

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

(Hasta junio del 2003 (Nº2), llevaba el nombre de Boletín de la Soc. Química del Perú)

Indizada en Chemical Abstracts y
Latindex

VOLUMEN 74 Nº 1 ENERO - MARZO 2008
ISSN 1810-634X



REVISTA TRIMESTRAL

INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA - PERÚ

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ
CONSEJO DIRECTIVO
(marzo 2007 - marzo 2009)

Presidente

Quím. Farm. Juan José León Cam

Vice-Presidente

Dr. Jorge Angulo Cornejo

Secretario General

Dr. José Róger Juárez Eyzaguirre

Tesorera

Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo

Secretaria del Consejo Directivo

Quím. María Angélica Best de Rodríguez

Director de Biblioteca

Ing. Quím. César Raúl Díaz Gonzales

Director Administrativo

Lic. Fidel Yovera Portocarrero

Vocales

M. Sc. Luis Valles Fernández

Dr. Fernando Quevedo Ganoza

Quím. Ena Cárcamo Aranda

Mg. María Nieves Lino Pacheco

Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya

Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

Mg. Holger Maldonado García

Mg. Eduardo Calvo Buendía

Comisión de Economía y Finanzas

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

Comisión de Publicaciones

Presidente: Dr. Mario Ceroni Galloso

Comisión de Actuaciones Científicas

Presidente: Dr. Eduardo Calvo Buendía

INSTITUCIONES Y EMPRESAS PROTECTORAS DE LA
SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CORPORACIÓN INFARMASA S.A.

H.W. KESSEL 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

ORO ANDINO S.A.

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

DIRECTOR: Mario Ceroni Galloso
EDITOR: Luis Valles Fernández
EDITOR ASOCIADO: Naldo Balarezo Genstein

COMISIÓN DE PUBLICACIONES

Ena Cárcamo Aranda
Edith López
Ana María Osorio Anaya

Comisión Revisora (árbitros)

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

Revista indizada en el Chemical Abstracts y en Latindex

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 / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.com

Ley 26905 – Hecho el depósito legal a la Biblioteca Nacional del Perú

Certificado N° 95-1567

Vol 74

ENERO - MARZO, 2008

N°1

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO

(Vol 74 N° 1)

– Editorial	1
-------------------	---

Trabajos originales

– Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol, por José C. Lazo, Abel E. Navarro, M. Rosario Sun-Kou y Bertha P. Llanos..	3
– Estudio fractográfico y microcristalino de la pasta de la cerámica Nasca, por Alcides López Milla y Julio Santiago Contreras.	20
– Efecto de aminoácidos sobre la oxidación de vitamina C, inducida por ion cúprico, por Óscar Reátegui Arévalo, Alejandro Fukusaki Yoshizawa y Emilio Guija Poma.	30
– Evaluación de la actividad antioxidante del berro (<i>Nasturtium officinale</i>), por Addí R. Navarro Cruz, Ana L. Padilla Velazco, Rosa M. Dávila Márquez, María del R. Pérez Tlahuis y Raúl Ávila Sosa S.	40
– Fibra dietaria en variedades peruanas de frutas, tubérculos, cereales y leguminosas, por Glorio, P.; Repo – Carrasco, R.; Velezmoro, C.; Anticona, S.; Huaranga, R.; Martínez, P.; Melgarejo, S.; Astuhuaman, L.; Huamán, N.E; Icochea, J.C. y Peña, J.C.	46

Review

– Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas, por Gino Picasso y M. Rosario Sun-Kou.	57
--	----

Informaciones

– 75 Aniversario de la Sociedad Química del Perú.	75
– Congreso Iberoamericano de Química y XXIV Congreso Peruano de Química.	76
– Químico peruano, coganador del premio Nobel de La Paz – 2007.	78
– Otras informaciones.	81

Revista Arbitrada

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

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

La Revista de la Sociedad Química del Perú publica trabajos originales e inéditos de carácter científico, tecnológico y técnico en el campo de las ciencias químicas. La Revista acepta preferentemente los trabajos que expresen resultados valiosos, producto de las investigaciones científicas básicas o aplicadas; así como los de divulgación que, por su importancia y la claridad de su exposición, constituyan un material valioso para la comunidad científica y tecnológica.

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, educación química y de divulgación. Adicionalmente, la sección 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) 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, US \$ 20; cuando todos los autores no son socios, US \$ 40; si entre los autores hay socios y no socios, US \$ 30; cuando los autores residen en el extranjero, US \$ 80. 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.com

Editorial

La Educación en el siglo XXI

El mundo en desarrollo enfrenta actualmente el reto de transformar rápidamente sus sociedades tradicionales en nuevas sociedades de la información y el conocimiento, para aprovechar así las enormes potencialidades de las nuevas tecnologías y promover mejores niveles de vida entre su población.

El instrumento principal para lograr la transformación y modernización de una sociedad es la educación y, dentro de ella, la universidad ocupa un lugar especial. Pero no se trata de la educación y la universidad en sus formas tradicionales, sino de todo un repensar de formas nuevas y diferentes, tanto de la educación como de la institución universitaria.

En el mundo actual, caracterizado por un incesante e inesperado cambio y una creciente globalización, el paradigma clásico de la universidad tradicional y casi inmutable no resulta muy congruente con las nuevas realidades y demandas sociales. Además, si consideramos que importantes investigadores coinciden en afirmar que "ninguna sociedad actual es superior a sus universidades" resulta evidente que el instrumento esencial de progreso y desarrollo es la universidad. No hay país realmente avanzado que no cuente con un eficaz sistema universitario y, por tanto, con una sólida y permanente labor de investigación.

Si el siglo XX fue el siglo de la búsqueda de certezas científicas y del desarrollo de las disciplinas del conocimiento humano, el presente siglo está llamado a ser el siglo de la incertidumbre y la interdisciplinariedad. Por consiguiente, si la universidad es un instrumento tan decisivo para nuestras sociedades, resulta inaplazable el transformar profundamente tanto sus instituciones individuales como sus sistemas, redes o conjuntos universitarios.

El concepto de pertinencia o relevancia de la labor universitaria es uno de los factores clave de la educación superior en el siglo XXI y desempeña un papel esencial para considerar que la educación superior no debe limitarse exclusivamente a la tradicional graduación de profesionales.

El término pertinencia ha sido utilizado para referirse a la coincidencia entre lo que las instituciones de educación superior hacen y lo que la sociedad espera de ellas. Se refiere especialmente al papel de la educación superior en la sociedad. También comprende aspectos como el acceso y la participación, la enseñanza y el aprendizaje, su función como centro de investigación, su responsabilidad frente a otros sectores de la sociedad como el mundo laboral y su función de servicio a la comunidad. Resulta evidente el papel crucial que debe desempeñar la universidad para lograr que sus respectivas sociedades avancen; en primer lugar, hacia una sociedad de la información y, finalmente, hacia la sociedad del conocimiento.

Otro de los aspectos que debe ser revisado en una sociedad contemporánea es el papel central del conocimiento en los procesos productivos. Asistimos a un nuevo paradigma económico-productivo en el cual el factor más importante ya no es la disponibilidad de capital, mano de obra, materias primas o energía, sino el uso intensivo del conocimiento y la información.

Hoy día, las economías más avanzadas se basan en la mayor disponibilidad del conocimiento. Las ventajas comparativas dependen cada vez más del uso competitivo del conocimiento y de las innovaciones tecnológicas. Esto hace del conocimiento un pilar fundamental de riqueza y poder de las naciones.

En nuestro País, existe un gran número de universidades e instituciones de educación superior con niveles de calidad y de organización sumamente heterogéneos. Existen fundadas dudas sobre la calidad de muchas de ellas, por lo que se requiere de procesos de evaluación y acreditación, revisar la pertinencia de su labor, mejorar sustancialmente sus procesos de gestión y administración, introducir nuevas tecnologías de información y comunicación y el ejercicio de la autonomía universitaria con responsabilidad social.

Un cambio trascendental en los procesos educativos se refiera a la destacada importancia que se le asigna ahora al aprendizaje y al alumno, en contraste con el tradicional énfasis que siempre se había puesto en la enseñanza y en el docente. El papel del docente cambia y, en vez de ser quien centra la información, pasa a ser un guía, un tutor y un orientador para el alumno y su aprendizaje.

Resulta cada vez más difícil resolver la transición entre una educación "elitista" y la educación actual "masiva, democrática y transformadora". Se está intentando resolver los problemas de "espacio" y de "tiempo" típicos de la enseñanza "presencial". Además, debemos tomar en cuenta la actual necesidad de aprender a lo largo de la vida, los elevados y crecientes costos de la educación convencional, los progresos científicos en la psicología y la educación y los avances espectaculares de las nuevas tecnologías de la información y de la comunicación (TIC). La educación a distancia y la educación abierta son modalidades que pueden ayudar a resolver estos problemas.

Juan J. León Cam
Presidente de la Sociedad
Química del Perú

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS ORGANOFÍLICAS Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTES DEL FENOL

José C. Lazo ^{1*}, Abel E. Navarro ², María R. Sun-Kou ¹, Bertha P. Llanos ³

RESUMEN

La característica hidrofílica intrínseca de una arcilla bentonita sódica fue modificada mediante intercambio catiónico con sales de amonio cuaternario para evaluar su capacidad para eliminar fenol a partir de soluciones acuosas. La arcilla natural no reportó adsorción significativa, mientras los cationes orgánicos: tetrametilamonio (TMA) hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio (BTEA), demostraron mejorar la capacidad de adsorción de la arcilla en diferentes magnitudes. La caracterización estructural y morfológica de las arcillas modificadas así como el estudio de las isoterms de Freundlich y Langmuir, indican que, tanto la capacidad como el mecanismo de adsorción, están determinados por la naturaleza química de cada uno de los cationes cuaternarios.

Palabras clave: arcilla, bentonita, amonio cuaternario, adsorción, fenol.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANOPHILIC CLAYS AND THEIR USE AS ADSORBENTS FOR PHENOL

ABSTRACTS

The intrinsically hydrophilic characteristic of sodic bentonite clay was modified by cationic exchange with quaternary ammonium salts in order to evaluate their capacity on the removal of phenol from aqueous solutions. The natural clay reported no significant adsorption, whereas the organic cations: tetramethylammonio (TMA), hexadecyltrimethylammonio (HDTMA) and benzyltriethylammonio (BTEA), showed an enhanced adsorption capacity for the clay in different magnitudes. The structural and morphological characterization of the modified clays, as well as the study of Freundlich and Langmuir isotherms, indicate that the adsorption capacity and mechanism are determined by the chemical nature of each quaternary cation.

Key words: clay, bentonite, quaternary ammonium, adsorption, phenol.

INTRODUCCIÓN

La presencia de fenol y sus derivados en agua y aguas de desecho es de gran preocupación mundial a causa de su toxicidad en seres humanos y medio ambiente. Los fenoles son encontrados naturalmente en combustibles fósiles, pero también son producidos por muchas

^{1*} Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú. E-mail: lazoc.jc@pucp.edu.pe

² Chemistry Department, Graduate School of Arts and Science, New York University, New York, NY, 10003, US.

³ Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Filosofía "Alberto Cazorla Tálleri", Universidad Peruana Cayetano Heredia, Av. Honorio Delgado 430, Lima 31, Perú.

industrias¹. Si bien no se ha comprobado efectos carcinógenos del fenol en humanos, existen ciertas evidencias, a partir de estudios en animales, que el fenol puede ser una toxina reproductiva. Por otro lado, compuestos fenólicos clorados producen complejos con olor y sabor desagradable. La cloración de fenoles no sólo acentúa su olor y sabor, sino también sus efectos tóxicos y es debido a ello que la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) recomienda disminuir la cantidad de fenol en aguas residuales hasta una concentración máxima de 1 mg/L². Los métodos usados en la eliminación de compuestos fenólicos de soluciones acuosas fueron clasificados en métodos destructivos, tales como la oxidación con ozono y métodos recuperativos, como la adsorción en sólidos porosos.

El proceso de adsorción, es el método más ampliamente usado para controlar la contaminación de los efluentes líquidos que contienen fenol o sus derivados. Otros tratamientos empleados son la degradación enzimática o los procesos biológicos³. Muchos estudios se han llevado a cabo en los últimos años para encontrar adsorbentes efectivos y de bajo costo para el tratamiento de residuos acuosos fenólicos, entre los cuales destacan el uso de carbón activado⁴, zeolitas⁵ y sílice modificada⁶.

Las arcillas modificadas con sales de amonio cuaternario también han sido usadas en la adsorción de fenoles^{7,8}. Dichas arcillas se modifican mediante la sustitución de los cationes neutralizadores inorgánicos, altamente hidratados, por cationes orgánicos no hidratados, los cuales van a modificar estructuralmente el mineral del carácter hidrófilo que poseía originalmente a un carácter hidrófobo, transformándolas en adsorbentes organofílicos; mediante este proceso se logra: desarrollar su capacidad de retener moléculas orgánicas, modificar el área específica de la arcilla y generar espacios (poros) con grupos funcionales apolares muy activos que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos como benceno⁹ y fenantreno¹⁰, entre otros.

Por otra parte, en el campo de la adsorción y remoción de contaminantes es ampliamente difundido el uso de isotermas de adsorción y la determinación del parámetro “q”, que mide la capacidad de adsorción del sustrato (adsorbato) en el adsorbente (expresado en mg de sustrato/ g del adsorbente) y el parámetro “C” que expresa la cantidad de adsorbato en la solución después de haber llegado al equilibrio en el proceso de adsorción. Las isotermas más usadas son:

Isoterma de Freundlich: en la que se asume que la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características. También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa. Se define por la ecuación:

$$q = k_f \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

donde k_f es la constante de capacidad de adsorción y n la constante de intensidad de adsorción. La ecuación linealizada de Freundlich se expresa usualmente en su forma logarítmica:

$$\log (q) = \log (k_f) + 1/n \log (C) \quad (2)$$

Los valores de K_f y $1/n$ pueden ser obtenidos del intercepto y la pendiente que resultan de graficar $\log(q)$ v.s. $\log(c)$.

Isoterma de Langmüir: Se basa en la hipótesis que todos los centros activos de adsorción son equivalentes y que la capacidad de una molécula para unirse a la superficie es independiente de si hay o no posiciones próximas ocupadas. Además, la adsorción se restringe a una monocapa y no existen interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. La isoterma está representada por la ecuación:

$$q = q_m b C / (1 + b.C) \quad (3)$$

siendo C la concentración del adsorbato en el equilibrio (en mg/L), q_m la capacidad máxima de adsorción (en mg/g) y b es la constante de Langmüir de afinidad o energética en unidades de L/mg.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de los adsorbentes:

Como materia prima se utilizó una arcilla del tipo bentonita procedente de las canteras cercanas a la ciudad de Piura, en la zona norte del Perú. Para eliminar las impurezas que generalmente acompañan a la arcilla, como son feldespatos, cuarzos, micas y materia orgánica, se siguió un proceso de purificación mediante decantación controlada. Para ello se preparó una suspensión de la arcilla en agua destilada y luego de 16 horas se separaron los primeros 20 cm de suspensión, que por aplicación de la Ley de Stokes corresponden a la fracción menor a $2 \mu m$, que es de gran pureza y es el tamaño adecuado de partícula para favorecer el intercambio iónico posterior con las sales de amonio.

Para la preparación de cada una de las 3 arcillas modificadas se siguió el siguiente procedimiento: Se suspendió 20g de arcilla purificada en 2L de agua destilada con agitación magnética constante por 2 horas. Una vez suspendida la arcilla se agregó un equivalente a 1,5 CEC (el equivalente a la Capacidad de Intercambio Catiónico de la arcilla fue 60mmol/100g) de la sal de amonio respectiva (99,99% Sigma-Aldrich). El intercambio iónico se llevó a cabo por 12 horas a 25°C, luego se filtró al vacío y lavó repetidamente con abundante agua destilada hasta eliminar el ion haluro en exceso; posteriormente el material se secó por dos días a 60°C; seguidamente se molió y tamizó en malla número 100 ($150 \mu m$ de diámetro de partícula).

Las arcillas intercambiadas fueron identificadas de la siguiente forma:

PT00: arcilla bentonita natural.

PT01: arcilla bentonita intercambiada con tetrametilamonio cloruro.

PT02: arcilla bentonita intercambiada con hexadeciltrimetilamonio cloruro.

PT03: arcilla bentonita intercambiada con benciltrietilamonio bromuro.

Preparación de las soluciones fenólicas:

Se preparó suficiente cantidad de solución stock de fenol (MERCK, 99,9% pureza) de 1000 mg L⁻¹. Las soluciones para todos los ensayos de adsorción se prepararon por dilución de la solución stock hasta obtener la concentración deseada.

Adsorción de fenol en las arcillas organofílicas:

Los ensayos de adsorción se llevaron a cabo a 25°C, con soluciones de fenol cuyas concentraciones variaban desde 50 a 700 mg L⁻¹. El tiempo de contacto entre adsorbente y adsorbato fue de 6 horas en agitación constante (500 rpm). Se obtuvo dos isothermas con 100 y 500 mg para cada adsorbente, en 50 mL de solución. Las isothermas se realizaron en las condiciones más favorables para la adsorción de fenol para cada una de las arcillas¹¹, siendo los pH óptimos: 4, 10 y 2 para PT01, PT02 y PT03, respectivamente.

La cuantificación de fenol fue de acuerdo al método seguido por Gales y Booth¹², el cual se basa en la medida de absorbancia a 510 nm del complejo formado por el fenol y la 4-aminoantipirina en medio básico; para la evaluación se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Lambda 2.

Caracterización de los adsorbentes:

La composición química elemental de la arcilla natural y las modificadas se realizó por la técnica ICP– multielementos en el laboratorio de análisis PLENGE en Lima. El contenido de nitrógeno en cada una de las arcillas organofílicas se realizó siguiendo los estándares de análisis de la AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

Los análisis estructurales mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo 1600.

La caracterización textural de las muestras se realizó por el método de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de 77K. El equipo utilizado para la realización de las isothermas fue un Micromeritics modelo ASAP 2000. Los gases utilizados en el análisis fueron N₂ y He, ambos con 99,99% de pureza. El procedimiento con todas las muestras comenzó con un pre-tratamiento de desgasificación a 200 °C por 12 h y con un vacío residual de 10⁻⁶ atm. Este tratamiento tuvo como objeto eliminar sustancias adsorbidas en la superficie del sólido (generalmente agua), que interferirían en la adsorción del gas de análisis (N₂) en el caso de permanecer en la muestra. Las isothermas de adsorción se obtuvieron mediante la representación del volumen del gas adsorbido (cm³/g muestra) frente a la presión relativa de N₂ (P/P₀).

La separación entre las láminas de arcilla, que origina la presencia de las especies intercaladas en el espacio interlamilar, se evaluó mediante la medida del espaciado basal d₀₀₁, obtenido por difracción de rayos X a ángulos bajos. Las medidas de dichos espaciados basales se realizaron en un Difractómetro Shimadzu modelo XRD-6000, con energía de 40Kv y 30 mA. Se empleó la radiación K del cobre (λ = 1,5404 Å), filtrada a través de níquel. Los barridos de difracción se realizaron entre un valor del ángulo (2θ) de 4° a 65°.

Procesamiento de datos:

La capacidad de adsorción (q) de las arcillas se determinó mediante la correlación:

$q = V (C_i - C_e) / m$, donde C_i es la concentración inicial de fenol (mg L⁻¹), C_e es la concentración de fenol en el equilibrio (mg L⁻¹), V es el volumen de solución expresado en litros, m es la masa de adsorbente expresada en gramos y q es la capacidad de adsorción (mg g⁻¹).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En relación a los resultados de la caracterización de los materiales, se observa en la tabla 1 que en las arcillas modificadas PT01, PT02 y PT03 el contenido de calcio y sodio disminuye entre 3 y 32 veces después del tratamiento de éstas con las sales de amonio cuaternarios, dando evidencia que los iones metálicos han sido sustituidos por los respectivos iones orgánicos con los cuales se modificó la arcilla natural.

Dichos resultados fueron confirmados con la evaluación de los contenidos de nitrógeno, los cuales fueron mayores en las arcillas modificadas en comparación a la arcilla natural (tabla 2). Adicionalmente, la arcilla PT01 presentó la mayor cantidad de nitrógeno y la PT02 la menor, dado que las condiciones de preparación permitió un intercambio iónico completo; esta diferencia se atribuye posiblemente a la mayor contribución en peso de nitrógeno en el ion tetrametilamonio (PM 109 g/mol) y a la menor contribución del mismo en el ion hexadeciltrimetilamonio (PM 364 g/mol), respectivamente.

Tabla 1: Composición química de la arcilla natural (PT00) y las modificadas (PT01, PT02, PT03)

Elemento/Compuesto	PT00	PT01	PT02	PT03
SiO ₂ %	60,7	64,7	62,3	64,5
Al ₂ O ₃ %	10,8	11,8	11,6	11,9
Ca %	1,0	0,35	0,48	0,38
Fe %	0,57	0,72	0,56	0,69
K %	0,08	0,05	0,05	0,05
Na %	0,98	0,03	0,04	0,05
Mg %	0,44	0,43	0,38	0,42
Mn %	0,01	0,01	0,01	0,01
Ti %	0,01	0,01	0,01	0,01

Tabla 2: Porcentaje en peso de nitrógeno en la arcilla natural (PT00) y las modificadas (PT01, PT02, PT03)

Muestra	% nitrógeno
PT00	0,031
PT01	0,779
PT02	0,035
PT03	0,298

Las figuras 1A, 1B, 1C y 1D, muestran los espectros infrarrojos de la arcilla natural y las arcillas modificadas PT01, PT02 y PT03, respectivamente

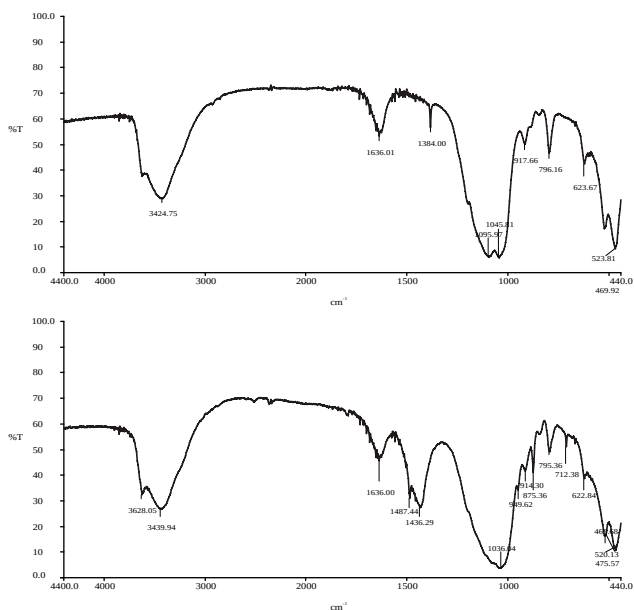


Figura 1A y 1B: Espectro FTIR de las arcillas natural (arriba) y PT01 (abajo), respectivamente.

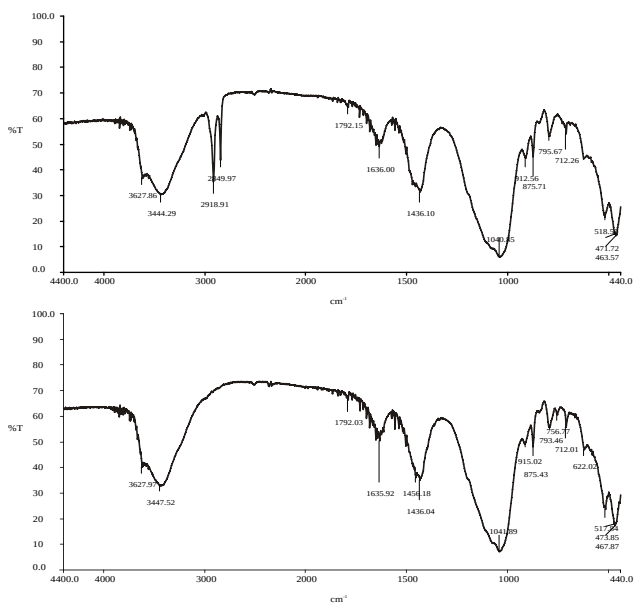


Figura 1C y 1D: Espectro FTIR de las arcillas PT02 (arriba) y PT03 (abajo), respectivamente.

De los espectros se observa que la principal diferencia entre la arcilla natural y las modificadas es la señal de mediana intensidad en el rango 1450 y 1500 cm^{-1} que aparece sólo para las arcillas modificadas. Esta señal es debida a la torsión del enlace carbono-hidrógeno y no aparece en la arcilla natural al no haber sido ésta intercambiada con los cationes orgánicos y al mismo tiempo al haber sido purificada (ausencia de materia orgánica). Adicionalmente, en la figura 1C (PT02) se aprecia una señal doble en el intervalo 2800 - 2900 cm^{-1} que corresponde a una cadena hidrocarbonada; esta señal es particularmente notoria en esta arcilla debido probablemente a la gran extensión de la cadena carbonada de la sal de amonio.

Por otra parte, los cuatro gráficos tienen en común una banda ancha entre 3450 - 3650 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración del enlace oxígeno-hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua retenidas o cristalizadas en las muestras. La señal mas intensa en todos los casos aparece en el rango 850 - 1150 cm^{-1} , la cual corresponde muy posiblemente a señales superpuestas correspondientes a las vibraciones asimétricas de los enlaces tipo amina (carbono-nitrógeno), presentes en las arcillas modificadas con sales de amonio y los enlaces silicio-oxígeno-silicio¹³ presentes en todas las arcillas.

Los resultados del análisis textural de las muestras se resumen en la tabla 3 y en la figura 2.

Tabla 3. Superficie BET de las arcillas natural y modificadas

Muestra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{poro}} (\text{m}^2/\text{g})$	$S_{\text{mesoporo}} (\text{m}^2/\text{g})$	Tamaño Promedio de poro (Å)
Arcilla natural	30,68	----	30,68	132,82
PT-01	145,10	80,35	64,75	55,85
PT-02	23,85	-----	23,85	215,20
PT-03	34,40	-----	34,40	142,23

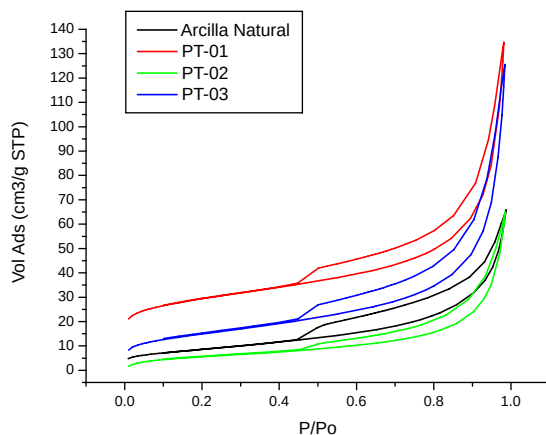


Figura 2. Isotermas de adsorción de N_2 de las arcillas natural y modificadas con sales de amonio

En la figura 2 se muestran las isotermas comparativas de las arcillas modificadas con la arcilla natural. Todas las curvas obtenidas se pueden clasificar dentro de las isotermas tipo IV según la clasificación Brunauer-Demming-Demming-Teller (BBDT)¹⁴. La parte inicial de las isotermas corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la restante a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa). Adicionalmente, se observa que el tratamiento de intercambio con sales de amonio aplicado en las arcillas, no ha modificado los ciclos de histéresis de las isotermas, las cuales corresponden al tipo H3 que se atribuye a sólidos con poros laminares.

Comparando las isotermas, se observa que para la muestra PT01 hay un incremento apreciable del área superficial en relación con la arcilla natural, siendo mayor en la zona microporosa que en la mesoporosa; esto posiblemente se deba a que el tetrametilamonio, que posee cationes cuaternarios con cadena hidrocarbonada pequeña, se encuentre insertado entre las láminas de la arcilla actuando como pilares no hidratados que mantienen separadas las láminas, exponiendo la superficie interior de la arcilla, sin alterar su estructura y generando microporos, comportamiento muy similar al que se produce cuando se apilara una arcilla con algún hidroxidación metálico.

La muestra PT03 sólo muestra un ligero incremento del área en relación con la arcilla natural; esta variante sólo se observa en la zona mesoporosa, indicando la posibilidad de que el benciltrimetilamonio se ubique en la superficie externa de la arcilla formando una o varias capas. Por el contrario, en la muestra PT02, se aprecia una reducción de la superficie específica, como consecuencia lógica del llenado de poros por las largas cadenas orgánicas. En todos los casos un incremento de la masa molecular de la sal de amonio incorporada a la arcilla, está en concordancia con el incremento del tamaño promedio de poro que presenta cada muestra.

En la figura 3 se muestra el Difractograma de Rayos X (DRX) de la arcilla natural y en la tabla 4 aparecen los patrones de difracción identificados a partir de las fichas ASTM (fichas ASTM 13-259 y 29-1498). La muestra corresponde a una arcilla esmectítica del tipo montmorillonita con presencia de otros minerales como impurezas: feldespato en la forma del mineral muscovita, cristobalita y cuarzo.

En la figura 4 se muestran los difractogramas (DRX) de la arcilla natural comparada con las arcillas intercambiadas con sales de amonio y en la tabla 5 aparecen los valores de los espaciados interlaminares d_{001} de cada muestra.

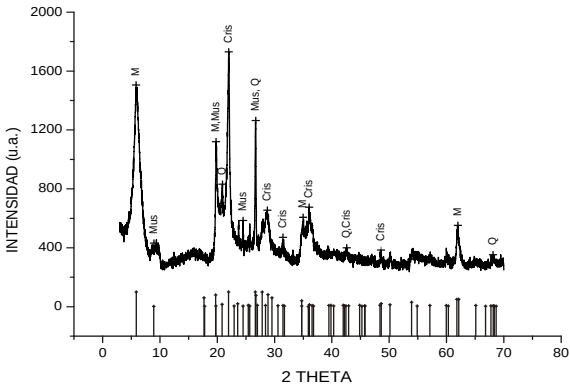


Figura 3. Difractograma de la muestra de arcilla natural

Tabla 4. Patrones de difracción de los minerales arcillosos

Mineral	Fórmula	Posición de reflexión principal	
		2 theta	d (Å)
Montmorillonita (M)	$\text{Ca}_{0,2}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,96	12,69
		19,712	4,5
		34,742	2,58
		61,797	1,5
Muscovita (Mus)	$(\text{K,Ca,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	8,916	9,91
		19,757	4,49
		24,503	3,63
		26,75	3,33
Cristobalita (Cris)	SiO_2	21,984	4,039
		28,438	1,136
		31,461	2,487
		36,079	2,841
Cuarzo (Q)	SiO_2	20,86	4,255
		26,64	3,343
		50,139	1,818
		67,74	1,382

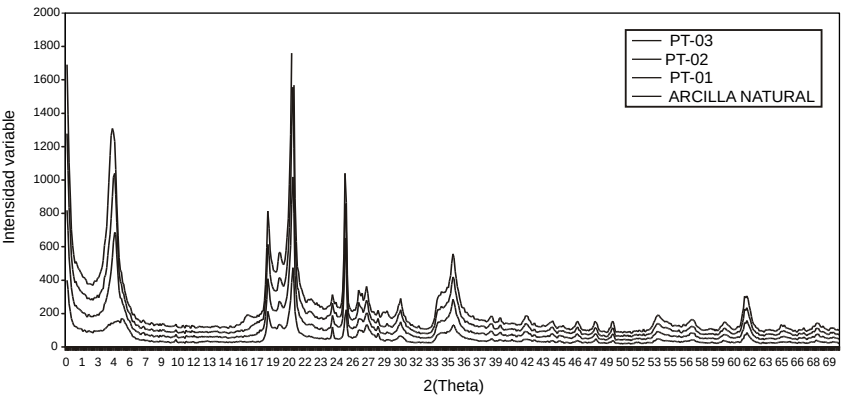


Figura 4. DRX de la arcilla natural y de las muestras PT01, PT02 y PT03

Tabla 5. Valores de los espaciados interlaminares

Muestra	Posición de reflexión principal		
	2 theta	Intensidad	d ₀₀₁ (Å)
		relativa I/I ₀	
Arcilla natural	6,96	25	12,69
PT-01	6,30	86	14,01
PT-02	6,14	68	14,38
PT-03	5,87	95	15,04

En la figura 4, se puede observar que todas las muestras a partir de ángulos mayores a $2\theta = 19^\circ$ siguen el mismo patrón cristalográfico, lo cual indicaría que la intercalación de las sales de amonio en las arcillas no ha afectado la estructura del tipo 2:1 característica de la bentonita. Sin embargo, a ángulos bajos sí se observan diferencias, principalmente en el espaciado basal d_{001} correspondiente al espaciado interlaminar. Como se aprecia en la tabla 5, en las arcillas intercambiadas con sales de amonio se aprecia un corrimiento de dicho valor hacia ángulos menores, lo que se refleja en un incremento de la separación interlaminar (d_{001}) en concordancia con la masa molecular de la sal de amonio incorporada. Así, la muestra PT01 intercaldada con tetrametilamonio, que posee cationes cuaternarios con cadena hidrocarbonada pequeña, presenta un espaciado menor que la muestra PT03 intercaldada con benciltrimetilamonio.

Los trabajos realizados por Lagaly¹⁵ para establecer una ordenación interlaminar de los cationes orgánicos en función del espaciado basal, permiten relacionar un espaciado basal de 13,7 Å con la adsorción de una monocapa de cadenas alifáticas paralelas a la superficie de las láminas de la arcilla; el valor de 17,7 Å se corresponde con la adsorción de una bicapa; y el valor de 21,7 Å se relaciona con la presencia de una pseudocapa de espesor equivalente a tres cadenas alquílicas paralelas a la superficie. Los espaciados basales d_{001} obtenidos para las muestras PT01 y PT02, muestran una estructura cercana al tipo monocapa, en tanto que para la muestra PT03 podría acercarse a una adsorción de una posible bicapa.

El análisis morfológico de las muestras se realizó mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido, modelo PHILIPS XL-SERIES.

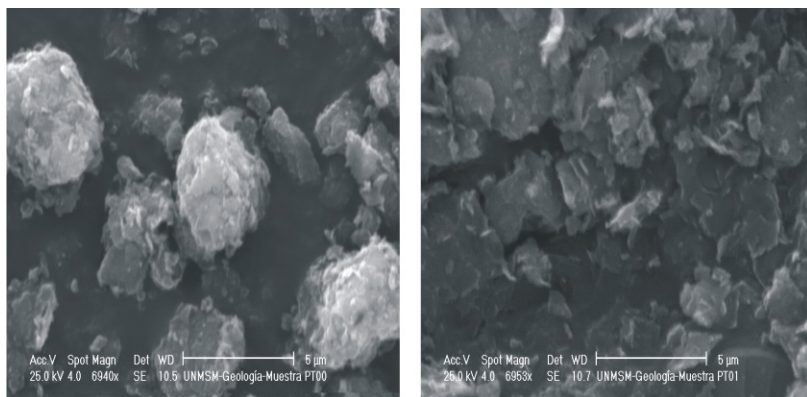


Figura 5A y 5B: Micrografías de las arcillas natural (izquierda) y PT01 (derecha) a 6950 X.

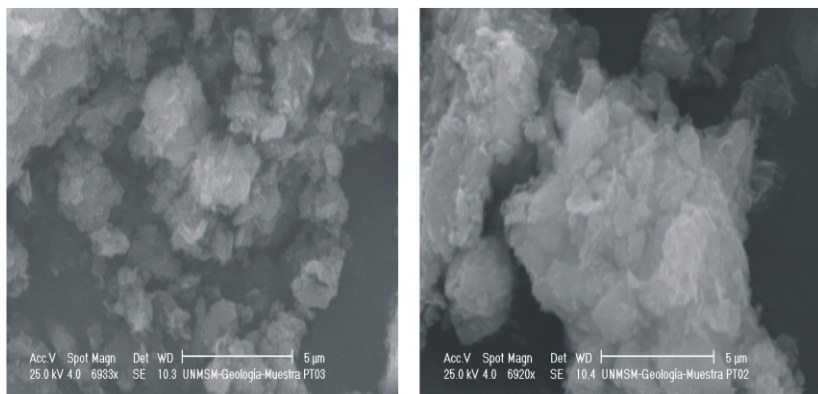


Figura 5C y 5D: Micrografías de las arcillas PT02 (izquierda) y PT03 (derecha) a 6950 X.

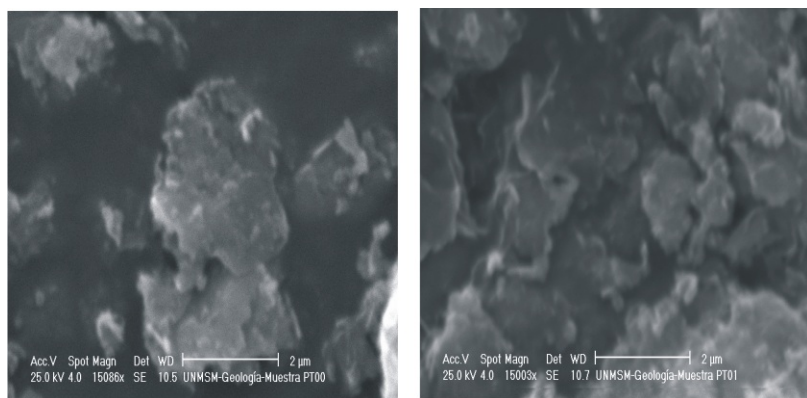


Figura 6A y 6B: Micrografías de las arcillas natural (izquierda) y PT01 (derecha) a 15000 X.

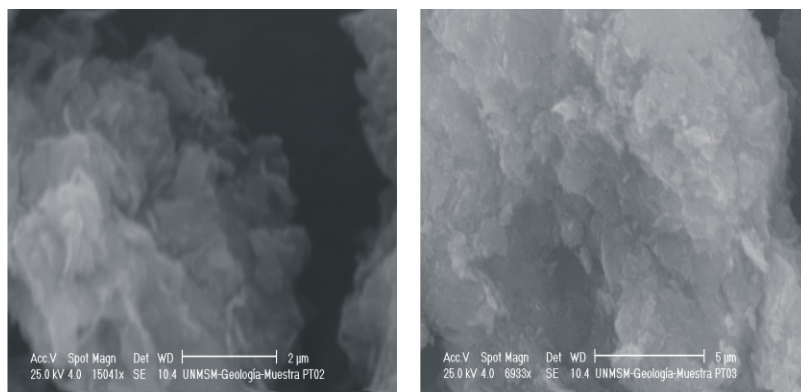


Figura 6C y 6D: Micrografías de las arcillas PT02 (izquierda) y PT03 (derecha) a 15000 X.

En las figuras 5A, 5B, 5C y 5D se observa un significativo cambio en la morfología producido en la arcilla natural como consecuencia del intercambio con las distintas sales de amonio. Comparadas con la arcilla natural, en las arcillas modificadas se observa una gran cantidad de partículas finamente conglomeradas. En las micrografías de las mismas muestras con un aumento de 15000X, se aprecia una aparente pilaridad en las arcillas modificadas (figuras 6A, 6B, 6C y 6D). Sobre esto último, Frost *et al.* proponen un complejo mecanismo de transformación interlaminar en las arcillas que incluye la formación de monocapas paralelas y verticales, bicapas y pseudotricapas¹⁶. En dicho estudio se sugiere también que a bajas concentraciones de los cationes orgánicos ($< 0,5\text{CEC}$) la intercalación de iones metálicos de la arcilla con los iones orgánicos es aleatoria, y a medida que aumenta su densidad de empaque ($\geq 1,0\text{CEC}$) se empieza a tener un patrón regular de intercambio iónico en la arcilla. Esta última idea difiere de un estudio previo de Lee *et al.* quienes sugieren la formación repetitiva de “capas sobre capas” de dimensiones constantes en la arcilla, independientemente de la cantidad de iones orgánicos disponibles¹⁷.

Isotermas de adsorción

Las figuras 7, 8 y 9 muestran las isotermas de adsorción de fenol obtenidas para cada una de las arcillas modificadas variando la cantidad de adsorbente para el rango de concentraciones de fenol estudiado. Como se puede observar, en el caso de la arcilla PT02 (figura 8) se tiene una isoterma de tipo lineal, lo que indicaría que el mecanismo predominante en la interacción adsorbente-adsorbato es un mecanismo de partición no competitivo, el cual implicaría la formación de una fase orgánica en la superficie de la arcilla formada por las largas cadenas carbonadas del hexadeciltrimetilamonio donde las moléculas de fenol quedarían retenidas por fisisorción. La isoterma lineal y el mecanismo de adsorción por partición no competitivo, es característica para las sales de amonio que contienen cadenas lineales largas (> 12 carbonos) y está ampliamente desarrollado en la bibliografía^{18,19}. Las figuras 7 y 9, correspondientes a las arcillas PT01 y PT03, muestran isotermas de adsorción no lineales; dicho comportamiento se atribuye a un mecanismo de adsorción competitiva. Se

sugiere que posiblemente, debido a su pequeño tamaño, los cationes orgánicos de tetrametilamonio (TMA) y benciltrietilamonio (BTEA) se encuentran aislados uno de otros, respectivamente, en la fase interlamina de la arcilla, lo que les imposibilita formar una fase de partición, actuando de esta manera como centros de adsorción independientes, lo que concuerda con el mecanismo propuesto de adsorción competitiva.

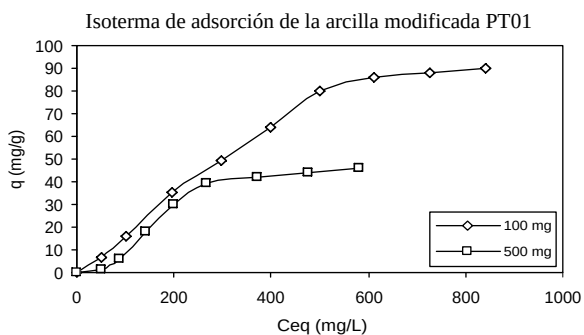


Figura 7. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt01.

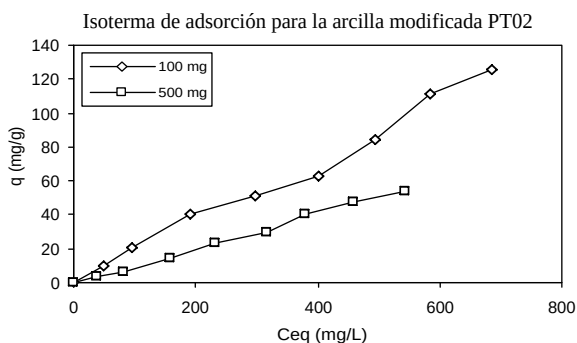


Figura 8. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt02.

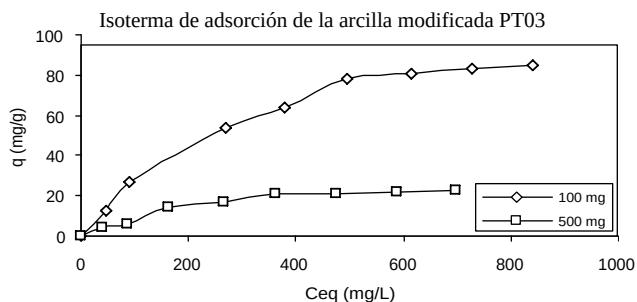


Figura 9. Isoterma de adsorción para la arcilla modificada Pt03.

En las figuras 10 y 11 se muestran la representación de los datos experimentales de las isothermas, de acuerdo con el modelo linealizado de la isoterma de Freundlich para las arcillas modificadas. Como se puede apreciar, la arcilla PT02 muestra la mayor tendencia lineal tanto en bajas como en altas concentraciones de fenol, lo que apoya la hipótesis de un mecanismo de adsorción por partición no competitivo mencionado previamente. Se observa, asimismo que las arcillas PT01 y PT03 muestran también una buena aproximación a la forma lineal de la ecuación de Freundlich en los cinco primeros puntos; esta aproximación es mayor en la PT03 que en la PT01. Para estas dos arcillas dos aspectos importantes se pueden discutir; la tendencia lineal es mucho más pronunciada cuando menor es la cantidad de adsorbente; y al mismo tiempo se observa, de las pendientes de las rectas, que a menor cantidad de arcilla se aprecia una mayor afinidad por el fenol. Estas dos observaciones fortalecen la idea de que los iones orgánicos pequeños como el tetrametilamonio o benciltrietilamonio forman sitios de adsorción específica en los espacios interlaminares de la arcilla, y a mayor separación entre estos centros de adsorción mejor es la adsorción producida.

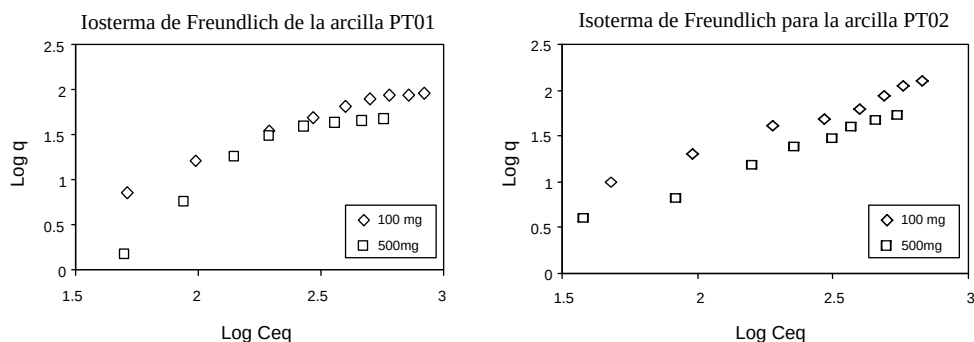


Figura 10. Isothermas de Freundlich para las arcillas PT0 (izquierda) y PT02 (derecha).

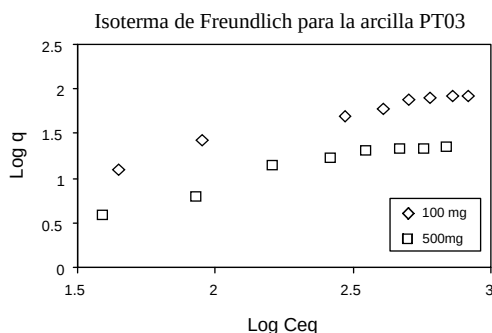


Figura 11. Isooterma de Freundlich para las arcilla PT03.

La representación de los datos experimentales, de acuerdo con el modelo linealizado de Langmuir, muestra resultados muy parecidos con los obtenidos en las figuras 12 y 13. Nuevamente en la arcilla PT02 se observa una relación lineal casi perfecta con el modelo de Langmuir, mientras que para las arcillas PT01 y PT03 la correspondencia lineal y también la capacidad de adsorción disminuyen conforme aumenta la cantidad de adsorbente en la solución. En la tabla 6 se resumen los distintos valores de los parámetros de Freundlich y Langmuir. La mayor correlación de los datos experimentales con el modelo de Langmuir parece indicar que el proceso de adsorción se produce a través de centros activos homogéneos y energéticamente equivalentes. Adicionalmente, dichos valores son congruentes con la mayor capacidad de adsorción de fenol de la arcilla PT02, como se reportó en un trabajo previo¹¹. Al mismo tiempo, hay concordancia lineal con los valores menores de q (parámetro de Langmuir) conforme aumenta la masa de adsorbente; esto último es especialmente relevante para las arcillas PT01 y PT03 para las cuales el parámetro de adsorción disminuye entre 4 y 35 veces al incrementarse en cinco veces la cantidad de adsorbente.

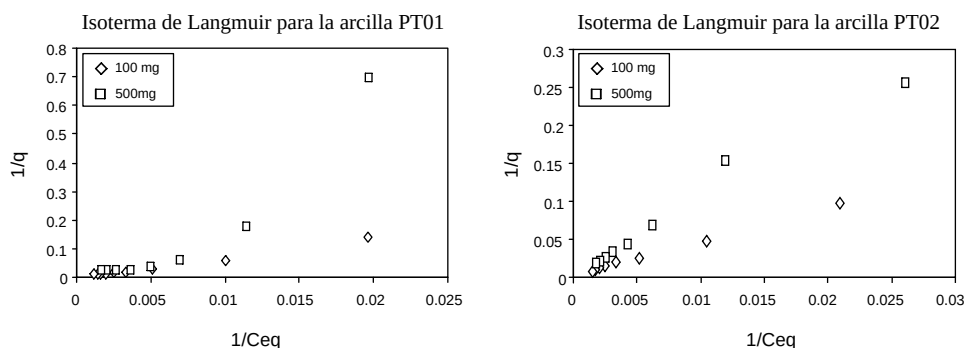


Figura 12. Isotermas de Langmuir para las arcillas PT01 (izquierda) y PT02 (derecha).

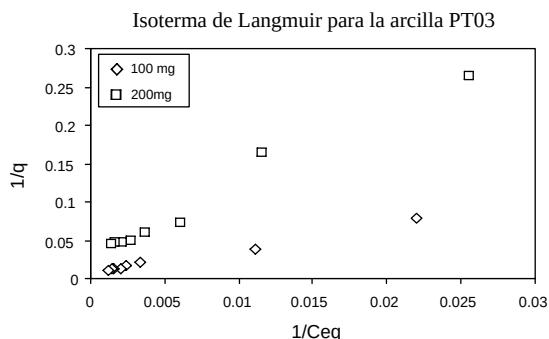


Figura 13. Isotermas de Langmuir para la arcilla PT03.

Tabla 6. Parámetros de Freundlich y Langmuir para las arcillas modificadas.

Parámetros de Freundlich				Parámetros de Langmuir		
Muestra (0,1 g)	$K_f \text{ (mg/g)(L/g)}^{1/n}$	$1/n$	R^2	$Q^\circ \text{ (mg/g)}$	$1/b \text{ (L/mg)}$	R^2
PT01	4,26	0,9196	0,9698	357,1	2,545	0,989
PT02	3,40	0,919	0,9878	384,6	1,745	0,996
PT03	1,25	0,6452	0,9779	133,3	422,3	0,99
Muestra (0,5 g)						
PT01	79,43	1,37	0,8723	9,43	335,18	0,882
PT02	12,58	1,03	0,9914	270,3	2,702	0,980
PT03	2,57	0,6463	0,9384	35,71	338,71	0,977

CONCLUSIONES

- A partir de una arcilla bentonita, se sintetizó tres (3) arcillas organofílicas por medio de intercambio catiónico a partir de distintas sales de amonio cuaternario. El mecanismo de intercambio entre los iones metálicos de las arcillas y los cationes orgánicos de amonio no está completamente establecido aún en la bibliografía; sin embargo, parece estar involucrado distintas etapas que incluyen la formación de una fase orgánica compuesta de monocapas (paralelas y verticales), bicapas y pseudotricapas.
- Las arcillas organofílicas presentan una mayor retención de fenol que la arcilla natural y de éstas la arcilla PT02, intercalada con hexadeciltrimetilamonio, presenta la mayor capacidad de adsorción.
- El mecanismo de adsorción en las arcillas organofílicas se presume estar fuertemente influenciado por la longitud de la cadena hidrocarbonada de la sal de amonio. Cadenas largas favorecen un mecanismo de partición e isothermas de adsorción lineales mientras que las cadenas de menor tamaño favorecen unas adsorciones competitivas e isothermas no lineales.
- Los resultados obtenidos alientan al estudio de adsorción de otros compuestos fenólicos con las arcillas organofílicas, las cuales pueden convertirse en efectivos adsorbentes de bajo costo relativo para tratar los residuos contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue financiado por el proyecto 152-2006-CONCYTEC-OAJ concedido por el Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología. Los autores deseamos agradecer a Norma Cuizano, a la Sección Química del Departamento de Ciencias de la PUCP y al Departamento de Química de la Facultad de Ciencias y Filosofía de la UPCH por el apoyo brindado en el desarrollo de este trabajo así como también al Laboratorio del Departamento de Química Aplicada de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad del País Vasco (San Sebastián) por el apoyo prestado en la caracterización textural de las muestras.

REFERENCIAS

1. Fang, H., Chen, O. *Water Research*, **1997**, 31, 2229-2242.
2. Jung, M., Ahn, K., Lee, Y., Kimb, K., Rhee, J., Park, J., Paeng, K. *Microchem J.*, **2001**, 70, 123.
3. Campos, J., Borges, R., Oliveira, F., Nobrega, R., *Water Research*, **2002**, 36, 95-104.
4. Mukherjee, S., Kumar, S., Misra, A., Fan, M. *Chem. Eng. Journal*, **2007**, 129, 133-142.
5. Yapar, S., Yilmaz, M. *Adsorption*, **2004**, 10, 287-298.
6. Forland, G., Blokhus, A. *J. Colloid and Interface Science*, **2007**, 310, 431-435.
7. Zhou, Q., Frost, R., He, H., Xi, Y., Liu, H. *J. Colloid and Interface Science*, **2007**, 307, 357-363.
8. Witthuhn, B., Pernyeszi, T., Klahre, P., Klumpp, E. *Applied Clay Science*, **2006**, 32, 179-189.
9. Bartelt, S., Burns, S., Smith, J. *J. Colloid and Interface Science*, **2003**, 266, 251-258.
10. El-Nahhal, Y., Safi, J. *J. Colloid and Interface Science*, **2004**, 269, 265-273.
11. Lazo, J., Navarro, A., Sun-Kou, M., Llanos, B. *Rev. Soc. Quím. Perú*, **2007**, 73, 3, 166-170.
12. Gales, M., Booth, R. *American Water Works Association*, **1976**, 68, 540.
13. Boufatit, M., Ait-Amar, H., McWhinnie, W. *Desalination*, **2007**, 206, 394-406.
14. Brunauer, S., Demming, I., Demming, S., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723.
15. Lagaly, G. *Clays and Clay Minerals*, **1982**, 30, 215.
16. Frost, R., He, H., Bostrom, T., Yuan, P., Duong, L., Yang, D., Xi, Y., Klopogge, T. *Applied Clay Science*, **2006**, 31, 262-271.
17. Lee, S., Kim, Y. *Colloids and Surface A: Phys. Eng. Aspects*, **2002**, 211, 1-26.
18. Groisman, L., Rav-Acha, C., Gerstl, Z. *Applied Clay Science*, **2004**, 24, 159-166.
19. Upson, R., Burns, S. *J. Colloid and Interface Science*, **2006**, 297, 70-76.

ESTUDIO FRACTOGRÁFICO Y MICROCRISTALINO DE LA PASTA DE LA CERÁMICA NASCA

Alcides López Milla,^{a,b*} Julio Santiago Contreras^{a,c}

RESUMEN

En este trabajo se reporta el estudio morfológico y microscópico de fragmentos de 10 vasijas cerámicas provenientes de la cultura Nasca. El estudio morfológico de la pasta, realizado con un microscopio estéreo de 20X, sugiere que durante la fase V de la evolución de Nasca, se logró el mayor grado de tecnificación o dominio en la elaboración de estas pastas. Los resultados obtenidos por la microscopía electrónica de transmisión ha detectado la presencia de illita en todas las muestras, lo que sugiere que la temperatura de cocción a la que fueron sometidos los fragmentos analizados no superó los 800°C.

Palabras clave: cerámicas, Nasca, microscopía electrónica de transmisión.

FRACTOGRAPHIC AND MICROCRYSTALLINE STUDY OF NASCA CERAMICS PASTE

ABSTRACT

The fractographic and microcrystalline study of the paste of 10 samples from Nasca pottery is reported. The fractographic study, using a stereo microscope (x20), indicates that during the phase V of Nasca evolution the highest level of technique was reached. Illite was detected by transmission electron microscope and electron diffraction, suggesting the firing temperature in the preparation of the ceramics did not exceed 800°C.

Key words: ceramics, Nasca, paste, transmission electronic microscopy

INTRODUCCIÓN

El arte y la tecnología de la cerámica fueron algunas de las manifestaciones culturales más destacadas de muchas culturas prehispánicas. Algunas de ellas realizaron y decoraron su cerámica de modo tal que reflejaron en ella su modo de vida y sus costumbres. Así, a través de esas representaciones se ha llegado a conocer mucho más de ellos que lo que se podría descubrir solo a través de estudios arqueológicos rigurosos. Para su análisis se toman en cuenta la forma, acabado superficial y la composición de la pasta a simple vista, permitiendo clasificar a determinada cultura lo que nos da un diagnóstico valioso para poder comparar secuencias de los períodos y relaciones sociales tanto en el exterior como en el interior. Sin embargo, muchas veces las diferencias de pasta de uno a otro cerámico se ven iguales a simple vista con mínimas diferencias. En este caso es necesario recurrir a técnicas analíticas para

^{a*} Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Lima 41, Perú, alopez@ipen.gob.pe

^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima 25, Perú

^c Fac. Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1, Perú

encontrar características específicas entre cerámicos que permitan correlacionar la pertenencia a una cultura o su procedencia, dando información de los intercambios culturales y comerciales ocurridos¹.

En el análisis de un cerámico se debe diferenciar el estudio de los pigmentos utilizados y de los componentes de la pasta. Para un estudio de procedencia, generalmente se analiza las diferencias encontradas en la composición elemental de la pasta de un gran grupo de cerámicos, empleando para ello herramientas estadísticas (análisis multivariado) en base a la identificación de ciertos elementos presentes en ellos²⁻⁴. Entre las técnicas analíticas que permiten la caracterización elemental de la pasta de cerámicos tenemos el Análisis por Activación Neutrónica (AAN)^{3,4}, la Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES)^{5,6} y la Espectrometría de Masas de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS)⁷⁻⁹. Estas técnicas son multielementales y tienen alta sensibilidad.

Adicionalmente, la pasta puede ser estudiada por diferentes técnicas que hacen uso de microscopios. Estas técnicas son variadas y tienen un carácter no destructivo; su fácil manejo y los bajos costos de la microscopía de luz^{1,10}, permiten realizar análisis de muestras o fragmentos de ellas. Se puede observar las características de la matriz, pero sobre todo la naturaleza y características de los agregados presentes en ella. De otro lado, la observación de láminas delgadas de la pasta entre 0,003 y 1.00 mm de espesor, a través de un microscopio con luz polarizada, constituye la técnica conocida como petrografía y permite identificar los minerales utilizados en su fabricación así como los procesos sufridos por los tratamientos térmicos¹⁰⁻¹³.

Otras técnicas microscópicas más sofisticadas son la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET); ambas técnicas dan información sobre la morfología de la pasta a escalas mucho más pequeña que la microscopía de luz. Adicionalmente, cuando la MEB y la MET están acoplados a un analizador elemental por espectroscopía de rayos X característicos (EDX) permite la caracterización de los elementos presentes en la zona de estudio^{11,14}. La MET permite también determinar la microestructura cristalina aprovechando la difracción de los electrones¹⁵. Es una técnica costosa, pero en cambio requiere de cantidades pequeñísimas de muestras, del orden de los μg y permite obtener información sobre los compuestos cristalinos presentes en los materiales estudiados. Es decir, se puede realizar una caracterización mineralógica de gran parte de ellos, así como estimar el tamaño de partícula, densidad, permeabilidad, porosidad, calidad de mezclado, calidad del calcinado, entre otras. Tanto la MEB como la MET se han empleado con éxito en numerosos estudios de identificación de muestras arqueológicas¹⁶⁻¹⁹. Hay que recalcar que la información obtenida por la difracción de electrones es complementaria con la información obtenida por la difracción de rayos X.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio morfológico de 10 fragmentos de vasijas cerámicas de la cultura Nasca, realizado por microscopía de luz y el estudio microcristalino de la pasta de dichos fragmentos por MET en sus modos de imagen y de difracción de electrones. La cultura Nasca se desarrolló a 49 km de la actual ciudad de Nasca (500 km al sur de Lima), sobre la cuenca del río Grande. Esta cultura floreció entre los años 200 y 800 D.C. Es particularmente conocida por los grandes geoglifos (líneas de Nasca)

encontrados en las pampas de Nasca. Su cerámica se caracterizó por el policromismo y su buen acabado, los que se clasifican en nueve fases de desarrollo. La cerámica Nasca, proveniente de los sitios de Marcaya y Cahuachi, está siendo actualmente estudiada por AAN y LA-ICP-MS^{4,20,21}.

PARTE EXPERIMENTAL

Origen de las muestras arqueológicas

Las muestras estudiadas corresponden a fragmentos de vasijas cerámicas halladas en la región costera del valle de Nasca, Ica, y fueron cedidos por el Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los códigos de las muestras que se usan en este trabajo son los mismos códigos del museo.

Análisis morfológico y fractográfico por microscopía de luz

Las zonas fragmentadas de las muestras fueron limpiadas con aire comprimido seco y filtrado; posteriormente, lavadas con un chorro de agua destilada y finalmente secadas. Se observaron estas zonas mediante un microscopio estereó MEIJI EMT de 20X y se registraron las imágenes con una cámara digital.

Preparación de las muestras para análisis por MET

Las muestras fueron limpiadas con aire comprimido para eliminar el polvo y material contaminante; la parte fracturada fue la zona elegida para la extracción de la muestra. Una vez elegida la zona representativa, se hizo un decapado de aproximadamente 0,5mm de espesor con ayuda de una fresa carburada de forma esférica de 2mm de diámetro, montado sobre un taladro miniatura de velocidad variable. La muestra a ser estudiada por MET fue preparada a partir del polvo obtenido con la fresa en la zona decapada de la muestra. Posteriormente se añadió agua para formar una suspensión y luego decantar las partículas más grandes. Una gota de esta suspensión fue colocada sobre una rejilla portamuestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de parlodion, dejándolo secar una hora a temperatura ambiente. La muestra se analizó con un Microscopio Electrónico de barrido-transmisión, STEM EM400 Philips, operando a 80kV,

Los análisis fueron realizados tanto en el modo **Imagen** como en el modo de **Difracción de Electrones de Área Selecta** (DEAS). En el análisis se miden las distancias interplanares de cada familia de planos de los componentes cristalinos de cada muestra y se relacionan con el tipo de fases cristalinas presentes²².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis morfológico y fractográfico por microscopía de luz

Las imágenes de las fracturas transversales de los fragmentos de la cerámica Nasca, pertenecientes a las fases II-VIII, son mostradas en las figuras 1 y 2. La muestra 2213 (fase II) presenta granos oscuros de aprox. 0,50mm de diámetro promedio y también granos oscuros de aprox. 0,05mm. La pasta es porosa y poco homogénea en su preparación, indicando un pobre dominio de la técnica alfarera.

Las muestras 2445 y 5085, pertenecientes a la fase III, presentan abundancia de granos oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,10mm. Se nota también la presencia de granos incoloros con aspecto de cuarzo de aprox. 1,00mm de diámetro. La pasta muestra ser homogénea en su preparación y en la calcinación.

Las muestras 2385 y 1584, pertenecientes a la fase IV, presentan granos oscuros aglomerados de hasta 3mm, predominando los granos oscuros entre 0,05 y 0,10mm. Se nota también la presencia de granos incoloros con aspecto de cuarzo de aprox. 0,50mm de diámetro. La pasta muestra ser poco homogénea en su preparación y en la calcinación.

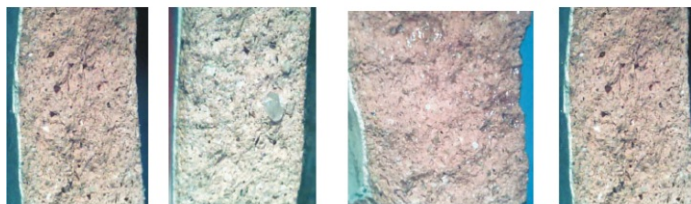
Las muestras 452 y 3918, de la fase V, presentan aglomerados de granos finos oscuros de menos de 1mm, abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,10mm. La pasta se presenta muy homogénea y cuidadosa en su preparación; la calcinación es muy homogénea y la porosidad muy baja. Estas cualidades y la fineza del trabajo demuestran un alto desarrollo de la técnica alfarera.

Las muestras 2210 y 490, de la fase VII, presentan aglomerados mayores a 5mm, mostrados con tonalidades diferentes al de la matriz, los mismos que sugieren indicar poco cuidado en la homogenización de la pasta al momento de su preparación. Se nota abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,10mm. La calcinación es bastante homogénea y la porosidad alta. Estas cualidades de la pasta demuestran poco dominio o cuidado en la fabricación.

La muestra 765, de la fase VIII, presenta abundancia de granos claros y oscuros que se encuentran en un rango muy marcado entre 0,05 y 0,20mm. No se aprecian aglomerados de rango amplio, los mismos que sugieren indicar mucho cuidado en la homogenización de la pasta al momento de su preparación. La calcinación es muy homogénea y la porosidad baja, lo que muestra un buen dominio de la técnica alfarera.



Muestra 2213 (Periodo II)



Muestra 2445 (Periodo III)

... viene

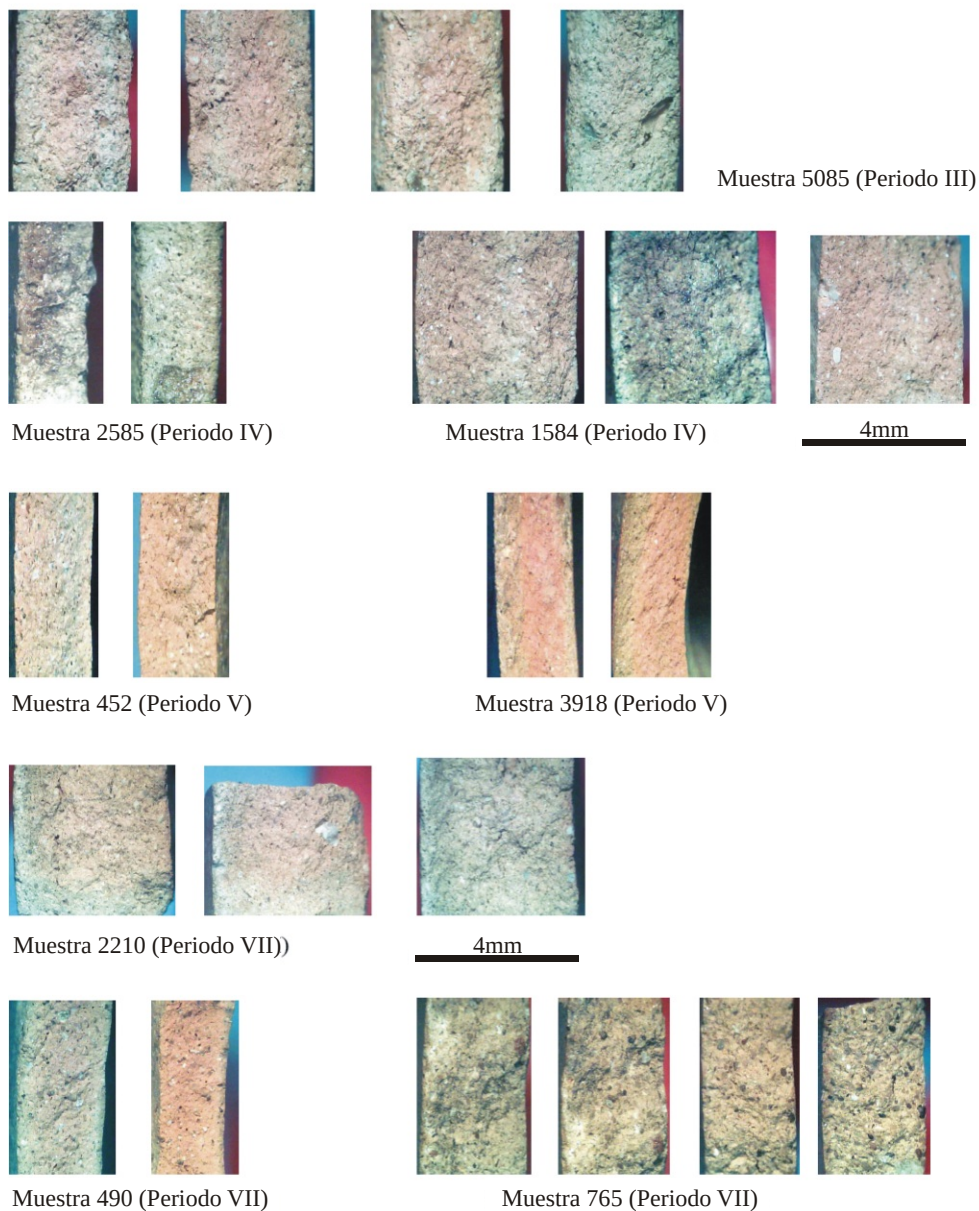
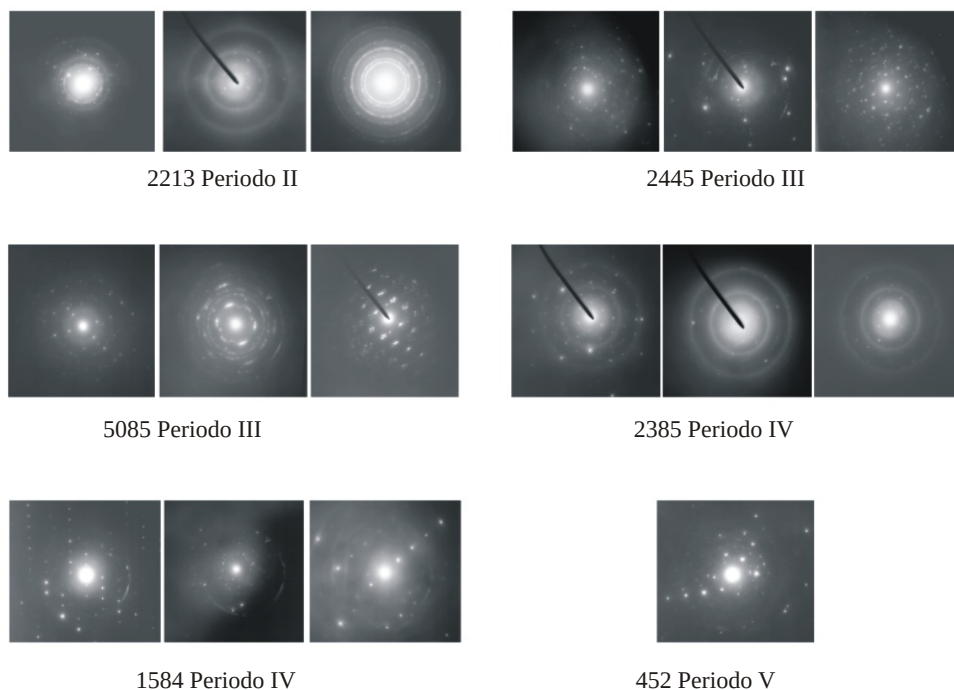


Figura 1. Fractografías, obtenidas a la misma amplificación con microscopio de luz, de fracturas diversas correspondientes a 10 fragmentos de cerámicas Nasca de las fases II-VIII.

Análisis de las muestras por MET

En el análisis de la muestra en el modo imagen, se pudo apreciar una gran cantidad de partículas de aspecto inorgánico de tamaño muy pequeño y algunos de forma acicular. La cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante el análisis de los patrones de difracción de electrones de área selecta aplicada en ellos, figura 2. A partir de estos patrones de difracción se han identificado un gran número de distancias interplanares, tabla 1. Estas distancias constituyen rasgos característicos de cada muestra, mientras más altos sean sus valores son más discretos entre ellos y pueden servir para identificarlos en la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDF ²². Con esta metodología se ha determinado los minerales mostrados en la tabla 2.

En todas las muestras se han encontrado componentes comunes como: el cuarzo, illita $[K_{0.5}(Al, Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2]$, y dos tipos de micas: la lepidonita (K-Mg-Fe-Al-Si-O-H₂O) y la lepidomelana (KMgAlFe_{2,3}O₁₃.86H₂O). La lepidomelana se ha encontrado en los fragmentos catalogados con criterios arqueológicos como pertenecientes a las fases tempranas (II-IV), mientras que la lepidonita se ha encontrado en fases posteriores (IV-VII). Algunos de los fragmentos también presentaban arcillas como la nontronita $(Na_{0.3}Fe_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$ y montmorillonita $((Na, Ca)_{0.3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O)$, y la ferripirofilita $(Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2.4H_2O)$.



(Figura 2)

sigue ...

... viene

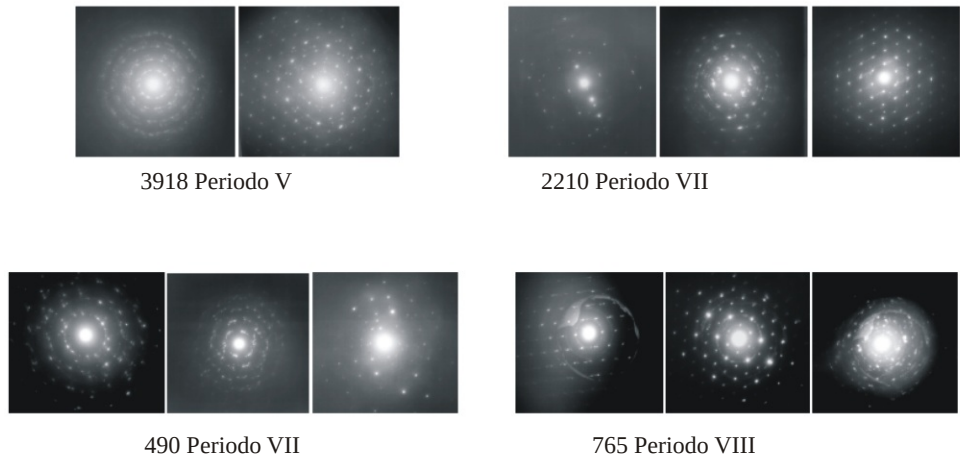


Figura 2. Patrones de difracción de electrones de área selecta de las diez muestras indicadas debajo de cada grupo de patrones.

Tabla 1. Distancias interplanares cristalinas de las muestras arqueológicas (nm)

2213					2445			5085				2585		
4,17	2,75	4,73	2,25	4,09	5,18	4,08	5,62	3,89	4,40	3,52	4,35	4,20	3,85	4,44
3,56	2,39	4,25	1,94	3,56	4,79	3,64	4,18	3,39	4,27	3,39	4,16	3,73	3,18	2,51
3,48	2,10	3,63	1,38	2,84	4,47	3,49	3,92	2,86	4,07	2,99	3,79	2,47	2,86	2,15
3,38	2,05	3,17	1,11	2,35	4,06	3,10	3,77	2,72	3,85	2,27	3,68	2,16	2,72	2,00
3,13	1,99	2,71	0,98	2,30	3,86	2,80	3,56	2,51	3,77	2,22	3,44	1,96	2,31	1,94
2,95	1,87	2,62	0,91	2,24	3,58	2,73	3,34	2,36	3,69	2,09	3,31	1,76	2,22	1,77
2,90	1,80	2,40	0,88	2,03	3,29	2,47	3,08	2,22	3,44	2,07	3,19	1,61	2,03	1,65
2,68	1,78	2,13	0,85	2,01	2,76	2,39	2,80	2,01	3,27	2,03	3,05	1,51	1,87	1,48
2,56	1,70	1,95	2,25	1,97	2,54	1,96	2,43	1,93	3,15	1,98	2,96	1,41	1,61	1,44
2,33	1,64	1,81	1,94	1,95	2,46	1,76	2,37	1,88	2,95	1,79	2,87	1,21	1,58	1,26
2,25	1,62	1,76	1,38	1,88	2,32	1,69	2,16	1,80	2,65	1,76	2,73	1,16	1,44	1,20
2,10	1,50	1,71	1,11	1,73	2,24	1,54	2,10	1,76	2,55	1,73	2,45	1,09	1,39	1,12
2,02	1,47	1,67	0,98	1,55	2,16	1,52	2,06	1,66	2,50	1,68	2,33	0,95	1,27	0,98
1,93	1,42	1,61	0,91	1,52	2,07	1,43	1,96	1,54	2,37	1,49	2,13	0,73	1,21	0,87

1584	452	3918	2210	490	765						
5,86	3,55	4,10	4,30	4,41	4,34	3,27	6,20	4,37	6,16	4,41	4,29
3,89	3,23	3,34	3,80	3,59	3,71	2,42	3,87	3,80	4,32	3,26	4,18
3,62	1,76	2,90	3,64	3,19	3,22	1,95	3,78	3,60	3,72	2,52	3,84
2,92	1,60	2,50	2,75	2,51	3,00	1,90	3,66	3,29	3,42	2,44	3,64
2,84	1,29	2,20	2,51	2,41	2,50	1,63	3,26	3,11	3,22	2,22	3,34
2,50	1,26	2,05	2,30	2,28	2,19	1,34	3,11	2,79	3,09	1,76	2,39
2,36	1,09	1,82	2,16	2,18	2,14	1,26	2,88	2,49	2,95	1,71	2,15
2,23	1,06	1,80	2,08	1,74	2,09	1,22	2,71	2,34	2,74	1,66	2,00
2,15	0,88	1,77	1,99	1,65	1,93	1,13	2,56	2,15	2,44	1,48	1,92
2,09	0,78	1,69	1,83	1,59	1,87	1,12	2,46	2,06	2,34	1,35	1,84
2,00	0,66	1,66	1,65	1,47	1,83	1,08	2,41	1,99	2,17	1,27	1,60
1,87	2,71	1,64	1,61	1,45	1,75	1,05	2,23	1,91	2,05	1,23	1,50
1,78	1,89	1,47	1,58	1,27	1,69	1,02	2,06	1,80	2,00	1,18	1,46
1,67	1,36	1,43	1,55	1,25	1,66	1,00	1,98	1,68	1,90	1,10	1,43

La presencia de illita en todas las muestras analizadas sugiere que en el proceso de cocido de dichas cerámicas no se alcanzó los 800°C, porque a esta temperatura la illita cambia de fase ²³. Sin embargo, cuando los artefactos cerámicos se cuecen en hornos artesanales la temperatura que se alcanza es bastante variada, pudiendo encontrarse diferencias hasta de 250°C en un solo proceso, haciendo que no todas los artefactos tengan las mismas condiciones de cocido ni los mismos resultados ²⁴. De otro lado, los componentes de las pastas, deducidos por MET, no nos permiten obtener conclusiones sobre la variación en el empleo de la materia prima.

Tabla 2. Muestras analizadas y materiales cristalinos que muestran coincidencia con las distancias interplanares encontradas experimentalmente.

Muestra	Periodo	Materiales cristalinos
765	VIII	Cuarzo, Illita, $Pb_8Bi_6S_{17}$, CaO, $CaFeO_2$, $3K_2S_2O_3 \cdot H_2O$, Mn_3GaNO_5 , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$
490	VII	Cuarzo, Illita, Ferripirofilita, Nontronita, $Pb_3FeSi_3O_{10}(Cl,OH)$, $(Pb,Mo)_8O_8C_{12}$
2210	VII	Cuarzo, Illita, Lepidolita, $NaMgAlSiO_2(OH)H_2O$, Montmorillonita
3918	V	Cuarzo, Illita, Lepidolita
452	V	Cuarzo, Illita, Lepidolita, Hg_2OCl , Fucalita
1584	IV	Cuarzo, Illita, Nontronita, Ferripirofilita, Lepidolita
2385	IV	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, Lepidolita
5085	III	Cuarzo, Illita, Lepidomelana
2445	III	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, $2MgHBO_3$, $Ca_4B_{10}Si_2O_{23} \cdot 5H_2O$, Be_2SiO_4
2213	II	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, $2MgHBO_3$, $Ca_4B_{10}Si_2O_{23} \cdot 5H_2O$, Be_2SiO_4

CONCLUSIONES

A partir de las muestras analizadas se puede apreciar rasgos característicos que nos indican una tendencia morfológica estrechamente vinculada al dominio de la técnica alfarera, ya sea en los criterios para la elaboración de la pasta, como en la determinación de la calidad de las materias primas. La cerámica proveniente de la fase V es la que presenta una pasta más homogénea y tamaño de partículas pequeños en comparación con la cerámica de las otras fases de esta cultura, lo que evidencia del amplio dominio de la técnica alfarera alcanzado en esta fase.

De modo sugerente y teniendo en cuenta la apreciación de la calidad del material cerámico producido por los antiguos pobladores de Nasca, podemos decir que el grado de tecnificación o dominio en la elaboración de estas pastas se situarían en la siguiente secuencia de periodos: II, III, VIII, VI, IV, VII y V.

Gracias a los resultados obtenidos por MET se ha podido estimar la temperatura de cocción (800°C) a la que fueron cocidos los fragmentos analizados.

AGRADECIMIENTOS

Al Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por proporcionar las muestras. Al Ing. Javier Gago del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del IPEN por el cálculo de las distancias interplanares. Al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento parcial a este proyecto: CRP PER13058.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sanhueza L., Falabella F., Fonseca E., Andonie O., Aplicación de análisis de pastas microscópicas, petrográficos y de composición de elementos químicos al problema de la procedencia de cerámica en el periodo alfarero temprano de Chile central y Cuyo, Argentina, *Estudios Atacameños*. 2004; 28: 121-132.
2. Barone G., Lo Giudice A., Mazzoleni P., Pezzino A., Barilaro D., Crupi V., Triscari M., Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from Messina, Catania, Lentini and Siracusa (Sicily), *Archaeometry*, 2005; 47: 745-762.
3. Vinagre U., Latini R., Bellido A., Buarque A., Borges A., Ancient Ceramic Analysis by Neutron Activation in Association with Multivariate Methods, *Braz. J. Phys.*, 2005; 35: 779-781.
4. Vaughn K., Neff H., Moving beyond iconography: Neutron activation analysis of ceramics from Marcaya, Perú, an early domestic Nasca site, *J. Field Archaeol.*, 2000; 27: 75-90.
5. Feliu M., Edreira M., Martín J., Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics, *Anal. Chim. Acta*, 2004; 502: 241-250.
6. Pérez-Arantegui J., Uruñuela M., Castillo J., Roman Glazed Ceramics in the Western Mediterranean: Chemical Characterization by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry of Ceramic Bodies, *J. Archaeol. Sci.* 1996; 23: 903-914.
7. James W., Dahlin E., Carlson D., Chemical compositional studies of archaeological artifacts: Comparison of LA-ICP-MS to INAA measurements, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2005; 263: 697-702.
8. Speakman R., Neff H., The Application of Laser Ablation-ICP-MS to the Study of Archaeological Materials--An Introduction. En *Laser Ablation-ICPMS in Archaeological Research*, R. Speakman, H. Neff Editors. University of New Mexico Press, Albuquerque, 2005, p. 1-14.
9. Pillay A., Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS?, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001; 247: 593-595.
10. Cremona M., Baldini M., Díaz A., Caracterización petrográfica de una muestra de pastas aguada. Variaciones de manufactura y tipológicas, *Chungará (Arica)*, 2004; 36 Supl. Espect 2.
11. De la Fuente G., Kristcautzky N., Toselli G., Riveros A., Petrología cerámica comparativa y análisis composicional de las pinturas por MEB-EDS de estilo Aguada Portezuelo (ca. 600-900 DC) en el valle de Catamarca (Noroeste Argentino), *Estudios Atacameños*, 2005; 30: 61-78.

12. Stoltman J., Marcus J., Flannery K., Burton J., Moyle R., Petrographic evidence shows that pottery exchange between the Olmec and their neighbors was two-way, *Proceed. Nat. Acad. Sci.*, 2005; 102: 11219–11223.
13. Cau M., Day P., Baxter M., Papageorgiou I., Iliopoulos I., Montana G., Exploring automatic grouping procedures in ceramic petrology, *J. Archaeol. Sci.*, 2004; 31: 1325–1338.
14. López A., Nicolás G., Mateo M., Piñón V., Ramil A., Yáñez A., Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS), *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 2005; 44: 373–378.
15. Deeb C., Walter P., Castaing J., Penhoud P., Veyssière P., Transmission electron microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.* 2004; 79: 393–396.
16. López A., Olivera de Lescano P. Caracterización de pigmentos de material arqueológico de la Cultura Chíncha por fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, *Rev. Soc. Quím. Per.*, 2007; 73: 3–17.
17. Liu K., Chan H., Notis M., Pigott V., Analytical electron microscopy of early steel from the Bacqah valley, Jordan. *Microbeam Analysis*, 1984: 1–3.
18. Ownby M., Ownby C., Miksa E., Use of scanning electron microscopy to characterize schist as a temper in Hohokam pottery, *J. Archaeol. Sci.*, 2004; 31: 31–38.
19. Campos G., Malheiros M., Solorzano G., Microanalytical study of a ferrous agricultural tool recovered from a historical site in Rio de Janeiro, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.*, 2004; 79: 315–318.
20. Clados C., Monkey and death: A Nasca textile of the Linden-Museum Stuttgart, *Tribus*, 2005, 54: 71–88.
21. Vaughn K., Neff H., Tracing the clay source of Nasca polychrome pottery: results from a preliminary raw material survey, *J. Archaeol. Sci.*, 2004; 31: 1577–1586.
22. Vaughn K., Conlee C., Neff H., Schreiber K., A compositional analysis of nasca pigments: implications for craft production on the prehispanic south coast of Peru, in *Laser Ablation ICP-MS: A New Frontier in Archaeological Characterization Studies*, R. Speakman, H. Neff Editors, University of New Mexico Press, Albuquerque. 2005.
23. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.
24. Jordán M., Sanfeliú T., De la Fuente C., Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies, *Appl. Clay Sci.*, 2001; 20: 87–95.
25. Salazar J., López E., Vreeland J., Medida de las temperaturas de un horno artesanal de Mórrope, departamento de Lambayeque, utilizado para la fabricación tradicional de alfarería, *Bull. Inst. Fr. Études Andines*, 1993; 22: 685–699.

EFFECTO DE AMINOÁCIDOS SOBRE LA OXIDACIÓN DE VITAMINA C INDUCIDA POR ION CÚPRICO

Óscar Reátegui Arévalo¹, Alejandro Fukusaki Yoshizawa² y Emilio Guija Poma^{1*}

RESUMEN

Se ha estudiado la cinética de oxidación del ascorbato por ion cúprico a pH 7,4 en presencia de glicina, histidina y cisteína. Los aminoácidos antes citados inhiben este proceso a través de mecanismos que implicarían su interacción con el metal de transición, impidiendo, de esta manera, la reducción del cobre por el ascorbato e inhibiendo la generación de especies reactivas de oxígeno. La cisteína inhibe la oxidación del ascorbato mediante un proceso que es similar al mostrado por el EDTA. La acción inhibitoria que ejerce la histidina es dependiente del pH, habiendo mostrado un mayor efecto a pH 8,0.

Palabras clave: oxidación de ascorbato, aminoácidos, cobre, radicales libres.

ABSTRACT

The oxidation kinetics of ascorbate by cupric ions has been studied at pH 7,4, in the presence of glycine, histidine and cysteine. The mentioned aminoacids inhibit this process through mechanisms that imply their interaction with transition metal, not allowing the reduction of copper by ascorbate and inhibiting the generation of reactive oxygen species. Cysteine inhibits the oxidation of ascorbate by a process that is similar to the one shown by EDTA. The inhibiting action that is produced by histidine, is dependant of the pH, having shown a greater effect at pH 8,0.

Key words: oxidation of ascorbate, aminoacids, copper, free radicals.

INTRODUCCIÓN

La vitamina C es una sustancia hidrosoluble que el ser humano no la sintetiza por carecer de las enzimas necesarias para dicho propósito; en tal sentido, debe incorporarla necesariamente en su dieta^{1,2,3}. Esta vitamina cumple múltiples funciones en el organismo: participando en la síntesis de colágeno, absorción del hierro no hemínico, síntesis de carnitina, síntesis de sales biliares, síntesis de esteroides, etc.^{1,2}.

El ácido ascórbico es un compuesto con una eficiente capacidad de reducción que, a través de la pérdida secuencial de un electrón, se transforma en ácido semideshidroascórbico y ulteriormente en ácido deshidroascórbico, disminuyendo paralelamente su potencial estándar de reducción. En medio acuoso predomina el L-deshidroascórbico presentándose en la forma de especie bicíclica hidratada. Tiene la propiedad de formar complejos con metales como: manganeso, fierro, cobre, níquel, cobalto, plata y oro, cuyas velocidades de reacción son dependientes del pH y de la naturaleza del complejo formado⁴.

¹ Facultad de Medicina - Universidad Científica del Sur.
Cantuarias 385, Miraflores, Lima 18 - Perú.

² Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima - Perú.

* eguija@ucsur.edu.pe

El efecto tóxico que la vitamina C ejerce a nivel celular, se incrementa considerablemente en presencia de metales de transición, como el Cu-II; esta asociación ocasiona la oxidación del ascorbato que ocurre con la previa reducción del Cu-II² y la formación de peróxido de hidrógeno; en una siguiente etapa, el peróxido de hidrógeno reacciona con el Cu-I generando el radical hidroxilo, el cual puede reaccionar indiscriminadamente con diversas biomoléculas causando daño a nivel celular^{5,6}. Sustancias como el EDTA, tienen la propiedad de interaccionar con el Cu-II e inhibir la oxidación de la vitamina C; asimismo, otros compuestos, como la tiourea o manitol, evitan el efecto nocivo que eventualmente podrían ocasionar los radicales libres generados por la oxidación del ascorbato⁷.

Los metales de transición son catalizadores muy eficientes, especialmente en reacciones de tipo rédox, por cuyo motivo, es probable que un gran número de reacciones de autooxidación en realidad sean reacciones catalizadas por metales⁸; el dianión ascorbato es la única especie de ascorbato que sufriría significativamente un proceso de autooxidación⁹; a pH 7,4 la tasa de autooxidación está determinada por la presencia de Asc²⁻.

La oxidación del ascorbato por iones cúpricos se realiza con consumo de oxígeno y formación del radical hidroxilo; en este proceso se produce la formación de un complejo del ion metálico con el ácido ascórbico en la etapa de pre-equilibrio, siendo la velocidad de reacción dependiente del pH. La acción catalítica del Cu-II sobre la oxidación del ácido semideshidroascórbico por oxígeno molecular, es mayor que el ejercido por el Fe-III en medio ácido¹⁰.

El radical ascorbato tiene un electrón desapareado en un sistema- altamente des-localizado, siendo un radical libre poco reactivo; hecho que lo torna en un eficiente antioxidante, teniendo un potencial de reducción menor que los radicales hidroxilo, alcoxilo, peroxilo, urato y tocoferoxilo; a diferencia de otros antioxidantes, el radical ascorbato, como el deshidroascorbato, tienen la ventaja de ser reducidos en una reacción inversa a ascorbato⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos químicos.- El fosfato monopotásico, vitamina C, histidina, glicina, cisteína, sulfato cúprico y etilendiaminotetracético (EDTA) se adquirieron de la Merck Darmstadt.

Métodos.- La reacción de oxidación de la vitamina C se realizó determinando la variación de la absorbancia a 265 nm en un espectrofotómetro Spectronic modelo Genesys 6, al que se le adaptó una impresora¹¹. El medio de ensayo estuvo constituido por tampón fosfato de potasio 50 mM pH 7,4, sulfato cúprico 0,025 mM, ascorbato 0,020 mM y el aminoácido (glicina, histidina o cisteína) en las concentraciones que se indican en los gráficos correspondientes. La reacción se inició mediante la adición de sulfato cúprico y se grabó la disminución de la densidad óptica a 265 nm.

Para observar el efecto del pH sobre la oxidación del ascorbato por iones cúpricos en presencia de histidina, se preparó un medio de ensayo constituido por tampón citrato 50 mM, en un rango de pH comprendido entre 3,9 y 8,0; la concentración de histidina fue de 0,050 mM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La oxidación del ascorbato por acción de iones cúpricos genera radicales hidroxilo; este proceso puede inhibirse por acción de la catalasa, enzima que tiene la propiedad de descomponer el peróxido de hidrógeno que se genera en la reacción antes citada, impidiendo de esta manera la formación de radicales hidroxilo; asimismo, el EDTA, compuesto de conocida acción quelante, impide la generación de radicales libres por la propiedad que tiene de ligarse al cobre^{4,7}.

Los radicales hidroxilo generados por el sistema ascorbato/Cu-II producen daño celular ya que tienen la propiedad de reaccionar con componentes celulares como: proteínas, lípidos, carbohidratos y ADN, por cuyo motivo es necesario que el ser humano disponga de una eficiente defensa antioxidante que le permita protegerse de estos efectos nocivos¹². La presencia de aminoácidos en los microambientes en que ocurre la interacción de vitamina C con iones cúpricos, podría afectar de alguna manera la generación de radicales libres. Con la finalidad de observar el comportamiento de aminoácidos como glicina, histidina y cisteína, sobre la oxidación del ascorbato por iones cúpricos, se prepararon medios de reacción a pH 7,4, que permitiesen observar la modificación de la absorbancia a 265 nm, que es característica del ácido ascórbico.

En ensayos preliminares se ajustaron las condiciones experimentales con el propósito de establecer una concentración apropiada de ascorbato y de ion cúprico que permitiera observar adecuadamente la oxidación del ascorbato; de una manera análoga se calcularon las concentraciones de los aminoácidos materia del estudio. La vitamina C, en una concentración 0,02 mM en tampón fosfato a pH 7,4, se oxida en presencia de iones cúpricos proceso que es dependiente de la concentración del metal de transición. La adición de glicina en concentraciones comprendidas entre 50 y 300 M produce una inhibición de la oxidación del ascorbato a través de una reacción que obedece a una cinética de primer orden, conforme se aprecia en la figura 1, en la que se grafica el logaritmo de la concentración residual de vitamina C en función del tiempo. En un gráfico de recíproca simple, es decir, cuando se grafica la inversa de la constante de velocidad de las reacciones antes citadas en función de la concentración de glicina, se obtiene una recta, tal como se observa inserto en la figura 1. La adición de cloruro de sodio en concentraciones comprendidas entre 1,0 y 5,0 mM, no modificaron de manera alguna el efecto ejercido por la glicina.

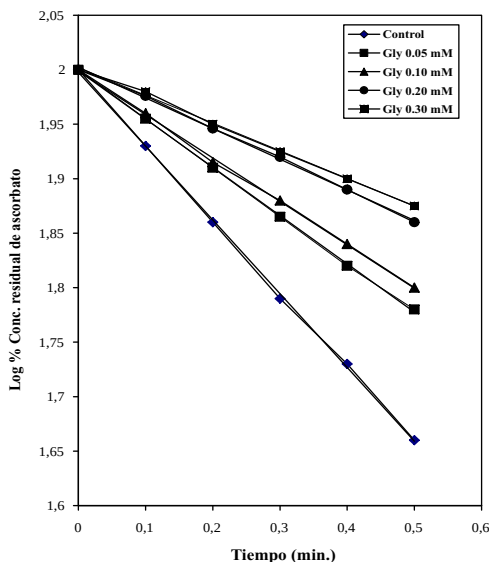


Figura 1. Efecto de la glicina sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II.

La glicina ejerce un efecto protector de la oxidación del ascorbato por iones cúpricos y, como consecuencia de ello, disminuye la generación de radicales hidroxilo; es probable que esta acción haya ocurrido como consecuencia de la formación del complejo constituido por glicina y cobre, de tal manera que no se dispondría de Cu-II para oxidar el ascorbato y formar radicales hidroxilo. Se ha mostrado que la glicina ligada al Cu-II puede formar un complejo $[\text{Gly-Cu}]^+$ cuyo pico de máxima absorción es a 732 nm, mientras que el complejo $[\text{Cu-Gly}_2]$ tiene un pico máximo a 624 nm¹⁶. Asimismo, se ha sugerido que se formaría un complejo de bis-glicinato-Cu-II, que tendría una estructura tetracoordinada planar, en la cual las moléculas de agua estarían excluidas de las posiciones axiales del cobre¹⁶.

La utilización de concentraciones variables de histidina, comprendidas entre 25 y 150 M, en un medio de ensayo similar al anteriormente descrito, produce una inhibición de la oxidación del ascorbato de un modo que es linealmente dependiente de la concentración de la histidina. La linealidad del gráfico semilogarítmico se muestra en la figura 2; un análisis adicional de estos resultados se observa inserto en el mismo gráfico, en el que se grafica la inversa de la constante de velocidad en función de la concentración de histidina y donde puede apreciarse que existe una relación lineal del proceso antes citado, que es función de la concentración del aminoácido.

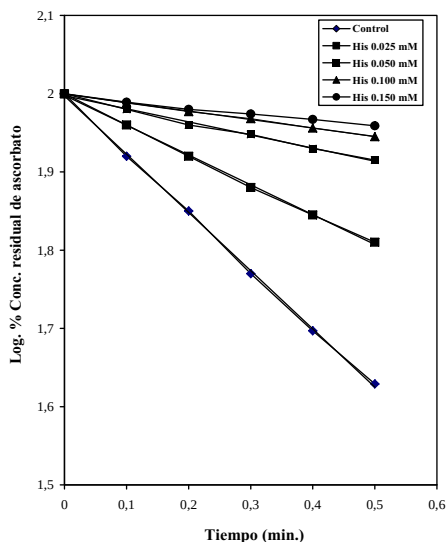


Figura 2. Efecto de la histidina sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II.

El pH modifica el efecto que ejerce la histidina sobre la oxidación de ascorbato por Cu-II; en la figura 3 se observa el comportamiento de la histidina en un rango de pH comprendido entre 3,9 y 8,0, donde se observa que, a medida que se incrementa el pH, el efecto protector de la histidina se torna cada vez mayor. Este efecto es linealmente dependiente de la concentración de histidina cuando el experimento se realiza a pH 8,0, conforme se ilustra en la figura 4.

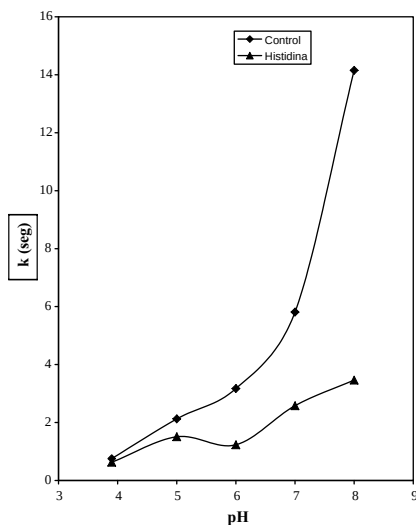


Figura 3. Efecto del pH sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II en presencia de histidina.

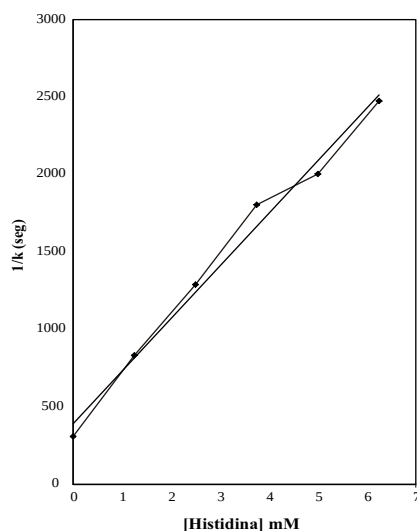


Figura 4. Efecto de la histidina sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II a pH 8.0.

El cobre reacciona con la histidina formando el complejo histidina/Cu-II, el cual posee una carga (+) simple. Existe cierta controversia sobre la estructura del complejo que se formaría cuando la histidina reacciona con el Cu-II; es probable que esta estructura corresponda a aquella en la que el metal interaccionaría con los grupos amino de dos aniones histidina en posición trans, formando con el cobre un plano tetragonal constituido por glicinato sustituido de una histidina y dos nitrógenos de otra molécula de histidina¹³.

La acetilcolinesterasa es una enzima que es inhibida considerablemente en un medio de ensayo integrado por ascorbato/Cu-II; la adición de EDTA o Detapac, en concentraciones equimoleculares o mayores que las de cobre, disminuye apreciablemente la inactivación de la enzima; asimismo, la incorporación de histidina produce una protección del 95% de la actividad enzimática¹⁵. La adición de peróxido de hidrógeno ocasiona una elevada inhibición de la acetilcolinesterasa, mientras que cuando se incorpora catalasa no se observa inhibición alguna.

Es probable que las diferencias que se observan, con respecto al efecto del EDTA y Detapac y aquél mostrado por la histidina, se produzcan a consecuencia de los diferentes potenciales rédox de sus complejos con el cobre, por cuyo motivo, el efecto protector que ofrece la histidina no podría atribuirse a una elevada eficiencia para captar radicales hidroxilo¹⁵. Nuestros resultados muestran que la histidina a pH 7,4 ejerce un efecto inhibitorio de la oxidación del ascorbato que es linealmente dependiente de la concentración del aminoácido. La formación de complejos de coordinación entre biomoléculas y metales de transición, a menudo compromete los orbitales-d del metal. Diversos compuestos con propiedades quelantes se han utilizado como herramientas para el estudio de la participación de metales de transición como agentes catalíticos en procesos oxidativos de radicales libres⁴.

El EDTA es un compuesto que tiene la propiedad de ligarse al Cu-II y formar un complejo de tipo quelato; la presencia de EDTA en un medio de reacción constituido por ascorbato y cobre, disminuye la oxidación del ascorbato a través de un proceso que es dependiente de la concentración de EDTA, conforme se ilustra en la figura 5, en la que puede apreciarse la linealidad del gráfico semilogarítmico. Una regraficación en recíproca simple se muestra incluida en dicha figura donde se observa que al representar $1/k$ en función de la concentración de EDTA, el valor de $1/k$ sufre un discreto incremento cuando la concentración de EDTA estuvo en un rango de concentración comprendido entre 150 y 250 M , pero muestra un inusitado aumento cuando la concentración de EDTA se eleva a 300 M , es decir, cuando su concentración es mayor a la concentración del Cu-II en el medio de reacción.

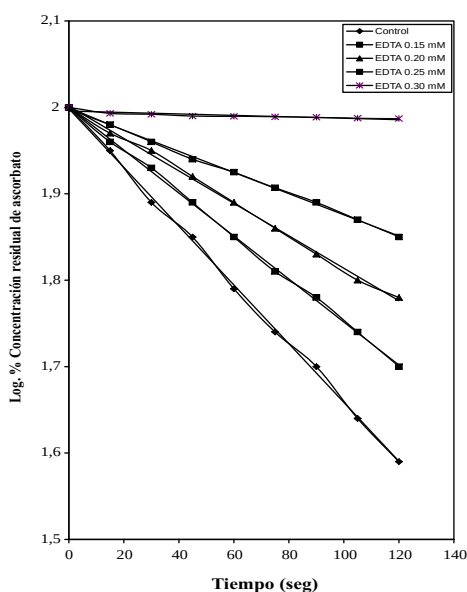


Figura 5. Efecto del EDTA sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II.

El cobre tiene la propiedad de ligarse a las apoproteínas de las LDL. La adición de histidina o EDTA impide la formación de “especies reactivas al ácido tiobarbitúrico” (TBARS) y de complejos LDL/Cu-II; asimismo, el EDTA inhibe la oxidación del ascorbato catalizada por cobre; en cambio, la histidina no tiene efecto alguno, lo que sugiere que el cobre, dentro del complejo con histidina, estaría disponible para catalizar la reacción, lo que no sucede cuando el cobre está ligado al EDTA. Probablemente, el efecto protector de la histidina, sobre la peroxidación de la LDL catalizada por cobre, no estaría solamente mediada por la acción quelante de los iones cúpricos de la fase acuosa¹⁴.

El aminoácido cisteína inhibió la oxidación del ascorbato cuando se utilizaron concentraciones comprendidas entre 125 y 312,5 μ M; este comportamiento como en los casos anteriores, se realizó a través de un proceso que es dependiente de la concentración de cisteína, conforme se aprecia en la figura 6. Una regraficación en recíproca simple se ilustra dentro de dicha figura, donde se aprecia un inusitado incremento de $1/k$ cuando la concentración de cisteína es mayor a 250 μ M.

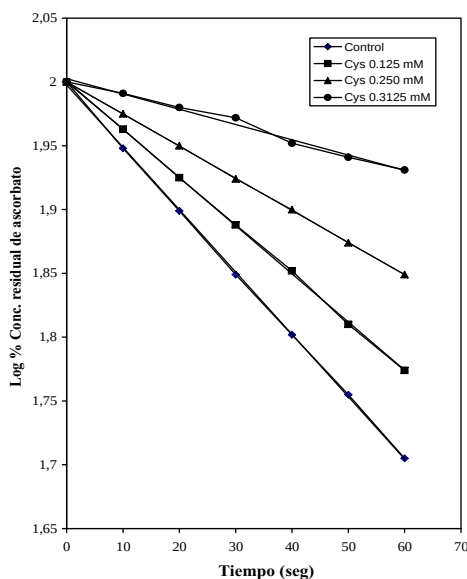


Figura 6. Efecto de la cisteína sobre la oxidación del ascorbato por Cu-II.

La adición de Cu-II a un medio conteniendo cisteína a pH 7,4 genera la formación de un complejo bis-cisteinato cuproso, lo que es confirmado por un análisis de EPR donde se muestra que el metal permanece reducido en el curso de la oxidación de la cisteína, retornando a la forma oxidada al final de la reacción; es decir, cuando toda la cisteína ha sido oxidada a cistina. También se ha observado que el Cu-II incrementa la tasa de reducción del azul de nitrotetrazolio y del citocromo c por acción de la cisteína bajo condiciones anaerobias, lo que sugiere que se realizaría a través de una directa reducción del aceptor por el complejo antes citado¹⁷.

Se ha observado que la oxidación catalítica del ascorbato por cobre se incrementa considerablemente por la presencia de aniones: cloruro, bromuro y yoduro¹⁸, generando peróxido de hidrógeno y radicales libres de oxígeno; en contraposición a este hallazgo se ha descrito que el cloruro de sodio inhibe la oxidación del ascorbato debido a que impide la interacción del cobre con el oxígeno¹⁹, así como la reacción que produce anión superóxido, peróxido de hidrógeno y radical hidroxilo, mediante un proceso que no inhibiría la interacción

del cobre con peróxido de hidrógeno y la formación del radical hidroxilo a partir del peróxido de hidrógeno formado anteladamente. Los resultados que hemos obtenido sobre la oxidación del ascorbato por iones cúpricos en presencia de cisteína, probablemente haya ocurrido como consecuencia de la competición que se habría establecido entre la cisteína y el ascorbato por el ion cúprico, por cuyo motivo es necesario realizar otros estudios que permitan describir de una manera más apropiada la oxidación del ascorbato por Cu-II.

CONCLUSIONES

- La oxidación del ascorbato por iones cúpricos, es inhibida en grado diverso por los aminoácidos glicina, cisteína o histidina.
- La histidina muestra un mejor efecto protector sobre la oxidación del ascorbato por iones cúpricos, que la glicina y cisteína.
- El efecto protector que la histidina ejerce sobre la oxidación del ascorbato, es dependiente del pH.

REFERENCIAS

1. Loria, C., Klag M., Caulfield L., Whelton P. Vitamin C status and mortality in US adults. *Am. J. Clin. Nutr.* 2000; 72:139-145.
2. Levine, M., Rumsey S., Daruwala R., Park JB., Wang Y. Criteria and recommendations for vitamin C intake. *JAMA* 1999; 281:1415-1423.
3. Barja de Quiroga, G. Radicales libres y antioxidants en: Bioquímica y Fisiopatología del estrés oxidativo. Cascales, M. España 1987.
4. Fornaro, A., Coichev, N. L-ascorbic acid: complexation and redox reactions with some transition metals ions. *Quim. Nova* 1998;21 (5); 642-650.
5. Balz, F. Natural antioxidants in human health and disease. Acad. Press Inc. New York 1994.
6. Halliwell, B., Gutteridge, JMC. Rol of free radicals and catalytic metal ions in human disease: an overview. *Methods Enzymol.* 1990; 186:1-85.
7. Inoue, H., Hirobe, M. Disulfide cleavage and insulin denaturation by active oxygen in the copper(II)/ascorbic acid system. *Chem. Pharm. Bull.* 1986; 34(3)1075-1079.
8. Miller, D.M., Buettner, G.R., Aust, S.D. Transition metals as catalysts of "autoxidation" reactions. *Free Radic. Biol. Med.* 1990; 8:95-108.
9. Williams, N.H., Yandell, J.K. Outer-sphere electron-transfer reaction of ascorbato anions. *Aust. J. Chem.* 1982; 35:1133-1144.
10. Buettner, G.R. In the absence of catalytic metals ascorbato does not autoxidize at pH 7: ascorbate as a test for catalytic metals. *J. Biochem. Biophys. Meth.* 1988; 16:2740.
11. Lewin, S. Vitamin C: Its molecular biology and medical potential. Academic Press, New York, 1976.

12. Troncoso, L. Guija, E. Radicales libres y envejecimiento. *Bol. Soc. Quim. del Perú* 2000; LXVI(1):33-51.
13. Fernández, M.C., Paniago, E., Carvalho, S. Copper (II) mixed ligands complexes of hydroxamic acids with glycine, histamine and histidine. *J. Braz. Chem. Soc.* 1997; 8(5):537-548.
14. Kusuya, M., Yamada, K., Hayashi, T., Funaki, C., Naito, M., Asai, K. y col. Role of lipoprotein-copper complex in copper catalyzed-peroxidation of low-density lipoprotein. *Biochim. Biophys. Acta* 1992; 1123:334-341.
15. Shinar, E., Navok, T., Chevion, M. The analogous mechanisms of enzymatic inactivation induced by ascorbate and superoxide in presence of copper. *J. Biol. Chem.* 1983; 258(24):14778-14783.
16. Hattori, T., Toraishi, T., Tsuneda, T., Nagasaki, S., Tanaka, S. Chemical exchange reaction of glycinate-copper(II) complex in water: A theoretical study. *J. Phys. Chem. A.* 2005; 109(45):10403-10409.
17. Peccil, L., Montefoschi, G., Musci, G., Cavallini, D. Novel findings on the copper catalysed oxidation of cysteine. *Amino Acids* 1997; 13(3-4):355-367.
18. Zhang, G., Chen, H. Chemiluminescence studies of the oxidation of ascorbic acid with copper(II) catalyzed by halide anions and its application to the determination of halide anions and ascorbic acid. *Anal. Sci.* 2000; 16:1317-1321.
19. Harel, S. Oxidation of ascorbic acid and metal ions as affected by NaCl. *J. Agric. Food Chem.* 1994; 42:2402-2406.

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL BERRO (*Nasturtium officinale*)

Addí Rhode Navarro Cruz, Ana Lilia Padilla Velazco, Rosa María Dávila Márquez, María del Rosario Pérez Tlahuis, Raúl Ávila Sosa Sánchez¹.

RESUMEN

Diferentes alimentos han asumido el estado de funcionales, debido a su capacidad para prevenir riesgos fisiológicos y el desarrollo de enfermedades crónicas; sus efectos positivos justifican su carácter funcional e incluso saludable; es por este motivo que se están estudiando sustancias naturales con capacidad antioxidante como la guayaba, el chile, el berro, las uvas, etc. El objetivo general de este trabajo fue evaluar el efecto antioxidante del berro (*Nasturtium officinale*). Se obtuvo dos extractos (oleosos y etanólico), y todos los extractos fueron caracterizados por las espectroscopias infrarrojas y UV-Visible. El ensayo antioxidante consistió en mantener el aceite con los extractos en condiciones de temperatura por un tiempo largo bajo la oscuridad, proporcionando la identificación de antioxidante por colorimetría. Otro estudio realizado fue la determinación de productos oxidados con un potente agente de oxidación. Se encontró que tanto el extracto oleoso como el etanólico presentaron actividad antioxidante. El análisis espectral reveló compuestos diferentes a la clorofila y sus derivados.

Palabras clave: berro, extractos, antioxidante natural.

ABSTRACT

Different foods have assumed the status of functional because of its ability to prevent physiological risks and development of chronic diseases; its positive effects justify their functionality and even healthy; it is for this reason that natural substances are being explored for its antioxidant capacity as guava, chili, watercress, grapes, etc. The overall objective of this study was to evaluate the effect of antioxidant watercress (*Nasturtium officinale*). We obtained two extracts (oily and ethanolic), and all the extracts were characterized by infrared and UV-VIS spectroscopies. The antioxidant trial consisted of maintaining the oil with the extracts in conditions of temperature by a long time, under the darkness providing the identification of antioxidant activity by colorimetry. Another study was the determination of oxidized products with a powerful agent of oxidation. It was found that both the extract oily as ethanolic showed antioxidant activity. The spectral analysis revealed compounds different to chlorophyll and their derivatives.

Key words: watercress, extracts, natural antioxidants.

INTRODUCCIÓN

El berro (*Nasturtium officinale*) es una planta herbácea, perenne, perteneciente a la familia de las crucíferas. Es común en Oriente, Europa y en América; es conocido ya desde la antigüedad, creciendo espontáneamente en las cercanías de casi todos los cursos de agua. Presenta principios activos como glucosinolatos, vitaminas A, C, B₂ y E; minerales como sodio, yodo,

¹ Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Edif. 142 Cd. Universitaria 18 Sur y Av. San Claudio. Col. San Manuel C.P. 72570 Puebla, Pue.
raul.avila@fcquim.buap.mx

hierro, fósforo y manganeso. Los glucosinolatos contribuyen al aroma y sabor de la planta y tienen un potencial como anticarcinogénicos. La hidrólisis de estos compuestos origina productos con actividad biológica con potencial antioxidante.^{1,2}

Los antioxidantes son un grupo de sustancias las que, en muy bajas concentraciones, tienen la capacidad de retardar significativamente el proceso de oxidación molecular mediante su propia oxidación. Estas sustancias tienen una amplia gama de aplicaciones que van desde la industria del plástico hasta la de los alimentos.³

En los últimos años se ha generado un interés por el estudio de antioxidantes de origen natural, los cuales se encuentran en una gran variedad de alimentos,⁴ ya que se ha demostrado una correlación entre la ingesta de este tipo de alimentos y la prevención del llamado estrés oxidativo que sufren todas las células del cuerpo.

El daño más importante que producen los oxidantes acumulados es la modificación química de las estructuras del núcleo celular, siendo que en ésta se encuentran las funciones de reproducción y crecimiento, y el origen de los trastornos propios del envejecimiento⁵.

El objetivo de este trabajo fue el de evaluar la actividad antioxidante de diferentes extractos obtenidos del berro originario de México.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de extractos

Se obtuvo muestras de berro procedentes del estado de Puebla, México, utilizándose la planta de forma fresca y entera. Fueron dos los tipos de extractos: uno oleoso y otro alcohólico, mediante destilación por arrastre de solventes y maceración alcohólica, respectivamente.⁶

Ensayo antioxidante

El ensayo antioxidante de los extractos fue realizado de acuerdo al método propuesto por Kikuzaki y Nakatani⁷, que consistió en colocar en tubos de ensayo una solución de ácido linolénico al 2,50%, 2ml de cada extracto obtenido (extractos y aceite), mezclándolo con buffer de fosfatos pH 7, seguido de 1,948ml de agua. Se agitaron y se sonificaron guardándose en oscuridad a 40°C. Se tomaron lecturas cada 2 horas, y por triplicado cada muestra, realizando una reacción con tiocianato de amonio y cloruro férrico para posteriormente leer, a una longitud de onda de 560nm, en un espectrofotómetro Hewlett-Packard Vectra XA.

Se realizó un estudio cinético utilizando la prueba de oxidación del aceite con peróxido de hidrógeno en presencia del extracto como inhibidor⁸. Se colocó en una celda de cuarzo en el espectrofotómetro, 2ml de la solución de ácido linolénico al 2,50% y 0,5ml de solución del extracto. Se agregó 0,5 L de peróxido de hidrógeno, grado reactivo, como oxidante; se siguió la reacción durante 60s a 416nm. Posteriormente se obtuvo espectros IR en un espectrofotómetro Perkin Elemer Spectrum One FT-IR⁹.

Análisis de datos

Los datos obtenidos fueron comparados por análisis de varianza y los resultados significativos fueron analizados mediante la prueba de LSD, utilizando el programa SPSS versión 10,5 con un grado de confianza del 95%.¹⁰

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación antioxidante

Los resultados del ensayo antioxidante se muestran en la figura 1, en la que se observa la oxidación del aceite en función del tiempo, y la prevención de la oxidación cuando se le agregaron tanto el extracto oleoso como el alcohólico. Se encontraron diferencias significativas ($p > 0,05$) siendo el extracto oleoso el que presentó una mayor actividad antioxidante con respecto del alcohólico

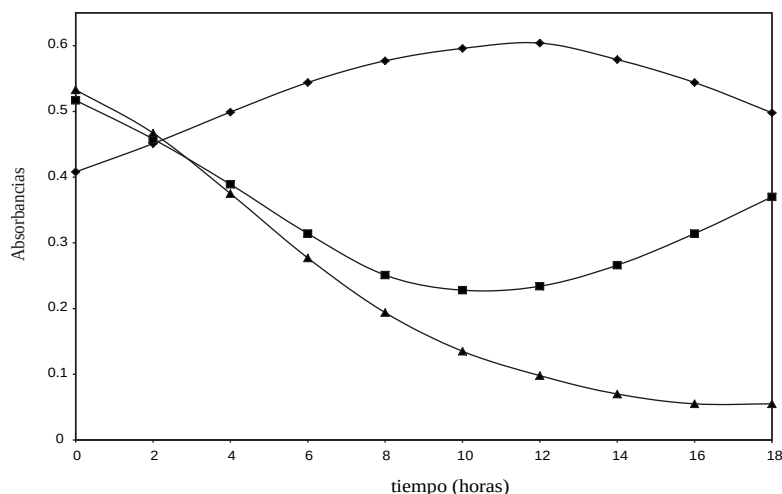


Figura 1. Curvas de oxidación del ácido linoleico normal (◆) y adicionado con el extracto oleoso (■) y alcohólico (▲) del berro durante 18 horas a 40°C.

Estudio cinético por oxidación con peroxido de hidrógeno

Al realizar el estudio cinético de los extractos oleoso y alcohólico del berro en presencia de ácido linoleico se encontró que la longitud de onda de mayor absorción fue de 415nm, en donde se observa (figura 2) que el extracto alcohólico contiene la menor cantidad de productos de oxidación lo que provoca una menor oxidación del aceite. El análisis estadístico reflejó diferencias significativas ($p > 0,05$) entre las tres condiciones ensayadas. Y aunque muestra una tendencia de comportamiento diferente al del ensayo antioxidante, se debe a que en la extracción alcohólica se obtuvo una mayor cantidad de compuestos antioxidantes en relación a la fase oleosa, lo que comprueba la complementariedad de ambas pruebas.

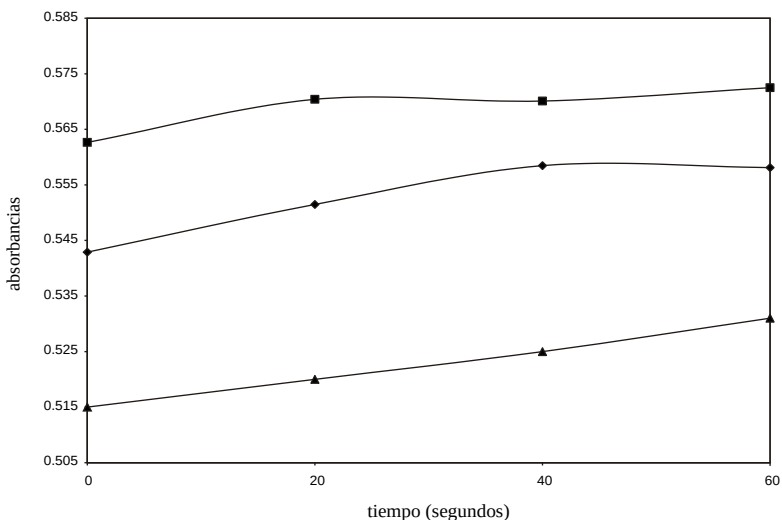


Figura 2. Estudio cinético de peróxido de hidrógeno del ácido linoleico normal (-■-) y adiccionado con el extracto oleoso (-◆-) y alcohólico (-▲-) del berro.

Caracterización de los extractos de berro por espectroscopia IR

El análisis espectroscópico de IR de los extractos oleoso y alcohólico (figuras 3 y 4), identificó en el extracto oleoso grupos de amidas secundarias en 1727cm^{-1} , en $746\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ carbonos aromáticos, y en 1072 cm^{-1} un grupo -C-O de naturaleza fenólica, mientras que el extracto alcohólico presentó una amida secundaria en 1603 cm^{-1} y en 1060 cm^{-1} un grupo -C-O . Por lo observado en el estudio cinético, el extracto oleoso presentó la actividad antioxidante menor debido a que durante la extracción se formaron productos de degradación de la clorofila, formando derivados del glucosinolato producidos por los cambios térmicos y la pérdida del átomo de magnesio, provocando así la sustitución de protones y favoreciendo un cambio en el medio, lo que se refleja en los análisis antioxidantes como una disminución en el efecto sobre el aceite.

Engelen-Eigles y colaboradores² en el 2006 encontraron productos derivados de la materia prima del berro, identificando productos de hidrólisis del glucosinolato, lo que estaría confirmando la presencia de extractos diferentes a la clorofila con capacidad antioxidante.

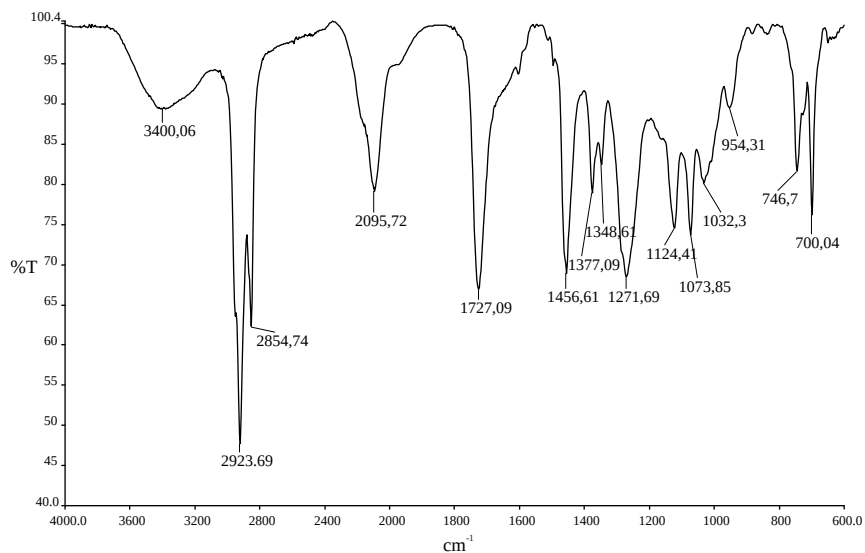


Figura 3. Espectro IR del extracto oleoso del berro.

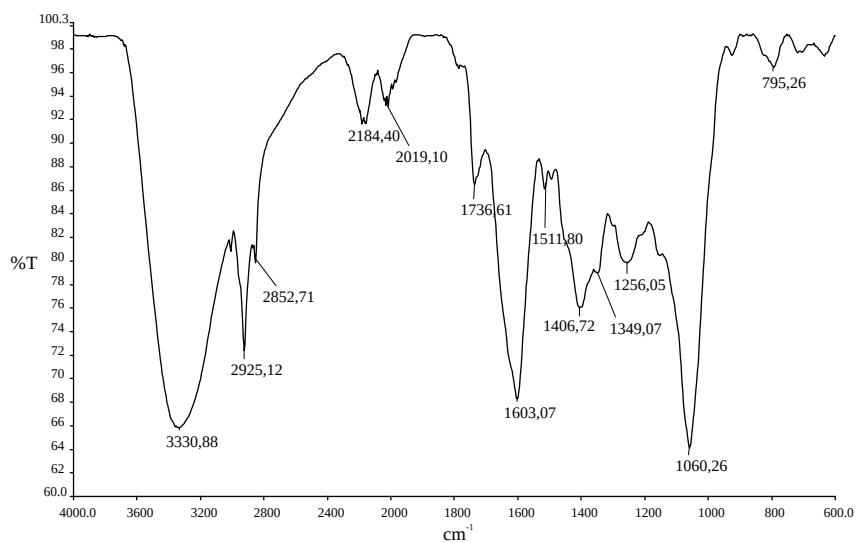


Figura 4. Espectro IR del extracto alcohólico del berro.

CONCLUSIONES

- Tanto el extracto oleoso como el etanólico del berro presentaron actividad antioxidante.
- La actividad antioxidante se produjo por compuestos hidrolizados de la clorofila, como los glucosilatos.

AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Pruebas Especiales del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

REFERENCIAS

1. Cruz R. M., Vieira M. C., Silva C. L. M. Effect of heat and thermosonication treatments on peroxidase inactivation kinetics in watercress (*Nasturtium officinale*). *J. Food Eng.* **2006**, **72**, 1, 8-15.
2. Engelen-Eigles, G., Holden, G., Cohen, J. D., Gardner, G. The Effect of Temperature, Photoperiod, and Light Quality on Gluconasturtiin Concentration in Watercress (*Nasturtium officinale* R. Br.). *J. Agric. Food Chem.* **2006**, **54**, 328-334.
3. Vaya, J. and Aviram, M. Nutritional Antioxidants: Mechanisms of Action, Analyses of Activities and Medical Applications. *Curr. Med. Chem-Imm, Endoc. & Metab. Agents.* **2001**, **1**, 99-117.
4. Kelawala, N. S., Ananthanarayan, L. Antioxidant activity of selected foodstuffs. *International Journal of Food Sciences and Nutrition.* **2004**, **55**, 6, 511-516.
5. Norazaidah, I. A, Y., Hainida, K.I. E. Antioxidant activity and phenolic content of raw and blanched *Amaranthus* species. *Food Chemistry.* **2006**, **94**, 47-52.
6. Kuklinski, C.. "Farmacognosia. Estudio de las drogas y sustancias medicamentosas de origen natural." Primera edición. Pp. 3, 4, 5, 32, 34, 35. Ed. Omega, Barcelona, España. 2003.
7. Kikuzaki, H., Nakatani, N. Structure of a new antioxidative phenolic acid from orégano (*Origanum vulgare* L.). *Agric. Biol. Chem.* **1987**, **53**, 2, 519-524.
8. Dunford, H.B. "Peroxidases in Chemistry and Biology", First edition. Vol. II, p. 1-24, CRC Press, Inc., Boca Raton, EUA. 1991.
9. Putter, J. "Peroxidases, Methods of Enzymatic Analysis." Second edition. Vol. II, p. 685-689. Ed. Academic Press. EUA. 1974.
10. SPSS Inc. 1999. SPSS for Windows 10.0.5. Standard Version.

FIBRA DIETARIA EN VARIEDADES PERUANAS DE FRUTAS, TUBÉRCULOS, CEREALES Y LEGUMINOSAS

Glorio, P.^{*}, Repo-Carrasco, R.¹, Velezmoro, C.¹, Anticona, S.¹, Huaranga, R.¹, Martínez, P.¹, Melgarejo, S.¹, Astuhuaman, L.¹, Huamán, N.E.¹, Icochea, J.C.¹, Peña, J.C.¹

RESUMEN

Las diferentes variedades de cultivos peruanos llaman la atención debido a sus componentes bioactivos; sin embargo, a pesar de existir datos nutricionales, no se encuentra información disponible sobre fibra dietaria. En este trabajo se utilizó la metodología enzimática gravimétrica AOAC985.29 en la determinación de contenido de fibra dietaria total (TDF), fibra soluble (SF) y fibra insoluble (IF). Entre las frutas estudiadas el mayor contenido de IF fue encontrado en la lúcuma, variedad palo $31,66 \pm 0,398 \%_{dm}$. Los contenidos más altos de SF fueron los de chirimoya ($6,65 \pm 0,215 \%_{dm}$) cuando son considerados sobre la base de peso fresco. En raíces y tubérculos, los valores más altos de TDF fueron los encontrados para la maca ($22 \%_{dm}$), seguidos por mashua ($14,4 \%_{dm}$) y yacón ($14,4 \%_{dm}$). Entre las papas nativas destacó la variedad *Killo acoto* ($12,5 \%_{dm}$ TDF) con IF ($8,2 \pm 1,147 \%_{dm}$) y un contenido de SF ($4,3 \pm 0,636 \%_{dm}$), el más alto entre las papas nativas. Por el lado de los cereales, la variedad *cupi* de kañiwa mostró los valores más altos de TDF ($27,6 \%_{dm}$). Entre las leguminosas, los frijoles mostraron los valores más altos de TDF, especialmente la variedad de frijol caraota negra.

Palabras clave: fibra dietaria, frutas, nueces, cereales, leguminosas, raíces y tubérculos.

DIETARY FIBER IN FRUITS, ROOTS, TUBERS, CEREALS AND PULSES FROM PERUVIAN CULTIVARS

ABSTRACT

Peruvian cultivars have called attention due to their bioactive components, but no dietary fiber information was available. This work determines Total Dietary Fiber (TDF), soluble fiber (SF) and insoluble fiber (IF) by AOAC 985.29 methodology. Among the fruits studied the highest IF content was found in lucuma, palo variety ($31,66 \pm 0,398 \%_{dm}$) and the highest SF contents in chirimoya ($6,65 \pm 0,215 \%_{dm}$) when expressed this value over fresh weight. In roots and tubers the highest values of TDF were found in maca ($22 \%_{dm}$), followed by mashua ($14,4 \%_{dm}$), yacon ($14,4 \%_{dm}$) and potato, *yungay* variety ($14,9 \%_{dm}$). *Killo acoto*, native potato, stood out for its high TDF content ($12,5 \%_{dm}$) and the highest value of SF ($4,3 \pm 0,636 \%_{dm}$) among native potatoes. Between cereals, *Kaniwa cupi* variety showed the highest values for TDF ($27,6 \%_{dm}$). Between pulses, beans showed highest TDF values specially the *caraota negra* variety.

Key words: dietary fiber, fruits, cereals, pulses, native potatoes, mashua, maca.

^{*1} Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Industrias Alimentarias.
Universidad Nacional Agraria La Molina. Av La Molina s/n. Lima 12 P.O. Box 12-056 Lima Perú.
Fax: 511 349 5764. E-mail: pgp@lamolina.edu.pe

INTRODUCTION

The beneficial aspects of dietary fiber (DF) in humans diet have been studied extensively through the years. Fiber consumption was initially recommended to improve the colonic function, properties mainly attributed to the insoluble fraction. Important physiological effects were attributed to soluble fiber such as normalizing serum lipid levels as cholesterol or attenuating postprandial glucose response. The increased incidence of cardiovascular and chronic diseases has lead to the awareness need for a change on food consumption habits, towards foods with bioactive properties, such as those rich in DF. Nowadays, consumers are demanding DF in their foods. General DF recommendations for adults are in the range of 20 to 35g/day¹.

Dietary fibers, as suberin in tubers, cutin and waxes in leafy vegetables and phenolic esters in lignified tissues of wheat bran have shown beneficial effects which depend not only on the amount of fiber present, but also in the extend of the intact botanical structure conserved. Thus, a consumption of whole foods: fruits, vegetables and grains rich in DF and associated compounds would be more effective than DF extracts or concentrates, in the prevention of chronic diseases.

Typical peruvian roots cultivars, tubers, andean cereals and fruits have called attention due to their bioactive properties. Isothiocyanates and pigments in mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pav.) with reported antibacterial properties against *E. pilori*; alkaloids and esteroids in maca with fertility and vigor enhancer properties; carotenoids, provitamin A in sweet potato as a source of micronutrients²; antioxidants in yacon, native potato, mashua, oca and olluco; flavonols, phytoestrogens and phenolic acids in beans³ and bioactive peptides determined in pulses are reported. In addition, important ingredients for the food industry have been identified in yacon, such as fructans, a source of a low-calorie sweetener⁴ and in lucuma, natural pigments and flavor compounds. Among fruits, their content of vitamins and minerals is remarkably. Finally, for the andean cereals the contributions of essential aminoacids, as lysine in amaranth and quinoa protein, is noteworthy⁵.

Curiously, we found a lack of information regarding dietary fiber content in peruvian cultivars, even though there is abundance of other nutritional data for peruvian crops. However, there exists DF information for cultivars from other countries of the region. The purpose of this study was to find and provide dietary fiber information to consumers and processors, determining the soluble (SDF), insoluble (IDF) and total dietary fiber (TDF) in those cultivars by using the enzymatic-gravimetric methodology based in AOAC 985.29⁶.

EXPERIMENTAL

Biological material:

Fruits, from different regions of the country, showing sensorial maturity were sampled and purchased from the producers market at Lima - Peru. Those fruits were: papaya (*Carica papaya*) PauPau from the province of Jaen; Chirimoya (*Annona cherimola*), cumbe, from the province of Huarochiri; mango (*Manguijera indica*), criollo, from the department of Piura; lucuma (*Pouteria lucuma*), seda and palo varieties, from the province of Huaral; pineapple (*Ananas comosus*), selva variety and banana (*Musa paradisiaca*), palillo, from the province of

Chanchamayo; banana isla and seda varieties, from Lima and Loquat (*Eryobotria japonica*), from Lima.

The cereals determined by their fiber content were: quinoa (*Chenopodium quinoa*), Salcedo INIA, blanca de Juli, Kcancolla and Sajama varieties, from the department of Puno and La Molina-89 variety from National Agrarian University in La Molina (UNALM) in Lima; amaranth known in Perú as “kiwicha” (*Amaranthus caudatus*) centenario variety, was provided by the UNALM cereals program, from Lima; canihua (*Chenopodium pallidicaule* Heller) cupi, *LP-1* and ramis varieties provided by INIA (National Institute for the Agrarian Research) from Puno - Perú.

The leguminous studied were lentils (*Lens esculenta*), Chick-pea (*Cicer arietinum*) and Lima beans (*Phaseolus lunatus*) commercially obtained. Beans (*Phaseolus vulgaris* L.) caballero, canario, caraota and red kidney varieties provided by the leguminous program from UNALM in Lima.

Roots and tubers were: potato (*Solanum tuberosum*) yungay and huairo varieties; olluco (*Ullucus tuberosus* Caldas); aracacha (*Arracacia zanthorhiza* Bancr); maca or peruvian ginseng (*Lepidium meyenii*) and mashua (*Tropaeolum tuberosum* Ruiz & Pav.), all of them commercially obtained at a local market in Lima. Sweet potato (*Ipomoea batatas*) Jewell, 199047.1, INIA100INIA and Huambachero varieties; kindly provided by INIA (Agricultural research national Institute of Peru). Native potatoes: *Solanum tuberosum ssp andigena* varieties killo acoto, muro shocco and camusa; *Solanum stenotomum* varieties calhua rosada, poluya, morar nayra mari; *Solanum chaucha* variety huayro; *Solanum goniocalyx* variety Garhuash Pashon, yacon (*Polymnia sonchifolia* Poepp.&Endl) Can Can, Tintin, Bambamarca varieties and oca or New Zealand yam (*Oxalis tuberosa*)entry GOM 105 were provided by the International Potato Center from Lima. Native potato samples were grown at the province of Huacavelica at 3900 m.a.s.l.

Sample preparation:

About 4 Kg from each sampled cultivar was prepared as followed. Fruits were manually peeled and cut for the selection of the edible portion and for some cases, such as lucuma, pineapple and banana; they were sulfite bleached before freeze-drying. Oleaginous seeds were manually selected, peeled and husk removed, grounded, and finally defatted using a soxhlet extraction apparatus with hexane as solvent. The roots and tubers, samples were freeze-dried with the exception of olluco, maca, aracacha and mashua which were air-dried at 65°C. All samples were grounded till 0,3 mm mesh, before packaging in high density polyethylene bags.

Method of chemical analysis:

Fruits were characterized in terms of acidity, Brix, protein and ash content, following AOAC ⁷ procedures. For determinations of soluble and insoluble fiber the enzymatic-gravimetric method was followed, based on official method from AOAC 985.29 and using a kit from Sigma® (TDF-100 kit). Analytical determinations were performed in the installations of the Physical-Chemical Laboratory of the Food Industry Faculty of the UNALM.

Statistical

Sample determinations for insoluble dietary fiber (IDF) and soluble dietary fiber (SDF) content were performed by quadruplicates so that protein and ash determinations in the fiber residues could be determined by duplicates following experimental design earlier reported by Marlett and Vollendorf⁸; standards deviations were calculated and used for the estimations of the confidence interval (C.I.) for our dietary fiber data. A 95% level of certainty with three degrees of freedom was chosen for selecting the t-value at the statistical “t” table as suggested by Smith⁹ when sample numbers are four.

RESULTS AND DISCUSSION

Fractions determined as fiber using this methodology includes hemicelluloses, celluloses, lignin, pectin, nondigestible oligosaccharides, gums and waxes. However, some limitations in the data found may be expected to be due to the methodology adopted because as was earlier reported, there is a variable solubility in alcohol of soluble fiber fractions such as -glucans, fructans and polydextrose¹⁰; those fractions, may not be completely recovered in the AOAC official methodology 985.29¹¹; neither may be determined insoluble fractions such as resistant maltodextrin and resistant starch, postulated by Saura-Calixto¹² to be included in the fiber fraction.

Dietary fiber analysis in fruits

Lucuma, a typical peruvian fruit, showed the highest value of total dietary fiber, and the highest dry matter content among the fruit studied, especially for the cultivar known as “seda” (Table 1); lucuma is frequently processed into flour and used by the food industry in ice-cream, pies and tarts; similar technological applications are reported for banana, palillo variety. Lucuma's dietary fiber was found as mainly insoluble.

Papaya, a fruit of great acceptance among consumers in the region, shows a TDF value, presented in Table 1, higher than data published earlier by Ramulu and Rao¹³ (11,7 TDF %_{dm}), but comparable, taking into consideration differences in weather, soil and varieties. Also, indian banana TDF values from Ramulu and Rao¹³ of 9,5 %_{dm} were found similar to TDF data for peruvian banana palillo and seda varieties. In general, TDF values for banana in Table 1 were close to those reported by Pak¹⁴ (11,03 TDF %_{dm}) for chilean varieties. Chilean chirimoya TDF reported as 14,2 %_{dm} for Pak was found smaller than TDF data for chirimoya in Table 1.

TABLE 1. Dietary fiber content in peruvian grown fruits cultivars (g/100g dried matter [%_{dm}]):

Species	Cultivar:	Acidity %	Brix	Ash %	DM g/100 g	%IF ¹ _{dm}	CV %	%SF ^a _{dm}	CV %	%TD F ^a _{dm}
<i>Lucuma (Pouteria lucuma)</i>										
	Seda	ND	7,9	0,67	31,2	28,59±0364	0,8	3,88±0,082	1,3	32,47
	Palo	0,11	8,0	ND	27	31,66±03	0,8	4,06±0,076	1,1	35,72
<i>Papaya (Carica papaya)</i>										
	Pau Pau	0,27	10,5	0,48	9,9	8,92±0,469	3,3	9,59±0,614	4,0	18,51
<i>Banana (Musa paradisiaca)</i>										
	Palillo	0,20	8	0,41	30	4,994±0,158	2,0	4,25±0,1	2,1	9,24
	Isla	0,10	8,8	0,85	26	4,995±0,008	0,1	3,43±0,117	2,1	8,452
	Seda	ND	7,7	0,77	25,9	4,97±0,422	5,3	4,25±0,518	7,7	9,22
<i>Cherimoya (Annona cherimola)</i>										
	Cumbe	0,09	18	0,91	28,8	9,92±0,002	0,01	6,65±0,215	2,0	16,57
<i>Mango (Manguiфера indica)</i>										
	Criollo	0,27	16,4	0,42	17,4	3,61±0,019	0,3	6,31±0,313	3,1	9,92
<i>Loquat (Eryobotria japonica)</i>										
	Origin: Lima	0,64	2,8	ND	7	15,36±0,769	3,1	8,15±0,175	1,3	23,51
<i>Pineapple (Ananas comosus)</i>										
	Selva	0,35	12	0,3	12	9,4±0,012	0,1	2,14±0,232	6,8	11,54

¹ mean value of four repetitions $\pm t_{(3, 95\%)} \times (SD)/(n)^{1/2}$
Where $t = 3,18$ and $n=4$.

From all the fruits studied, chirimoya showed the highest amount of SF when it was expressed in terms of g/100g fresh weight (1,91%) followed by banana (*Musa spp*) palillo variety (1,27% fresh wt.). This information supports the importance of those fruit consumption for assuring health promoting properties reported for soluble fiber. Chirimoya was also found as a fruit with the highest °Brix and the lowest acidity values, followed by banana and lucuma.

SF nature in fruits could be affected by intrinsic maturation processes during post-harvest and extrinsic factors, like storage conditions and processing; being frequently observed during maturation, the solution of pectin and loss of galactose from lateral ramifications.

Dietary fiber analysis in roots and tubers

For potatoes, a well known tuber domesticated by the Incas during the VIII century BC, TDF data is shown in Table 2, *Solanum Chaucha* huayro dietary fiber determinations approached TDF contents earlier reported for Maine potato⁸. Also, such results expressed on fresh weight were comparable with red potato data reported by Marlett and Cheung¹⁵. Differences were perceived as resulting, not only due to variety differences, but also, in changes due to processing (cooking and boiling) applied to samples in the references. Potato huayro variety is commonly used in dishes such as stews and sauces where absorption of juices is sought. Therefore the observed lower value in IF could be consistent with the more permeable nature of cells in this potato variety. *Solanum tuberosum spp*, yungay TDF determinations expressed on fresh weight approached results published for unpeeled baked white potato by Marlett and Cheung⁸. However, yungay TDF%_{dm} (hybrid white potato commercially available for all uses) showed a higher value than the one reported for spanish potatoes (11,1 TDF%_{dm}) by Saura-Calixto and others¹⁶. Among the native potato cultivars studied killo acoto showed the highest TDF value with a high insoluble fiber component. Meanwhile, the lowest TDF%_{dm} values in native potatoes were observed for calhua rosada and camusa cultivars. The main components of SF have been identified as pectin and hemicellulose and interestingly in our study *Killo acoto* showed also the highest values of SF among native potatoes, suggesting that this variety may also have greater plasma cholesterol-reducing properties since that property was observed in pectin rich food rather than in IF rich ones (except for oats fiber). Finally, it is worth to mention that consumption of 400g_{fw} of this cultivar (which is not a rare, for andean populations in Peru during some seasons) would be providing the recommended daily fiber intake stated by the American Dietetic Association.

Yacon, reference data¹⁷ for a Brazilian cultivar, *Polymnia edulis*, Wedd, indicated TDF 17,88%_{dm}, IF 15,39%_{dm} and SF 2,43%_{dm}; those are higher values than the one observed in Table 2 for yacon peruvian cultivar. This root was traditionally cultivated for subsistence by samallholders in the Andes. Its fructo-oligosaccharides (FOS) and its organoleptic attributes reported by Herman et al.⁴ as succulent, tender crunchiness and mildly resinous but pleasantly sweet, have called the attention of scientists and food processors; nowadays, it is being industrialized as a source of syrup, a dietetic sweetener, since FOS are considered indigestible at the small intestine. In Brazil and Japan processing of yacon (such as air-dried tuber slices) offers a low calorie food. This tuber has a high content of oligofructans.

Table 2 reports also TDF values for mashua, olluco and oca roots traditionally cultivated at the Andes by smallholders; but recently, those crops have been enticing people at the cities

due to attributed bioactive properties that are being used by traditional medicine and for its characteristic flavor that offer new dimensions in dishes for Chefs under the “novo-andina” cooking trend. Roca et al² reports for mashua antibacterial (*E. pilori*) and antioxidant properties, attributed to its isothiocyanates and pigments. The *Oxalis tuberosa* GOM 105 studied exhibited in Table 2 a TDF % value similar to most of the native potatoes, however, the amounts of SF % for *Oxalis tuberosa* was the lowest in that table. Olluco, potato and sweet potato are commonly consumed by peruvian population mainly as a source of calories but at the same time they get important quantity of dietary fiber.

TABLE 2. Dietary fiber content in peruvian grown roots and tubers cultivars (g/100g dried

Species	Cultivar	DM _{g/100g}	%IF ^a _{dm}	CV%	%SF ^a _{dm}	CV%	%TDF _{dm}
Solanum Chaucha	Huayro	24,1	4,6 ± 0,315	4,3	1,2±0,130	6,8	5,8
Solanum tuberosum (<i>L subsp tuberosum</i> x <i>L. subsp andigena</i>)	Yungay	26,2	12,7 ±0,565	2,8	2,2±0,304	8,7	14,9
Native Potatoes							
<i>S. stenotomum</i>	CIP ¹ 701165 (Calhua Rosada ²)	30,4	2,4 ±0,111	2,9	2,7±0,233	5,2	5,1
<i>S. stenotomum</i>	CIP703421 (Poluya)	26,6	3,7±0,306	5,2	3,7±0,700	11,9	7,4
<i>S. tuberosum subsp andigena</i>	CIP702875 (Killo Acoto)	24,7	8,2±1,147	8,8	4,3±0,636	9,3	12,5
<i>S. stenotomum</i>	CIP702815 (Morar Nayra Mari)	25,2	5,1± 0,787	9,7	1,5±0,289	12,1	6,6
<i>S. goniocalyx</i>	CIP702961 (Garhuash Pashon)	29,9	4,9±0,358	4,6	2,9±0,641	13,9	7,8
<i>S. tuberosum subsp andigena</i>	CIP701273 (Muro Shocco)	24,5	4,4±0,770	11	3,8±0,326	5,4	8,2
<i>S. tuberosum subsp andigena</i>	CIP703461 (Camusa)	23,4	4,4±0,637	9,1	1±0,118	7,4	5,4
Yacon							
<i>Smallanthus sonchifolius</i> Poeping &Endler	CIP 205004 (Tintin ³)	11,1	11,1±0,106	0,6	3,3±0,115	2,2	14,4
<i>Smallanthus sonchifolius</i>	CIP 205005 (Cancan ⁴)	10,5	10,3±0,066	0,4	3,5±0,089	1,6	13,8
<i>Smallanthus sonchifolius</i>	CIP 205006 (Bambamarca ⁴)	11,5	10,5±0,134	0,8	2,8±0,071	1,6	13,3
Sweet potato (<i>Ipomoea batatas</i>)							
	Jewell	25	4,8±0,139	1,8	3,1±0,153	3,7	7,9
	INIA:199047.1	27	4,9±0,328	4,2	3,1±0,152	3,8	8,0
	INIA: 100	21	5,9±0,180	1,9	3,3±0,171	8,2	9,2
	Huambachero	30	3,7±0,138	2,4	2,6±0,113	2,9	6,4
Oca (<i>Oxalis Tuberosa</i> Molina)							
	GOM105 ^b Origin: Huancavelica.	13,1	8,2±0,328	2,5	0,7±0,008	4,6	8,9
Olluco (<i>Ullucus tuberosus</i> Caldas)							
	Commercial	11,5	6,7±0,032	0,3	3,5±0,194	3,5	10,2
Mashua (<i>Tropaeolum tuberosum</i> Ruiz & Pavón)							
	Commercial	9,31	9,3±0,368	2,5	5,1±0,408	5,1	14,4
Arracacha “Peruvian carrot” (<i>Arracacia zanthorhiza</i> Bancroft)							
	Commercial	20	3,5±0,262	6,7	4,5±0,243	4,5	8
Maca “Peruvian ginseng” (<i>Lepidium meyenii</i>)							
	Commercial	23,3	13±0,191	0,9	9±0,621	8,9	22

^a mean value of four repetitions ± $t_{(3,95\%)} \times (SD)/(n)^{3/2}$ ^b Codification of the International Potato Center at Lima Peru^c Native Name^d Name of the collection location at the department of Cajamarca.

Sweet potato cultivars in Table 2 indicated similar SF %_{dm} values for cultivars Jewell, INIA:199047.1 and INIA: 100 which was comparable with some hawaiian varieties earlier reported by Huang and Others¹⁸ however, our Jewell cultivar was different from hawaiians cultivars mainly in the %IF fraction where ours showed highest values. The lowest amount of dietary fiber was observed for huambachero whose TDF content (TDF %_{fw} 1,83) when expressed in fresh weight was comparable with the *Satsuma hawaiian* variety (TDF %_{fw} 2,27).

Dietary fiber analysis in andean cereals

The andean cereals: quinoa, kaniwa and amaranth, presented high levels of TDF (Table 3). The kaniwa variety cupi had the highest total dietary fiber content. The kaniwa variety LP1 had the highest content of soluble dietary fiber. The high value of total and insoluble dietary fiber of the kaniwa seed is consistent with its higher proportion of pericarp in comparison with the other cereals. The pericarp contains mainly cellulose, lignin and hemicellulose which are part of the insoluble dietary fiber. The values of total dietary fiber in Table 3 are somewhat higher than the values of the rye and much higher than the values of other common cereals, like wheat, oat, barley and maize¹⁹. The content of soluble dietary fiber is similar to the content of this component in rye, about 4 %.

TABLE 3. Dietary fiber content in cereals and pulses (g/100g dried matter [%_{dm}])

Species	Cultivar	DM _{g/100g}	%IF ^a _{dm}	CV%	%SF ^a _{dm}	CV%	%TDF _{dm}
Quinoa (<i>Chenopodium quinoa</i>)							
	La Molina 89	88,0	14,4±1,305	5,7	2,5±1.149	28,9	16,9
	Blanca de Juli	88,6	12,2±2,522	13	2,4±0.923	24,2	14,6
	Sajama	87,4	12,0±1,068	5,6	2,5±0.135	3,4	14,5
	Kcancolla	89,2	12,7±1,636	8,1	2,3±0.669	18,3	15,0
	Salcedo INIA	91,2	23,5±2,205	5,9	3,1±1.908	38,7	26,5
Amaranth "Kiwicha" (<i>Amaranthus caudatus</i>)							
	Centenario	91,1	14,9±3,862	16,3	2,4±0.954	25	17,3
Kaniwa (<i>Chenopodium pallidicaule</i> Heller)							
	Cupi	88,0	23,5±1,308	3,5	4,1±0.372	5,7	27,6
	LP1	88,6	21,9±2,925	8,4	4,4±1.105	15,8	26,3
	Ramis	87,7	23,1±4,407	12	4,2±1.376	20,6	27,3
Bean (<i>Phaseolus lunatus</i>)							
	Caraotas negra	88,9	22,03±1,124	3,2	3,12±0,556	11,2	25,1
	Canario	89,6	14,96±0,545	2,3	2,86±1,281	28,2	17,8
	Caballero	88,9	15,60±5,571	22,5	2,71±1,436	33,3	18,3
Chick pea (<i>Cicer arietinum</i>)							
		90,6	11,66±0,056	0,3	0,48±0,001	0,07	12,1
Lentil (<i>Lens esculenta</i>)							
		90,9	13,26±1,229	5,8	1,87±0,029	0,9	15,1
Lima bean (<i>Phaseolus lunatus</i>)							
		90,6	12,66±1,919	9,5	0,78±0,284	22,9	13,4

^a mean value of four repetitions ± $t_{(3, 95\%)} \times (SD)/(n)^{1/2}$

The varieties of quinoa presented had total dietary fiber values between 14,5 and 26,56 %. Some of these values are very similar to wheat ¹⁹. The content of SF was also similar to the content of dietary fiber in wheat and in oat. The salcedo variety had the highest content of dietary fiber, similar to the values of kaniwa.

The content of total dietary fiber in amaranth variety centenario presented similar values to barley ¹⁹. The content of SF was similar to the quinoa, wheat and oat.

The coefficients of variation (CV) found in insoluble dietary fiber determinations were lower than 10 % in almost all varieties except for quinoa blanca de Juli. The CV values for soluble dietary fiber determinations were higher than 10 % in almost all cereal varieties. Those results are similar to the results of Piccoli da Silva and Santorio ¹⁹. According to Prosky et al ²⁰ the method lacks of sensitivity when evaluating samples with low level of soluble dietary fiber.

Dietary fiber analysis in pulses

The content of total dietary fiber in bean varieties in Table 3 was between 15,1 and 25,1 % on dry basis. Among the pulses, beans showed the highest values of TDF, specially the variety caraotas negras. This variety had also the highest proportion of SF (3,12 %). Martin-Cabrejas et al. ²¹ studied a bean variety carilla, and they found that this variety had 24,5 % TDF of which 7,7 % was soluble and 17,1 % insoluble. Kutos et al. ²² studied the pinto variety and found 23,3 % of total dietary fiber and 3.5 % of soluble dietary fiber. De Alameida et. al ²³ found 22,6 % IF and 2,6 % SF for common bean. Perez-Hidalgo et al. ²⁴ studied the white kidney variety (26,3% TDF) and found higher values than those found in this study for canario and caballero variety.

CONCLUSIONS

Dietary fiber content information from commonly consumed peruvian cultivars is provided here. This data show a big diversity in those TDF values among cultivars. Those cultivars are utilized in the region as the main source of energy and nutrients. We included in this work as reference materials some cultivars common in other parts of the world for whom there is already fiber content data from other laboratories, However, further work is recommended for improving the estimations of accuracy and precision for these data, such as recovery studies with standards of insoluble and soluble fiber in the matrix of each cultivar studied.

This is one of the first attempts in providing valuable dietary fiber information for those cultivars. It may be appropriate to suggest for the case of high density foods (80-90% dry matter) cereals and beans and additional future determination of Insoluble fraction content in the processed food since those cultivars are usually subjected to high temperatures during extensive cooking or extrusion before being served, which may change proteins, starch and tannins forming condensed and enzymatic resistant forms which has been reported having physiological importance as well.

Dietary fiber information generated here will help consumers to improve their diet and food processors and nutritionists to explore new food formulations for local and foreign markets. We are not away of the world consumers tendency for searching a better quality of life through an improved diet and due to the high costs of medicine, people is each day more concerned about this matter.

ACKNOWLEDGMENT

This study was granted with financial support by the CONCYTEC (National Science and Technology Council of Peru). This work was part of the data presented at the Symposium: Functional Foods, Bioactive Compounds and Human Health organized by Cornell University at Ithaca N.Y, between may 22 -27, 2005. We acknowledge the technical assistance of Karina Ccapa

REFERENCES

1. ADA (American Dietetic Association). *J Am Diet Assoc* **2002**, 102: 993-1000.
2. Roca, W., Espinoza, C. and Panta, C. *AgBioForum*, **2004**, 7(1&2): 13-22. www.agbioforum.org.
3. Díaz-Batalla, L., Widholm, J. M., Fahey, G.,C., Jr., Castaño-Tostado, E., and Octavio Paredes-López, O. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, 54 (6), 2045–2052.
4. Hermann, M.,Freire,I.and Pazos, C. Compositional Diversity of the Yacon Storage Roots. In: CIP (International Potato Center) Program Report 1997-98. Lima - Perú. **1998**.
5. Lara, N. and Ruales, J. *J Sci Food Agric* **2002**. 82:797-805.
6. Official Methods of Analysis of AOAC International 16th Edition, Volume II, Section 45.4.07, Method 985.29. 1997.
7. AOAC. 1995. Manual of official methods of analysis of the association of official analytical chemist, 16 ed. USA.
8. Marlett, J.A. and Vollendorf, N.W. *J.Agric.Food Chem.* **1993**. 41(10):1608-1612.
9. Smith, J.S. Evaluation of Analytical Data. In: Nielsen, editor. In: Nielsen, S. Food Análisis. Aspen Publishers. USA. **1998**.
10. Brummer, Y. and Cui, S.W. Understanding carbohydrate analysis. In: Cui, S.W; editors, Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties and applications. CRC. Taylor and Francis. 432 p. **2005**.
11. Duxbury, D. *Food Technol.* **2004**. 58(5):70-80.
12. Saura-Calixto, F. Evolución del Concepto de Fibra Dietaria. In: Layolo, F.M. Wenzel de Menezes, E, editors. Carbohidratos en Alimentos Regionales Iberoamericanos. Printed in Brazil. Sistema Integrado de Bibliotecas da USP. **2006**.
13. Ramulu, P. and Rao, P.U. *Journal of Food Composition and Analysis*. **2003**, 16 (6): 677-685.

14. Pak, N. Fibra dietética en alimentos Chilenos. In: Layolo, F.M., Saura-Calixto, F., Witting de Penna, E., and Menezes, E.W. eds. "Fibra Dietetica en Iberoamerica: Tecnología y Salud". Editorial Valera. Brazil. 179-185. **2001**.
15. Marlett, J.A. and Cheung, T. *Journal of the American Dietetic Association*. **1997**, 97:10:1139-1151.
16. Saura-Calixto, F. Garcia-Alonso, A., Goñi, I. and Bravo, L. *J.Agric.Food Chem.* **2000**, 48 (8): 3342-3347.
17. TBCAUSP. Tabela Brasileira de Composição de Alimentos-USP. Copyright © 2004. **2005**. Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental FCF/USP. <http://www.fcf.usp.br/tabela>
18. Huang, A.S., Tanudjaja, L. and Lum, D. *Journal of Food Composition and Analysis*. **1999**, 12, 147-151.
19. Picolli Da Silva, L. and Santorio, M. *Journal of Food Composition and Analysis* **2005**, 18, 113-120.
20. Prosky, L., Asp, N., Schweitzer, T., De Vries, J. & Furda, I. *Journal of Association of Analytical Chemistry International* **1992**, 71, 1017-1023.
21. Martin-Cabrejas, M., Sanfiz, B., Vidal, A., Molla, E., Esteban, R. & Lopez-Andreu, F. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, 52, 261-266.
22. Kutos, T., Golob, T., Kac, M. & Plestenjak, A. *Food Chemistry* **2003**, 80, 231-235.
23. De Almeida Costa, G., Da Silva Queiroz-Monici, K., Pissini Machado Reis, M., & Costa De Oliveira, A. *Food Chemistry*, **2006**, 94, 327-330.
24. Perez-Hidalgo, M, Guerra-Hernandez, E. & Garcia-Villanova, B. *Journal of Food Composition and Analysis* **1997**, 10, 66-72.

(Revisión)

APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE LAS ARCILLAS MODIFICADAS

Gino Picasso* , María del Rosario Sun Kou**

RESUMEN

Las arcillas de la familia de las esmectitas representan un grupo de minerales constituidos por filosilicatos, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y del tamaño de grano, muy fino (menor a 2 μ m). Una propiedad peculiar de estas estructuras es que presentan sustituciones isomórficas que permiten sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{3+}); igualmente, se puede reemplazar el aluminio de las capas octaédricas por otros elementos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita atraer a otros cationes de intercambio para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o moléculas polares, como el agua, lo que le proporciona propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben mayormente las propiedades catalíticas de las arcillas.

El proceso de pilaramiento de una arcilla, especialmente la bentonita, es una forma de modificar estructuralmente la arcilla y consiste en compensar la carga interlaminar con grandes hidroxilaciones poliméricas y oligoméricas formados por la hidrólisis de sales metálicas (por ejemplo de Al, Zr, Cr, entre otros). Estos grandes hidroxilaciones se introducen en la interlámina, separándola y manteniéndola a grandes espaciados. A continuación se calcinan para formar los clusters de oxihidroximetale que se denominan pilares, los cuales se fijan a las láminas de la arcilla impidiéndolas colapsar. A estas arcillas modificadas se las conoce en la literatura como PILC's (pillared interlayer clays).

El objetivo del presente trabajo es recopilar las investigaciones realizadas en los últimos años y mostrar las principales aplicaciones tecnológicas de las arcillas pilaradas, tanto en adsorción como en catálisis. Este artículo pretende difundir las variadas aplicaciones de las arcillas modificadas en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones de hidrogenación y combustión catalítica. Su singular estructura laminar y la posibilidad de introducir diversos hidroxilaciones entre las capas laminares permite desarrollar catalizadores con fase activa estable y con gran superficie de contacto. Las bentonitas, en particular, constituyen materiales de interés en Perú por su fácil disponibilidad y abundancia.

Palabras clave: arcillas modificadas, arcillas pilaradas, PILC's

* Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac

** Departamento de Ciencias - Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel.

* e-mail: gpicasso@unizar.e, **msun@pucp.edu.pe

(Review)

TECHNOLOGICAL APPLICATIONS OF MODIFIED CLAYS

ABSTRACT

Clay-type smectites are an important group of minerals, composed from different crystal compounds, mainly filosilicats whose physicochemical properties are depending from their structure and their very thin grain size (less than 2 μm). An important property of these structures is the ability to exchange the silicon atom (Si) positioned in the center of tetrad by aluminum (Al^{3+}) or in analogy the replacement of Al in the octaédric positions by lower charge elements as Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , causing a positive charge lack or a negative charge excess from one of oxygens in the octahedron which is compensated by attraction of interchange cations of the structure as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} or polar molecules, water for instance, which provide surface properties as acidity and ion exchange. Mainly, these features are claimed to be responsible of catalytic properties of clays.

The process of pillaring of clay, particularly the bentonite, consists in the charge-compensation cation in the interlamellar space of the parent clay with bulky inorganic polyoxocations formed by hydrolysis of some metal salts. Upon calcination these polyoxocations undergo limited structural transformations and are converted to metal oxyhydroxide clusters, named pillars that keep the clay layers apart thus preventing their collapse. These modified clays are named PILC's (pillared interlayer clays).

The purpose of this work is to compile the main scientific contributions in the last years and show the main technological applications of modified clays (adsorption and catalysis) in the literature. This paper shows the multisided applications of modified clays in heterogeneous catalysis particularly in the reactions of hydrogenations and catalytic, combustion. Their specific lamellar structure and the possibility of introduce some hydroxycations between the layers allow to develop catalysts with high stable active phase and high contact specific surface. Particularly, the bentonites are material of interest in Peru for their easy reachness and abundance.

Key words: modified clays, pillared clays, PILC's

INTRODUCCIÓN

Las arcillas de la familia de las esmectitas, representan un grupo de minerales, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y del tamaño de grano, muy fino (menor a 2 μm). La arcilla, desde el punto de vista químico-estructural¹, es una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables.

La estructura cristalina de estas arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos². Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente, formando capas de tetraedros y octaedros (figura 1).

Una propiedad de estas arcillas es su posibilidad de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{3+}); igualmente se puede reemplazar el aluminio de la capa octaédrica por otros elementos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , que constituyen los llamados cationes de cambio (figura 2). Este fenómeno, denominado **sustitución isomórfica**, permite a estos filosilicatos tener propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico tan importantes que, a ellas se deben mayormente las propiedades catalíticas de las arcillas³. Como se observa en la figura 2, la carga negativa desequilibrada puede ser compensada por un catión positivo, por ejemplo el sodio (Na) o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra. Los tetraedros se unen siguiendo las reglas de Pauling y Lowenstein formando redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho formando láminas completas; de ahí se deriva la denominación de filosilicatos, o estructuras laminares presentes en estas arcillas

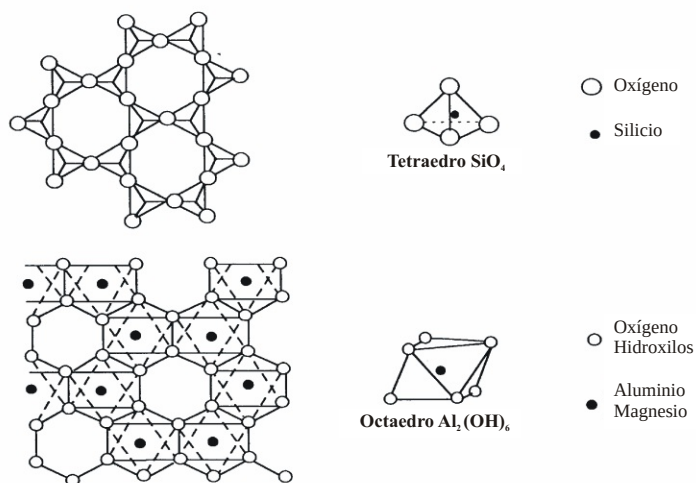


Figura 1. Representación esquemática de las capas tetraédricas (superior) y octaédrica (inferior)

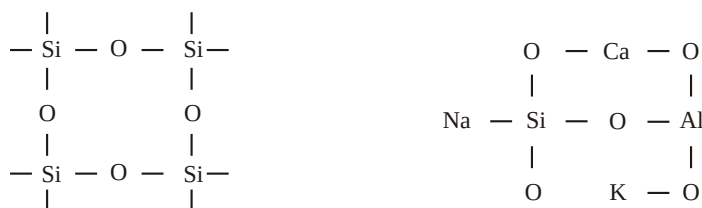


Figura 2. Representación planar de las cadenas de tetraedros (izquierda) y el efecto de la sustitución isomórfica de un átomo de Si por Al (derecha)

Una característica importante es que los iones que sustituyen al Si^{4+} en la capa tetraédrica y al Al^{3+} en la capa octaédrica deben poseer un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura³. Por ejemplo, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} . La sustitución ocasiona una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlamilar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la **capacidad catiónica de cambio (CCC)** de una arcilla, y se expresa como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla. La magnitud del CCC permite dar una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación.

Los grupos en la estructura de las arcillas están unidos hexagonalmente formando planos de tetraedros y octaedros. En caso que el empaquetamiento sea formado por un plano tetraédrico y otro octaédrico, se denomina de tipo 1:1; de dos tetraédricos y uno octaédrico tipo 2:1. Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 ó 2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. El grupo de las **esmetitas** (tipo 2:1) es el más utilizado en procesos de **modificación de arcillas**, ya que posee unas propiedades adecuadas, tales como capacidad de hinchamiento, CCC, estabilidad, apropiado tamaño de partícula, etc. Estas propiedades no están presentes en la arcilla natural; por esta razón es necesario realizar una modificación estructural de la esmetita precursora, según los fines (catalíticos o de adsorción), que se requieran. Dentro del grupo de las esmetitas, las del subgrupo de **montmorillonitas** (conocidas comercialmente como **bentonitas**) son las más difundidas en aplicaciones industriales, las cuales constituyen materiales de gran interés en nuestro país por su fácil disponibilidad y abundancia.

El objetivo general de este trabajo es recopilar los estudios realizados por diversos investigadores y mostrar las principales aplicaciones tecnológicas en adsorción y catálisis de las arcillas modificadas en la literatura. Este artículo se centra principalmente en las aplicaciones de las arcillas modificadas en catálisis heterogénea, especialmente en reacciones de hidrogenación y combustión catalítica. Dos propiedades han sido claves para su utilización en catálisis: su singular estructura laminar y la posibilidad de introducir diversos hidroxilationes en las capas, lo que permite desarrollar catalizadores con fase activa estable y con gran superficie de contacto. Uno de los principales procesos de modificación de las bentonitas es el denominado pilaramiento con hidroxilationes metálicos, dando como resultado las **PILC's** (pillared interlayer clays).

ESTRUCTURA DE LAS BENTONITAS

Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 ó 2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. Cada uno de estos grupos da lugar a subgrupos según el tipo de capa octaédrica (di- o tri-) y finalmente a especies, atendiendo a la composición química y a la geometría de la superposición de las capas individuales (figura 3).

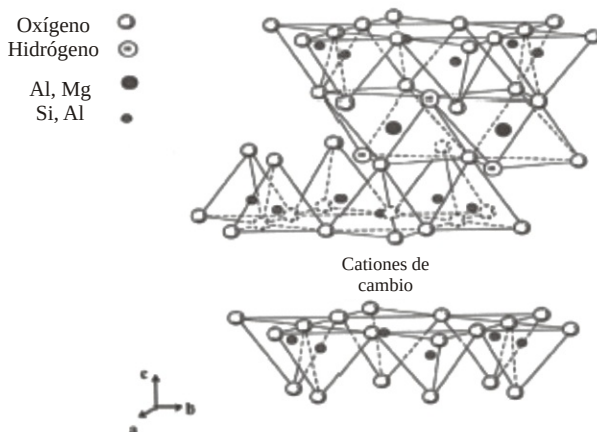


Figura. 3. Estructura laminar de las bentonitas

Propiedades fisicoquímicas de las bentonitas

Las bentonitas presentan un conjunto de propiedades superficiales que responden a las características necesarias para un adsorbente y para un soporte de catalizador, como son: una gran superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales, que le confieren una gran importancia en la industria, en donde se aprovecha su capacidad como adsorbente y como catalizador, principalmente en la industria del petróleo. Las utiliza como: adsorbente para eliminar las impurezas en suspensión, en los productos de la destilación fraccionada de los crudos y como catalizadores o soportes de catalizadores en reacciones de combustión de compuestos volátiles.

Otras propiedades de interés industrial de las bentonitas son ciertas características fisicoquímicas que las convierten en materiales únicos. Destacan³:

- La gran capacidad para formar geles con agua, de gran viscosidad y tixotropía, a bajas concentraciones de sólidos.
- Alta carga laminar.
- Alta capacidad de cambio, cuyos cationes fácilmente pueden ser sustituidos por otros.
- Alta capacidad de hinchamiento
- Interacción con compuestos orgánicos.

Gracias a su alta capacidad de hinchamiento y alta capacidad de cambio, se pueden realizar la intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño (oligómeros o hidroxicationes) que actúan como “pilares” de la estructura, manteniéndola “abierta” a temperaturas superiores a 200 °C (figura 4). De estas ideas surge el concepto de arcillas pilaradas o PILC's (pillared interlayer clays). El pilar sostiene las láminas y las “galerías” obtenidas forman una red de microporos³. Estos materiales presentan una distribución homogénea de microporosidad, con poros desde 4 a 9 Å, dependiendo del tipo de pilares, lo que los hace capaces de adsorber y transformar moléculas grandes. El pilar influye en el espacio interlaminar, mientras que la frecuencia de pilares lo hace en la anchura del poro.

El sistema poroso que resulta en la formación de las PILC's tiene muchas de las características de las zeolitas convencionales, pero a éstas se suma la gran ventaja de tener mayores dimensiones de poro (6-40 $\text{\AA}$), pudiendo variar el tamaño del pilar o el espacio entre los pilares, o ambos, por lo que de forma teórica se puede ajustar el tamaño de poro para una aplicación determinada. El interés surge esencialmente de la posibilidad de controlar la química de superficie (acidez) y la microtextura (área superficial, micro y mesoporosidad) de los materiales sintetizados.

La síntesis de las arcillas pilaradas comprende dos pasos esenciales: Un cambio catiónico de la arcilla por hidroxilaciones poliméricas y una calcinación capaz de transformar los hidróxidos en óxidos que se fijan a la lámina de la arcilla. Los parámetros más importantes que afectan a la formación y a las propiedades de los hidroxilaciones son: la concentración del ion metálico, la basicidad o el grado de hidrólisis, la temperatura de preparación, el tiempo y la temperatura de envejecimiento, el tipo de contraión utilizado y el método de preparación.

En las primeras síntesis que se realizaron de las PILC's, a base de arcilla de la familia de las esmectitas, se usaron varios tipos de cationes como agentes de pilaramiento, entre ellos: iones de alquilamonio, que se descomponen por debajo de 250°C; complejos quelato de metales, que se descomponen antes de los 450°C, y cationes polioximetálicos o hidroxilaciones (métodos más utilizados en la actualidad).

Las arcillas pilaradas tienen características fisicoquímicas muy interesantes: espaciados basales de aproximadamente 18 $\text{\AA}$, áreas superficiales específicas de 150 a 350 m^2/g , diámetros de poro de 4-9 $\text{\AA}$; propiedades todas adecuadas para la adsorción de hidrocarburos. Estas arcillas son materiales con alta estabilidad térmica, gran porosidad, controlable acidez Brönsted y Lewis (esta última más acusada) y alta superficie específica.

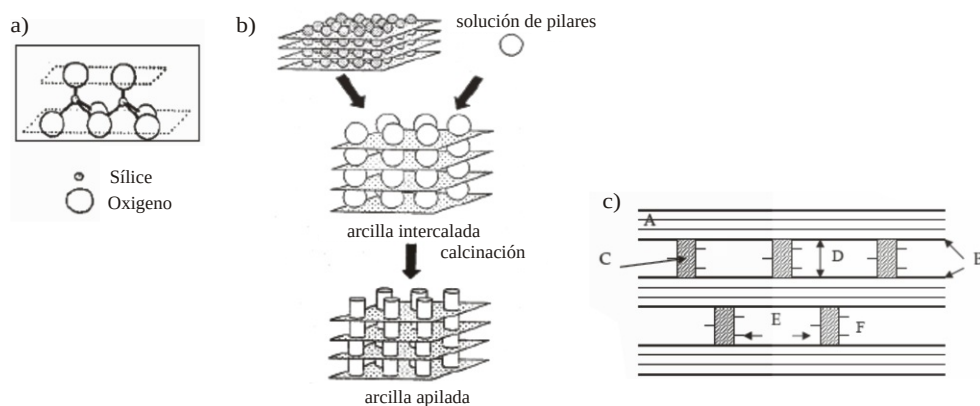


Figura. 4. Esquemas de: a) y b) estructura pilarada; c) A - unidad laminar de la esmectita; B - superficie interna; C - unidad del pilar; D - espacio interlaminar; E - distancia lateral (interpillar); F - grupo funcional

La formación de los pilares en las arcillas se puede verificar experimentalmente, mediante diferentes técnicas de caracterización. La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite observar el proceso de formación del pilar mediante la presencia del primer pico agudo correspondiente a la distancia basal d_{001} típico de una formación homogénea⁴. Esta fuerte señal aparece para ángulos (2θ) menores de 5° (figura 5). La anchura de dicho pico puede estar relacionada con la composición del pilar, constituido por un óxido simple o mixto. Algunas veces es posible observar la presencia de picos de menor tamaño a ángulos mayores a 5° indicando que parte de la arcilla no se ha logrado pilarar adecuadamente (figura 5).

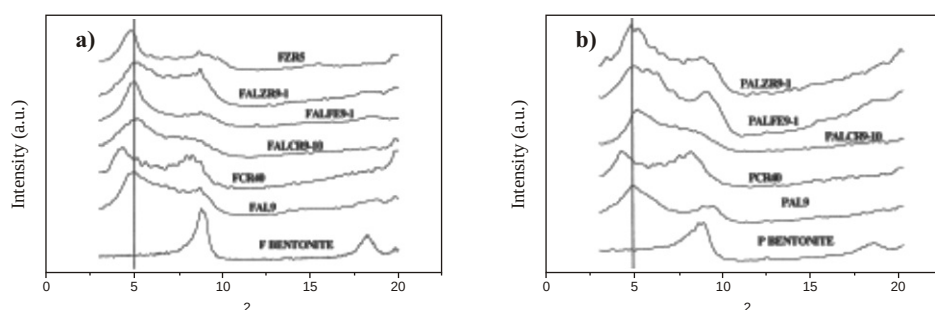


Figura.5. Difractogramas de muestras de PILC's preparados a partir de a) bentonita (Fisher ScientificCompany) y b) bentonita peruana (Agregados Calcáreos S.A).

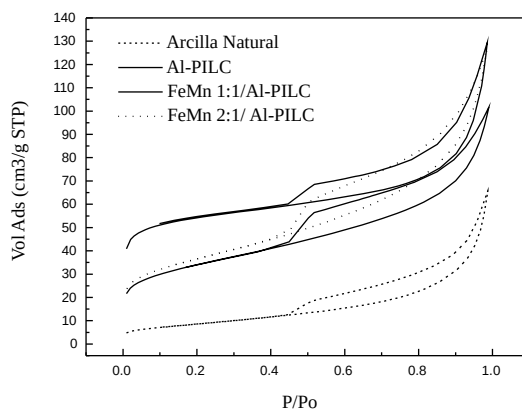


Figura.6. Isothermas de adsorción- desorción de N_2 de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC

La introducción del pilar en la arcilla afecta también las propiedades texturales. Por ejemplo, en la figura 6 se muestran las isoterma de la arcilla natural, Al-PILC y de catalizadores Fe-Mn 1:1 y 2:1 soportados sobre Al-PILC [3]. La incorporación de los óxidos mixtos ha conducido a una disminución del volumen de poros en la zona de la isoterma correspondiente a los microporos; estos cambios texturales podrían estar relacionados con la formación de diferentes asociaciones de láminas por la presencia del óxido o con un posible taponamiento de las galerías interlaminares, provocado por la introducción de los óxidos. Respecto a la zona mesoporosa en los catalizadores Fe-Mn soportados en Al-PILC, la interacción del óxido mixto con la estructura de la arcilla se observa diferenciada por la composición molar del óxido: para la muestra Fe-Mn 2:1 no se produce cambio en el ciclo de histéresis, en relación con la arcilla natural y la empleada como soporte (Al-PILC), pero para una relación Fe-Mn 1:1 el cambio se hace apreciable con una consiguiente disminución del área (figura 6).

¿Por qué las bentonitas son buenas en catálisis?

Para responder a esta interrogante, hay que tomar en cuenta que la capacidad de intercambio iónico de las bentonitas es grande, lo cual permite reemplazar los cationes de compensación por cualquier tipo de especie iónica. Sin embargo, las bentonitas naturales tienen relativamente poca superficie de contacto y la estructura se vuelve inestable en presencia de agua, por la incorporación de ésta en su estructura interna, lo que origina el hinchamiento. Después de la deshidratación, debajo de 120°C, la estructura puede restaurarse en su estado original; sin embargo, a temperaturas más altas (> 600°C) se produce la deshidroxilación (pérdida de OH-), hasta tal punto que puede hacer colapsar la estructura de manera irreversible, y esto hace que se pierda su capacidad de adsorción. Una opción para estabilizar la estructura de las arcillas es mediante el pilaramiento. El proceso de pilaramiento consiste en la introducción de clusters constituidos por sustancias orgánicas o inorgánicas de gran volumen dentro de la región interlaminares³. Cuando las especies intercaladas son polihidroxycationes metálicos, éstos son convertidos a altas temperaturas en clusters de óxido metálico que son lo suficientemente rígidos para prevenir un colapso estructural frente a la hidratación (figura 4). Al mismo tiempo, el pilaramiento de las arcillas tipo bentonita persigue la creación de tamices moleculares similares a las de las zeolitas, pero con mayor diámetro promedio de poro⁵. Debido a la gran superficie interna expuesta y a la estructura porosa, el material obtenido resulta ideal para reacciones selectivas que dependan de la forma del poro (tamices moleculares); asimismo, las propiedades ácidas superficiales hacen de las arcillas pilaradas atrayentes como materiales catalíticos en una gran variedad de reacciones: reacciones de refinación de petróleo, reacciones tipo Friedel-Crafts, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, reducción catalítica selectiva de NO, reacciones de eliminación de compuestos orgánicos volátiles⁶⁻⁷. Su aplicación en la industria de petróleo se está incentivando hoy en día con la crisis energética y la demanda de nuevos materiales de bajo coste.

La mayor parte de propiedades de las PILC's depende, además, de la porosidad, propiedades ácidas y termoestabilidad, de la naturaleza química del pilar y de los precursores del mismo, comúnmente cloruros o nitratos metálicos⁸⁻⁹. Otras propiedades, como la estructura microporosa y la actividad catalítica intrínseca son fuertemente influenciadas por la composición del pilar que puede consistir en polihidroxycationes metálicos como Al, Zr, Cr,

Ti, Si, Fe y Ga, cationes de cluster metálicos combinados como Al-Si, Al-Zr, Al-La, Ce y Al-Fe, Cr y partículas de soluciones coloidales cargadas positivamente como TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que han sido introducidas entre las capas bidimensionales de silicato para obtener PILC's de manera dosificada para aplicaciones específicas¹⁰. Por ejemplo, para reacciones a altas temperaturas como las reacciones de craqueo se requieren pilares termo-resistentes, por eso han encontrado buena aplicación pilares basados en sistemas dopados de óxidos; por ejemplo, se ha encontrado que si al AL-PILC se le introduce galio o elementos de tierras raras (Ce, La) éstos forman estructuras tipo espínela promocionando la resistencia térmica del material final^{11,12}.

La gran variedad de materiales que se pueden utilizar para la síntesis de PILC's crea buenas expectativas en cuanto a sus propiedades ácidas, tamaño del pilar y naturaleza química¹³. Especialmente por la posibilidad de introducción de diferentes tipos de pilares (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.) se puede dosificar el tamaño del poro y por tanto las propiedades catalíticas, lo que hace atractivo su aplicación como material de membrana. Debido a que las arcillas pilaradas se ubican en el rango de la microporosidad, las membranas basadas en PILC's se pueden aplicar para la separación de compuestos en fase gas y separación de fases gas/vapor¹⁴.

La ventaja de los PILC's frente a catalizadores convencionales es la variedad de características estructurales respecto al tipo de pilar y al método de preparación¹¹. En muchos procesos catalíticos, la estructura porosa del catalizador juega un rol importante en la actividad, selectividad y vida útil del mismo catalizador; por ejemplo en la reducción selectiva del NO, la alteración de la estructura porosa del catalizador mejora la actividad y la termoresistencia¹⁵⁻¹⁷. La variedad de características físicas y estructurales de las PILC's respecto a la naturaleza del pilar y el método de preparación ofrece una amplia gama de aplicaciones catalíticas comerciales en el futuro cercano.

Las arcillas pilaradas (PILC'S) en la literatura

Los trabajos relacionados con arcillas pilaradas se podrían clasificar en 3 grupos: técnicas de preparación y caracterización, aplicaciones en adsorción de contaminantes y aplicaciones catalíticas. El estudio de las técnicas de síntesis de las PILC's por diferentes métodos persigue investigar la relación entre la etapa preparativa, las propiedades fisicoquímicas (estabilidad térmica, acidez superficial, capacidad de intercambio iónico, etc.) y su efecto en la estructura bidimensional de las mismas. La preparación permite dosificar la estructura creando la porosidad y superficie adecuadas (tamizado molecular) con alta estabilidad térmica, alta concentración de centros activos y buena selectividad de borde de poro adecuados para su aplicación en procesos de adsorción de diversas sustancias y en procesos catalíticos específicos¹⁸. En gran parte el éxito de las aplicaciones de las arcillas pilaradas radica en seleccionar el tipo de material y el método más adecuado de síntesis.

La termoestabilidad es una de las propiedades más importantes que se plantea en la literatura en lo referente a la preparación de PILC's. Se han realizado estudios de los métodos de introducción del pilar con diferentes parámetros: concentraciones de la solución pilarante, pH, temperatura, tiempo de contacto con la arcilla de partida, formas de incorporación de la solución pilarante con la suspensión de arcilla y su efecto en la termoestabilidad; dichos

estudios fueron aplicados en los siguientes materiales: Zr-PILC's¹⁹ y en montmorillonitas pilaradas con partículas de óxido mixto $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ²⁰ preparadas por el método sol-gel.

Por otro lado, es conocido que la débil estabilidad térmica en las arcillas tipo Al-PILC a altas temperaturas limitan su aplicación en la industria de petróleo. Con el objeto de aumentar su estabilidad se han desarrollado diversos métodos, siendo el más común la preparación de pilares de Al dopados con diversos elementos como por ejemplo: itrio (Y)²¹, Al-Cr²², Al-V²³. Los resultados experimentales han mostrado que la contribución química de dichos elementos como dopantes ha permitido aumentar la estabilidad redistribuyendo los sitios ácidos superficiales del material. Otros trabajos proponen aumentar la estabilidad mediante intercambios adecuados en la superficie de la arcilla con soluciones de silicio modificados con cationes polihidroximetálicos²⁴ o variando los tiempos de envejecimiento durante la modificación química de las arcillas²⁵. Adicionales esfuerzos se han dirigido para mejorar en algunos casos las propiedades fisicoquímicas del Al-PILC^{26,27} y en otros ha permitido mejorar las propiedades catalíticas del Al-PILC²⁸ mediante la introducción de diferentes iones (Ce^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) en la solución pilarante del hidróxido de aluminio hidrolizado aprovechando la buena capacidad de intercambio iónico del material. La síntesis de arcillas modificadas con pilares de diferente composición (óxidos simples y mixtos en combinación con Al) han llamado la atención en los últimos años, considerando la influencia de la estructura del pilar y la relación Al/metal en las propiedades fisicoquímicas del material final obtenido⁴. Arcillas del tipo montmorillonita pilarada con $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ mediante el intercambio de partículas coloidales de sílica-circonia con iones Na^+ , ha permitido obtener una estructura microporosa cuyos poros exhiben adsorción selectiva para algunas moléculas orgánicas, como tolueno y mesitileno²⁹. Otros materiales pilarados, del tipo sílico-alúmina nanoporosos, fueron preparados por intercambio iónico y con técnicas de autoensamblaje, han resultado muy efectivos como catalizadores ácidos para procesos de alquilación tipo Friedel-Crafts³⁰.

Adicionalmente, en cuanto al proceso de pilarización, una de las tendencias actuales es el uso de suspensiones como agente pilarante que permite la disminución del volumen de agua empleado en la síntesis convencional de estos materiales. Esta técnica se ha aplicado en algunos trabajos recientes para la pilarización de arcillas con Al partiendo de suspensiones poliméricas diluidas³¹ y concentradas³².

Entre las aplicaciones más importantes de las arcillas modificadas se encuentra su empleo en el campo de la adsorción, lo cual está relacionado con su alta capacidad de intercambio iónico. La presencia de grandes volúmenes de residuos líquidos en los colectores industriales constituye un problema ambiental por la alta presencia de materia orgánica con un efecto nocivo al medio ambiente. La adsorción de contaminantes orgánicos contenidos en las emisiones líquidas mediante arcillas modificadas es bastante eficaz, considerando los bajos costes y la facilidad de operación. La eficiencia del proceso depende de varios parámetros: pureza y pretratamiento de la arcilla, concentración inicial del contaminante, pH de la solución, presencia de cationes competitivos, relación peso del adsorbente-volumen de solución, etc. La mayor parte de los trabajos de investigación realizados en este campo, consideran condiciones estáticas de equilibrio y muy pocos trabajan en condiciones dinámicas a pesar de que estas últimas son las condiciones reales en las emisiones de los colectores industriales³³. A pesar de esto, los resultados obtenidos demuestran interés en las

aplicaciones de las arcillas modificadas como adsorbentes. Diversos tipos de compuestos se han considerado en la literatura como moléculas modelo aplicados en procesos de adsorción: surfactantes³⁴⁻³⁷, herbicidas³⁸⁻³⁹, fenol⁴⁰⁻⁴¹, gases tóxicos⁴²⁻⁴⁵ y diversos compuestos orgánicos volátiles^{5, 46-48}. También se puede encontrar algunos trabajos en adsorción orientados a mitigar la presencia de los siguientes metales pesados presentes en los efluentes industriales líquidos: Co (II)⁴⁹, Cr (VI)⁵⁰, iones Ce^{3+} y Cu^{2+} ⁵¹.

APLICACIONES CATALÍTICAS

Las PILC's, preparadas a partir de arcillas tipo esmectita por intercambio catiónico con polihidroxidaciones metálicos, presentan estructuras bidimensionales similares a las zeolitas, constituyendo materiales termoestables por la introducción de oligocaciones interlaminares a la estructura de la arcilla, lo que permite el desarrollo de micro y mesoporosidad superficial adecuada para la introducción de la fase activa; por ello su aplicación en procesos catalíticos parece muy prometedor. Adicionalmente, el método de preparación de la arcilla persigue dosificar los sitios ácidos Brønsted propios de la arcilla e incrementar la fortaleza ácida del material final al proporcionarle centros ácidos Lewis, debido a la naturaleza ácida de los componentes químicos del pilar⁵². La combinación de la acidez superficial con la selectividad de borde aumenta la probabilidad de colisiones en los sitios activos y por tanto, la transformación a productos.

Las PILC's pueden constituirse por sí misma como fase activa en algunos procesos catalíticos. En la literatura se han aplicado arcillas con pilares de diferente composición basadas en un solo componente o en sistemas mixtos, dependiendo de las propiedades intrínsecas del sistema. En catálisis ambiental, las PILC's han encontrado diversas aplicaciones, particularmente en reacciones de combustión de gases tóxicos, como CO, NOx, propanol, compuestos orgánicos volátiles; también en medio líquido, como la oxidación de fenol, degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos, entre otros.

Diversos sistemas metálicos se han estudiado también con ayuda de las PILC's, usando pilares basados en óxidos simples y mixtos. La inserción de sistemas mixtos en la región interlaminar de las PILC's, como ya se ha mencionado, ha permitido el desarrollo de sólidos porosos termoestables, los cuales son adecuados para ser usados como catalizador y adsorbente. Los pilares basados en sistemas mixtos han presentado un mayor incremento en el área superficial y en la fortaleza ácida respecto a los óxidos simples; de ahí el interés en la última década, en aplicarlos en catálisis heterogénea. En la mayor parte de trabajos realizados con PILC's se comparan su eficiencia con su contraparte másica convencional del mismo material; con esto se persigue estudiar las características texturales de la arcilla y cómo el proceso de pilaramiento modifica el contorno químico del poro interlaminar de la arcilla y su efecto en la distribución de productos de la reacción. En dichos trabajos se han preparado arcillas pilaradas con aluminio combinados con óxidos tipo MeO_x , donde Me puede ser un metal de transición, como Cr, Fe, Zr⁵³⁻⁵⁴. En este artículo se revisará algunos de los más importantes.

La introducción de Fe y Ce en Al-PILC ha mostrado efectividad en su aplicación en tres reacciones con alto impacto ambiental: oxidación de CO, oxidación del 2-propanol en fase gas y descomposición del fenol en medio líquido⁵⁵. Los resultados experimentales de este sistema

han mostrado la efectividad de los iones Fe^{3+} y el efecto promotor del Ce soportado en Al-PILC para la eliminación de dichos contaminantes.

El trabajo de Mishra y col.⁵⁶ es otro ejemplo que muestra la actividad de las PILC's basados en Fe-Cr aplicados en la reacción de descomposición del metanol. Como se puede apreciar de la figura 7, la composición del catalizador fue sensible a los cambios en la actividad y selectividad del proceso. El incremento de la presencia de Cr en el sistema Fe-Cr-PILC expresada por la relación milimolar Fe/Cr por 1 g de arcilla (variando desde $1/_{19}$ hasta $18/_{2}$) aumentó la actividad de la reacción a 500 °C y la selectividad hacia la formación de dimetil-éter e hidrocarburos C₂; este comportamiento fue atribuido al aumento de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted, directamente relacionados por la interacción Fe-Cr en la estructura del pilar.

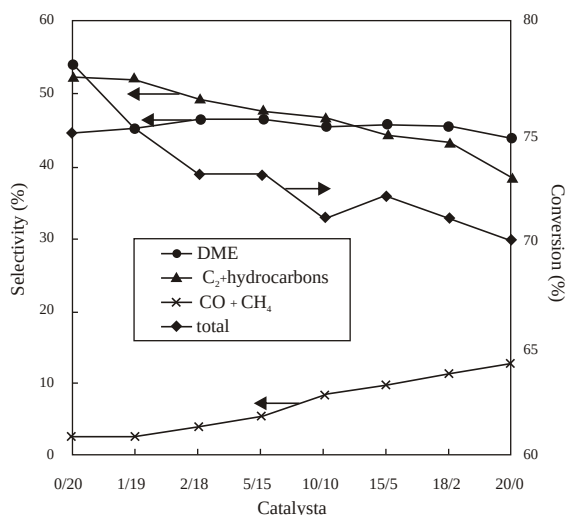


Figura 7. Distribución de productos y porcentaje de conversión en la reacción de descomposición del metanol sobre catalizadores basados en Fe-Cr-PILC's ⁵⁶

Otros trabajos han utilizado arcillas hidrofóbicas para degradar contaminantes en medio acuoso^{57, 58}. Así, en el trabajo de Ooka y col.⁵⁹ se prepararon catalizadores de TiO₂-PILC partiendo de arcillas tipo montmorillonita, saponita, hectorita y mica, los que fueron utilizados para degradar fotocatalíticamente ésteres en medio acuoso. El carácter hidrofóbico, la capacidad adsorbente y la eficiencia catalítica del TiO₂-PILC en la degradación de ésteres, se determinó que estaba en fuerte dependencia con el tipo de arcilla huésped con el siguiente orden: saponita-Ti < hectorita-Ti < montmorillonita-Ti < mica-Ti. Según los autores, la variación encontrada en la actividad de los catalizadores se debe a la diferencia en las propiedades hidrofóbicas superficiales del catalizador que favorece la interacción adsorbato / adsorbente en la adsorción química.

En el trabajo de Sun Kou y col.⁶⁰ se estudió la relación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores basados en Zr-PILC, Cu/Zr-PILC y Cu-PILC con la actividad y selectividad de los mismos en la reacción de deshidratación y deshidrogenación del metanol. Adicionalmente se estudió la influencia del Cu soportado en Zr-PILC en la distribución de productos. Las muestras de Cu/Zr-PILC mostraron diferente actividad dependiendo del sustrato y del método de incorporación del Cu en la arcilla. Así, por el método de impregnación se produjo una reducción del área de contacto, lo cual fue atribuido al alto contenido de Cu superficial y por el método de adsorción se mantuvo las características texturales pero con menos de 1% de Cu en exposición superficial. Según este estudio, las muestras de Cu-PILC pueden competir favorablemente en reacciones de deshidrogenación con muestras de Cu soportadas en otros materiales convencionales (Al_2O_3 , carbón).

El dopaje con óxidos mixtos de Cu-Mn y Fe-Mn en arcillas Al-PILC y Ti-PILC, también son sistemas de interés por el rol de la interacción sinérgica que se puede lograr entre la estructura de la arcilla con la actividad del catalizador. Un ejemplo de esto es el trabajo de Picasso y col.⁵, en el cual se prepararon estos tipos de catalizadores que fueron aplicados en la eliminación de etilmetilcetona. La muestra másica de Fe-Mn fue más activa que su análoga preparada a partir del óxido mixto de Cu-Mn. Adicionalmente, al comparar las muestras soportadas, la de Cu-Mn/Ti-PILC mostró mejor actividad. Por otro lado, los óxidos metálicos soportados mostraron mejor eficiencia con respecto al correspondiente soporte (arcillas pilaradas sin óxido metálico). Los autores atribuyeron la alta actividad de las muestras soportadas de Cu-Mn en Al-PILC y Ti-PILC por la disposición adoptada por los óxidos de Cu-Mn en la arcilla que dieron lugar a una fuerte interacción entre el Cu y la estructura de la arcilla, aunque este comportamiento no se presentó en el sistema Fe-Mn.

También se encuentran aplicaciones de PILC's como soporte en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles, reducción selectiva de NO, reacciones de craqueo catalítico; ello se debe a que las arcillas pilaradas son materiales porosos que pueden ser usadas como material de soporte para algunos catalizadores debido a sus propiedades peculiares y estructuras. En años recientes, el número de publicaciones en los cuales aplican las PILC's como soporte para obtener dispersiones homogéneas de fases catalíticamente activas ha aumentado rápidamente y se pueden encontrar trabajos de revisión de algunos aspectos relacionados con la preparación, caracterización y aplicaciones de estos catalizadores⁶¹.

Catalizadores de Pd soportados en laponitas pilaradas con Al, Ce y Zr se han comparado con catalizadores de Pd/ Al_2O_3 en la combustión del benceno⁶². La temperatura de calcinación afecta sustancialmente la actividad de los catalizadores de Pd soportados en arcillas, que según los autores está relacionada con el tamaño apropiado de las partículas sobre la superficie de la arcilla modificada. El sistema Pd/Zr-laponita calcinado a 400°C mostró la mejor eficiencia y estabilidad térmica entre los catalizadores metálicos soportados.

También se han aplicado catalizadores de Pt soportados en Al-PILC preparados a partir de arcillas tipo: hectorita, montmorillonita y saponita aplicados en la combustión de acetona y metiletilcetona⁶³. La incorporación de Pt sobre la estructura de la arcilla mediante impregnación, modificó la textura del material, especialmente la microporosidad. En estas posiciones, la muestra de Pt soportada en Al-PILC mostró buena eficiencia. Sin embargo, la

muestra de Pt soportada en arcilla sin modificar manifestó mejor actividad que su contraparte pilarada; según los autores, esto se atribuyó al papel del soporte en la distribución de partículas dispersadas y cristalinas.

Catalizadores basados en óxidos de Mn soportados en Al-PILC y Zr-PILC, partiendo de arcillas tipo montmorillonita y saponita, se han aplicado con buenos resultados en la combustión de la acetona⁶⁴. Siendo las muestras soportadas sobre Zr-PILC y las muestras preparadas a partir de arcilla montmorillonita las que mostraron mayor eficiencia. Los autores atribuyen estos resultados a una mayor competición efectiva entre los catalizadores que presentan carácter ácido en los procesos de polimerización aldólica de la acetona en relación con la reacción de oxidación completa, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para los catalizadores basados en óxidos de Mn soportados en Al-PILC que resultaron similares a los obtenidos con los catalizadores de Pt en un trabajo anterior presentado por el mismo grupo investigador⁶³.

Algunas veces se han aplicado las PILC's como soportes de catalizadores de carácter ácido aplicados en reacciones de hidrogenación, como en el caso del crotonaldehído³. En dicho trabajo se emplearon como catalizadores, Rh (1%) con varios porcentajes de Sn en diferentes soportes basados en materiales microporosos, tales como: arcillas bentonitas de distinta procedencia, arcillas modificadas mediante la introducción de pilares (PILC's), además de productos zeolíticos obtenidos a partir de una bentonita. Todos los soportes empleados mostraron un alto porcentaje de incorporación de la fase metálica y los catalizadores resultantes presentaron mayor acidez Brönsted y Lewis. Cabe indicar que la adición de Sn como promotor, modificó la conversión a todas las temperaturas de reacción estudiadas, obteniéndose mayor selectividad hacia alcohol crotilico que en ausencia de Sn. Del trabajo se pudo establecer la sensibilidad de la reacción a la dispersión del metal sobre la superficie del soporte y a la temperatura de la reacción.

La preparación de nanopartículas sobre un soporte a base de arcilla puede crear las condiciones adecuadas para realizar reacciones de hidrogenación. La formación de partículas sobre una matriz de PILC que actúa como un reactor nanofásico S/L puede incrementar sustancialmente la adsorción de H₂ y esta capacidad se ha asociado con la alta actividad obtenida en reacciones de hidrogenación. Este hecho se pudo establecer en el trabajo de Szücs y col⁶⁴ en donde se relaciona la formación de nanopartículas de Pd soportadas sobre Al-PILC con la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación, monitoreando la adsorción de hidrógeno por métodos calorimétricos.

CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado algunas de las potenciales aplicaciones de las arcillas pilaradas en adsorción y catálisis heterogénea. Del estudio bibliográfico se desprende lo siguiente:

- El proceso de pilaramiento aplicado a la arcilla (principalmente de la familia de las esmectitas), permite incrementar sus propiedades texturales, de acidez e intercambio iónico; todo ello aunado a la abundancia y bajo costo de la arcilla de partida, la convierte en un material adecuado para ser usado todavía en muchos procesos de adsorción y catálisis.

- La composición del pilar, así como el uso de ciertos metales como dopantes, permite incrementar la termoestabilidad de las arcillas pilaradas; sin embargo, aun quedan por realizar estudios que permitan lograr en la arcilla modificada una mayor resistencia tanto hidrotérmica como a los contaminantes propios del proceso catalítico (presencia de azufre, formación de coque, entre otros).
- Los mecanismos de adsorción dentro de la estructura de la arcilla no se conocen con precisión y merece atención, considerando las potenciales aplicaciones de las arcillas modificadas en la mitigación de contaminantes en colectores industriales en condiciones dinámicas. La mayor parte de las investigaciones realizadas hasta el momento se han realizado en condiciones estáticas de equilibrio, que en muchos casos no corresponde a las condiciones reales de trabajo. Sería interesante orientar las investigaciones futuras trabajando con reactores continuos.
- Si bien existen estudios que muestran el efecto del material de partida en sistemas catalíticos altamente selectivos, es importante aun el desarrollo de una técnica que permita: a) la mejora del contacto gas-sólido en estos sistemas; b) modificar la arcilla para aprovechar la selectividad de forma (tamiz molecular) que se puede diseñar ad-hoc para un proceso catalítico específico; c) introducir en su estructura la fase activa de manera más efectiva, estable y selectiva.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece de manera particular a la Facultad de Ciencias de la UNI, y a la DAI-PUCP (Proyecto DAI-3418) por la ayuda financiera recibida. A la Facultad de Química Industrial de la Universidad de Navarra y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza por las facilidades brindadas para la adquisición de datos que han hecho posible este trabajo.

REFERENCIAS

1. Cornelis Klein, Hurbult C., Manual de Mineralogía, Jhon Wiley and Sons, INC., Canada, **1999**.
2. Domínguez J.M., Schiffer I. : «Las arcillas : el barro noble», Fondo de cultura, **1999**.
3. Krstić Vesna, Tesis para optar al grado de Doctora por la Universidad de Cantabria, “Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído”, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, **2002**.
4. Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B., *Microporous and Mesoporous Materials*. **1999**, 29, 267-281.
5. Picasso G., Sun Kou M. R., Pina M. P., Herguido J., Irusta S., López R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L., *Revista de la Sociedad Química del Perú*. **2007**, 73 (2), 66-84.
6. Swarnakar R., Brandt K.B., Kydd R.A., *Appl. Catal. A*. **1996**, 142, 61
7. Sirilumpen M., Yang R.T., Tharapiwattananon N., *J. Mol. Catal. A*. **1999**, 173, 273.
8. Burch R., *Catal. Today*. **1988**, 2, 185

9. Figueras F., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, 30, 457
10. Yang-Su Han, Shoji Yamanaka, Jin-Ho, *Journal of Sol. State Chem.* **1999**, 144, 45-52
11. Coelho A.V., Poncelet G., *Appl. Catal.* **1991**, 77, 303
12. Hernando M.J., Pesquera C., Blanco C., Benito I., Gonzalez F., *Chem Mater.* **1996**, 8, 76
13. Vaughan D.E.W, ACS Symp. Ser. **1988**, 3, 368.
14. Vercauteren S. , Luyten J., Leysen R., Vansant E.F., *Journal Memb. Sci.* **1996**, 119, 161-168
15. Hermoza Emilia, Tesis para optar el Grado de Magister en Química, PUCP , **2007**.
16. J.W. Beeckman, L.L. Hegedus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 969 .
17. S.W. Ham, H. Choi, I.-S. Nam, Y.G. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1616.
18. Maes N., Hielen I., Cool P., Vansant E.F., *Appld. Clay Sci.* **1997**, 12, 43-60
19. Sun Kou M. R., Mendioroz S., Guijarro M.I., *Thermochimica Acta.* **1998**, 323, 145-157.
20. Han Yang-Su, Yamanaka S., Choy Jin-Ho, *Appls. Catal. A: Gen*, **1998**, 174, 83-90
21. Jeong Chae H., Nam I., Won Ham S., Bong Hong S., *Catalysis Today.* **2001**, 68, 31-40
22. D. Zhao, Y. Yang, X. Guo, *Zeolites* 15 (1995) 58; C. Volzone, *Clays Clay Miner.* **1995**, 43, 337.
23. M.I. Attalla, L.A. Bruce, S.L. Hodgson, T.W. Turney, M.A., Wilson, B.D. Batts, *Fuel.* **1990**, 69, 725.
24. Han Yang-Su, Yamanaka S., Choy Jin-Ho, *J. Sol. State Chemistry.* **1999**, 144, 45-52
25. Cruz S.A., Molina R., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., *SECAT* compendio de trabajos, P-072. **2007**, p. 303.
26. Gil A., Vicente M. A., Gandía L.M. , *Microp. and Mesop. Materials.* **2000**, 34, 115-125
27. Trombetta M., Busca G., Lenarda M., Storaro L., Ganzerla R., Piovesan L., Jimernez Lopez A., Alcantara-Rodriguez M., Rodriguez-Castellón E., *Appl. Catal. A: General.* **2000**, 193, 55-69
28. Flego C., Galasso L., Millini R., Kiricsi I., *Appl. Catal. A: General.* **1998**, 168, 323-331
29. Yang-Su Han, Yamanaka S., *J. Sol. State Chemistry.* **2006**, 179, 1146-1153
30. Zhou C., Li X., Ge Z., Li Q., Tong D., *Catalysis Today.* **2004**, 93, 607-613.
31. Aouad A., Mandalia T., Bergaya F., *Appld. Clay Science.* **2005**, 28, 175.
32. Sanabria N., Olaya A., Centeno M. A., Odriozola J. A., Molina R., Moreno S., *SECAT* compendio de trabajos, P-073. **2007**, p. 305.
33. Yeop Lee S., Jin Cho W., Joo Kim K., Ho Ahn J., Lee M., *J. Coll. and Interface Sci.* **2005**, 284, 667-673
34. Qi L., Liao W., Bi Z. , *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2007**, 302, 568-572

35. Stimer Peker *, Saadet Yapar, Nurgtin Be~tin, C: *Physicochem. Eng. Aspects*. **1995**, 104, 249-257.
36. Pavan P., Gomes G., Valim J., *Microporous and Mesoporous Materials*. **1998**, 21, 659-665.
37. Sanchez-Martin M.J., Rodriguez-Cruz M.S., Andrades M.S., Sanchez-Camazano M., *Appl. Clay Sci.* **2006**, 31, 216–228.
38. Bouras O., Bollinger J. C., Baudu M., Khalaf H., *Appl. Clay Sci.* , **2007**, en prensa,
39. Konstantinou I. K., Albanis T. A., Petrakis D. E., Pomonis P. J., *Wat. Res.*, **2000**, 34 (12), 3123-3136
40. Wu P.X., Liao Z.W., Zhang H.F., Guo J.G., *Environ. International* 26, 401-407 (2001).
41. Shu H..T., Li D., Scala A. A., Ma H., *Separation and Purification Techonology* **1997**, 11, 27-36.
42. Peng X., Zhao J., Cao D., *J. Colloid and Interface Sci.* **2007**, 310, 391-40.
43. Thanh D. N., Block K., Bandosz T. J., *Chemosphere*. **2005**, 59, 343-353.
44. Pereira P.R., Pires J., Brotas de Carvalho B., *Separation and Purification Techonology*. **2000**, 21, 237-246.
45. Itadani A., Tanaka M., Abe T., Taguchi H., Nagao M., *J. Colloid and Interface Sci.* , **2007**, en prensa
46. Tuesta E., Vivas M., Sun Kou M. R., Gutarra A., *Revista de la Sociedad Química del Peru* **2005**, 71 (1), 26-36.
47. Lake C. B., Rowe R. K., *Geotextiles and Geomembranes*. **2005**, 23, 323-347
48. Ishii R., Imai Y., Wada M., Ebina T., Hanaoka T., Mizukami F., *Appld. Clay Sci.* **2006**, 33, 99-108.
49. Manohar D. M., Noeline B. F., Anirudhan T.S., *Appl. Clay Sci.* **2006**, 31, 194-206.
50. Arfaoui S., Srasra E., Frini-Srasra N., *Desalination*. **2005**, 185, 419-426.
51. Karamanis D., Assimakopoulos P.A., *Water Research*. **2007**, 41, 1987-1906
52. Sun Kou M. R., Mendioroz S., Salerno P., Muñoz V., *Appld. Catal. A*. **2003**, 240, 273-285,
53. Lee W.Y., Raytha R.H., Tatarchun B.J., *J. Catal.* **1989**, 115, 159
54. Bagshaw S. A., Cooney R. P., *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1384
55. Carriazo J. G., Centeno M. A., Odriozola J. A., Moreno S., Molina R., *Appld. Catal. A*. **2007**, 317, 120-128
56. Mishra T., Parida K., *Appld. Catal. A*. **1998**, 174, 91-98.
57. Ooka C., Yoshida H., Horio M., Suzuki K., Hattori T., *Appl. Catal. B: Environ.* **2003**, 41, 313

58. Ooka C., Akita S., Ohashi Y., Horiuchi T., Suzuki K., Komai K., Yoshida H., Hattori T., *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2943 .
59. Ooka C., Yoshida H., Suzuki K., Hattori T., *Microp. and Mesop. Mat.* **2004**, 67, 143-150.
60. Sun Kou M. R., Mendioroz S., Salerno P., Muñoz V., *Appld. Catal. A.* **2002**, 6337, 1-13.
61. Gil A., Gandía L. M., Vicente M. A., *Catal. Rev.* **2000**, 42, 145.
62. Jinjun L., Zheng J., Zhengping H., Xiuyan X., Yahui Z., *J. Molec. Catal. A.* **2005**, 225, 173-179
63. Gil A., Vicente M. A., Lambert F., Gandía L.M. , *Catalysis Today*, **2001**, 68, 41-51.
64. Gandía L.M., Vicente M.A., Gil A., *Appld. Catal. B*, **2002**, 38, 295-307
65. Szűcs A., Zoltán K., Berger F., Dékány I., *Colloids and Surfaces A, Eng. Aspects* **1998**, 138, 109-118

INFORMACIONES

75 ANIVERSARIO DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

El presente año, nuestra científica Sociedad Química del Perú cumple 75 años de fundación. Sin duda alguna, son 75 años de labor y trabajo ininterrumpidos en el campo de la Química. Una tarea que iniciara un grupo de distinguidos hombres de ciencia en el año 1933, quienes tomaron la decisión de fundar esta sociedad. Sin duda alguna, el mejor homenaje que podemos rendir a estos ilustres antecesores, es mantener la institución al servicio de la ciencia y la industria química del Perú, tal como se lo propusieron

Para conmemorar tan importante acontecimiento, el Consejo Directivo, presidido por el Dr. Juan José León Cam, viene trabajando en la elaboración de un programa que dé realce a este aniversario.

CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA Y XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

Uno de los objetivos de la Sociedad Química del Perú es la difusión de los conocimientos y avances de las ciencias químicas; motivo por el cual, y en ocasión del LXXV aniversario de su fundación, el Consejo Directivo ha considerado importante organizar el Congreso Iberoamericano de Química y el XXIV Congreso Peruano de Química, acontecimientos científicos que estamos seguros tendrán la acogida y la importancia del mundo científico, en el ámbito iberoamericano. El Congreso Iberoamericano llevará adicionado: “75 aniversario de la Sociedad Química del Perú”. Estos eventos se desarrollarán en la ciudad imperial del Cusco, del 13 al 17 de octubre del presente año, teniendo como co-organizador a la Facultad de Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Comité Central de Organización de los Congresos de Química

Presidenta	Dra. Olga Lock Sing
Vicepresidente	Ing. Darwin Wiese Mujica
Secretaria Ejecutiva	Mg. Gloria Eva Tomás Chota
Director Científico	Dr. Mario Ceroni Galloso
Subdirector Científico	Dr. Maynard Kong
Tesorera	Ing. Flor de María Sosa Masgo
Directora de Organización	Mg. Emma Urrunaga Soria
Director de Publicaciones	Ing. Manuel Otiniano
Coordinación General	Ing. Carlos E. Velasco Verástigue
Vocales	Quim. Angélica Rodríguez Best Ing. César Díaz Gonzales

Más información

La Sociedad Química del Perú (SQP) y la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC) se complacen en anunciar la realización del CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA: 75 AÑOS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ y del XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA que se efectuarán en la ciudad del Cusco del 13 al 17 de octubre del 2008 con el tema principal de “Química y Sociedad”.

La Sociedad Química del Perú ha organizado el Congreso Iberoamericano de Ciencias Químicas en el año 1983 celebrando sus Bodas de Oro y tiene en su haber la organización de dos Congresos Latinoamericanos, así como 23 Congresos Peruanos de Química, entre otros. En esta oportunidad, con motivo de sus 75 años de creación, está organizando los eventos arriba mencionados los cuales serán una oportunidad especial para divulgar e intercambiar los avances más recientes en todos los campos de la Química, en una atmósfera que nos recuerda los avances tecnológicos que nuestros antepasados supieron dejarnos siendo una muestra de ello Machu Picchu, Patrimonio de la Humanidad, y una de las Siete Maravillas del Mundo.

Varias Conferencias y Mesas Redondas sobre diversos temas de la Química serán presentadas con la participación de reconocidos investigadores y expertos nacionales y extranjeros. La responsabilidad social empresarial, los retos y oportunidades de negocios en química de cara al TLC serán temas de interés que abordaremos. La programación de Cursos sobre temas actuales de la Química y temas afines, y la presentación de los Trabajos de Investigación serán también un atractivo interesante para los participantes, así como el intercambio de ideas y experiencias con miras a realizar alianzas estratégicas que conlleve al desarrollo de investigaciones más profundas en temas de su interés.

Una importante Muestra Comercial, QUIMITEC 2008, y un amplio Programa Cultural y Turístico completarán este evento que la Sociedad Química del Perú organiza con motivo de sus 75 años de creación, que estamos seguros serán del agrado de todos los participantes.

¡Nos vemos en Cusco en Octubre del 2008!

Cordialmente,

Ing. Químico Darwin Wiesse Mujica
Vice Presidente Comité Organizador
UNSAAC

Dra. Olga R. Lock Sing
Presidenta Comité Organizador
SQP

Áreas temáticas

- Enseñanza de la Química
- Química como Ciencia Básica
- Química Ambiental
- Productos Naturales
- Química para la Vida
- Química Industrial e Ingeniería Química
- Nanotecnología y Ciencias de los Materiales

Foros

- Responsabilidad Social Empresarial
- Biodiversidad, Biocombustibles, Energía (Gas de Camisea), Minería y Medio ambiente
- Retos y Oportunidades de Negocios en Química de Cara al TLC

Conferencias, mesas redondas y cursos de actualización

Se están programando varias Conferencias, Mesas Redondas y Cursos de actualización en los diversos temas de la química con participación de reconocidos docentes e investigadores del país y del extranjero, así como profesionales de la industria.

Instrucciones para el envío de resúmenes y trabajos completos

Los **trabajos de investigación** que se presenten al Congreso deberán ser originales y versar sobre temas relacionados con las Áreas Temáticas del evento. Todo trabajo deberá tener un resumen cuyo formato es proporcionado por el Comité Organizador y enviado por el autor vía correo electrónico a: **sqpcongreso@yahoo.com**. El plazo para la recepción de los resúmenes vence el 15 de julio del 2008. El Comité Organizador enviará los resúmenes al Comité Científico para su revisión y calificación. Luego de la aceptación del resumen, el autor o autores de cada trabajo tendrán como fecha límite para su inscripción al Congreso el 15 de septiembre del 2008, de lo contrario no se garantiza la publicación en el libro de resúmenes.

Los **trabajos completos** deben ser enviados por el autor vía correo electrónico hasta el 30 de septiembre, de acuerdo con las Instrucciones para los Autores de la Revista de la Sociedad Química que se puede obtener de **<http://www.sqperu.com>** en “publica tu artículo”. La presentación del trabajo durante el Congreso deberá ser realizada, solamente por el autor o autores inscritos al evento. La Sociedad Química del Perú, publicará en su Revista los mejores trabajos presentados al Congreso, en armonía con el Art. 94º de su Reglamento.

QUÍMICO PERUANO, COGANADOR DEL PREMIO NÓBEL DE LA PAZ - 2007

El Comité del Premio Nóbel ha decidido que el Premio Nóbel de la Paz para el 2007 sea compartido por el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático – IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) y Al Gore Ex Vicepresidente de los EE.UU. de N.A., por sus esfuerzos para difundir y aumentar el conocimiento sobre el Cambio Climático originado por la actividad humana y que ponen en peligro la existencia de la vida en nuestro planeta.

Tomando como base el trabajo de más de 2000 científicos a nivel mundial, el IPCC viene realizando grandes esfuerzos por construir, ampliar y difundir el conocimiento sobre el cambio climático y sentar las bases para contrarrestarlo. Fruto de estos esfuerzos es haberse logrado, en el año 1992, la aprobación de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.

El IPCC está integrado por un selecto grupo de científicos a nivel mundial, uno de cuyos integrantes es un joven profesional peruano, el doctor Eduardo Calvo Buendía, Químico de profesión, docente de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y directivo de la Sociedad Química del Perú.

A continuación publicamos la entrevista que se le hiciera al Dr. Calvo, por parte de la revista Variedades, del diario El Peruano, aparecida el día 25 de febrero último.

Eduardo Calvo Buendía es peruano y uno de los vicepresidentes del Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (PICC) de la ONU, organización que compartió el Nobel de la Paz 2007 con el ex vicepresidente de EE UU Al Gore, por su labor frente al calentamiento global. Calvo analiza lo avanzado sobre el tema en el terreno local.

Falta preparación para enfrentar cambio climático

Escribe/foto:
José Vadiño Vila

¿Qué pasaría si el Perú dejara de emitir mañana dióxido de carbono?

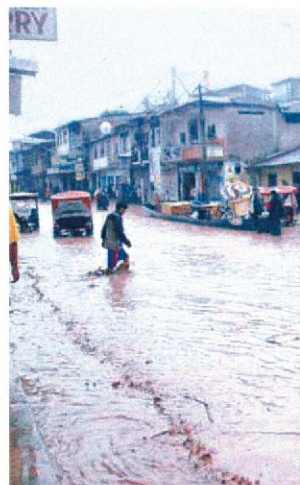
—La atmósfera ni enterada. A pesar de que somos el país número 20 en extensión en el planeta, nuestras emisiones sólo representan el 0.4% del total. Esto debido a que no somos un país denso en población, casi no consumimos carbón mineral para generar electricidad, y la mayoría de nuestras actividades, salvo en sectores concretos, no producen emisiones.

Sin embargo, el Informe Sobre Desarrollo Humano 2007-2008 del PNUD, sostiene que estamos entre los países más vulnerables a los cambios climáticos.

—El Perú tiene una serie de factores que lo hacen vulnerable. Vienen tanto de la naturaleza como de su capacidad de respuesta. Por un lado, los propios riesgos climáticos asociados tanto al cambio climático y la propia variabilidad climática (el Fenómeno El Niño, por ejemplo). Por otro lado, la sociedad no se ha organizado lo suficientemente para responder frente a cualquier evento o crisis climático. No tienen celeridad.

¿Los demás países con pocas emisiones de CO2 tienen actitudes distintas al Perú?

—Claro, tanto en la mitigación como en la adaptación al cambio climático. El Perú está mitigando en la medida de lo posible con el apoyo de la cooperación in-



ternacional. Lo que hay que hacer es crear mecanismos de adaptación presentes en diversos sectores, para poder afrontar las crisis que se generarán a futuro.

Algunos piensan que la creación de un Ministerio del Medio Ambiente responde a una "moda ecologista".

—El único país en Sudamérica sin ministerio de Medio Ambiente es el Perú. Todos los países ricos cuentan con uno. Es una tendencia y un indicativo. Seremos anfitriones en mayo de la Cumbre ALC-UE, donde sólo hay dos temas: pobreza y medio ambiente. Y en el foro APEC, el medio ambiente es tema principal. Entonces no es una cuestión de estar a la moda, sino de gestión global. La agenda ambiental internacional se discute al más alto nivel de gobierno.

Usted tiene un punto de vista particular sobre pasar o no la salud ambiental a la cartera de Medio Ambiente.

—Primero, en las discusiones no se han visto como prioritarios los aspectos ambientales sobre la salud. Ahora, pasar todo el tema del Ministerio de Salud al de Medio Ambiente, no creo que sea lo más conveniente. La salud ambiental debe tener componentes en cada una de esas dos carteras. El modelo canadiense de salud ambiental funciona bien de esta manera.

¿Es deber únicamente del Estado trabajar el tema de mitigación y adaptación a los cambios climáticos?

—No basta con la actividad estatal. Hay aspectos donde la actividad privada y la sociedad civil son necesarias. La ciencia

Claves

4 años de la implantación del Protocolo de Kyoto, se celebró el 16 de febrero.

20º aniversario festeja este año el Panel Internacional sobre el Cambio Climático.

2,500 científicos en todo el mundo integran el PICC. Treinta integran su junta directiva.





no puede vivir esperando que el Estado lo resuelva todo, con un presupuesto limitado. Por ello la necesidad de tener sociedades científicas que sirvan como sombrilla donde se encuentran diversos profesionales.

¿Vinculados a la química?

—Hoy en día la química está presente en todas partes. Las barreras son legales, comerciales y jurídicas. La biotecnología y la ciencia de lo material son una de las tecnologías del siglo XXI. Pero en la estructura del programa del Ministerio de Educación es un curso marginal. Y vemos con pena que en otros países le dan apoyo el Estado, empresas y la sociedad civil.

¿Cómo ve la reacción del mundo académico peruano con respecto a estos problemas globales?

—Hay esfuerzos como la publicación de la revista de la Sociedad Química del Perú, que sale trimestralmente desde 1933, un caso brillante pero aislado. Debería de estar

así toda la ciencia peruana, pero la realidad es que se publica mucho en las universidades peruanas, pero sin el rigor científico que precisan los estándares y sin registrarse en bases de datos internacionales.

Es decir, ¿no todos han interiorizado el cambio climático?

—No sólo del cambio climático, sino los temas científicos con importancia para el desarrollo de la sociedad. Como es el caso de la ciencia de la salud vinculada a la producción.

En San Marcos y la UNI, donde ud. es profesor, ¿se da prioridad al tema del cambio climático en los trabajos?

—Digamos que se ha dado algunas líneas de investigación alrededor del tema desde hace varios años. Algunas empresas aisladamente se van contactando con las universidades. Pero necesitamos rehacer el contrato social que hay entre universidades, sociedades científicas, gobierno y empresa e ir creando una especie de círculo virtuoso que se pueda reforzar. Da pena que países que ayer no tenían nada, hoy ya se está dando las condiciones para su desarrollo.

¿Qué países están en esta línea?

—Brasil es un excelente ejemplo. En octubre, Petrobras anunció un programa de investigación de casi 100 millones de dólares, con un tema vinculado al cambio climático: el almacenamiento de carbono en fosas geológicas. Creará institutos al interior de las universidades y se incluirá en la junta directiva para usar métodos empresariales en la obtención de resultados, para que el proceso sea a la vez académico y social. Las facultades de Química son un lugar ideal para comenzar estos trabajos.

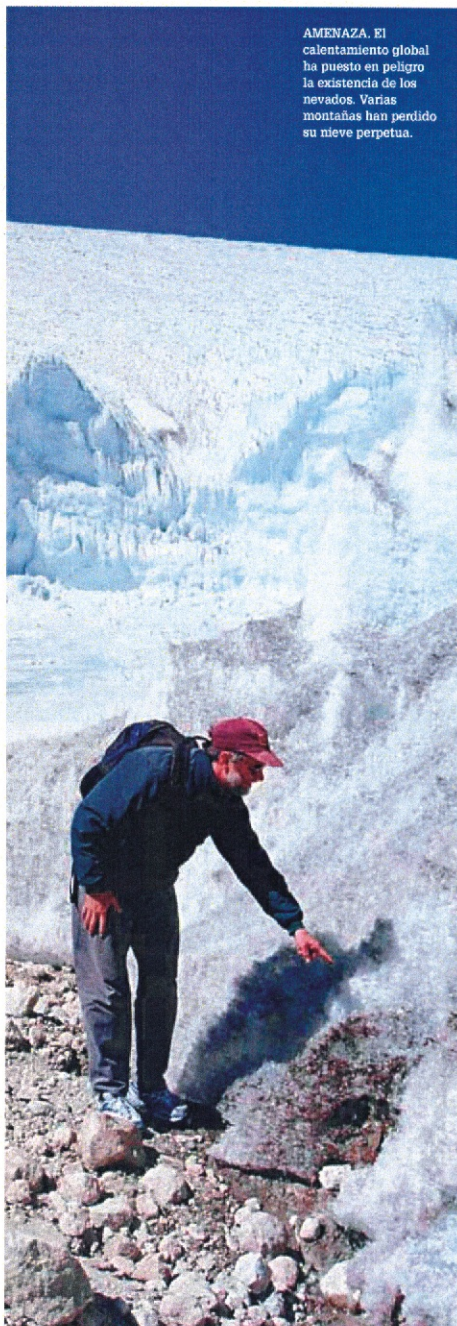
¿Y qué decirle a la población?

—Es esencial prepararla en medidas de adaptación, donde todavía no hay grandes fondos internacionales. Es un proceso más lento y tiene que ser asumido por los gobiernos nacional, regional y local. Tienen que prepararse porque en muchos casos ya se sienten los impactos: la proliferación de especies o la distribución de vectores de enfermedades, que son cambios más difíciles de percibir porque no son tan visibles como el deshielo de los glaciales.

El mensaje que usted quiere dar es más para los científicos o los gobernantes.

—Es un trabajo que incluye a toda la sociedad. Lo que debemos de hacer en el futuro es comenzar a repensar la relación que hay entre Estado y sociedad. El problema del cambio climático, no se puede encasillar a una entidad.

AMENAZA. El calentamiento global ha puesto en peligro la existencia de los nevados. Varias montañas han perdido su nieve perpetua.



Apuntes

■ **EDUARDO CALVO.** Especialista en Medio Ambiente y Cambio Climático. Estudió en Checoslovaquia y Eslovaquia.

■ Es vicepresidente del grupo III del PICC, consultor del CONAM, MRE y MINSA. Ha publicado diversos libros en inglés.

■ El PICC. Fue creado en la década de 1980, por el científico sueco Bert Bolin —uno de los primeros en denunciar los cambios climáticos—.

■ La entidad se creó en base a dos organismos de la ONU: la Organización Meteorológica Mundial y el Programa para el Medio Ambiente.

■ Cómo trabaja. El IPCC no realiza monitoreos. Revisa y compendia la literatura publicada oficialmente —revistas científicas, por ejemplo—.

■ Cada quinquenio presenta sus informes, que trabajan en tres grupos de trabajo.

■ Panel de expertos: elabora informes y resúmenes técnicos, aprobados luego por los responsables de políticas.

■ Cambio climático y agua. Es el documento que aprobará en abril, en Budapest, Hungría, el grupo III, donde Calvo es vicepresidente.

CONFERENCIAS DE LOS JUEVES CIENTÍFICOS EN LA SQP

"La enseñanza de la química en la educación secundaria del Perú"

Conferencista: Lic. Luis A. Bolaños De la Cruz
Jueves 13 de marzo de 2008

"Evaluación de los análisis de agua, suelo y sedimento en el río Rímac"

Conferencista: MSc. Leonor Méndez Quincho.
Jueves 27 de marzo del 2008

PROFESOR EMÉRITO

La Universidad Nacional Mayor de San Marcos y la Facultad de Medicina, organizaron una ceremonia de reconocimiento como Profesores Eméritos a un grupo de especialistas – investigadores, entre los que se encuentra nuestro socio Dr. Emilio Guija Poma. El Dr. Guija es, además, un asiduo colaborador con esta Revista. La ceremonia tuvo lugar en el Paraninfo de la Facultad de Medicina San Fernando, el día 27 de marzo último. ¡Nuestras felicitaciones, estimado doctor, por tan merecida distinción!.

Edición gráfica:

ESERGRAF

Jr. Huancavelica 293 Of. 412 , Lima

Telfs.: 9851-3545 / 4267147 / 4519968

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. 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. Suwalski, Mario (Chile)
Dr. Vicente Pérez, Santiago (España)



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABADEL CUSCO
Dpto ACADÉMICO DE QUÍMICA

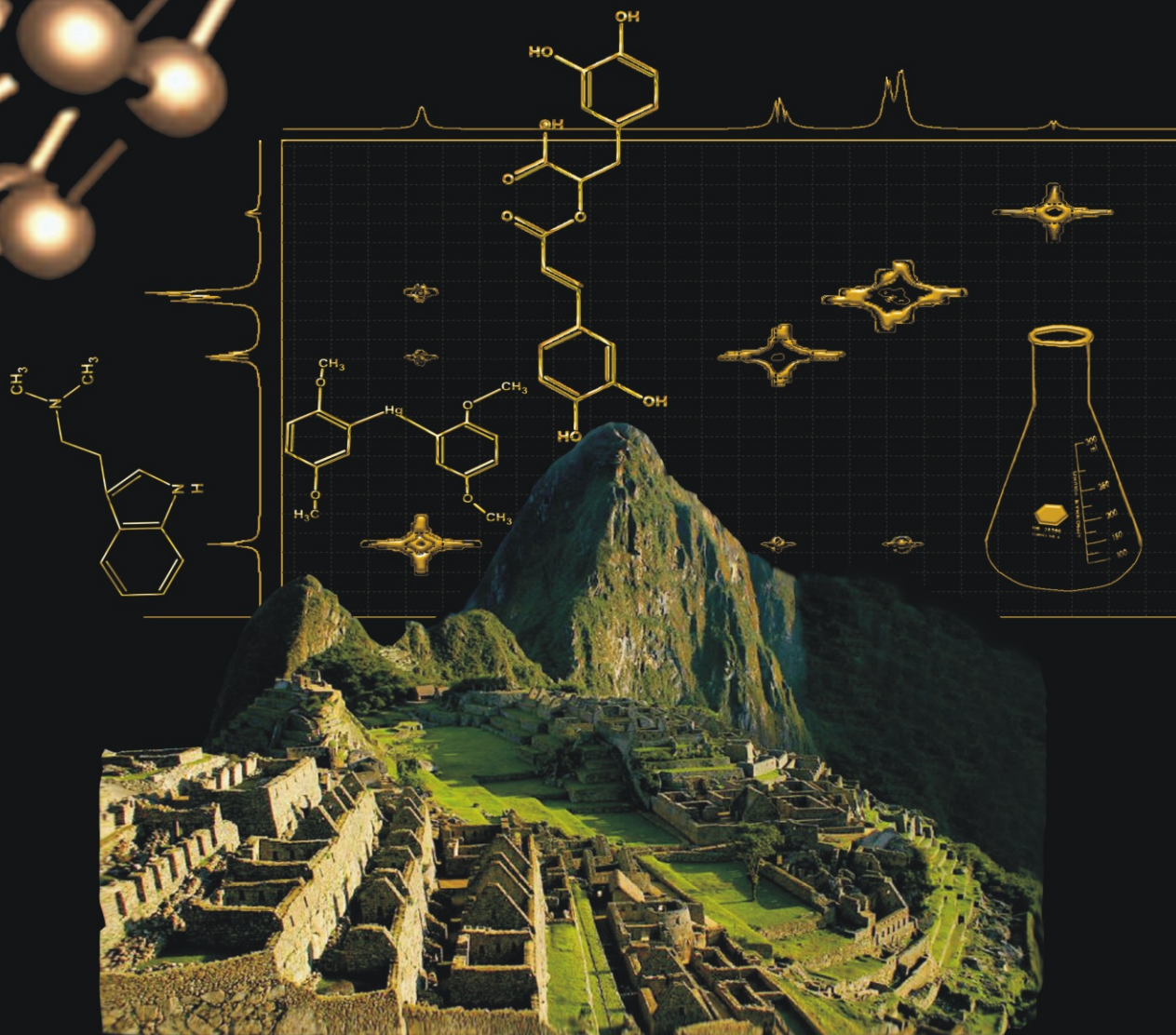


SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA

"75 AÑOS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ"

XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA



INFORMACIONES E INSCRIPCIONES:

Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco Av. De La Cultura 733
Fax: 084-228661
Facultad de Cs. Químicas, Físicas y Matemáticas
Telfs: 084-224831, 232398 - Anexo 1209
emurru21@yahoo.es dawiesse@hotmail.com

Sociedad Química del Perú Secretaría de la Institución.
Av. Nicolás de Araníbar 696, Santa Beatriz Lima 01.
Teléfono: 472-3925 Fax: 265-9049
www.sqperu.com sqperu@gmail.com