos valores de pH como se observa en la figura 6<sup>35</sup>. Esto concordó completamente con los resultados de la titulación potenciométrica de los adsorbentes, ya que la repulsión entre cargas negativas a altos valores de pH, significa una sustancial pena energética, que no compensaba con la reducción de la energía libre debida a la adsorción<sup>36</sup>. La presencia de grupos aceptores de electrones como cloro y nitro aumentan la polarizabilidad del anillo aromático y del grupo hidroxilo, afianzando cualquier puente de hidrógeno que puede ser potencialmente formando y si bien, un puente de hidrógeno, es más estable si es formado entre iones cargados, pero la repulsión de cargas idénticas, promueve la formación de puentes de hidrógeno más que nada, entre especies neutras.

Este mecanismo de adsorción, se elucidó recientemente en un trabajo recientemente publicado<sup>40</sup>, donde la adsorción de 2CP no es ni disminuida ni aumentada en presencia de iones plomo divalente. La adsorción de metales pesados, ha sido extensivamente estudiada y se ha demostrado que se da por medio de los grupos carboxilato del alginato. A bajos valores de pH, los grupos carboxilato están protonados bajo la forma de carboxilos, y se convertirían en centros de adsorción potenciales para la interacción con compuestos fenólicos mediante puentes de hidrógeno. Sin embargo, esto no sucede, ya que se esperaría una reducción en la capacidad de adsorción de 2CP al entrar en competencia con los iones plomo (II). Esto indica que la adsorción de 2CP no ocurre a nivel de los grupos carboxilo sino de otros grupos funcionales. Los fucoidanos estaban descartados por la alta densidad electrónica que poseen, que causaría una inmediata repulsión con los fenoles que están negativamente polarizados. Por lo tanto, el otro grupo funcional abundante (de acuerdo a análisis elemental y FTIR) en las algas y que es capaz de formar puentes de hidrógeno son los grupos hidroxilos que existen en gran cantidad en las cadenas polisacáridas del adsorbente. Si bien la adsorción no es a nivel de los grupos carboxilo, es importante conservar estos grupos funcionales en su estado protonado para evitar la repulsión entre los compuestos fenólicos y los carboxilatos, dada la proximidad entre todos estos grupos funcionales. Existe al menos un grupo carboxilo por cada monómero del polisacárido que es más que suficiente para evitar la adsorción en caso de estar negativamente cargado por efecto del pH.

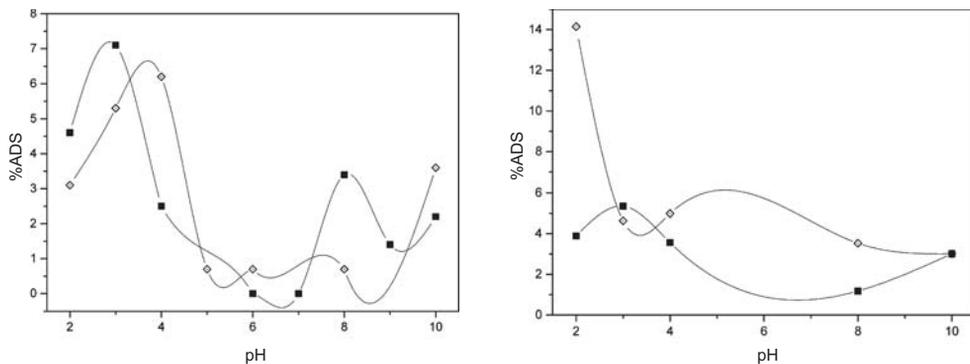


Figura 6: Efecto del pH en la adsorción de 2NP (izquierda) y 2CP (derecha) mediante las algas *Macrocystis integrifolia* Bory y *Lessonia nigrescens* Bory<sup>35</sup>

Finalmente, se evaluaron los parámetros de equilibrio mediante el modelamiento matemático de los procesos de adsorción<sup>36</sup>. Esto se llevó a cabo con el ajuste de los resultados a las convencionales teorías de Langmuir y Freundlich. El modelamiento muestra un mecanismo mixto de adsorción, es decir, que los resultados obedecen a ambas teorías. De ambas algas, la *Lessonia nigrescens* Bory muestra una mayor afinidad con ambos compuestos fenólicos 2CP y 2NP. La diferencia en la adsorción de ambos biosorbentes podría radicar en la proporción de bloques GG presentes en la cadena de polialginato. El bloque GG, como se observa en la figura 3, forma una concavidad, que si bien es perfecta para la adsorción de metales pesados, es una adversidad para los compuestos fenólicos o para cualquier molécula voluminosa de baja polaridad, al estar rodeado por numerosos grupos hidroxilo que son poco amigables con

el anillo aromático. Se requieren estudios de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido para determinar la proporción de bloques GG en ambas algas marinas.

Este problema no ha sido observado en la adsorción de plomo<sup>25</sup> ni cobre<sup>26</sup>, en las cuales, ambas algas marinas tienen similares capacidades de adsorción. Esto se debe a que las interacciones entre los metales y las algas son electrostáticas y no dependen radicalmente en la orientación del enlace, como los puentes de hidrógeno, más aún, si existe un gran porcentaje de la molécula que es hidrofóbico.

Finalmente, se observó una mayor afinidad hacia 2NP, comparado con 2CP y con el simple fenol<sup>36,37</sup>. Esto se explica fundamentalmente con la polarizabilidad de las moléculas, el grupo nitró favorece con mayor fuerza la formación de puentes de hidrógeno comparada al cloro y a los simples hidrógenos que están presentes en el fenol no sustituido.

### **Biosorción de compuestos fenólicos (otros grupos de investigación)**

La gran versatilidad de las algas marinas no ha sido aprovechada por otros grupos de investigación; por ejemplo Yaneva *et al.*<sup>41</sup> emplearon arcillas y Allen *et al.*<sup>42</sup> usaron ligninas en la adsorción de 2NP con valores de capacidad de adsorción muy por debajo que las obtenidas por nuestras algas marinas. Por otro lado, para la adsorción de 2CP, Chan y Fu<sup>43</sup> usaron almidón catiónico, mientras que Xiaoli y Youcai<sup>44</sup> usaron desechos avejentados, obteniendo resultados también poco satisfactorios. Finalmente, en la adsorción de fenol, otros adsorbentes de naturaleza biológica han sido empleados como cascarilla de arroz y carbón activado sin el mismo éxito que las algas marinas<sup>45,46</sup>.

Cabe resaltar que el campo de la biosorción de compuestos fenólicos no ha sido estudiado a profundidad, quedando aún muchos cabos sueltos sin descifrar. Como se demostró en la tabla 1, la presencia de fenólicos en el ambiente es un problema mundial que ha sido resaltado no sólo por ambientalistas sino por muchos gobiernos como un problema prioritario a solucionar. La complejidad de su naturaleza química, poco polar, lo convierte en un tema muy interesante de estudio, ya que cada adsorbente es un mundo nuevo para estos compuestos. Además, la química orgánica es un área tan impredecible que minúsculas diferencias entre moléculas, por ejemplo la presencia de un flúor o yodo (ambos halógenos) en el fenol, involucra una serie de cambios en la afinidad adsorbato/adsorbente.

Finalmente, nuestro grupo de investigación, en colaboración con la PUCP, ha realizado investigaciones en la adsorción de los mismos compuestos fenólicos mediante arcillas modificadas<sup>36,37,47,48</sup>, que si bien otros grupos de investigación reportaron bajas capacidades de adsorción, nosotros incluimos una modificación química de intercambio catiónico para afianzar la adsorción de compuestos de baja polaridad, ya que la arcilla virgen es hidrofílica por naturaleza. En el caso de las arcillas modificadas con iones de amina secundaria de cadena larga, la adsorción de fenol es grandemente favorecida, mas no la de 2CP ni 2NP<sup>36,37</sup>. Esto afianza nuestra conclusión, en la que adsorbentes polares (como las algas marinas) adsorben moléculas polares o medianamente polares, mientras que adsorbentes apolares (como las arcillas modificadas) presentan mayor afinidad con moléculas poco polares. En este caso específico, las arcillas modificadas prefieren al fenol que es menos polar que 2CP y 2NP.

## **CONCLUSIONES**

Biosorción es una propiedad de biomasa viviente y no viviente así como de productos derivados, y es indudablemente un proceso importante en el medio ambiente y en varios procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. La biosorción ha sido propuesta como una biotecnología efectiva y de bajo costo por muchos años; sin embargo, ha sido

extremadamente limitada en su uso industrial a la fecha. Ni siquiera ha sido combinada con otras técnicas para el mejoramiento de las técnicas de limpieza de aguas residuales. Esta técnica es frecuentemente comparada con las tecnologías de intercambio iónico y a menudo propuesta como una alternativa mucho más barata. Sin embargo, como se mencionó previamente, la especificidad es un problema ya que los biosorbentes muestran ciclos de vida cortos. Sugerencias comunes para la dirección de investigaciones futuras incluyen la identificación de biosorbentes mejores y de mejor selectividad, un mejor desarrollo de modelos de biosorción y la identificación de mecanismos de adsorción adecuados y coherentes con los resultados obtenidos. Asimismo, es de vital importancia, el proporcionar un mayor estudio de mercado de escala y costos de empresa. Luego de muchos años de investigación en biosorción, ¿puede debatirse si mayores estudios en el área llevarán a un significativo desarrollo o nuevas contribuciones para el entendimiento del proceso? La respuesta es que aún hay mucho por hacer en el área de biosorción. El campo de la adsorción de compuestos orgánicos es aún un enigma y se sabe muy poco sobre la efectividad de biosorbentes para la remoción de sustancias como fenoles, tintes de cabello, pesticidas e incluso de antibióticos. El problema de la biosorción es que ha recaído demasiado en su uso para la eliminación de metales. El mercado de biosorción de metales está demasiado saturado, aunque análisis de sistemas polimetálicos aún conforman un tópico inconcluso.

En resumen, la aplicación ambiental de la adsorción de compuestos fenólicos mediante biopolímeros naturales debe recaer en el desarrollo e investigación de nuevos criterios:

- Selección de los biosorbentes más prometedores, entre ellos, las algas marinas se constituyen como fuerte candidatos de acuerdo a nuestros resultados. Estos adsorbentes deben tener una suficientemente alta capacidad de adsorción y selectividad.
- Optimizar las condiciones para la máxima adsorción, incluyendo al pH, temperatura, fuerza iónica y efecto de co-iones.
- Mejorar la selectividad y adsorción mediante modificaciones químicas y/o genéticas.
- Examinar la fuerza mecánica de las biomásas y si es insuficiente para su re-uso, mejorar la rigidez mediante una apropiada inmovilización u otros métodos químicos.
- Evaluar la capacidad de los biosorbentes frente a diferentes condiciones de operación.
- Finalmente, analizar el comportamiento del biosorbente para su uso con efluentes industriales reales, analizando simultáneamente el impacto en la calidad de agua.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores deseamos agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Perú (CONCYTEC) y al Departamento Académico de Química de la Universidad Peruana Cayetano Heredia por el financiamiento para la realización del presente trabajo. Asimismo, expresamos nuestra sincera y especial gratitud a María Sun-Kou y José Lazo de la PUCP por el apoyo en la parte experimental del proyecto y por los comentarios acerca de esta revisión.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. García J., Diez F. y Coca J., *Ingeniería Química*, 1989, 238, 151-158.
2. Antizar-Ladislao B., Galil N., *Water Res.*, 2004, 38, 267-276.
3. Thawornchaisit U., Pakulanan K., *Bioresour. Technol.*, 2007, 98, 140-144.
4. Keith L., Telliard W., *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13, 416-420.
5. U.S. Environmental Protection Agency. Method 604. Phenols in Federal Register, EPA Part VIII, 40 CFR Part 136, 2004, 58.
6. Hennion M., Pichon V., Barcelo D., *TrAC*, 1994, 13, 361-365.
7. Shirgaonkar I., Joglekar H., Mundale V., Joshi J., *J. Chem. Eng. Data*, 1992, 37, 175-179.
8. Tancredi N., Medero N., Moller F., Piriz J., Plada C., Cordero J., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 279, 357-363.
9. <http://www.liquidplatinum.co.za/Images/FiltrationSpectrum.jpg>
10. Radhika M., Palanivelu K., *J. Hazard. Mater.*, 2006, B138, 116-124.
11. Denizli A., Cihangir N., Tuzmen N., Alsancak G., *Bioresour. Technol.*, 2005, 96, 59-62.
12. Cañizares-Villanueva R., *Rev. Latinoamer. Microbiol.*, 2000, 42, 131-143.
13. Davis T., Volesky B., Mucci A., *Water Res.*, 2003, 4311-4330.
14. Vijayaraghavan K., Yun Y-S., *Biotechnol. Adv.*, 2008, 26, 266-291.
15. Romera E., Gonzalez F., Ballester A., Blazquez L., Muñoz J., *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2006, 26, 223-235.
16. Cuizano N., Navarro A., *An. Quím.*, 2008, 104, 120-125.
17. Volesky B., *Biosorption and biosorbents*, Florida CRC press, 1990, 3-5.
18. Jalali R., Ghafourian H., Asef Y., Davarpanah S., Sepher S., *J. Hazard. Mater.*, 2002, B92, 253-262.
19. Ramos K., Llanos B., Maldonado H., Navarro A., *An. Quím.*, 2007, 103, 36-40.
20. Rojas G., Silva J., Flores J., Rodriguez A., Ly M., Maldonado H., *Sep. & Purif. Technol.*, 2005, 44, 31-36.
21. Navarro A., Blanco D., Llanos B., Flores J., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2004, 70, 147-157.
22. Ramos K., Navarro A., Chang L., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2004, 70, 137-146.
23. Blanco D., Llanos B., Cuizano N., Maldonado H., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, 237-245.
24. <http://www.taringa.net/posts/noticias/1335345/Mar-de-algas.html>
25. Cuizano N., Llanos B., Navarro A., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 33-43.
26. Reyes U., Navarro A., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, submitido
27. Navarro A., Ramos K., Campos K., Maldonado H., *Rev. Iberoamer. Polim.*, 2006, 7, 115-128.
28. Volesky B., *Water Res.*, 2007, 41, 4017-4029.
29. Figueira M., Volesky B., Ciminelli V., Roddick F., *Water Res.*, 2000, 34, 196-204.
30. Navarro A., Portales R., Sun-Kou M., Llanos B., *J. Hazard. Mater.*, 2008, 156, 405-411.
31. Sheng P., Ting Y., Chen J., Hong L., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 26, 119-123.
32. [http://www.aqa.org.ar/iyqparte2\\_archivos/image002.gif](http://www.aqa.org.ar/iyqparte2_archivos/image002.gif)
33. [http://www.glycomix.co.uk/images/vesiculosus\\_fuicoidan\\_lrge.gif](http://www.glycomix.co.uk/images/vesiculosus_fuicoidan_lrge.gif)
34. Fourest E., Volesky B., *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30, 277-282.
35. Navarro A., Cuizano N., Portales R., Llanos B., *Sep. Sci. & Technol.*, 2008, 43, 3183-3199.

36. Navarro A., Cuizano N., Lazo J., Sun-Kou M., Llanos B., *J. Hazard. Mater.*, 2009, 164, 1439-1446.
37. Navarro A., Lazo J., Cuizano N., Sun-Kou M., Llanos B., *Sep. Sci. & Technol.*, 2009, 44, 2491-2509.
38. Rubin E., Rodriguez P., Herrero R., Sastre de Vicente M., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, 81, 1093-1102.
39. Dean J., 1992. Lange's Handbook of Chemistry, 14<sup>th</sup> Edition, Mc-Graw Hill INC, US.
40. Cuizano N., Llanos B., Navarro A., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2009, 75, 213-220.
41. Yaneva Z., Koumanova B., *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, 293, 303-310.
42. Allen S., Koumanova B., Kircheva Z., Nenkova S., *Ind. Chem.. Eng. Res.*, 2005, 44, 2281-2290.
43. Chan W., Fu T., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1998, 67, 1085-1096
44. Xiaoli C. Youcai Z., *J. Hazard. Mater.*, 1995, 137, 410-415.
45. Mbui D., Shiundu P., Ndonge R., Kamau G., *J. Environ. Monit.*, 2002, 4, 978-984.
46. Abdulkarim M., Darwish N., Magdy Y., Dwaidar A., *Eng. Life Sci.*, 2006, 2, 161-169.
47. Lazo J., Navarro A., Sun-Kou M., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2007, 73, 166-170.
48. Lazo J., Navarro A., Sun-Kou M., Llanos B., *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008, 74, 3-19.

## Enseñanza de la Química

### AUTOESTIMA Y EL TRABAJO DOCENTE: UN ESTUDIO CON PROFESORES Y ESTUDIANTES DE QUÍMICA DE MATO GROSSO, BRASIL

Gabriela Ernesta Alberti<sup>\*a</sup>, Irene Cristina de Mello<sup>b</sup>, Elane Chaveiro Soares<sup>b</sup>, Ana Carolina Araújo da Silva<sup>d</sup>

#### RESUMEN

La autoestima es considerada uno de los elementos clave para el desarrollo humano, pues ella posee estrecha relación con un conjunto de aspectos fundamentales para la vida de un individuo. De acuerdo con esto, la presente investigación tiene como objetivo, presentar una relación entre la docencia en Química y la autoestima, en la formación inicial del profesor de la red pública de enseñanza de Cuiabá, Mato Grosso. La investigación fue realizada por medio de entrevistas semiestructuradas, con profesores de enseñanza secundaria de escuelas públicas y con alumnos de los últimos semestres del curso de Licenciatura en Química. Los resultados demuestran, de un modo general, que los profesores presentan indicios de una baja autoestima, aunque no se reconozca como tal. En relación a los universitarios, a pesar de la profesión de docente, muchas veces, tener una imagen desvalorizada y poco atractiva financieramente, este estudio demostró que éstos, no son factores para la disminución de la autoestima, siendo factores internos relacionados al curso de licenciatura, los mayores causantes de esa baja autoestima.

**Palabras clave:** autoestima, profesión docente, licenciados, profesores.

### THE SELF-ESTEEM AND THE EDUCATIONAL WORK: A STUDY WITH TEACHERS AND DEGREES OF CHEMISTRY OF MATO GROSSO, BRAZIL

#### ABSTRACT

The self-esteem is considered one of the element-key for the human development, because it possesses narrows relationship with a group of fundamental aspects for an individual's life. Believing in that, the present research seeks to present a relationship among the teaching in Chemistry and the self-esteem in the teacher's initial formation from the public net of Cuiabá, Mato Grosso. The research was accomplished through interviews semi-structured with teachers from the public high school and with last semesters students of the Degree in Chemistry. Among other, the results demonstrate in a general way that the teachers present indications of a low self-esteem, although they are not recognized in that way. In relation of undergraduate students, in spite of the teaching profession lot of times present to them as depreciated and little attractive financially, this study demonstrated that these are not factors for the decrease of the self-esteem, being internal factors related to the degree course the largest causes of that lowers self-esteem.

**Key words:** self-esteem, education work, teachers.

<sup>a</sup> Posgrado en Educación, Universidad Federal de Mato Grosso, Av. Fernando Corrêa da Costa, s/n Coxipó, Cuiabá, Brasil gabi.alberti@gmail.com

<sup>b</sup> Facultad de Química, Universidad Fedearl de Mato Grosso.

## INTRODUCCIÓN

El mundo globalizado impone a las personas un ritmo competitivo, donde obtener resultados satisfactorios es importante para la motivación personal. Así, es preciso estar preparado para enfrentar, en el mundo del trabajo, resultados favorables y, también, los ineludibles problemas de relaciones, autodesvalorización e impotencia en determinadas circunstancias e incluso, posibles fracasos en el desarrollo de las actividades profesionales.

Pero, si por un lado el trabajo puede generar problemas emocionales, por otro, él es muy importante en la vida de las personas, no solamente en el aspecto económico-financiero, sobre todo por su papel en la vida social y en la formación de la identidad. Locke afirma que el trabajo es una compleja interrelación de tareas, papeles, responsabilidades, incentivos y recompensas<sup>1</sup>. Así, el trabajo es fundamental en la construcción de la identidad (de lo que el individuo es) y de cómo él se ve y se valora (autoestima).

Mientras en el inicio del siglo las ideas sobre el trabajo transcurrían por la división de tareas, tiempos y movimientos necesarios para la ejecución de una determinada actividad etc (ideas tayloristas acerca del trabajo), actualmente importan otros aspectos, tales como, trabajo metodológico, compartido, con mayor democracia. De esa forma, la preocupación está en la calidad de todo proceso y en las relaciones entre las personas involucradas.

Se escoge entonces un trabajo dirigido al vínculo sujeto-objeto-significado, siendo que esta relación necesita ser satisfactoria para garantizar la salud y la calidad de su trabajo. Esta visión del trabajo como influenciador, como fuente de placer o malestar, de realización y de crecimiento personal y social, nos llevó a pensar más atentamente sobre la cuestión de la autoestima en el ámbito del trabajo docente.

Así, el presente estudio investigó aspectos relacionados al trabajo de los profesores de enseñanza de Química, en el sentido de intentar entender cómo está la autoestima de esos profesionales. A qué (o a quién) los profesores y los estudiantes de licenciatura en Química atribuyen su motivación o la falta de ella ¿Cuál es la imagen que ellos tienen de sí mismos? ¿Están satisfechos con la profesión escogida?

Los últimos años la Pedagogía y la Psicología han dado especial énfasis a la cuestión de la afectividad y de la autoestima, siendo esta última considerada uno de los elementos clave para el desarrollo humano, pues ella posee estrecha relación con un conjunto de aspectos fundamentales para la vida de un individuo. Por eso, Alchaar considera que la autoestima no es algo innato, pero sí adquirida y se origina como resultado de la historia de cada persona. Coopersmith (*apud* Alchaar) refiere que, para poseer una autoestima positiva, debemos tener padres y profesores que la posean y la exhiban.

Existen muchas definiciones para la autoestima y muchas de ellas la consideran sinónimo de auto-concepción. En el presente estudio consideramos autoestima diferente de auto-concepción. Autoestima será considerada “como apreciación del propio valor e importancia, y compromiso del individuo en asumir la responsabilidad por sí mismo y por sus relaciones intra e interpersonales”<sup>3</sup>. Incluso, puede ser comprendida como la evaluación de diferentes representaciones, que el individuo tiene de sí mismo aun en áreas diferentes<sup>2</sup>.

El autoconcepto corresponde a la descripción mental más amplia que el sujeto tiene de sí mismo. Así, aunque la autoestima pueda ser considerada un conjunto de características y actitudes internas del individuo, ésta se manifiesta y desarrolla habitualmente, en el contexto de su vida social, como la familia, la escuela, el trabajo, etc.<sup>3</sup>.

Después de estudiar el desarrollo de la autoestima y sus causas, en algunas escuelas públicas brasileñas de ciudades del sudeste, Alchaar constató que los profesores del bachillerato poseen una baja autoestima, lo que repercute negativamente, en su trabajo docente<sup>2</sup>. ¿Estaría

el profesor de Química en esa misma condición en las escuelas públicas de Cuiabá en Mato Grosso, Brasil?

Con el objetivo de intentar identificar la relación entre la autoestima y la profesión docente en la formación inicial y en el ejercicio de la profesión, el presente estudio investigó a los universitarios de los últimos semestres del curso de Licenciatura en Química y a los profesores de la red pública de enseñanza, en la tentativa de responder cuestiones como: ¿A qué y/o a quién los futuros profesores y los ya activos, atribuyen su motivación o la falta de ella? ¿Cuál es la imagen que tienen de sí mismos? ¿Están satisfechos con la profesión escogida? ¿Qué es lo que más les desanima de la profesión?

### PARTE EXPERIMENTAL

El propósito del presente trabajo es presentar una relación entre la docencia en Química y la autoestima. Para lo cual, realizamos una búsqueda bibliográfica sobre: el trabajo, la autoestima y la enseñanza de la Química.

Además, obtuvimos, por medio de entrevistas con profesores de escuelas públicas y con estudiantes de licenciatura en Química, informaciones y opiniones sobre aspectos del trabajo con la enseñanza de Química, experiencias del ciclo de vida profesional, encantos de la profesión, motivaciones, realizaciones, perspectivas futuras, insatisfacciones, dificultades y facilidades encontradas en el trabajo y su relación con la formación inicial, autoevaluación, consideraciones sobre la evaluación de los alumnos y del resto de profesores de la escuela, entre otros. Con esa fuente de datos, pretendemos identificar la imagen que los profesores y estudiantes de licenciatura en Química poseen de sí mismos y del trabajo docente.

Este estudio utiliza un abordaje cualitativo; eso porque es preciso considerar que los fenómenos humanos y sociales no siempre pueden ser cuantificados. Los sujetos de estudio, son profesores de Química de la red pública de enseñanza y estudiantes de los últimos semestres del curso de Licenciatura en Química de la Universidad Federal de Mato Grosso.

El recojo de datos se llevó a cabo con dos cuestionarios: uno para los estudiantes y otro para los profesores en ejercicio de la profesión, pero que objetivamente contenían preguntas equivalentes, ambos elaborados con quince preguntas referidas al curso de Química, a la formación de esos académicos y profesores, encantos de la profesión, motivaciones, perspectivas futuras, insatisfacciones, dificultades encontradas en el curso, entre otras.

En total, cincuenta y cinco sujetos, siendo veintiocho profesores y veintisiete estudiantes los que respondieron a los cuestionarios.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando son preguntados en relación a su satisfacción con el curso de Química, los universitarios se declaran no satisfechos. Según ellos, el curso no cumplió con sus expectativas y deja que desear en relación a: la infraestructura, los horarios, la organización, contando con algunos profesores “incompetentes”.

Uno de los agravantes en relación a la insatisfacción de los entrevistados es, la carga horaria excesiva y mal organizada. Para muchos de ellos, el mayor problema fue conciliar el horario del curso con el horario de trabajo, ya que el curso ocupa, de manera fraccionada todos los horarios del día. Problemas como ese, acaban por generar conflictos de todos los tipos entre los estudiantes, y pueden acarrear una disminución de la autoestima.

Cuando son preguntados sobre la motivación que el curso les proporciona, los entrevistados dijeron estar motivados por el curso. Esa motivación viene, en la mayoría de los casos, de las clases de prácticas. Sin embargo, algunos de ellos no se ven motivados. Eso se debe a la

incompetencia “de los profesores”, y porque “los profesores no dan clase con el interés de formar profesores”.

A pesar de las dificultades vistas y sabidas por los universitarios, la mayoría de ellos demuestra interés en seguir en la profesión docente. Los motivos varían un poco: “para aprender más y aprobar las oposiciones” pero el principal es el amor por la profesión, “amo la educación, respiro la educación, adoro la educación”, tal vez un poco exagerado ese testimonio, pero el interés por la profesión es visible. Dos entrevistados dijeron que no seguirán en la profesión, y el motivo indicado fue el bajo salario. Según uno de ellos, “la industria posee salario mayor, la educación sería un hobby”.

La mayoría de los universitarios no ve la profesión de docente valorada; sin embargo, eso no los intimida. “Hago lo que me gusta, y además de eso, si no fuera el profesor, no habrían tantos otros profesionales que, lógicamente dependen del profesor, por lo tanto, ser profesor es simplemente lo mejor”. “No me preocupa lo que dicen” “A pesar de todo, hay momentos tan gratificantes que sólo un profesor de Química puede tener”.

Vale destacar que el salario malo y la desvalorización de esta profesión, no contribuyen significativamente, para la insatisfacción y la renuncia de la futura profesión docente. Cuando son preguntados sobre su autoestima, la mayoría de los universitarios se considera con autoestima alta, “creo que el alumno universitario es el responsable por el curso que hace”. Sólo algunos de ellos se consideran con autoestima baja, “Estoy acabando bien desanimada”, “Nunca me creé mucha expectativa, ni desvaloricé la profesión, tiene su lado bueno y malo, como toda profesión”.

Respecto a los profesores, algunos expresaron verbalmente el concepto negativo que poseen de los alumnos, a los cuales consideran que demostraron poco interés por destacar en los estudios e incluso triunfar en la vida. Estas actitudes se ven en el hecho de que critiquen los alumnos sobre todo, en sus fallos y que mantengan relaciones menos amistosas con ellos.

Las críticas negativas causan en el alumno timidez, pérdida de confianza en sí mismo y puede también bajar su rendimiento escolar<sup>2</sup>. Doce de los veintiocho profesores cuando son cuestionados sobre su motivación como profesor de Química, afirman que se sienten poco motivados y presentan tres justificaciones: el bajo salario, la sobrecarga de trabajo y la falta de interés de los alumnos. Para uno de los profesores su baja motivación ocurre porque “los alumnos no se corresponden con lo esperado”. Por otro lado, algunos de los profesores que afirman estar motivados, apuntan como explicación el hecho de que les guste la profesión escogida y, también, porque “los alumnos están interesados”. Vale resaltar que algunos de esos profesores justifican la respuesta con frases del tipo “a pesar del salario”, “a pesar de la falta de condiciones materiales” “a pesar del desinterés del alumno”, aun así, consiguen mantenerse motivados en el trabajo, porque reconocen que les gustan los alumnos, sienten placer en enseñar y exhiben la certeza de que hayan escogido la profesión correcta. Dieciocho profesores (64%), clasifican como regular su autoestima en relación al trabajo docente, siendo que ocho de estos son del grupo que afirman estar motivados con la actividad pedagógica.

En relación al sentimiento de realización en el trabajo, diez de los entrevistados revelan que no se realizan como profesor de Química. Algunos profesores reclaman de la desvalorización por los alumnos del trabajo docente (14,28%), mientras que 21,42% consideran que también la institución escuela no los valora, siendo que 40% de los profesores entrevistados ya pensaron seriamente en abandonar la profesión. Como afirman algunos de los entrevistados “no es beneficioso económicamente, es solo una ayuda” o tengo “otra profesión donde en un día de trabajo gano casi mi salario mensual de profesor”. También, se registran respuestas tales como “alumnos despreocupados y desinteresados” o falta “de motivación de los alumnos” justifican las ganas en abandonar la profesión.

### CONCLUSIONES

A pesar que la profesión docente, muchas veces, se presenta a los futuros profesores como desvalorizada y poco atractiva financieramente, este estudio demostró que estos no son factores para disminución de la autoestima, siendo factores internos (infraestructura, profesores, horario de las clases etc.) relacionados al curso de licenciatura, los mayores responsables. Ellos creen en el trabajo docente y afirman que poseen vocación para la actividad escogida y, tal vez por eso, consiguen vislumbrar momentos gratificantes en la carrera escogida, lo que les permite clasificar su autoestima como alta.

Aunque poco más de la mitad de los profesores se consideran motivados, las interpretaciones del trabajo docente reveladas en las entrevistas indican bajas autoestima, lo que refuerza los estudios realizados por Alchaar, aunque los profesores no lo reconozcan de esa forma. Entre los muchos indicios están: la no aceptación de las propias realizaciones y las de los otros, como resultados del trabajo y esfuerzo personal, y como motivación para el desarrollo continuo; el poco entusiasmo demostrado con el trabajo docente y, en muchos, casos la falta de perspectiva con la profesión. Además de eso, revelan poca confianza en la capacidad de los otros, sobre todo, de los alumnos. Es posible afirmar que los mismos necesitan ser consecuentes con la responsabilidad asumida cuando se decide por la enseñanza de Química. Con o sin vocación, ellos tienen la obligación de suministrar formación adecuada a los alumnos. Es preciso que el docente asuma la responsabilidad por sí mismo y por sus relaciones, aún en condiciones de trabajo muy desfavorables. Así, profesores con elevada autoestima demuestran que trabajan de manera formal, respetan y confían en sus alumnos como personas y, además de eso, poseen la conciencia de que también pueden aprender con ellos.

### AGRADECIMIENTO

Agradecemos a los estudiantes del curso de Licenciatura en Química de la Universidad Federal de Mato Grosso y a los profesores de Química de la red pública de enseñanza de Cuiabá.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Locke, E.A. Nature and Causes of Job Satisfaction. Em M. D. Dunnette (Org.). *"Handbook of Industrial and Organizational Psychology"*. Chicago: Rand McNally College Publishing Company, 1976.
2. Alchaar, M. S. Dissertação de Mestrado. Estrategia metodológica para contribuir a elevar la autoestima del profesor de la enseñanza media. Universidad de Matanzas Camilo Cienfuegos. Cuba, 2006.
3. Voli, Franco. A autoestima do professor: manual de reflexão e ação educativa. São Paulo: Loyola, 2002.

## Historia de la Química

### Ernest L. Eliel

(A un año de su partida)

(1921-2008)



Brad Miller y Ernest L. Eliel de la ACS,  
Olga Lock y Leonidas Unzueta de la SQP,  
XXVI CLAQ, Salvador de Bahía, Brasil, 2004.

Ernest L. Eliel nació en la ciudad de Colonia, Alemania, en diciembre de 1921 y falleció el 18 de setiembre de 2008 en Estados Unidos de América, a los 86 años de edad. Inició sus estudios de química en la Universidad de Edinburgo, Escocia, país al que tuvo que emigrar en 1938 y en el que estuvo sólo por dos años, pues en 1940 tuvo que vivir por un año en un campo de confinamiento canadiense antes de viajar a Cuba, donde pasaría el resto de la guerra y en donde pudo continuar sus estudios de química y obtener el título de Licenciado en esa disciplina en la Universidad de La Habana. Debe destacarse que desde los 11 años Eliel era un apasionado de la química, realizando experimentos con el juego de química que su padre le regalara; a los 15 años ya había decidido que la química sería la profesión a elegir.

En 1946 Eliel emigró a los Estados Unidos donde realizó estudios doctorales en la Universidad de Illinois y obtuvo el grado de doctor (Ph.D.) en Química. En 1948, ingresa como profesor asistente en la Universidad de Notre Dame (Indiana) donde permaneció por 24 años para pasar, por invitación, en 1972 a la Universidad de Carolina del Norte.

Una de sus primeras investigaciones estuvo relacionada a la síntesis de los enantiómeros individuales de  $C_6H_5CHDCH_3$ , demostrando que la actividad óptica se debe a la presencia del deuterio, el que da origen a la quiralidad de dicha molécula. Sus temas de investigación estaban referidos a la estereoquímica, en general, y al análisis conformacional, en particular, incluyendo numerosas determinaciones del equilibrio conformacional por RMN- $^{13}C$  a baja temperatura aplicadas a moléculas carbocíclicas sustituidas y a compuestos heterocíclicos de seis miembros, tales como 1,3-dioxanos, 1,3-oxatianos y 1,3-ditianos sustituidos, entre muchas otras significativas contribuciones logradas por su persistencia, por su habilidad y su buena voluntad para comprometerse en la resolución de un problema.

Recibió muchos reconocimientos por sus importantes contribuciones científicas, entre ellos, el Premio George C. Pimentel en Educación Química, otorgada por la American Chemical Society, el Premio Jefferson College Chemistry Teacher's Award de la Universidad Carolina del Norte. Recibió el Doctorado Honoris Causa de las Universidades de Duke y Notre Dame; fue miembro de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos y Presidente de la American Chemical Society en 1992, aunque en años anteriores ya había ocupado diversos cargos.

Su inquietud por fomentar las vocaciones en química en nuestros países latinoamericanos lo llevó a guardar estrecha relación con las diversas Sociedades Químicas, y así fue incorporado como Miembro Correspondiente de la Sociedad Química del Perú y Miembro Honorario de la Sociedad Chilena de Química. Con la Sociedad Mexicana de Química tuvo una estrecha colaboración que incluía el desarrollo de proyectos de investigación con algunos de sus distinguidos miembros, el dictado de diferentes cursos de actualización, participación activa en sus congresos de química y como miembro del Comité Editor de la Revista de la Sociedad Química de México desde 1997.

Como parte de ese interés, el Dr. Eliel estuvo como Profesor Visitante en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú, en la entonces Facultad de Química (actualmente Facultad de Química e Ingeniería Química) en los meses de julio y agosto de 1966, haciendo uso de una subvención de la Fundación Ford y fungiendo en ese entonces como Jefe del Departamento de Química de la Universidad de Notre Dame, USA. En dicho periodo dictó el curso de perfeccionamiento para graduados “Principio de Estereoquímica Moderna”, obsequiando a los estudiantes el libro “Estereoquímica” de su autoría; dictó asimismo las conferencias: “Reducción con Hidruros Metálicos” y “Análisis Conformacional de Sistemas Móviles” y aportó con su valioso consejo para la mejor marcha administrativa de la Facultad: sobre el plan de estudios de la especialidad de química, sobre la organización de la biblioteca, la conservación y utilización de los nuevos equipos instrumentales, entre otros.

Mi relación con E. L. Eliel se inicia en el año 1967 en mi condición de estudiante de la Maestría en Química en el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, N.L., México al escuchar las interesantes clases de Estereoquímica Orgánica que dictaba mi Maestro Xorge A. Domínguez, curso que conjuntamente con el de Química de Productos Naturales llamaron mucho mi atención lo que originó que a mi vuelta a Perú tuviera como cursos a dictar en las aulas universitarias ambos temas, además de las químicas orgánicas. Ello me obligó a ser lectora permanente de las obras de Eliel “Stereochemistry of Organic Compounds” (1962) y “Basic Organic Stereochemistry” (2001), este último escrito con la coautoría de S. H. Wilen y M.P. Doyle, de las Universidades de New York y de Arizona, respectivamente. Finalmente, tuve la ocasión y el placer de conocerlo personalmente en el XXIII Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ) en la ciudad de San Juan de Puerto Rico en el año 1998 y volver a coincidir en los años 2002 y 2004 en el XXV y XXVI CLAQ en las ciudades de Cancún, México, y Salvador de Bahía, Brasil, respectivamente, a las que el Dr. Eliel asistía como miembro de la American Chemical Society. Como Presidenta del Comité Organizador del Congreso Iberoamericano de Química que organizamos por los 75 Años de la SQP en la ciudad de Cusco del 13 al 17 de octubre del 2008, tuve ocasión de enviar al Dr. Eliel en fecha 17 de febrero de ese año una invitación para que nos acompañe en tan magno evento. Transcribo la respuesta del Dr. Eliel, vía electrónica, del día 04 de marzo: “Dear Dr. Lock. I was very honored to receive your invitation to give a talk at the Congress in October celebrating the 75th Anniversary of the Chemical Society of Peru. Unfortunately, I am not in good health and therefore will be unable to come to the Congress and give a talk. I also want to express my appreciation for being named Corresponding Member of the SQP. I wish you a successful meeting, and remain. Yours, Ernest L. Eliel”.

Son innumerables las investigaciones de Eliel, pero él consideró la publicación de sus libros como su mayor aporte, siendo realmente de un impacto muy significativo para la comunidad

científica. Su libro *Stereochemistry of Carbon Compounds* fue traducido al idioma japonés, alemán, checo y ruso; se vendieron más de 40000 ejemplares y son cientos de químicos alrededor del mundo que han estudiado en él. Eliel estimó que son no menos de 100000 estudiantes y que algunos de ellos consideraban la estereoquímica como un misterio hasta que su libro los ayudó a entenderla. Me siento orgullosa de ser una de los cien mil estudiantes, de haber compartido algunos momentos con él y de escribir esta nota en su memoria como un homenaje y un reconocimiento a su fructífera labor científica.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Al Profesor Marco Guerrero de la FQIQ de la UNMSM y a la Ing. Gladys Torres de la SQP por el apoyo en la búsqueda de los datos en sus respectivas instituciones.

#### **BIBLIOGRAFÍA**

- Juaristi, E. y Delgado G. “Ernest E. Eliel (1921-2008)”. *Bol. Soc. Quím. Méx.* 2008, 2(3), 127-130.
- Seeman, J.I. Ernest L. Eliel: A Life of Purpose, Determination and Integrity. *Chirality*, 2002, 14, 98-109.
- Eliel, E. L. *Stereochemistry of Carbon Compounds*. McGraw Hill, New York, 1962.
- Eliel, E.L. *Elementos de Estereoquímica*. Limusa-Wiley, México, 1970.
- Eliel, E.L., Wilen, S.H., Doyle, M.P. *Basic Organic Stereochemistry*. Wiley-Interscience. New York, 2001.
- *Revista de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos*, 1966. Lima, Perú.
- *Revistas de la Sociedad Química del Perú*, mención como Socio Correspondiente en la parte interior de la contracarátula de todos los números publicados a partir del año 1994.

**Dra. Olga R. Lock Sing**

## INFORMACIONES

### Conferencias Jueves Científicos en la Sociedad Química del Perú

**“Química ambiental, biodiversidad y ecotoxicología”**, dictado por el Dr. Mario Carhuapoma Yance, Químico Farmacéutico, Doctor en Farmacia y Bioquímica, Magíster en Recursos Vegetales y Terapéuticos, realizado el jueves 24 de setiembre del presente.

**“Superconductores: Síntesis y aplicaciones”** dictado por la Ing. Ana María Osorio Anaya, Docente Investigadora del Departamento Académico de Química Inorgánica de la Facultad de QeIQ de la UNMSM, realizado el jueves 17 de setiembre del presente.

**“Química de coordinación: Síntesis, caracterización y aplicación biológica de los complejos de platino(II) y paladio(II) con ligandos derivados de las tioureas y tiosemicarbazonas”**, dictado por el Dr. Wilfredo Román Hernández Gorriti, Ingeniero Químico, Maestro en Ciencias, Mención Química de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI); Doctor en Química de la Universidad de Chile, realizado el día jueves 29 de octubre del 2009.

**“Xenoestrógenos y su relación con la salud y el medio ambiente”**, dictado por la Dra. Yadira Fernández Jeri, Doctora en Farmacia y Bioquímica, Magíster en Biotecnología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Químico Farmacéutica de la Universidad Nacional San Cristóbal de Huamanga, realizado el día jueves 26 de noviembre del 2009.

### Curso-taller:

**Actualización en tópicos selectos de química**, tuvo como objetivo principal hacer una revisión y desarrollo en temas considerados medulares en la ciencia Química, con la finalidad de aportar mayores herramientas para su enseñanza-aprendizaje; dictado por catedráticos de la Facultad de QIQ de la UNMSM, desarrollado del 26 de octubre al 6 de noviembre del 2009.

### Premio reconocimiento

En la Tercera Edición del Premio Adulto Mayor Prima AFP, la Sociedad Química del Perú, presentó la candidatura de la Dra. **Olga R. Lock Sing**, Past Presidenta de la SQP, quien recibió la Mención Honrosa en la Categoría Intelectual del “Premio Reconocimiento Adulto Mayor Destacado Prima AFP”, distinción entregada a las personas cuya trayectoria de vida merece ser resaltada y difundida como modelo a seguir por las generaciones, en ceremonia realizada el martes 15 de setiembre del presente, en el Salón Mediterráneo del Hotel Los Delfines.

### Ceremonia por el 76 Aniversario de la Sociedad Química del Perú

El día 16 de octubre, en el local institucional, se llevó a cabo la ceremonia en conmemoración del 76 aniversario de la Sociedad Química del Perú; contó con la grata participación de la Dra. Olga Lock Sing, Past Presidenta de la SQP, con la Conferencia: *“Las tendencias de la investigación química en Latinoamérica: una visión”*.

### Entrevista al Director de la Revista

El 4 de noviembre, el Dr. Mario Ceroni Galloso, Director de la Revista de la SQP, fue entrevistado por el periodista Jaime de Althaus, en el Programa "La Hora N" de Canal N, con el propósito de dar a conocer el aporte de la Revista de la Sociedad Química del Perú desde hace 75 años a la comunidad científica nacional e internacional.

### **Cena de Navidad**

El viernes 11 de diciembre, a horas 7:00 p.m., en nuestro local institucional, se llevó a cabo la tradicional Cena de camaradería por Navidad, con la asistencia de asociados, colaboradores y amigos en general. Se entregó obsequios a los asistentes, gracias a las donaciones hechas por las instituciones y empresas protectoras de la Sociedad.

### **Falleció el Blgo. Lamberto Málaga Málaga**

El 14 de noviembre falleció nuestro distinguido Socio Activo, Blgo. Lamberto Málaga Málaga, docente universitario de la Facultad de Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El Consejo Directivo de la Sociedad Química, expresa sus condolencias a su esposa, familiares y amigos por tan sensible pérdida.

### **XIV Olimpiada Peruana de Química**

Evento organizado por la Universidad Católica del Perú, con los auspicios de la Sociedad Química. El Comité de Organización está conformado por catedráticos de la Universidad, bajo la presidencia de la Dra. Beatriz Flores Alor. La segunda fase del concurso abierto entre jóvenes estudiantes a nivel escolar del país se realizó el día sábado 24 de octubre del presente.

### **Año Internacional de la Química**

Habiendo sido proclamado en la 63<sup>o</sup> sesión de la Asamblea General de las Naciones Unidas, el 2011 como “Año Internacional de la Química”, se ha invitado al Dr. Adolfo La Rosa Toro, Presidente de la Asociación Peruana de Facultades y Escuelas de Química e Ingeniería Química-APFEIQ a aunar esfuerzos mediante la coordinación e implementación de actividades comunes previas a esta celebración.

### **2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**

Del 15 al 20 de diciembre del 2010, en Honolulu, Hawai, USA, se llevará a cabo el “Congreso Internacional de Química 2010 de las Sociedades de la Cuenca del Pacífico”. El tema de la Pacifichem 2010 es *“La química, la tecnología y nuestra sociedad mundial”*, así como promover el intercambio científico en la Cuenca del Pacífico para un futuro saludable y sostenido. Nuestra Institución, está siendo invitada a formar parte de la Organización de Participación Oficial.

### **XIII Simposium de Tecnología en la Industria del Cemento**

La Asociación de Productores de Cemento (ASOCEM) celebrará el XIII Simposium de Tecnología en la Industria del Cemento, el martes 24 de noviembre en el Miraflores Park Hotel.

### **XXV Congreso Peruano de Química**

El Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú, en su sesión del día 7 de octubre, acordó designar al Dr. Mario Ceroni Galloso como presidente del Comité Organizador del XXV Congreso Peruano de Química, que tendrá lugar los días 14, 15 y 16 del mes de octubre del 2010, en la ciudad de Lima.

**Integrantes del Comité organizador del Congreso**

Presidente: Mario Ceroni Galloso

Vicepresidente: Jorge Reinaldo Angulo Cornejo

Secretario Ejecutivo: Helmer Lezama Vigo

Director Científico: María Nieves Lino Pacheco

Tesorera: Ana María Osorio Anaya

Director de Organización: Manuel Otiniano Cáceres

Directora de Publicaciones: Ana Cecilia Valderrama Negrón

Director de Relaciones Públicas y Protocolo: Neptalí Ale Borja

Directora de Cursos: Ana María Muñoz Jáuregui

Miembros Consultivos: Olga Lock Sing, Carlos Velasco Verástegui, María Luisa Castro de Esparza, Luis Valles Fernández, Nora Herrera Hernández, Liliana del Rosario Marrufo Saldaña, Leonor Méndez Quincho, Juan Carlos Rueda Sánchez, Juan Lopa Bolívar, Marlon García Ramos, Adolfo La Rosa Toro y Ena Cárcamo Aranda.

**Ceremonia por el 75 aniversario de la Revista de la Sociedad Química del Perú**

Esta ceremonia tuvo lugar el día 30 de octubre en el local de la Sociedad Química. Dirigieron la palabra la Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo, presidenta de la Sociedad; el Dr. Mario Ceroni Galloso, director de la Revista; la Dra. Olga Lock Sing, past-presidenta, y el M.Sc. Quím. Luis Valles Fernández, editor.

### **La Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas, FLAQ, (en sus Bodas de Oro)**

El pasado mes de abril la Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas, FLAQ, cumplió 50 años de creación, la que ocurrió durante la celebración del VII Congreso Latinoamericano de Química en la ciudad de México, entre el 29 de marzo y 03 de abril de 1959.

Aunque la FLAQ fue creada en esa fecha, la unión y el intercambio de experiencias entre los químicos latinoamericanos se daba desde el año 1924 a través de los Congresos Sudamericanos de Química, siendo el primero en ese año, en la Argentina; el segundo en Uruguay en 1930; el tercero en 1937 en Brasil; el cuarto en Chile en 1948, y el quinto en Perú en 1951.

A partir del VI Congreso fueron llamados Congresos Latinoamericanos de Química (CLAQ), y así se han estado sucediendo bianualmente hasta el próximo que será el XXIX y que tendrá lugar en Colombia, entre el 29 de septiembre y el 01 de octubre del 2010.

La FLAQ es el organismo que representa a las Asociaciones Científicas y/o Profesionales de la Química de las naciones de América Latina y dentro de sus objetivos están: estimular el intercambio entre Centros de Educación Superior favoreciendo el intercambio de ciencia y tecnología que respondan a responsabilidades urgentes de desarrollo de Latinoamérica; promover los estudios y las reuniones internacionales sobre los problemas químicos; contribuir a difundir por los medios a su alcance los nuevos conocimientos de la química; promover la organización de los Congreso Latinoamericanos de Química, entre otros.

Sobre este último objetivo, y como lo hemos señalado en los primeros párrafos, se han sucedido XXVIII CLAQ's constituyendo verdaderas fiestas científicas donde el intercambio de experiencias y la camaradería reina entre los participantes. Debemos mencionar que el país sede para la organización de estos eventos se asigna durante la Asamblea General que tiene lugar durante cada CLAQ, en el que el país interesado expone las razones por las que cree que su país debe ser considerado la sede. De esa manera hay dos países que lo han organizado en cuatro oportunidades (Chile y Puerto Rico); tres, en tres oportunidades (Argentina, Brasil y Perú); dos, en dos oportunidades (Costa Rica y México), y siete países en una oportunidad (Ecuador, Colombia, Cuba, Panamá, Santo Domingo, Uruguay y Venezuela). La relación detallada puede verse en el portal FLAQ ([www.flaq1959.org](http://www.flaq1959.org)).

Cada país realiza los mejores esfuerzos para superar el evento anterior, difundiendo el evento a través de los diferentes medios publicitarios, eligiendo un lema alusivo, invitando a renombrados conferencistas de América Latina y de otros continentes, organizando simposios sobre temas diversos, organizando cursos de actualización, así como ferias técnicas con la participación de empresas comercializadoras de equipos instrumentales, de materiales de laboratorio y reactivos químicos, así como de literatura química y relacionados.

Pertencen a la FLAQ, las agrupaciones que pueden ser en algunos países las Sociedades Químicas como la de Bolivia, Brasil, Colombia, Cuba, Chile, México, Perú y Venezuela; en otros casos son los Colegios Profesionales de Químicos como es el caso de Costa Rica, El Salvador, Panamá y Puerto Rico; y en otros casos se llaman Asociación Química como la

Argentina y de la República Dominicana. Debemos mencionar que de Brasil y Colombia participan dos agrupaciones; por ejemplo de Brasil participan la Sociedad Brasileira de Química y la Asociación Brasileira de Química, y por Colombia, la Asociación Química Colombiana y la Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, ambas actualmente coorganizadoras del próximo XXIX CLAQ.

Los órganos de gobierno de la FLAQ son: la Asamblea General, el Consejo Directivo, la Secretaría Ejecutiva, las Divisiones y las Comisiones; cada una de las instancias tienen las atribuciones propias señaladas en el Estatuto, el cual puede revisarse en el portal FLAQ. Debemos mencionar que el Consejo Directivo se renueva cada dos años durante el desarrollo del CLAQ y le corresponde asumir al Presidente del evento; en razón a ello, actualmente el Presidente FLAQ es el Doctor Carlos Tollinche del Colegio Químico de Puerto Rico, país en el que se desarrolló el XXVIII CLAQ en julio del año próximo pasado (27 al 31 de julio del 2008), durante la realización del XXIX CLAQ en el 2010, asumirá la presidencia Colombia, que será el país sede del XXIX CLAQ.

La Secretaría Ejecutiva (SE) es el órgano de gobierno encargada de canalizar y centralizar los aspectos administrativos, así como de promoción y fomento de la institución y tiene su sede en Lima, Perú, quedando la Sociedad Química del Perú encargada de su ubicación. La SE está conformada por el Secretario(a) Ejecutivo(a) y Tesorero(a) y son designados por la Asamblea General por un periodo de dos años renovable. Debemos mencionar que desde sus inicios la SE estuvo a cargo del Doctor Juan de Dios Guevara hasta el año de su sensible pérdida en el año 2000, siendo luego asumida por el Doctor Leonidas Unzueta hasta el año 2006 y a partir de esa fecha por quien suscribe esta nota. La FLAQ cuenta asimismo con un Consejo Permanente conformado por los Past Presidents y cuyo rol es de asesor del Consejo Directivo.

La FLAQ hace un llamado a los químicos, ingenieros químicos, químicos farmacéuticos y otros profesionales relacionados, a participar activamente en el próximo CLAQ 2010 que con el lema "Industria Química y Recursos Naturales: Responsabilidad Global" se llevará a cabo en Cartagena de Indias, Colombia del 29 septiembre-01 octubre del 2010 ([www.socolquim.com](http://www.socolquim.com), e-mail: [socolquim@gmail.com](mailto:socolquim@gmail.com)), así como en los eventos del año 2011 que con motivo del AÑO INTERNACIONAL DE LA QUÍMICA se organizará en cada país. Con motivo de esta gran celebración, Año Internacional de la Química, por primera vez un Congreso IUPAC se realizará en América Latina, y este será el 46 Congreso que tendrá lugar en San Juan de Puerto Rico entre el 31 de julio y 06 de agosto del 2011, habiendo sido designados el Dr. Gabriel Infante como Presidente de tan magno evento y el Dr. Carlos Tollinche como Vicepresidente, evento en el cual la FLAQ como miembro IUPAC así como todas las Sociedades de Latinoamérica tenemos el compromiso de estar presentes ([www.IUPAC2011.org](http://www.IUPAC2011.org)).

**Dra. Olga R. Lock Sing**  
Secretaria Ejecutiva FLAQ  
e-mail: [flaq\\_se@yahoo.es](mailto:flaq_se@yahoo.es)

## Índice de Materias (Vol. 75 - Año 2009)

Actividad antioxidante de los extractos de chopé ( <i>Gustavia augusta</i> L.) .....	374
Adsorción de fenol con carbones activados preparados partir de pepas de níspero de palo, por activación química .....	64
Ahorro de energía en el proceso de fabricación de clinker de cemento, empleando mineral de fluorita .....	303
Aislamiento y selección de microorganismos degradadores de limonina .....	362
Algas marinas del litoral peruano como biosorbentes del ion Cu (II) en tratamiento de afluentes industriales .....	353
Aplicación de las técnicas de EIE y RPL al estudio de la corrosión de polvos de Fe Al en suspensión .....	185
Aplicaciones ambientales de la adsorción mediante biopolímeros naturales: Parte I - Compuesto fenólicos .....	495
Application marine seaweeds as lead (II) biosorbents: analysis of the equilibrium state .....	33
Autoestima y el trabajo docente: Un estudio con profesores y estudiantes de química .....	509
Biotransformación de compuestos aromáticos sustituidos, mediante hongos filamentosos fitopatógenos de los géneros <i>Botryodiplodia</i> y <i>Colletotrichum</i> .....	94
Características viscoelásticas y estimaciones de masas moléculas en almidón de oca ( <i>Oxalis tuberosum</i> ) .....	266
Caracterización de aceites, tortas y harinas de frutos de unguurahui ( <i>Jessenia polycarpa</i> ) y aguaje ( <i>Mauritia flexuosa</i> L.), de la amazonía peruana .....	243
Caracterización de antocianinas de los frutos de <i>Berberis boliviana</i> -Lechler .....	76
Caracterización de esteroides en la fracción lipídica de la maca ( <i>Lepidium meyenii</i> Walp), mediante técnicas cromatográficas .....	254
Caracterización de cerámica Wari mediante análisis por activación neutrónica .....	473
Comparación de la acción antiinflamatoria y analgésica de polvo de <i>Salpichroa organifolia</i> con AINES, utilizados en medicina veterinaria. ....	310
Composition and antibacterial activity of the essential oil of <i>Myrtia fallax</i> (Rich) D.c. from Venezuela .....	221
Cuantificación de $\kappa$ y $\lambda$ -carragenanos a partir de la macroalga <i>Chondracanthus chamissoi</i> .....	414
Degradación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno: sistemas "Fenton Heterogéneo" ..	194

Descomposición térmica de catalizadores de níquel soportados sobre sílice, sintetizados por impregnación y método del amonio .....	281
Diferenciación química de tres morfotipos de <i>Mauricia flexuosa</i> L. f. de la amazonía peruana .....	320
Difracción de electrones del compuesto CaLaBa Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> .....	422
Editoriales .....	1, 151, 279, 399
La educación de jóvenes y adultos, y la enseñanza de la química en Mato Grosso, Brasil .....	123
Efectos de un programa de enseñanza de la química en secundaria, basado en el uso de la teoría de las inteligencias múltiples (T.I.M.) .....	382
Eliminación de 2 - clorofenol de soluciones acuosas mediante algas marinas: evidencias del mecanismo de adsorción .....	213
Estudio del efecto de la fuerza iónica en la adsorción de fenol con arcillas organofílicas. Equilibrio y cinética .....	17
Estudio químico de los tallos de <i>Cinchona pubescens</i> Vahl. ....	54
Estudio de las propiedades termomecánicas de películas biodegradables a base de mezclas de gelatina y PVA .....	87
Estudio cinético y termodinámico de la adsorción de Cr (VI) presente en solución acuosas sobre fosfato de calcio sintético .....	201
Estudio del proceso de biosorción de dos colorantes estructuralmente diferentes, sobre residuos avícolas .....	329
Estudio teórico de las propiedades electrónicas y estructurales, a través de la evolución en el ángulo de torsión de CHO –OH, CHS-OH, CHS – SH .....	345
Evaluación de compuestos con actividad biológica, en cáscara de camu-camu, guinda, tomate de árbol y carambola. ....	431
Evaluación de la actividad antioxidante de la pulpa, cáscara y semilla del fruto de camu-camu ( <i>Myrcia dubia</i> H.B.K.) .....	293
Fraccionamiento químico de carbono orgánico y su relación con la actividad microbiológica, biomasa microbiana y cantidad de ADN en suelos cacaoteros venezolanos .....	44
Jornadas Peruanas de Bromatología y Nutrición .....	148, 277, 396
Modificación de técnicas didácticas en una asignatura de Química Orgánica .....	140
Nanocatalizadores basados en óxidos de Fe para la combustión catalítica de n-hexano .....	163

Obtención de galato de n-propilo mediante transesterificación enzimática con tanino, propanol y tanasa inmovilizada en quitina .....	489
Patrones electroforéticos de los venenos de serpientes peruanas de los géneros Botrops y Lachesis .....	235
Poliésteres insaturados a partir de desechos de PET .....	26
Preparación, caracterización y evaluación de películas de quitosano provenientes de calamar gigante ( <i>Dosidicus gigas</i> ), para uso médico .....	3
Preparación y caracterización de nanopartículas de sílice funcionalizadas con antraceno y tiourea, para el reconocimiento de aniones .....	453
Propiedades antioxidantes de la guayaba ( <i>Psidium guajava</i> , L. ) .....	228
Síntesis de una nueva serie de pirroles vía cicloadición .....	128
Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol – gel a partir de nitrato de plata .....	177
Síntesis de glicósidos de salicilato de metilo .....	300
Síntesis y caracterización de nuevos receptores cromogénicos funcionalizados con colorantes azoicos, conteniendo anillos de tiazol .....	401
Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM – 41 y SBA – 15 modificados con ácido tungstofosfórico .....	464
Triterpernos pentacíclicos en propóleo .....	439
Two unsuspected structures of platinum group metal complexes with 1,2 - dihydro -2,5 – diphenyl – 3H- 1,2,4 triazole -3 – thion .....	153
Uso de la metodología de aprendizaje basado en problemas (ABP) para el aprendizaje del concepto de periodicidad química en un curso de Química General .....	130
El uso de <i>Usnea sp.</i> y <i>Tillandsia capillaris</i> , como biomonitores de la contaminación ambiental en la ciudad de Lima, Perú. ....	480
Utilización de metodologías didácticas en la titulación de Ingeniero Técnico Industrial, especialidad Química Industrial .....	112

## Índice de Autores (Vol. 75 - Año 2009)

Ábalos, Tatiana	401	Ceroni G., Mario	279
Acuache Q., Karina	488	Chang C., Artemio	254
Aguirre, Fernando	464	Chaveiro S., Elane	509
Alarcón, Libia D.	221	Cóndor C., Elena	54
Alberti, Gabriela E.	509	Contreras, Froilán	44
Alvarado – Ortiz, Carlos	431	Córdova C., César	414
Anaya M., Fernando	414	Cuizano, Norma T.	33,213,495
Angulo C., Jorge R.	153		
Araújo da S., Ana C.	509		
Arbaiza, E.	235		
Arbeláez P., Óscar F.	12	Dafinov, Antón	194
Armado M., Arnaldo J.	44	Delgadillo G., Gloria A.	64
Ayala R., Mauro	243	De los Santos V., L.	422
		Domínguez L., Fernando	303
		Durango R., Diego L.	94
Balbuena, José F.	281		
Ballester S., Enrique	112		
Bastardo, Ernesto	464	Elgegren L., Mariela	26
Bedregal, Patricia	339, 479	Espinoza, Rosa	479
Bello P., Luis A.	266	Esteve, María D.	140
Beyer, Lothar	153	Estrada, Walter	177
Boeris, Mónica A.	310		
Böhlig, Heinz	153	Feijoo, J.	422
Bracho P., Julio C.	254, 439	Fenoglio, Rosa	194
Brito A., Marco A.	300	Freitas A., Luis	320
Buleje, Evelyn	266	Fuentes Y., Lina B.	12
Bustamente, A.	422	Fuertes R., César	488
		Fukusaki Y., Alejandro	362
		Gabernet M., María L.	140
Calero R., Pilar	453	García P., Carlos M.	94
del Carpio J., Carla	76	García de S., Dora	293
Carvalho, Rosemary A.	87	García T., D.E.	374
Castañeda C., Benjamín	431	García de L., E.	185
Castillo A., Alicia	488	García, Edder	464
del Castillo, Dennis	320	García L., Pablo	44
del Castillo, Héctor	281, 464		
Ccoriñaupa H., Flavio	362		

Gilvonio A., Rubén	303	Mancini, D.A.P.	374
Giusti, Mónica	76	Mancini – Filho, J.	374
Glorio P., Patricia	266	Marco L., Martha M.	320
Glowacki, Mary	473	Martínez, J. Bonifacio	201
Gómez, Gemma	163	Martínez M., Ramón	401, 453
González, J.C.	422	Massa, Paola	194
Gonzales de C., Nélica	221	Maza Ily	479
Granados – Correa, F.	201	Medina C., Francisco	194
Guija P., Emilio,	228	de Mello, Irene C.	123, 509
Gutiérrez P., José E.	254	Mendieta T. Óscar	87
		Mendoza , J.	235
		Mendoza, Pablo	339, 473, 479
		Meza, María	221
Habitante, Ana M.	87	Meza C., Víctor	362
Hallmeier, Karheinz	153	Montaño F., Katyusca	254
Henning, Lothar	153	Montenegro M., Diego L.	94
Herguido, Javier	163	Montoya, Eduardo	473
Hermoza, Emilia	163	Morales, Jorge	177
Hermoza, Angelina	12, 329	Morales B., Patricia	130
Hurtado, J. J.	345	Morán, José	177
Hurtado , Jazmín	479	Muñoz J., Ana M.	431
Imán C., Sixto	293		
Imbert, Freddy	281, 464	Nagles, E. D.	345
Inga, R.	235	Nakamatsu K., Javier	26
Ingunza R. , Gerardo	243	Navarro, Abel E.	33,213, 353, 495
Lacruz, María A.	281	de Oliveira, Brás H.	54
Landeo P., Ever	243	Osorio, Ana M.	422
Lazo, José C.	17	Osorio L., Antonio	488
Lengua C., Rosa	414		
Lizaraso C., Frank	431	Palomino P., Miriam	228
Llanos, Bertha P.	33, 213, 353, 495	Pardo V., Teresa	112, 140, 401, 453
Llanes, Francisco	439	Pascual Ch., Gloria	243
Loaiza – G., Alfonso	281	Pastor de A., Ana	3
Loayza O., Karen	54	Pedro, R. H.	345
Lock S., Olga	1, 516, 520	Peña, Alexis E.	221
Lozano R., Nancy	228	Picasso, Gino	163
		Pina, María P.	163

Pino, RH.	345	Torres - Islas, A.	185
Pumachangua, R.	345	Torres, Blanca	339, 479
		Torres, R.P.	374
		Toso, Ricardo E.	310
Quintana, María	177		
Quintero, América	221		
Quispe J., Fredy	243	Ubillús, Marco	339, 479
		de Ububillaga, Alfredo	221
		Uzcategui, Álvaro	281, 464
Ramos E., Fernando	431		
Reyes, Úrsula F.	353		
Reyna P., Víctor	54	Valles F. , Luis	400
Ribeiro, Marcel T.D.	123	Vásquez – O., Pedro S.	320
Richter, Rainerro	153	Velasco, Judith	221
Robles C., Verónica	153	Velasco B. , Rodrigo	94
Rodríguez B., Carmen	254, 439	Vélez S., John F.	94
Rodríguez, E.	235	Villarroel, Marlin	281, 464
Rodríguez, Pedro	464	Vivas, D.	235
Rodríguez R., Violeta	300		
Rosas, G.	185	Yarlequé, A.	235
		Zapata, Julinho	473
Salas, Francisco	266		
Salas de la T., Norma	414		
Sancenon G., Félix	401, 453		
Santos R., Rosario	382		
Serna, S.	185		
Serrano F. , Carlos	76		
Serrano Gómez, J.	201		
Silva D., Luz	293		
Sobral, Paulo J. do A.	87		
Sosa, Eleida	464		
Sotero S., Víctor	293, 320, 374		
Suárez G., Edgar	329		
Sun-Kou, M del Rosario	17, 64,163		

Edición gráfica:  
**ESERGRAF**  
Jr. Huancavelica 293 Of. 412 , Lima  
Telfs.: 998-513-545 / 4267147  
[mig5548@yahoo.com](mailto:mig5548@yahoo.com)

# SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

## SOCIOS HONORARIOS

Ing. Quím. Carlos Chirinos Villanueva (Perú)  
Dr. Mario J. Molina (México)  
Dra. Olga Lock Sing (Perú)  
Dr. Antonio Monge Vega (España)  
Dr. Lothar Beyer (Alemania)

## SOCIOS CORRESPONDIENTES

Dr. Aiache, Jean-Marc (Francia)  
Dr. Cea Olivares, Raymundo (México)  
Dr. Chifa, Carlos (Argentina)  
Dra. Cascales Angosto, María (España)  
Dr. Del Castillo García, Benito (España)  
Dr. De Simone, Francesco (Italia)  
† Dr. Eliel, Ernest L. (U.S.A.)  
Dr. Garbarino, Juan A. (Chile)  
Dr. García-Herbosa, Gabriel (España)  
Dr. Infante, Gabriel A. (Puerto Rico)  
Dr. Joseph-Nathan, Pedro (México)  
Dr. Mors, Walter B. (Brasil)  
Dr. San Feliciano, Arturo (España)  
Dr. Suwalski, Mario (Chile)  
Dr. Vicente Pérez, Santiago (España)

**XXV**

**Congreso Peruano  
de Química**

**Organizado por la SQP**

Tendrá lugar en la  
ciudad de Lima

**Octubre 14, 15 y 16  
2010**