

ISSN 1810-634X

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 4 OCTUBRE - DICIEMBRE 2008



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. 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
Revista Trimestral

DIRECTOR: Mario Ceroni Galoso Univ. Nac. Mayor San Marcos, Perú
EDITOR: Luis Valles Fernández Univ. Nac. Ingeniería, Perú
EDITOR ASOCIADO: Naldo Balarezo Genstein Univ. Per. Cayetano Heredia, Perú.

COMISIÓN DE PUBLICACIONES

Ena Cárcamo Aranda Univ. Nac. San Marcos, Perú
Edith López Moreno Inst. Per. Energía Nuclear, Perú.
Ana María Osorio Anaya Univ. Nac. Mayor San Marcos, Perú.

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 - Perú
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 - Perú

Revista indizada en el Chemical Abstracts y en Latindex

Sede: Av. Nicolás de Aránibar 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

OCTUBRE - DICIEMBRE, 2008

N°4

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO

(Vol 74 N° 4)

–	<i>Editorial</i>	217
Trabajos originales		
–	Preparación, caracterización de carbones activados con KOH y H ₃ PO ₄ y su aplicación en la adsorción de Cd (II), por Jacqueline Peralta Arroyo, María del Rosario Sun - Kou y Salvador BendeZú Montes.	219
–	Evaluación Electroquímica de la actividad antioxidante del extracto alcohólico de la <i>Bauhinia guianensis</i> , var. <i>kuntiana</i> Aubl, por Golfer Muedas Taipe, Adolfo La Rosa Toro Gómez y Juana Robles Caycho.	233
–	Comparación de los índices locales de reactividad Fukui de una serie de aldehídos, por Nancy Montes y Angelina Hormaza.	247
–	Estudio viscosimétrico de la degradación enzimática de quitosano, por Cristóbal Lárez Velásquez, Dimas Medina y Enrique Millán Barrios.	252
–	Degradación de compuestos farmacéuticos en agua por ozonización, por Cristina Quispe, Luis Astudillo, Jorge Villaseñor y Álvaro Delgadillo.	260
–	Obtención y caracterización fisicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (<i>Mespilus germanica</i>). Por Yoni Arroyo Salas, Mercedes Carrasco Colque, Antonio Bueno Lazo, Rubén Cardeña Ccorymanya y Celina Luízar Obregón.	269
–	Formación y caracterización de nanocolumnas de ZnO, en soluciones acuosas, por Carlos Ramos, Julio Alarcón, María Quintana, Juan Rodríguez y Walter Estrada.	282
–	Síntesis y caracterización de tamices moleculares mesoporosos del tipo MOR/MCM41, por Fernando Aguirre, Pedro Rodríguez, Eleida Sosa, Álvaro Uzcátegui, Marlin Villarroel y Freddy Imbert.	291
–	Modelo del enlace de valencia aplicado al superconductor YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , por J.C. González y A. Osorio.	298
–	Fototoxicidad de medicamentos sulfas y su reactividad frente al oxígeno molecular singulete, por Cristina Valencia Uribe, Eduard Alejandro Tobón, Fernando Figueredo y Diana Patricia Henao.	311
–	Efecto del 2-propanol en la síntesis de nanopartículas de plata mediante radiación gamma, por Julieta Cabrera, Alcides López y Julio Santiago.	323
–	Análisis <i>in situ</i> de la cantera de caliza usando análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos, por César Zanabria, Rafael Medina, Leoncio R. Gilvonio, Marco Munive, Óscar Baltuano y José L. Solís.	332

Enseñanza de la Química

- Cristalización de sales de arsénico, por María E. Taboada, Pía Hernández, Elsa Flores y Teófilo Graber. 343

Informaciones

- **Congreso Iberoamericano de Química - “75 años de la Sociedad Química del Perú” XXIV Congreso Peruano de Química** 350
- Conferencias Magistrales 350
- Trabajos de investigación y conclusiones sobre los mismos 350
- Cursos, talleres, foros y mesas redondas: conclusiones sobre los mismos 352
- Homenaje a la Sociedad Química en su 75 aniversario de fundación 353
- Discurso de la Dra. Olga Lock en la ceremonia inaugural 354
- Discurso del Dr. Mario Alva en homenaje a la SQP 356
- Romería ante las tumbas de socios ilustres 359
- A la memoria del Ing. Quím. Rómulo Ochoa Luna 360

Otras informaciones:

- X Jornadas Peruanas de Bromatología y Nutrición 361
- Índice de materias 362
- Índice de autores 364

Revista Arbitrada

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

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

INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

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

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, educación química y de divulgación. Adicionalmente, la sección 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 (itálica).
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 arábica 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 Química en un mundo globalizado

Acaba de celebrarse en la ciudad del Cusco el Congreso Iberoamericano de Química (13 al 17 de octubre), organizado por la Sociedad Química del Perú conjuntamente con la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Llamó la atención la gran respuesta obtenida a esta convocatoria, especialmente dentro de nuestro entorno iberoamericano.

Este evento se organizó dentro del marco celebratorio por el 75° Aniversario de la Sociedad Química (1933). Los resultados obtenidos de este congreso ponen de manifiesto, una vez más, la interrelación entre la Sociedad y el mundo académico, especialmente en el campo de la química, y ello es entendible, ya que la gran mayoría de los socios vienen de ese mundo, el mismo al que pertenecían sus fundadores, que fueron verdaderos maestros de su especialidad, y que supieron imprimir a sus miembros un gran espíritu de colaboración. Ahí están los nombres de Fortunato Carranza, Víctor Cárcano, Juan de Dios Guevara, Gastón Pons Muzo y Dionisio Ugaz, entre otros.

De las 34 conferencias magistrales expuestas durante el congreso, cuatro fueron de peruanos y el resto, de diferentes países de América y Europa. Igualmente, de los alrededor 450 trabajos de investigación presentados, 27.42% fueron peruanos. Los foros fueron tres, mesas redondas tres, cursos nueve (sobre temas de actualidad en el campo de la química), ofrecidos por especialistas. Todo esta gran cantidad de material fue expuesto durante cinco días, en horario de 08:00 am. a las 08:00 pm.

Son muchas las conclusiones que se pueden sacar de todo ese trabajo. Entresaquemos algunas:

- Dada la gran riqueza en biodiversidad que tiene el Perú, una materia prima casi inexplorada, es necesario inyectarle muchos más recursos para su investigación.
- Es necesario repotenciar algunas especialidades del campo de la química, especialmente de la química, propiamente tal, pues desde hace unas décadas se observa un descenso de postulantes a las mismas. Quizá ello sea debido, en parte, al poco aprecio social hacia esta especialidad, pues desde su óptica, la mayoría de los problemas ambientales estarían relacionados con la química. Es preciso trabajar por cambiar esta imagen negativa hacia la misma, haciendo hincapié en los grandes beneficios que de ella recibimos. Sin embargo, es posible que la causa principal de este descenso radique en la pésima situación de la enseñanza de este curso en los colegios.
- Es cierto que este problema existe en la mayoría de los países, y que además, no sólo afecta a la química, sino a las ciencias, en general, pero que en el caso de la química se ve agravado por la falta de buenos profesores y de una infraestructura adecuada (laboratorios).

- Es necesario que las Facultades y Escuelas de Química coordinen medidas a nivel nacional, desarrollando una campaña que haga ver al público los grandes beneficios que la química nos proporciona en nuestro diario quehacer.
- Otra conclusión importante a sacar de este congreso, es que los nuevos profesionales químicos deben salir de la universidad convencidos y preparados para evitar los riesgos químicos sobre el ambiente.
- Un gran beneficio de estos eventos científicos internacionales se deriva de las relaciones personales que se establecen durante los mismos, favoreciendo la solución de problemas comunes, y la cooperación inter-institucional en el campo de la investigación.
- Y por último, y no por ello menos importante, los gobiernos deben proporcionar los recursos necesarios para mejorar la investigación en Ciencia y Tecnología. En el caso de Perú, esta necesidad es clamorosa, pues está entre los últimos lugares dentro de los países de nuestro entorno.

Luis Valles F.

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS CON KOH Y H₃PO₄ Y SU APLICACIÓN EN LA ADSORCIÓN DE Cd(II)

Jacqueline Peralta Arroyo ^a, María del Rosario Sun Kou ^a, Salvador Bendezú Montes ^b

RESUMEN

En este trabajo se han preparado carbones activados a partir de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*), provenientes de la ciudad de Cajamarca (zona norte del Perú). Estos materiales fueron preparados por activación química con soluciones de KOH y H₃PO₄. Para la activación utilizando KOH se trabajó con 6 diferentes razones de impregnación en masa (agente impregnante/precursor): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00; y a 3 diferentes temperaturas de activación: 500, 600 y 700°C. Para la activación con H₃PO₄ se utilizaron 3 razones de impregnación: 0,50; 1,00 y 1,50, a 3 temperaturas: 400, 500 y 600°C. La caracterización físico-química se realizó mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y absorción atómica (AA).

Se estudiaron los parámetros que afectan el proceso de adsorción de Cd(II): tiempo de contacto y pH. Adicionalmente se obtuvieron las isotermas de adsorción, cuyos datos experimentales fueron correlacionados con los modelos de Langmuir y Freundlich. La cinética de adsorción de Cd(II) fue estudiada empleando los modelos cinéticos: pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

Las mejores condiciones de activación con KOH fueron: razón de impregnación de 1,00 y 600°C; lográndose una máxima adsorción de Cd(II) de 65,48 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Del mismo modo con H₃PO₄ las condiciones óptimas fueron: razón de impregnación de 1,00 y 400°C, lográndose una máxima capacidad de adsorción de 36,92 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Los parámetros óptimos de adsorción fueron pH 7 y relación de: 1 gramo de carbón/L de solución. A partir del estudio cinético se determinó que el tiempo de equilibrio del proceso de adsorción de Cd(II), para carbones activados preparados con H₃PO₄ fue de 60 minutos y para KOH fue de 120 minutos. En todos los casos, el modelo cinético que explica mejor el proceso de adsorción fue el de pseudo-segundo orden, en tanto que para las isotermas de adsorción, los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de Langmuir.

Palabras clave: Adsorción de cadmio, tratamiento de aguas, carbón activado, activación química con KOH y H₃PO₄.

^a Departamento de Ciencia- Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32. Perú. E-mail: jacqueline.peralta@pucp.edu.pe, msun@pucp.edu.pe

^b Universidad del Centro del Perú, Departamento de Ingeniería Química, Av. Real 160 Huancayo, Perú.

PREPARATION, CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBONS WITH KOH AND H₃PO₄ AND APPLICATION IN Cd(II) ADSORPTION

ABSTRACT

Activated carbons were prepared from eucalypt (*Eucalyptus globulus Labill*), a plenty species in Cajamarca (North of Peru). The materials showed good adsorbent capacity to remotion of Cd(II). Activation chemical with KOH and H₃PO₄ was used to prepare the adsorbents. To activation chemical with KOH was used 6 different ratios of impregnation in mass (impregnant agent/precursor): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00 and 3 different activation temperature: 500, 600 y 700°C. Chemical activation with H₃PO₄ was used 3 ratios of impregnation: 0,50; 1,00 y 1,50 and 3 temperatures: 400, 500 y 600°C. Best conditions to KOH were: ratio of impregnation 1,00 to 600°C; and for H₃PO₄ were: ratio of impregnation of 1,00 to 400°C. The physic-chemical characterization was made with FTIR, SEM and AA. There were studied the parameters that affect the process of adsorption of Cd(II): time of contact and pH. Additional there were obtained the isotherms of adsorption, which experimental information was correlated by the models of Langmuir and Freundlich. The kinetic of adsorption of Cd(II), was studied using the kinetic models: the pseudo-first and pseudo-second order. The best conditions of activation with KOH were: reason of impregnation of 1,00 and 600°C; a maximum adsorption of Cd(II) being achieved 65,48 mg of Cd(II) by gram of carbon. In the same way with H₃PO₄ the ideal conditions were: reason of impregnation of 1,00 and 400°C, there being achieved a maximum capacity of adsorption of 36,92 mg of Cd(II) by gram of carbon. The ideal parameters of adsorption were: about pH 6 and relation of 1 gram of carbon/L of solution. From the kinetic study determined that the time of equilibrium of the process of adsorption of Cd(II), for activated carbon prepared with H₃PO₄ was 60 minutes and for KOH was 120 minutes. In all the cases, the kinetic model who explains better the process of adsorption was of the pseudo-second order, while for the isotherms of adsorption, the experimental information adjusted better to the model of Langmuir.

Key words: Adsorption of cadmio, water treatment, activated carbon, chemical activation with KOH and H₃PO₄

INTRODUCCIÓN

Desde hace mucho tiempo se conoce que el incremento en los niveles de contaminación por metales pesados presente en muchos efluentes industriales, ponen en peligro la biodiversidad y en riesgo la salud humana¹. Ejemplo de esto son las industrias que se dedican a la refinación de zinc y de plomo, así como en aquéllas en donde se elaboran ciertos fertilizantes fosfatados, pigmentos y baterías, en cuyos efluentes líquidos se han detectado altos contenidos de cadmio¹. El Cd(II) está clasificado como uno de los elementos más tóxicos, siendo, los límites máximos permisibles según la Legislación Peruana (Ley General de Aguas-Decreto Supremo N° 007-83-S.A) y según la Organización Mundial de la Salud (OMS), de 0,01 y 0,003 ppm, respectivamente. Existen muchos métodos que pueden aplicarse para la remoción de los metales contenidos en los efluentes líquidos, tales como: la precipitación química, coagulación/floculación, intercambio iónico, extracción con solvente, cementación, operaciones electroquímicas, operaciones biológicas, evaporación, filtración, empleo de membranas y adsorción², siendo la adsorción uno de los métodos de mayor

aplicación en lo concerniente al control medio ambiental por metales pesados. Para su aplicación se utiliza diversos materiales adsorbentes y en todos los casos se busca materiales eficaces, económicos y que a su vez puedan ser preparados a partir de recursos naturales disponibles en la región.

Los trabajos desarrollados en esta área se centran en la preparación de diversos adsorbentes activos, tales como zeolitas, alúminas, arcillas modificadas, carbones activados, alginato, etc., los cuales han mostrado tener buena capacidad de remoción de metales.^{3,4} Los carbones activados actualmente se preparan a partir de fuentes renovables, tales como los desechos agrícolas y de productos lignocelulósicos, los cuales son materiales abundantes y de bajo costo.^{5,6}

Básicamente, los métodos de preparación de carbones activados son por activación física y química. La activación química, en comparación al método por activación física, permite obtener carbones activados a temperaturas relativamente bajas y los materiales resultantes poseen una estructura porosa bien desarrollada y con altos rendimientos.⁷ Este método consiste en poner en contacto la materia prima con un agente impregnante, el cual actúa como un medio deshidratante. Muchas sustancias tienen este fin, tales como: KOH, H₃PO₄, NaOH, Na₂CO₃ y K₂CO₃. Mediante un control adecuado de las condiciones de impregnación, tiempo de contacto y temperatura de activación, se pueden obtener carbones activados con buena capacidad adsorbente.⁸

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados son esencialmente atribuidas a su alta área superficial, alto grado de superficie reactiva y a su distribución de tamaño de poro (principalmente micro y mesoporosidad).⁹ Actualmente los carbones activados son aplicados para el tratamiento de agua potable, aguas residuales y en la retención de compuestos orgánicos, colorantes y particularmente en la remoción de metales pesados.^{10,11}

El objetivo de la presente investigación es preparar carbones activados a partir de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus* Labill), que es un desecho forestal abundante en la ciudad de Cajamarca (zona norte del Perú), por el método de activación química con soluciones de hidróxido de potasio (KOH) y ácido fosfórico (H₃PO₄), y determinar la influencia de las condiciones de preparación (razón de impregnación y temperatura de activación), en las propiedades adsorbentes del material resultante para la retención de cadmio(II).

Además, se estudiarán las variables que afectan el proceso de adsorción de Cd(II): tiempo de contacto, pH, la cinética de adsorción de Cd(II) y las isotermas de adsorción.

PARTE EXPERIMENTAL

Método de preparación del adsorbente

Los carbones activados fueron preparados a partir de tallos de eucalipto, secados a 110°C durante 5 horas. Uno de los procesos empleados para la obtención de los carbones activados consistió en la impregnación por vía húmeda de la materia prima con KOH, a seis diferentes razones de impregnación en masa (KOH / precursor): 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,50; 2,00, seguido de un proceso de carbonización realizado en un reactor tubular de lecho fijo, a diferentes temperaturas: 500, 600 y 700 °C, durante 1 hora con un flujo continuo de N₂ de

100 cm³/min. Posteriormente, las muestras fueron lavadas, con abundante agua destilada hasta la completa eliminación de los iones potasio y secadas a 110 °C durante 5 horas.

Un proceso similar fue aplicado para la obtención de carbones activados con H₃PO₄; la incorporación del agente impregnante a la materia prima se efectuó a tres diferentes razones de impregnación en masa, (H₃PO₄/precursor): 0,50; 1,00; 1,50. El proceso de carbonización se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo, a tres temperaturas diferentes: 400, 500 y 600 °C. Finalmente, los carbones obtenidos fueron lavados con abundante agua destilada y secados a 110 °C durante 5 horas.

Estudio de la adsorción de cadmio(II)

Todos los ensayos de adsorción se llevaron a cabo en un sistema batch; en cada caso se utilizó un determinado peso del adsorbente y se puso en contacto con 100 mL de solución de Cd(II) a diferentes concentraciones iniciales. Los efectos de la concentración de Cd(II) se estudiaron en el rango de 16 a 240 mg/L. Se estudió también el efecto del pH de la solución y el tiempo de contacto. Se aplicó una agitación constante a 350 rpm a temperatura ambiente por un período de tiempo. Después de separar las dos fases, la determinación de la concentración de Cd(II) presente en la solución remanente fue medida usando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica modelo Perkin Elmer-1100 utilizando una flama de aire-acetileno.

Para la determinación de las isotermas de adsorción se trabajó con 0,1 g/L a temperatura ambiente y pH en el rango de 5 a 6 y a un tiempo de contacto de 4 horas.

Cinética de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción se realizó con los parámetros de adsorción óptimos, a una concentración de 80 mg/L, relación masa de carbón / volumen de solución de 0.1 g/L y pH en el rango de 5 a 6. El proceso de adsorción se realizó a 350 rpm y se tomaron alícuotas cada cierto tiempo, en un rango de 5 a 300 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los materiales:

Análisis morfológico. Los estudios morfológicos se llevaron a cabo por microscopía electrónica de barrido en un equipo PHILIPS SEM XL20 EDAX DX-4i, con el objeto de observar los cambios producidos por la activación química según el tipo de agente impregnante empleado. Se observó que el carbón activado con H₃PO₄ presentó mayor tamaño de partícula, poros más grandes y heterogéneos (figura 1a. muestra P1,00-400), en comparación con el carbón activado con KOH, que presenta menor tamaño de partícula y aparentemente mayor microporosidad (figura 1b. muestra K1,00-600). Esta diferencia en la estructura porosa parece indicar que la acción del agente impregnante y la temperatura de activación sobre el precursor produjo un cambio estructural diferente. El hecho de que la reacción con H₃PO₄ se lleve a cabo a baja temperatura podría evitar que la materia prima sufra una alteración estructural drástica, como es el caso presentado en los carbones activados con KOH.⁸

Análisis e identificación de grupos funcionales por FTIR. Los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados fueron identificados empleando un Espectrofotómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) Modelo Perkin Elmer-1600, en un rango de 4400 a 440 cm⁻¹, previa dilución de la muestra en KBr_(s).

La figura 2 muestra los espectros FTIR del precursor (tallos de eucalipto) y de los carbones obtenidos por activación química con KOH (K1,00-600) y H₃PO₄ (P1,00-400). Los tallos de eucalipto presentaron en su estructura diferentes grupos funcionales, mencionados anteriormente, los cuales son susceptibles a reaccionar con ácidos o bases como el H₃PO₄ ó KOH.²

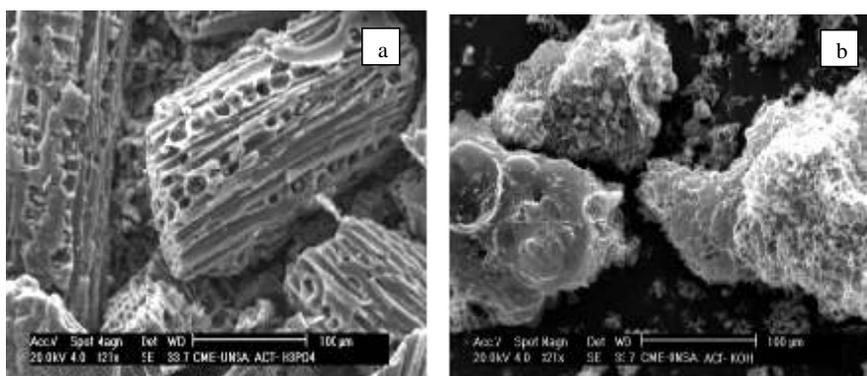


Figura 1 – a) Carbón activado con H₃PO₄ b) Carbón activado con KOH

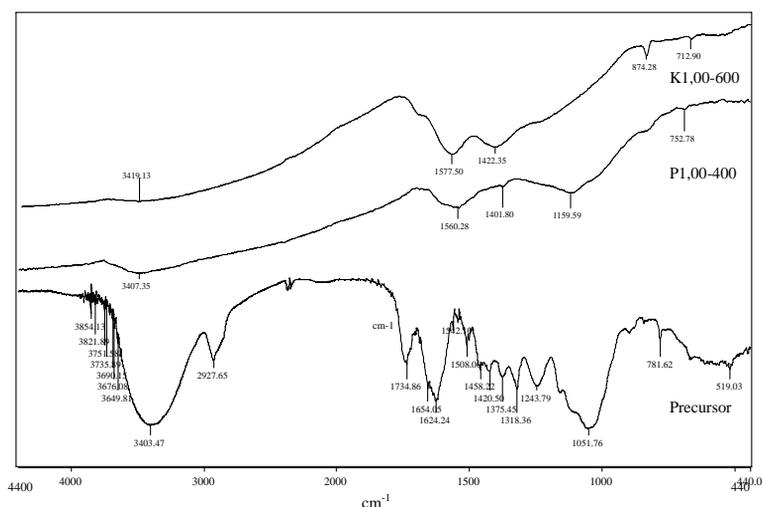


Figura 2. Espectros FTIR del precursor y de carbones activados con KOH (K1,00-600) y con H₃PO₄ (P1,00-400)

Así el espectro FTIR del precursor (tallo de eucalipto) presenta a $3403,47\text{ cm}^{-1}$ una banda intensa y ancha, atribuida a presencia de grupos hidroxilo (OH), además a $1243,79\text{ cm}^{-1}$ presenta un pico ancho y pequeño que es atribuido a la presencia C-O. Estos grupos hidróxilo son característicos en la estructura de la celulosa.¹² Se observa también la presencia de grupos alifáticos como: C-H ($2927,65\text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2-$ ($1458,22\text{ cm}^{-1}$) y alifáticos en estructuras aromáticas tales como: C-H ($781,82\text{ cm}^{-1}$) y C-C (1458 cm^{-1}). Además, se muestra otros grupos como el C=O ($1734,86\text{ cm}^{-1}$) como éster o lactona, C-C (1508 cm^{-1}) en compuestos aromáticos y C=C ($1624,24\text{ cm}^{-1}$) de grupos alqueno en conjugación con anillos aromáticos.¹³

Después de la activación con KOH la muestra K1,00-600, presenta una desaparición de muchas señales, prevaleciendo las señales características a los grupos: CH_2 ($1422,35\text{ cm}^{-1}$), C=C del anillo aromático ($1577,50\text{ cm}^{-1}$) y C-H ($874,28\text{ cm}^{-1}$).

La muestra del carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400), presenta también picos característicos atribuidos a los grupos: OH ($3407,35\text{ cm}^{-1}$), y un corrimiento de los picos atribuidos a C=C (1560 cm^{-1}) y CH_2 (1401 cm^{-1}), con menores intensidades comparada con la muestra activada con KOH (K1,00-600). Además, esta muestra presenta un pico intenso a $1159,59\text{ cm}^{-1}$, atribuido a la presencia de especies fosforadas, proveniente del agente impregnante. Este pico no se observa en los carbones activados con KOH.

La muestra P1,00-400 presentó una superficie ligeramente más ácida que la muestra K1,00-600 debido a la presencia de grupos OH. Este grupo oxigenado es considerado como un centro ácido débil según Bronsted-Lowry.²

Efecto de la razón de impregnación y temperatura de activación en la preparación de carbones activados con KOH

Las Figuras 3.a y 3.b muestran las isotermas que representan la relación de las capacidades de adsorción de Cd(II) (q_e) expresado en mg de cadmio retenido por gramo de carbón activado de las muestras preparadas con KOH, variando la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b).

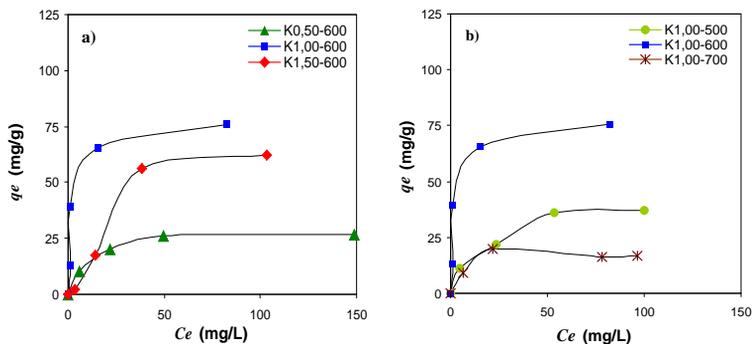


Figura 3 – Isotermas de adsorción Cd(II) en carbones activados con KOH. Efecto de la influencia de la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b)

Teniendo en cuenta las razones de impregnación, en la figura 3.a se aprecia que el comportamiento de las isotermas es ascendente hasta una concentración aproximada de 40 mg/L, y luego se estabiliza. A temperatura de activación de 600°C, los valores de las isotermas son crecientes a razones de impregnación entre 0.50 y 1,00; a valores de 1,50 la capacidad de adsorción disminuye en forma proporcional, manteniendo la misma tendencia.

Analizando, el efecto de la temperatura de activación para una razón de impregnación constante de 1,00, las isotermas son igualmente crecientes. Hasta concentración aproximada de 40 mg/L; las isotermas son más irregulares; siendo la que presenta un mejor comportamiento la muestra de K1,00-600 (Figura 3.b)

A diferencia de todo lo anterior, la muestra tratada a la temperatura de 700°C, mostró un decrecimiento bastante abrupto, en relación a lo observado a 600°C.

Del análisis de todas las isotermas mostradas en la figura 3.a y 3.b, se establece que la muestra K1,00-600 es la que presenta mayor capacidad de adsorción de Cd(II) de toda la serie activada con KOH, con un valor máximo de $q_e = 65.48\text{mg/g}$.

En el trabajo de Carrott y colaboradores⁸, asocian la disminución de la capacidad de adsorción con la temperatura de activación al efecto térmico y químico, principalmente del KOH sobre los precursores. Estos autores indican que el KOH solo reacciona cuando el precursor esta parcialmente carbonizado y esto se logra a altas temperaturas.

Efecto de la razón de impregnación y temperatura de activación en la preparación de carbones activados con H₃PO₄

Las Figuras 4.a y 4.b muestran las isotermas de adsorción de Cd(II) obtenidas con carbones activados con H₃PO₄, en las que se analizan el efecto de la razón de impregnación y la temperatura de activación.

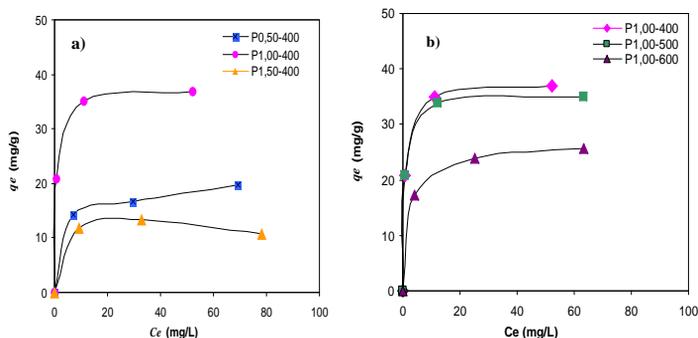


Figura 4 – Isotermas de adsorción Cd(II) en carbones activados con H₃PO₄. Efecto de la influencia de la razón de impregnación (a) y la temperatura de activación (b)

Manteniendo constante la temperatura de activación a 400°C, se observa (figura 4.a) un comportamiento inicial ascendente muy rápido en el valor de q_e a medida que se aumenta la

razón de impregnación, hasta un valor de concentración aproximado de 15 mg/L; en este punto las capacidades de adsorción (q_e) presentan un comportamiento más irregular. Así para la muestra P0,50-400, los valores tienden a ascender más lentamente. La muestra P1,00-400, presenta una mayor capacidad de adsorción con una estabilidad a partir de 15 mg/L, aproximadamente. Sin embargo, la P1,50-400 presenta un decrecimiento bastante abrupto de todos los valores de q_e en relación a los carbones P1,00-400 y P0,50-400.

Para una razón de impregnación de 1,00 constante, en la figura 4.b, se observa el efecto de la temperatura de activación. Todas las isotermas presentan un comportamiento inicial ascendente muy rápido a 15 mg/L; a partir de este valor la tendencia de las isotermas se estabilizan, con lo que se puede establecer que el efecto de la temperatura de activación es menos agresivo que en el caso de la razón de impregnación.

Del análisis de todas las isotermas de la serie P, se establece que la muestra de P1,0-400 es la que presenta la mayor capacidad de adsorción de Cd(II) con un $q_e = 36,92$ mg/g.

Según Carrott y colaboradores⁸, la razón por la que estos carbones se logra un buen desarrollo de la porosidad a bajas temperaturas se debe a que la reacción del H_3PO_4 con el precursor se produce al inicio del proceso de carbonización, cuando la estructura es aún grafitica y no ha sufrido muchas modificaciones.

Efecto del pH

La adsorción de iones metálicos sobre carbones activados depende de la naturaleza de la superficie del carbón y de la distribución de carga de los iones metálicos en la solución, debido a que el mecanismo de adsorción se da por interacciones electrostáticas.¹ Tanto la densidad de carga de la superficie del carbón y la distribución de carga de los iones metálicos dependen del pH de la solución. Por tal razón el pH de la solución es un parámetro determinante en la adsorción de los iones metálicos.¹⁴

La figura 5 muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400). A concentraciones de Cd(II) de 40, 80 y 160 mg/L se observa una tendencia ascendente de la capacidad de adsorción con el incremento de los valores de pH de la solución, lográndose una mayor adsorción a la concentración de 160 mg/L.

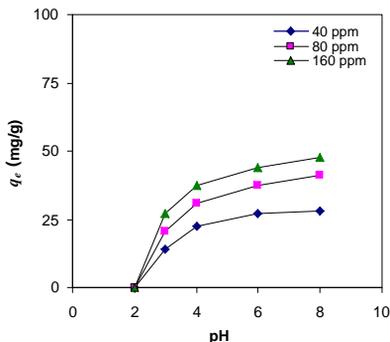


Figura 5. Efecto de pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con H_3PO_4 (P1,00-400).

A pH 2 la capacidad de adsorción de Cd(II) es baja tanto a concentraciones de 40 mg/L como a 160mg/L. A estos valores de pH la superficie del adsorbente y los iones Cd(II) se estima que se encuentran positivamente cargados, por lo que podría producirse una repulsión electrostática entre la carga positiva del carbón y los iones Cd²⁺. Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos por Youssef y colaboradores², quienes determinaron que a pH 2 la concentración de ion H⁺ es alta, existiendo una competencia con los iones Cd²⁺ por los sitios activos del carbón.

Con una concentración de Cd(II) de 80 mg/L se logró una buena capacidad de adsorción a pH 4 (30,94 mg/g) y a pH 6 (37,42 mg/g). Para una concentración de 160 mg/L los valores de q_e son relativamente más altos.

El incremento de la capacidad de adsorción de Cd(II) por encima de pH 3 hasta pH 6, está relacionado principalmente con el incremento de la carga superficial negativa del carbón; por tal motivo tendrá mayor atracción electrostática por los iones positivos de Cd(II).¹⁵

Por otro lado, la capacidad de adsorción de Cd(II) incrementó ligeramente a valores de pH mayores a 7; este aumento se atribuye a dos causas: primero, la adsorción de Cd(II) y segundo, a que a este pH se está produciendo un cambio de especie de Cd(II) a Cd(OH)₂ y este último comienza a precipitar en forma de hidróxido.² Según Goel y colaboradores¹ el incremento de los valores de q_e a pH mayores de 7 se da por la retención de Cd(OH)₂ en los poros del carbón.¹

La figura 6 muestra el efecto del pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con KOH (K1,00-600). Se observa un comportamiento semejante con el activado por H₃PO₄, donde la capacidad de adsorción se incrementa con el incremento del pH a concentraciones de Cd(II) de 40, 80 y 160 mg/L. Cuando la concentración de Cd(II) es de 80 mg/L se observa que a partir de pH 4 hasta 6 la capacidad de adsorción se incrementa de 57,16 mg/g hasta 65,55 mg/g. A pH igual a 8 el valor de q_e fue mayor (68,13 mg/g), debido a la precipitación del Cd(OH)₂.

Un comportamiento similar se observa con una concentración de 160 mg/L, en donde las capacidades de adsorción se incrementan.

Las figuras 5 y 6 indican que el pH óptimo de adsorción Cd(II) está alrededor de 6; similares resultados se presentaron en los trabajos realizados por Youssef et.al.¹ y Madhava et.al.⁵

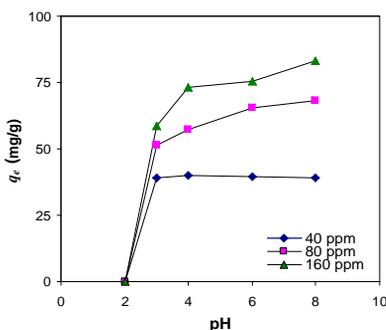


Figura 6. Efecto de pH en la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre carbón activado con KOH (K1,00-600)

Cinética

Para evaluar la cinética de adsorción de Cd(II) sobre los carbones preparados (K1,00-600 y P1,00-400) se graficaron los valores de capacidades de adsorción de Cd(II) (q_e) expresado en mg de cadmio retenido por gramo de carbón activado versus el tiempo de adsorción, tal como muestra la figura 7. Esta relación permitió determinar el tiempo de equilibrio del proceso, dicho valor fue de 120 minutos para la muestra K1,00-600 y para la muestra P1,00-400 fue de 60 minutos. La rápida adsorción de Cd(II) para el carbón activado con H_3PO_4 se podría atribuir a la presencia de poros más grandes y heterogéneos que contribuyen a la difusión rápida del Cd(II) hacia los sitios activos del carbón. El carbón K1,00-600 aparentemente muestra mayor microporosidad, esto podría afectar la difusión del Cd(II) hacia los sitios activos.

Para el estudio cinético de los carbones preparados (K1,00-600 y P1,00-400) los datos experimentales fueron correlacionados con varios modelos, siendo los más representativos el modelo de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden.

Las ecuaciones son:

Ecuación de pseudo-primer orden (ecuación de Lagergren)

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{log } q_e - (k_1 / 2,303) t \quad (1)$$

Ecuación de pseudo-segundo orden

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de adsorción de Lagergren (min^{-1}); k_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden (g/mg min); y q_e y q_t son las cantidades de ión metálico adsorbido (mg/g) en el equilibrio y a un tiempo t , respectivamente.¹

Los valores de las constantes de velocidad de los modelos cinéticos se presentan en la tabla 1.

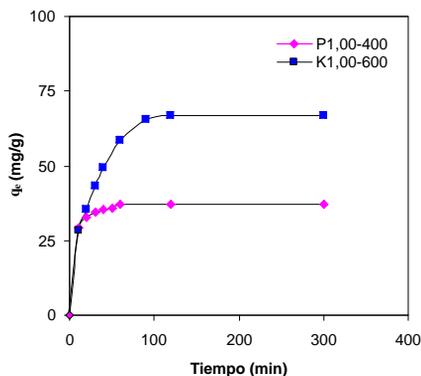


Figura 7. Cinética de adsorción de Cd(II) sobre los carbones activados P1,00-400 y P1,00-600

Tabla 1. Comparación de constantes de velocidad de adsorción de pseudo primer orden y pseudo segundo orden

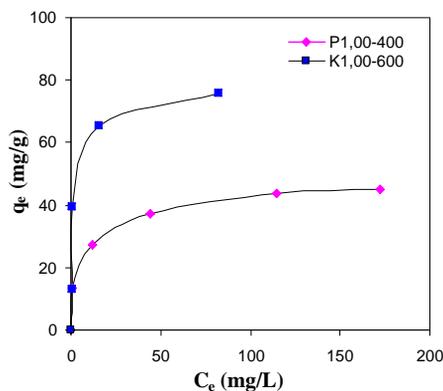
Muestra	Pseudo-primer orden		Pseudo-segundo orden	
	k_1 (min ⁻¹)	R ²	k_2 (g/mg min)	R ²
K1,00-600	0,0308	0,9885	0,00119	0,9949
P1,00-400	0,0442	0,9858	0,01480	0,9999

Los resultados muestran que la mayor concordancia lograda es con el modelo de pseudo-segundo orden. Estos datos obtenidos concuerdan con el trabajo realizado por Kalavathy y colaboradores¹⁶; ellos también trabajaron con carbones con estructura celulósica, similar a este trabajo, en el cual reportaron cinéticas que se cumplen para el modelo de pseudo-segundo orden.

Isotermas de adsorción

En la figura 8 se muestra las isotermas de adsorción de Cd(II) del carbón activado K1.00-600 y P1.00-400, donde q_e es la cantidad adsorbida de Cd(II) por gramo de carbón y C_e es la concentración de Cd(II) en el equilibrio por litro de solución.

En los sistemas líquidos, los modelos de Langmuir y Freundlich son los más frecuentemente empleados para describir las relaciones entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración en el equilibrio.

**Figura 8.** Isotermas de adsorción de Cd(II) a 25°C, sobre carbón activado con H₃PO₄ (P1,00-400) y KOH (K1,00-600)

Los datos experimentales fueron correlacionados según estos modelos. En el modelo de Freundlich se considera que la adsorción es sobre una superficie energéticamente heterogénea.

$$q_e = K C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

Donde q_e cantidad adsorbida por gramo de adsorbente (mg de Cd / g de adsorbente), C_e concentración final del ion Cd(II) (mg L^{-1}), K (mg/g) y n son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción en multicapa y la intensidad de adsorción, respectivamente.

En su forma linealizada tenemos la ecuación

$$\text{Log } q_e = \text{log } K + (1/n) \text{ log } C_e \quad (4)$$

El modelo de Langmuir esta representada por la siguiente ecuación

$$q_e = (K_L a_L C_e) / (1 + a_L C_e) \quad (5)$$

Donde, K_L ($1/\text{g}$) y a_L ($1/\text{mg}$) son constantes de Langmuir, relacionados a la capacidad de adsorción y la energía de adsorción, respectivamente. Kd representa la relación entre la cantidad de adsorbato presente en el adsorbente respecto a la cantidad de adsorbato presente en la solución.

$$Kd = K_L a_L \quad (6)$$

La forma linealizada de la isoterma de Langmuir está dado por la siguiente ecuación

$$C_e / q_e = (1 / K_L a_L) + C_e / K_L \quad (7)$$

Tabla 2. Parámetros de Freundlich y Langmuir para la adsorción de Cd(II) sobre carbones activados con H_3PO_4 (P1,00-400) y KOH (K1,00-600)

Carbón activado	Constantes de Freundlich		Constantes de Langmuir		
	K (mg/g)	n	K_L	a_L	Kd
P1.00-400	15,389	4,552	46,296	0,154	7,130
K1.00-600	23,741	3,418	78,125	0,336	26,250

El carbón K1,00-600 presentó mayor afinidad de los datos experimentales con los modelos de ambas isotermas de adsorción en comparación a la muestra P1,00-400 debido a que presentó valores de K y Kd mayores en ambos casos (tabla 2).

Estos resultados son coherentes puesto que la capacidad de adsorción, determinado experimentalmente, para el carbón P1,00-400 (36,92 mg/g) fue menor en comparación al carbón K1,00-600 (65,48 mg/g).

Tabla 3. Isotermas de adsorción y comparación de sus coeficientes de correlación (R²)

Modelo de isoterma	P1,00-400 R ²	K1,00-600 R ²
Ecuación de Freundlich	0,9926	0,6432
Ecuación de Langmuir	0,9978	0,9983

Correlacionando los datos experimentales con los modelos (tabla 3), se observa que los datos experimentales obtenidos con los carbones P1 00-400 y K1 00-600 presentan mejor ajuste con el modelo de Langmuir. Este modelo describe que el proceso de adsorción se da en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato y el calor de adsorción es constante en toda la superficie del carbón (superficie homogénea).¹⁶

Por lo tanto, el modelo matemático de Langmuir para la adsorción de Cd(II) empleando carbón activado por activación química con KOH (K1.00-600) se representaría en la siguiente ecuación

$$q_e = (26,250 C_e) / (1 + 0,336 C_e) \quad (10)$$

Y para el carbón activado con H₃PO₄ (P1,00 400) se representaría por la ecuación

$$q_e = (7,130 C_e) / (1 + 0,154 C_e) \quad (11)$$

CONCLUSIONES

- Es posible preparar carbones activados con buenas propiedades adsorbentes a partir de tallos de eucalipto (*Eucalyptus globulus Labill*) por activación química empleando KOH y H₃PO₄ como agentes impregnantes.
- Las mejores condiciones de activación con KOH fueron: razón de impregnación de 1,00 y 600°C; lográndose una máxima adsorción de Cd(II) de 65,48 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Con H₃PO₄ fueron: razón de impregnación de 1,00 y 400°C, lográndose una máxima capacidad de adsorción de 36,92 mg de Cd(II) por gramo de carbón. Los resultados obtenidos indican que, con un apropiado control de la razón de impregnación y la temperatura de activación, es posible obtener carbones activados con buena capacidad para la adsorción de Cd(II).
- Los resultados morfológicos indican que el carbón activado con H₃PO₄ presenta una porosidad variable, con micro y mesoporosidad, en tanto que el carbón activado preparado con KOH, mostró principalmente mayor microporosidad.
- Los parámetros óptimos de adsorción fueron: pH≈6 y relación de 1 gramo de carbón/L de solución. En todos los casos, el modelo cinético que explica mejor el proceso de adsorción fue de pseudo-segundo orden, en tanto que los datos experimentales se ajustaron mejor con el modelo de Langmuir que representa una adsorción en monocapa.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la ayuda financiera proporcionada a través del proyecto PROCYT 445-2004 del CONCYTEC, al Departamento de Ciencias – Sección Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú y a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Centro, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Los autores agradecen al Área de Relaciones Internacionales-Oficina de Cooperación de la Pontificia Universidad Católica del Perú por el apoyo brindado para la presentación del trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Goel J., Kadirvelu K., Rajagopal C., Garg K.V., *Ind. Eng. Chem. Res* 2006; 45: 6531-6537
2. Youssef A.M., El-Nabarawy Th., Samra S.E., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2004, 235 : 153-163.
3. Banat F., Al-Asheh B., Al-Hayajneh O., *Environ. Pollut* 2000; 107: 391-396.
4. Bereket G., Argouz A., Ozel M., *Journal of Colloid and Interface Sciene* 1997; 187: 338.
5. Sentorun-Shalaby C., Ucak-Astarhoglu M.G., Artok L., Sarici C., *Microporous and mesoporous Materials* 2006; 88 : 126-134.
6. Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., *Bioresource Technology* 2006; 97: 734-739.
7. Wu M., Zha Q., Qiu J., Guo Y., Shang H., Yuan A., *Carbón* 2004; 42: 205-210.
8. Carrott M.J.P., Ribero Carrot L.M., Mourão M.A.P., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2006; 75: 120-127.
9. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K., *Absorption by powder porous solids*, New York: Academic Press, 1999.
10. Youssef A.M., Radwan E.R.N., Abdel-Gawad I., Singer A.A.G., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005; 252: 143-151.
11. Krishnan A.K., Anirudhan S.T., *Ind. Eng. Chem. Res* 2002; 41: 5085-5093.
12. Avran M., Mattescu G.H., *Infrared Spectroscopy*, New York : Wiley-Interscience, 1972. p. 478.
13. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez A.A., Suarez G.F., Tascón D.M.J, *Carbón* 2002; 40: 1493-1505.
14. Sánchez M. P., Rivera U.J., *Environ. Sci. Technol* 2002; 36: 3850-3854.
15. Madhava Rao M., Ramesh A., Purna Chandra Rao G., Seshaiiah K., *Journal of Hazardous Materials* 2006; B16: 123-129.
16. Kalavathy H.M., Karthikeyan T., Rajgopal S., Miranda, L.R., *Journal of Colloid and Interface Science* 2005; 292: 354-362.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE DEL EXTRACTO ALCOHÓLICO DE LA *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl.

Golfer Muedas Taipe^{*b}, Adolfo La Rosa Toro Gómez^a, Juana Robles Caycho^b

RESUMEN

La evaluación de la actividad antioxidante se realizó aplicando dos métodos: el método químico, mediante la neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) y el método electroquímico, empleando la voltametría cíclica. Se evaluaron el extracto alcohólico (EBO) de corteza de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl. y las fracciones derivadas del EBO: hexano, acetato de etilo, metanol, acuoso e insolubles. Además, se emplearon como estándares 4 polifenoles sintéticos: quercetina, rutina, hidroxianisol butilado (BHA) y resorcinol.

Según el análisis por DPPH, la quercetina y la rutina presentaron una mayor actividad antioxidante (84,08 y 83,83 %, respectivamente) en comparación al resorcinol y BHA que mostraron una actividad menor a 72 %. El EBO presentó una buena actividad antioxidante de 87,02 % así como las fracciones acetato de etilo (88,52 %) e insoluble (84,83 %). Según estos resultados, el extracto y las fracciones evaluadas se clasificaron en el grupo G-IV. La fracción acuosa presentó una actividad de 70,41 % (G-III) y las fracciones de metanol y hexano presentaron una baja actividad antioxidante menores al 7 % (G-I).

En el análisis electroquímico por voltametría cíclica (electrodo referencia Ag/AgCl), los polifenoles sintéticos presentaron un potencial de oxidación entre 0,156 y 0,638 V, donde la quercetina presentó el menor valor. El EBO presentó bajo potencial de oxidación, de 0,171 V, mientras que las fracciones mostraron un potencial de oxidación entre 0,147 y 0,494 V, donde el menor valor corresponde a la fracción acetato de etilo. El voltamograma cíclico (VC) no presentó ningún pico de oxidación para la fracción hexano.

Comparando los potenciales de oxidación y las propiedades antioxidantes, se concluye que a muy bajo potencial de oxidación (entre 0,14 y 0,15 V), los compuestos polifenólicos presentaron una buena actividad antioxidante (entre 84 y 88 %).

Palabras clave: antioxidante, voltametría cíclica, potencial de oxidación, *Bauhinia guianensis*.

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210-Rimac, Lima 25, Perú, golfermt95@hotmail.com.

^b Departamento de Ciencias-Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima 32, Perú.

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF ALCOHOLIC EXTRACT OF *Bauhinia guianensis* var. **kuntiana** Aubl.

ABSTRACT

The evaluation of the antioxidant activity was carried out using two methods: the chemical method, by neutralizing free radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) and the electrochemical method, using cyclic voltammetry. The alcoholic extract (EBO) was evaluated from the bark of the *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl. and fractions derived from the EBO: hexane, ethyl acetate, methanol, water and insoluble. Furthermore, 4 synthetic polyphenols standards were used: quercetin, rutin, butylated hydroxyanisole (BHA) and resorcinol.

According to the analysis by DPPH, the rutin and quercetin showed more antioxidant activity (84,08 and 83,83 % respectively) compared to resorcinol and BHA that showed less than 72 %. The EBO showed a good antioxidant activity of 87,02 % and ethyl acetate (88,52 %) and insoluble (84,83 %) fractions. According to these results, alcoholic extract and its fractions tested were classified in group G-IV. The aqueous fraction presented an activity of 70,41 % (G-III) and fractions of methanol and hexane showed a low antioxidant activity of less than 7 % (G-I).

In the electrochemical analysis by cyclic voltammetry (reference electrode Ag/AgCl), the synthetic polyphenols showed an oxidation potential between 0,156 and 0,638 V, where the quercetin presented the lowest value. The EBO presented a lower value of oxidation potential of 0,171 V, while the fractions showed an oxidation potential between 0,147 and 0,494 V, where the lowest value showed corresponds to fractions of ethyl acetate. The cyclical voltamograms (VC) did not present any oxidation peaks for the hexane fraction.

Comparing the potential of oxidation and antioxidant properties, we conclude that at a very low potential of oxidation (between 0,14 and 0,15 V), polyphenolic compounds showed a good antioxidant activity (between 84 and 88 %).

Key word: antioxidant, cyclic voltammetry, oxidation potential, *Bauhinia guianensis*.

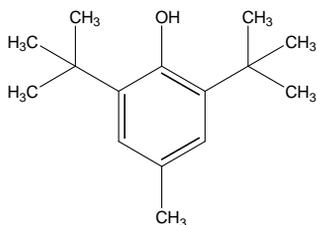
INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están realizando numerosas investigaciones en busca de antioxidantes naturales con la finalidad de ser usados en la industria de alimentos, cosméticos y en la atención de la salud para prevenir, aliviar y/o curar procesos degenerativos, como consecuencia de la presencia de radicales libres en nuestro organismo.¹

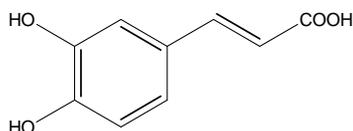
Los antioxidantes son sustancias que retardan el comienzo o disminuyen la velocidad de oxidación de los materiales oxidables. Por el modo de acción, los podemos clasificar a los antioxidantes como: primarios (interrumpen la reacción en cadena generando un radical menos activo) y secundario (o preventivo).²

Antioxidantes primarios; que interrumpen la fase de propagación de procesos radicalarios, tenemos a los agentes captadores de radicales (radical scavengers) como los

fenoles, cuya estructura, en general, debe poseer dos características importantes: la presencia de sustituyentes voluminosos en las dos posiciones vecinas al hidroxilo y en la posición *para* la presencia de algún grupo que contribuya a la deslocalización del electrón desapareado, tales son el BHT y el ac. cafeico.



Butilhidroxitolueno (BHT)



Ácido cafeico

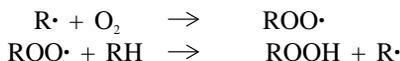
a) Antioxidante secundarios o preventivos; como los agentes quelantes, los que actúan atrapando a los cationes metálicos que intervienen en la descomposición del peróxido de hidrógeno a radical hidroxilo; evitando así la formación de estos últimos. En este grupo tenemos a la penicilamina, EDTA, y el profármaco dexrazoxano.

Los ácidos grasos, presentes en las membranas celulares, son fácilmente oxidados tanto por peroxidación enzimática como autooxidativa debido a las reacciones en cadena de los radicales libres. Estas reacciones constan de las siguientes etapas:

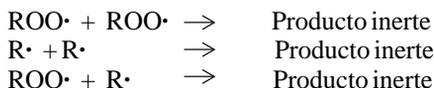
Iniciación (etapa I)



Propagación (etapa II)

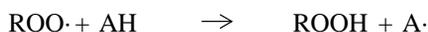


Terminación (etapa III)



Una sustancia retarda las acciones de oxidación cuando inhibe la formación de radicales libres en la etapa de iniciación (etapa I) o cuando interrumpe la propagación (etapa II) de la cadena de radicales libres.³

Uno de los estudios más importantes sobre la acción de los antioxidantes postula que éstos inhiben la reacción en cadena actuando como donadores de hidrógeno o como aceptores de radicales libres, y concluye que el aceptor de radicales libres (antioxidante: AH) reacciona sobre todo con el $\text{ROO}\cdot$ y no con los radicales libres $\text{R}\cdot$ en una reacción denominada reacción de inhibición:



La eficacia de un antioxidante está relacionada con muchos factores, como la energía de activación, constantes de velocidad, potencial de óxido-reducción, solubilidad del antioxidante, etc. Por lo tanto, la eficacia del antioxidante (AH) aumenta al disminuir la fuerza del enlace AH.³

Los antioxidantes fenólicos ocupan una situación privilegiada, pues son excelentes donadores de electrones o de hidrógeno y además, sus radicales intermediarios son relativamente estables.³

Los compuestos fenólicos son de ocurrencia natural en plantas y de mucho interés como protectores de sistemas biológicos contra la oxidación.⁴ Estos compuestos fenólicos se refieren a un grupo de sustancias que poseen en común un anillo aromático con uno o más sustituyentes hidroxilos, y que ocurren frecuentemente como glicósidos, combinados con unidades de azúcar. Dada la naturaleza aromática de los compuestos fenólicos ellos muestran intensa absorción en la región UV del espectro, siendo este método espectral especialmente importante para su identificación y análisis cuantitativo.⁵

Jovanovic *et al.*⁶ estudiaron las propiedades antioxidantes de los flavonoides, basados en la propiedades espectrales, ácido-base y rédox de los radicales fenólicos derivados de los flavonoides seleccionados como catequinas, hesperetina, hesperidina, quercetina, rutina, kaempferol, entre otros.

En otro trabajo realizado por Born *et al.*⁴, utilizaron tres pruebas para la evaluación de la actividad antioxidante: inhibición de oxidación de proteínas e inhibición de peroxidación de lípidos, y un tercer método electroquímico basado en la medición del potencial rédox. Como resultado de este trabajo, se obtuvo que los compuestos catecoles (quercetina, verbascosida, ácido clorogénico, mangiferina y 1,3,6,7-tetrahidroxixantona) presentan buena actividad antioxidante.

Kook *et al.*⁷, reportaron procedimientos para evaluar la actividad antioxidante de aproximadamente 700 plantas de diversas familias. Los métodos más utilizados fueron: método de neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) y método de actividad para inhibición de xantina/xantina-oxidasa. En particular varios compuestos flavonoides y otros compuestos polifenólicos fueron aislados de extractos de plantas mediante el fraccionamiento guiado por bioensayos e identificados como potentes antioxidantes.

En la presente investigación se busca la relación estructura-propiedad-actividad en las pruebas de antioxidantes de un grupo de polifenoles sintéticos y extracto alcohólico (EBO) de corteza de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl. y las fracciones derivadas del EBO, comparando su propiedad rédox y su actividad antioxidante.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

La corteza de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl. se colectó en la provincia de Maynas, Departamento de Loreto, en bosque primario del Puerto Almendras-Río Nanay, el 07 de diciembre del 2005.

La corteza de la *Bauhinia guianensis* var. *kuntiana* Aubl. se secó a temperatura ambiente en la provincia de Maynas, durante 8 días, disponiendo al inicio de nuestro trabajo, de suficiente material seco.

La muestra seca se pulverizó a grano fino, en un molino de platos en el Laboratorio de la Universidad Cayetano Heredia.

A partir de la muestra seca, se realizó la extracción etanólica, obteniendo un extracto bruto orgánico (EBO). Luego del fraccionamiento del EBO, se obtuvieron las fracciones de hexano (H), acetato de etilo (AE), metanol (M), acuosa (AC) e insoluble (I).

Los reactivos: rutina, quercetina, hidroxianisol butilado, resorcinol, el radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil y los solventes utilizados fueron de grado *para análisis*. (figura 1).

Para el método de neutralización de radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) se ha utilizado el espectrofotómetro UV-Visible Agilent 8453E. Los voltamogramas cíclicos (VC) fueron obtenidos utilizando un potenciostato Pine Instruments AFRDE5E conectado a una tarjeta A/D Cassy 524010 y un sistema de tres electrodos compuesto de carbón vítreo (electrodo de trabajo), platino (electrodo auxiliar) y Ag/AgCl/KCl 3M (electrodo de referencia)

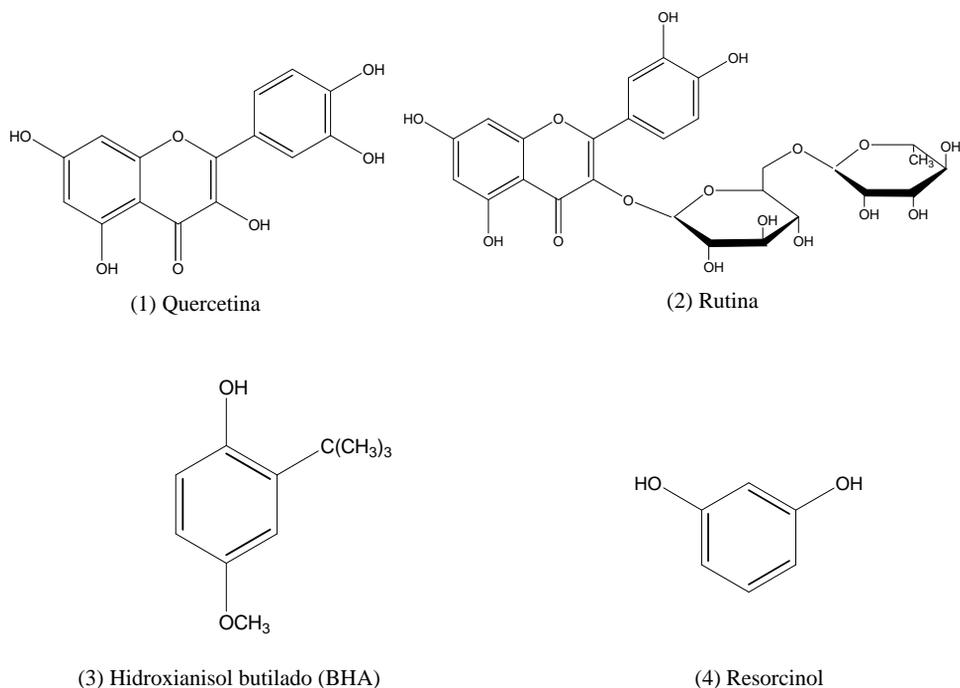


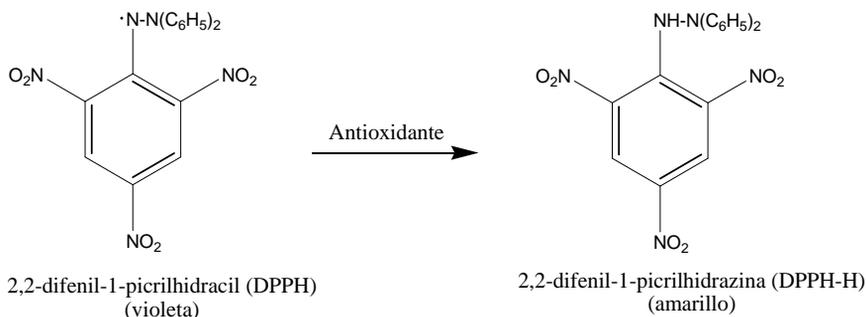
Figura 1. Estructura de polifenoles sintéticos

Métodos

Neutralización del radical libre DPPH

Método de neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH). El radical DPPH es estable y con él se mide la capacidad de secuestro de cualquier compuesto con actividad antioxidante. La solución del reactivo de DPPH es de color violeta y presenta un máximo de absorbancia a 517 nm.

La reacción química consiste en que el radical libre DPPH sustrae un átomo de hidrógeno proveniente de un donador (compuesto químico puro o extracto), producto de este cambio se desarrolla un cambio de color, de violeta a amarillo, al disminuir la concentración del radical libre; esta intensidad fue leída en el espectrofotómetro después de un tiempo de 30 minutos de reacción.



La evaluación de la actividad antioxidante se expresa como porcentaje, y se determina de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% AA = 100 - \left\{ \frac{(Am - Ab)100}{Acontrol} \right\}$$

Donde,

$\%AA$: Porcentaje de actividad antioxidante
Am	: Absorbancia de la muestra
Ab	: Absorbancia del blanco
$Acontrol$: Absorbancia del reactivo DPPH

La relación $(Am - Ab)/Acontrol$ nos indica el exceso de DPPH que no ha reaccionado con los compuestos antioxidantes en la muestra (muestra pura o extracto).

Los extractos fueron clasificados por su actividad antioxidante (% AA) a la concentración de 10 µg/mL:

Categoría	% AA a 10 µg/mL
G-I	(0 - 25 %)
G-II	(25,1 - 50 %)
G-III	(50,1 - 75 %)
G-IV	(75,1 % - más)

Voltametría cíclica

Esta técnica consiste en la evaluación del potencial rédox de los compuestos polifenólicos mediante la aplicación de un barrido de potencial, siendo posible cuantificar la respuesta dada en valores de corriente.

El EBO, fracciones del EBO y polifenoles sintéticos, se disolvieron a concentraciones de 0,3-1,0 mM, en solventes de etanol y un buffer de fosfato de sodio 0,07 M de pH 7,4 (1:1). Las soluciones fueron purgadas con N₂ realizándose los experimentos en atmósfera inerte. Se obtuvieron los voltamogramas cíclicos (VC) a una velocidad de barrido de 50 mV/s. El carbón vítreo fue pulido antes de cada experimento utilizando una lija N° 1200 con la que se elimina la película polimérica formada durante el barrido potencioestático; la reproducibilidad del potencial del pico voltamétrico es del orden de ± 0,1 V, dependiendo del pretratamiento del carbón vítreo. Para cada compuesto se han obtenido varios (VC) y el pico de potencial de oxidación reportado en el presente trabajo fue tomado del pico con el potencial más bajo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método de neutralización del radical libre DPPH

Según el método de neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH), a la concentración de 10 g/mL, la quercetina y la rutina mostraron una mayor actividad antioxidante (84,08 y 83,83 %, respectivamente) en comparación al BHA y resorcinol que presentaron una actividad antioxidante de 71,49 % y 12,98 % (tabla 1).

Tabla 1. Actividad antioxidante de estándares

Estándar	Código de estándar	Peso de fracciones (mg)	Concentración (? g/mL)	Actividad antioxidante (%)
Quercetina	QUER	5,0	10	84,08
			50	87,63
Rutina	RUT	5,1	10	83,83
			50	84,79
Hidroxianisol butilado	BHA	5,0	10	71,49
			50	86,12
Resorcinol	RESOR	5,0	10	12,98
			50	35,79

Según la tabla 2, el EBO presentó una alta actividad antioxidante de 87,02 %. Asimismo, la fracción acetato de etilo e insoluble mostraron una actividad antioxidante de 88,52 y 84,83 %, respectivamente. Según los porcentajes de actividad y la clasificación de extractos, el EBO y las fracciones mencionadas se clasifican en el grupo G-IV (75,1 % a más, clasificación de extractos por su actividad antioxidante a la concentración de 10 µg/mL).

Tabla 2. Actividad antioxidante del extracto etanólico (EBO) y fracciones

Nombre científico	Código de muestra	Peso de fracciones (mg)	Concentración (? g/mL)	Actividad antioxidante (%)
<i>Bauhinia guianensis</i> var. <i>kuntiana</i> Aubl.	1865 EBO	5,0	10	87,02
			50	93,14
	1865 AE	5,0	10	88,52
			50	92,92
	1865 I	5,0	10	84,83
			50	91,79
	1865 AC	5,1	10	70,41
			50	91,27
	1865 M	5,1	10	6,92
			50	69,76
	1865 H	5,0	10	-12,98
			50	-8,09

El análisis de DPPH para la fracción acuosa, reporta una actividad antioxidante de 70,41%, clasificándose en el grupo G-III. Las fracciones metanol y hexánica presentan una baja actividad antioxidante (menor a 7 %) y se clasifican en el grupo G-I.

Método por voltametría cíclica

Primer grupo de compuestos: Catecoles. Este primer grupo de compuestos está formado por la quercetina (1) y la rutina (2). Estos compuestos tiene en común un grupo catecol (dos -OH adyacentes), el cual es electroquímicamente activo.

Cuando se examinó a una velocidad de barrido de 50 mV/s, estos compuestos mostraron un pico de oxidación a un potencial E_{pa} más bajo que 0,3 V.

En el voltamograma cíclico (VC), la quercetina (figura 2) presentó un E_{pa} de 0,156 V debido a la oxidación de los -OH del grupo catecol, mientras que la rutina mostró un E_{pa} de 0,027 V.

La rutina presentó un potencial de oxidación ligeramente más alto que la quercetina, debido a la influencia del sustituyente en el C-3 de la rutina. (tabla 3).

Segundo grupo de compuestos: Fenoles. El segundo grupo está formado por el hidroxianisol butilado, BHA (3) y el resorcinol (4). Estos compuestos tienen al menos un grupo fenólico y mostraron un pico de oxidación a un potencial E_{pa} que varía entre 0,4–0,7 V.

En los voltamogramas cíclicos, el BHA presentó un E_{pa} de 0,618 V debido al grupo fenólico presente en la estructura.

El resorcinol (figura 3) muestra un E_{pa} de 0,638 V, debido a la presencia del grupo fenólico (1,3-dihidroxi).

Tabla 3. Potencial de oxidación de los polifenoles sintéticos medidos bajo condiciones estándar

Estándar	Código de estándar	Potencial de oxidación E_{pa} (V)
Quercetina	QUER	0,156
Rutina	RUT	0,227
Hidroxianisol butilado	BHA	0,618
Resorcinol	RESOR	0,638

* Condiciones estándar: Buffer de fosfato de sodio 0,07 M de pH 7,4/EtOH 1:1 (v/v); electrodo de trabajo y auxiliar de carbono cristalino (GC) y electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl 3 M; velocidad de barrido: 50 mV/s.

Según el voltamograma cíclico (VC) (figura 4), el extracto alcohólico (EBO) con un potencial de oxidación E_{pa} de 0,171 V pertenece al primer grupo, por lo que presenta compuestos con grupos catecólicos.

Según la tabla 4, las fracciones derivadas del EBO: fracciones de acetato de etilo e insoluble, presentan un potencial de oxidación E_{pa} menor a 0,2 V (figuras 5 y 6), por lo que son clasificados dentro del primer grupo (catecólicos).

El VC de la fracción acuosa muestra un E_{pa} de 0,494 V, clasificándose dentro del segundo grupo (fenólicos).

La fracción de hexano (figura 7), según el VC, no presentó ningún pico de oxidación, por lo que esta fracción es electroquímicamente inactiva.

Tabla 4. Potencial de oxidación del extracto etanólico (EBO) y fracciones medidos bajo condiciones estándar

Nombre científico	Código de muestra	Potencial de oxidación E_{pa} (V)
<i>Bauhinia guianensis</i> var. <i>kuntiana</i> Aubl.	1865 EBO	0,171
	1865 AE	0,147
	1865 I	0,174
	1865 AC	0,494
	1865 H	Sin picos

* Condiciones estándar: Buffer de fosfato de sodio 0,07 M de pH 7,4/EtOH 1:1 (v/v); electrodo de trabajo y auxiliar de carbono cristalino (GC) y electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl 3 M; velocidad de barrido: 50 mV/s.

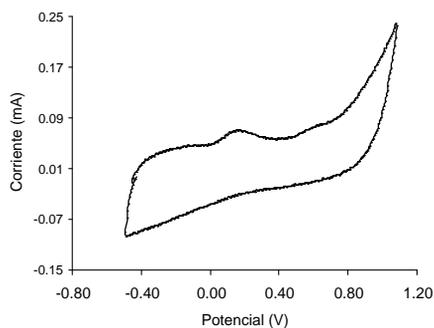


Figura 2. Voltamograma cíclico de la quercetina en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

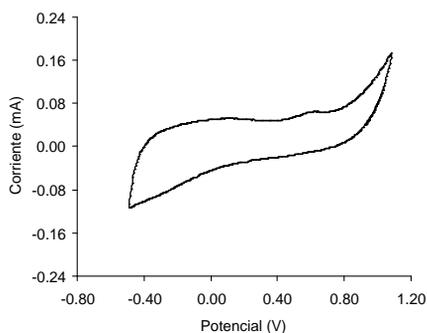


Figura 3. Voltamograma cíclico del resorcinol en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

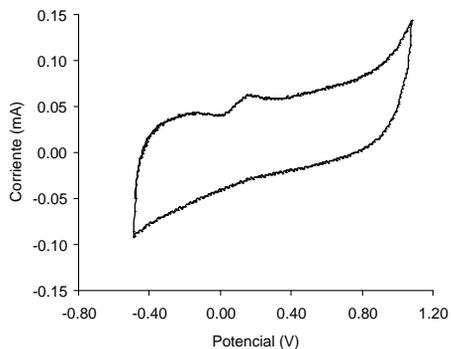


Figura 4. Voltamograma cíclico del extracto etanólico (1865 EBO) en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

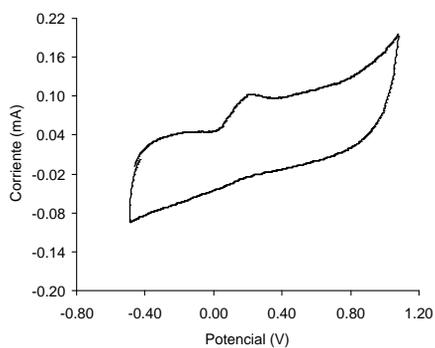


Figura 5. Voltamograma cíclico de la fracción de acetato de etilo (1865 AE) en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

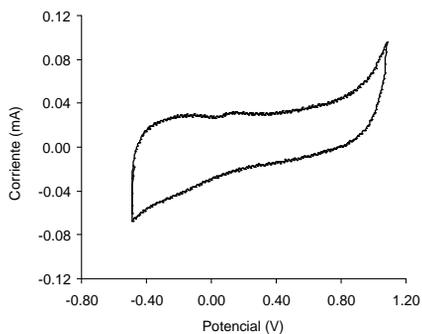


Figura 6. Voltamograma cíclico de la fracción de insoluble (1865 I) en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

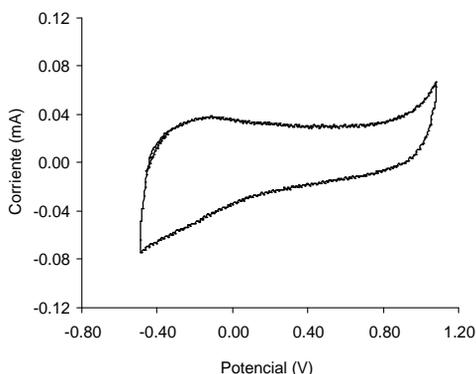


Figura 7. Voltamograma cíclico de la fracción de hexano (1865 H) en buffer de fosfato (pH 7,4)/EtOH 1:1 (v/v)

Los compuestos examinados mostraron una relación cualitativa entre la estructura molecular, el primer potencial de oxidación y la actividad antioxidante.

La clasificación química en catecoles, fenoles y no fenoles, está relacionada con la medición de su potencial de oxidación por voltametría cíclica y en la actividad antioxidante según el análisis por DPPH.

El primer grupo examinado corresponde a los catecoles, quienes mostraron un potencial de oxidación más bajo que 0,3 V. Estos compuestos fueron también los más activos en la prueba de antioxidantes de DPPH (tablas 5 y 6).

El segundo grupo analizado corresponde a los fenoles quienes mostraron un potencial de oxidación mayor a 0,4 V.

Tabla 5. Relación entre el potencial de oxidación y actividad antioxidante de los polifenoles sintéticos

Grupo	Estándar	Código de estándar	Potencial de oxidación E_{pa1} (V)	Actividad antioxidante AA (%)
Grupo 1 Catecoles	Quercetina	QUER	0,156	84,08
	Rutina	RUT	0,227	83,83
Grupo 2 Fenoles	Hidroxianisol butilado	BHA	0,618	71,49
	Resorcinol	RESOR	0,638	12,98

Tabla 6. Relación entre el potencial de oxidación y actividad antioxidante del EBO y fracciones

Grupo	Muestra	Código de muestra	Potencial de oxidación E_{pa1} (V)	Actividad antioxidante AA (%)
Grupo 1 Catecoles	Extracto bruto orgánico	1865 EBO	0,171	87,02
	Acetato de etilo	1865 AE	0,147	88,52
	Insoluble	1865 I	0,174	84,83
Grupo 2 Fenoles	Acuoso	1865 AC	0,494	70,41
Grupo 3 No fenoles	Hexano	1865 H	Sin picos	-12,98

CONCLUSIONES

- La evaluación de la actividad antioxidante se realizó aplicando dos métodos: el método químico, mediante la neutralización del radical libre 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH) y el método electroquímico, empleando la voltametría cíclica.
- Se evaluaron el extracto alcohólico (EBO) de corteza de la *Bauhinia guianensis* var. kuntiana Aubl. y las fracciones derivadas del EBO: hexano, acetato de etilo, metanol, acuoso e insolubles, empleando como estándares 4 polifenoles sintéticos: quercetina, rutina, hidroxianisol butilado (BHA) y resorcinol.
- Según el análisis por DPPH, la quercetina y la rutina presentaron una mayor actividad antioxidante (84,08 y 83,83 %, respectivamente) en comparación al resorcinol y BHA, que mostraron una actividad menor a 72 %. El EBO presentó una buena actividad antioxidante de 87,02 % así como las fracciones acetato de etilo (88,52 %) e insoluble (84,83 %). Según estos resultados de DPPH, el extracto y las fracciones evaluadas se clasificaron en el grupo G-IV (75,1 % a más, clasificación de extractos por su actividad antioxidante a la concentración de 10 $\mu\text{g/mL}$). La fracción acuosa presentó una actividad de 70,41 % (G-III) y las fracciones de metanol y hexano presentaron una baja actividad antioxidante, menores al 7 % (G-I).
- En el análisis electroquímico por voltametría cíclica (electrodo referencia Ag/AgCl), los polifenoles sintéticos presentaron un potencial de oxidación entre 0,156 y 0,638 V, donde la quercetina presentó menor valor de potencial de oxidación (presencia de grupo catecol). El EBO presentó bajo potencial de oxidación, de 0,171 V, mientras que las fracciones mostraron un potencial de oxidación entre 0,147 y 0,494 V, donde el menor valor corresponde a la fracción acetato de etilo.
- Comparando los potenciales de oxidación y las propiedades antioxidantes, se concluye que a muy bajo potencial de oxidación (entre 0,14 y 0,15 V), los compuestos polifenólicos, el EBO y sus fracciones, presentaron una buena actividad antioxidante (entre 84 y 88 %).

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Departamento de Ciencias - Sección Química, de la Pontificia Universidad Católica del Perú y a la Facultad de Ciencias - Laboratorio de Electroquímica, de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo brindado para la realización de este trabajo; Al Instituto General de Investigación y al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por el apoyo económico brindado para la presentación de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Castillo P., Lock O., *Rev. Soc. Quím. Perú* 2005; 71 (4): 227-236.
2. Castillo Romero P., Estudio Químico y de Actividad Antioxidante en *Lepechinia meyenii* (Walp.). Tesis de Maestría en Química - Mención en Productos Naturales. Lima, Perú: Escuela de Graduados, Pontificia Universidad Católica del Perú; 2004.
3. Chávez R., Plaza A., Lock O., *Revista de Química* 1996; 10 (1): 71-101.
4. Born M., Carrupt P., Zini R., Brée F., Tillement J., Hostettmann K., Testa B., *Helvetica Chimica Acta* 1996; 79: 1147-1158.
5. Lock Sing O., Investigación Fitoquímica. Métodos en el Estudio de Productos Naturales. Lima: Fondo editorial PUCP; 1994.
6. Jovanovic S., Steenken S., Tomic M., Marjanovic B., Simic M., *J. Am. Chem. Soc.* 1994; 116: 4846-4851.
7. Kook L., Mbwambo Z., Chung HaSook, Luyengi L., Gamez E., Mehta R., Kinghorn D., Pezzuto J., *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* 1998; 1: 35-46.
8. Cheeseman K., Slater T., *British Medical Bulletin* 1993; 49: 481-491.

COMPARACIÓN DE LOS ÍNDICES LOCALES DE REACTIVIDAD FUKUI DE UNA SERIE DE ALDEHÍDOS

Nancy Montes^{*1}, Angelina Hormaza¹

RESUMEN

Se realizó el estudio de los índices locales de reactividad Fukui sobre el indol-3-carboxaldehído, el benzaldehído y el formaldehído con el paquete computacional Gaussian 98 al nivel de teoría B3LYP/6-31g(d) en el marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). Los resultados demostraron que el sitio más nucleofílico y electrofílico del indol-3-carboxaldehído difiere con relación a los encontrados en los aldehídos anteriormente mencionados.

Palabras clave: Indol-3-carboxaldehído, índices locales Fukui, teoría DFT

COMPARISON OF THE LOCAL INDEXES OF REACTIVITY FUKUI OF A SERIES OF ALDEHIDES

ABSTRACT

The study of the local indexes of reactivity Fukui on indol-3-carboxaldehyde, benzaldehyde and formaldehyde was carried out with the computational package Gaussian98 at B3LYP/6-31g(d) level of theory by the (DFT). The results demonstrated that the site more nucleophilic and electrophilic of indol-3-carboxaldehyde differs with relation to the aldehydes previously mentioned.

Key words: Indole-3-carboxaldehyde, local indexes of reactividad Fukui, DFT theory.

INTRODUCCIÓN

Los aldehídos y las cetonas representan uno de los compuestos orgánicos más reactivos al poseer el grupo carbonilo, el cual es susceptible de experimentar reacciones de adición nucleofílica. Este tipo de adiciones son de gran importancia en la síntesis de una amplia gama de compuestos de interés teórico, biológico y comercial².

Particularmente, el indol y sus múltiples derivados, obtenidos ya sea de forma natural o sintética, presentan un amplio rango de actividad biológica y farmacológica, estimulando el desarrollo de metodologías eficientes para su preparación y estudio de su reactividad³.

Para la predicción de la reactividad, así como para el diseño de estrategias sintéticas o la explicación de resultados inesperados, es fundamental conocer los sitios más reactivos de un sistema molecular; para ello se necesita determinar ciertos índices que relacionen la posición en una molécula con dicha reactividad; ellos se denominan índices locales, y quizá uno de los más importantes son los índices locales de reactividad Fukui.

^{*1} Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia – Sede Medellín. Calle 59ª. No 63-20, Bloque 15-112, Medellín – Colombia, nmontes @unal.edu.co

La función de Fukui basada en la teoría DFT⁴, se describe a través de la siguiente ecuación⁵:

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_0$$

Donde N es el número de electrones, $v(r)$ es el potencial actuando en un electrón debido a todo el núcleo, μ es el potencial químico y ρ es la densidad electrónica.

Dependiendo del tipo de transferencia electrónica, se tienen tres tipos de funciones de Fukui, usando una aproximación de diferencias finitas:

$$f^+(r) = \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \quad \text{Para ataque nucleofílico}$$

$$f^-(r) = \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \quad \text{Para ataque electrofílico}$$

$$f^0(r) = [\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)] / 2 \quad \text{Para ataque radicalario}$$

Yang y Mortier⁶ han proporcionado un método simple para calcular las funciones de Fukui condensadas usando aproximaciones de diferencias finitas; la condensación sobre sitios específicos en la molécula produce los índices de Fukui

$$f_x^- = [q_x(N) - q_x(N-1)]$$

$$f_x^+ = [q_x(N+1) - q_x(N)]$$

$$f_x^0 = \left[\frac{f_x^- + f_x^+}{2} \right] = \left[\frac{q_x(N+1) - q_x(N-1)}{2} \right]$$

En las anteriores ecuaciones q_x es la carga del átomo x en la molécula y puede ser determinada por varios procedimientos dentro de la estructura de la teoría del orbital molecular.

La función f_x^+ está asociada con el orbital molecular de más baja energía desocupado (LUMO) y mide la reactividad hacia un reactivo donador; la función f_x^- está asociada con el orbital molecular de más alta energía (HOMO) y mide la reactividad hacia un reactivo aceptor, y el promedio de ambos f_x^0 mide la reactividad hacia un radical⁵.

PARTE EXPERIMENTAL

Los cálculos teóricos se realizaron utilizando preliminarmente el paquete computacional Spartan-Pro para el análisis conformacional del indol-3-carboxaldehído, el benzaldehído y el formaldehído. Posteriormente se utilizó el software Gaussian 98 para optimizar las moléculas

al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). Para el cálculo de los índices locales de reactividad Fukui se utilizó el Software diseñado por el Doctor Eduardo Chamorro Jiménez, quien es integrante del grupo de Fisicoquímica Molecular de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile, Chile.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las funciones de Fukui condensadas (f_x^+) para los centros aceptores se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Funciones de Fukui condensadas (f_x^+) para los centros aceptores de las moléculas estudiadas

Molécula	No. de átomo	F_x^+
C ₆ H ₅ CHO	8	0,2651
HCHO	1	0,6507
C ₉ H ₇ NO	12	0,2458

Se observa que para el benzaldehído y el formaldehído (figuras 1 y 2), el sitio activo para la adición de nucleófilos se presenta en el carbono del grupo carbonilo (C8) y (C1), respectivamente, como se predice para este tipo de compuestos donde el carbono carbonilo presenta una tendencia electropositiva y es susceptible al ataque nucleofílico. Sin embargo, para el indol-3-carboxaldehído se registra que el sitio activo de reacción para el ataque nucleofílico difiere del encontrado para los aldehídos anteriores; en este caso se obtuvo como sitio más electrofílico el carbono (C12) del anillo pirrólico, como se ilustra en la figura 3.



Figura 1. Estructura del Benzaldehído

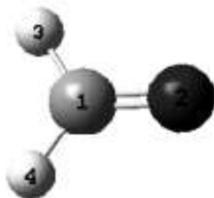


Figura 2. Estructura del Formaldehído



Figura 3. Estructura del indol-3-carboxaldehído

Por otro lado, las funciones de Fukui condensadas (f_x^-) para los centros donadores se presentan en la tabla 2. En este caso se observa para el benzaldehído y el formaldehído como sitio activo para el ataque electrofílico el oxígeno del grupo carbonilo, (C13) y (C2), respectivamente y para el indol-3-carboxaldehído se observa que el centro de reacción para el ataque electrofílico es el carbono (C8) del anillo pirrólico.

Tabla 2. Funciones de Fukui condensadas (f_x^-) para los centros donadores de las moléculas estudiadas

Molécula	No. de átomo	F_x^-
C ₆ H ₅ CHO	13	0,6959
HCHO	2	0,7031
C ₉ H ₇ NO	8	0,2206

El indol-3-carboxaldehído señala con los índices locales de reactividad Fukui, que sus sitios reactivos para el ataque electrofílico y nucleofílico difieren de los sitios activos de los otros aldehídos considerados. Este comportamiento probablemente se debe a la deslocalización electrónica del anillo bencénico y pirrólico, lo que afecta la distribución de cargas sobre los átomos. Por otro lado, se observa como consecuencia de dicha resonancia que las funciones de Fukui para el centro aceptor f_x^+ y para el centro donador f_x^- son mayores para el formaldehído, debido a que no presenta resonancia, siendo su momento dipolar constante.

CONCLUSIONES

La distribución de cargas en el indol-3-carboxaldehído alteran⁷ la distribución electrónica y por tanto, la ubicación de los sitios susceptibles de ataque nucleofílico y electrofílico. La ausencia de estructuras resonantes en el formaldehído, originaron que sus índices locales de reactividad Fukui fueran superiores a los otros aldehídos estudiados.

Dado que el indol-3-carboxaldehído no exhibe como su sitio más reactivo al grupo carbonilo, se puede predecir que reacciones de condensación, como la de Claisen-Schmidt, no transcurrirán a través de las mismas rutas de los aldehídos que poseen el grupo carbonilo como sitio más activo.

A pesar de la validez de los índices locales de reactividad Fukui encontrados para los sitios más reactivos del indol-3-carboxaldehído y que contrastan con los esperados, se hace prioritario un estudio teórico más detallado con aldehídos cíclicos nitrogenados, para poder generalizar este resultado.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sinceros agradecimientos a la Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín y al Sistema Nacional de Laboratorio de la Sede - Medellín.

BIBLIOGRAFÍA

1. Carey, F., Sundberg, R. "Advanced Organic Chemistry. Part B, Reactions and synthesis", 3 ed., 823 p., Virginia: Plenum Press: New York. 1990.
2. Radwan, M.; Ragab, E. Et. Al., *B. & Med. Chem.*, 2007; **15**: 3832-3841.
3. Bashford, K.; Cooper, A.; Kane, P.; Moody, C. *Tetrahedron letters*. 2002; **43**: 135-137.
4. Gaussian 98, Revisión A.1 1.3, Frisch, M. J. Et Al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
5. Contreras, R.R., Fuentealba, P. Et. Al., *Chem. Phys. Let.*, 1999; **304**: 405-413
6. Popa, Virginia. *Rev. Mex. Fis.*, 2007; **53**: 241-253.
7. Otero, N., González, M. Et. Al., *Chem. Phys. Let.*, 2006; **428**: 249-254

ESTUDIO VISCOSIMÉTRICO DE LA DEGRADACIÓN ENZIMÁTICA DE QUITOSANO

Cristóbal Lárez Velásquez^a, Dimas Medina^a, Enrique Millán Barrios^b

RESUMEN

Se estudió la despolimerización enzimática de quitosano (grado de acetilación y masa molar promedio viscoso (M_v) de 0,85 y 310 kDa, respectivamente), usando bromelina comercial. La disminución del grado de polimerización promedio viscoso (X_v) fue seguida en una solución reguladora de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25 °C. Bajo estas condiciones experimentales es posible correlacionar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ instantánea con M_v a través de la ecuación de Mark-Houwink-Saturada. La ecuación de Sano, la cual permite obtener valores de viscosidad intrínseca con una sola medida de la viscosidad relativa y/o de la viscosidad específica, fue usada para obtener valores instantáneos de $[\eta]$, los cuales también fueron obtenidos con propósitos comparativos mediante un proceso iterativo utilizando la ecuación de Huggins. La velocidad inicial de despolimerización (v_o) fue obtenida a partir de soluciones con diferentes concentraciones de quitosano y una concentración fija de bromelina. La constante de Michaelis-Menten (k_M) y la máxima velocidad (V_m) se obtuvieron usando la representación de Lineweaver-Burk de la ecuación de Michaelis-Menten para cada conjunto de valores de $[\eta]$ calculados empleando los procedimientos mencionados. Los mejores parámetros cinéticos para la despolimerización del quitosano ($k_M = 3,92 \times 10^{-7}$ mol.dL⁻¹; $V_m = 9,09 \times 10^{-8}$ mol.dL⁻¹.s⁻¹) se obtuvieron usando la ecuación de Sano.

Palabras clave: bromelina; estudios de degradación; quitosano; despolimerización; despolimerización enzimática.

VISCOSIMETRIC STUDY OF THE ENZYMATIC DEPOLYMERIZATION OF CHITOSAN

ABSTRACT

Enzymatic depolymerization of chitosan (acetylation degree and average viscosimetric molecular weight (M_v) of 0,85 and 310 kDa, respectively) was studied using commercial bromelain. Decrease of the average viscosimetric polymerization degree (X_v) was followed in a buffer solution of acetic acid (0,3 M)/sodium acetate (0,2 M) at 25 °C. Under these experimental conditions it is possible to relate the instantaneous intrinsic viscosity $[\eta]$ with M_v through the Mark-Houwink-Sakurada equation. Equations of Sano, which allow to compute values of intrinsic viscosity with a single measurement of relative and/or specific viscosity, was employed to obtain instantaneous values of $[\eta]$, which were also obtained for comparative purpose through an iterative process using Huggins equation. Initial velocity of depolymerization (v_o) was obtained from different concentration of chitosan solutions and a

^a Grupo de Polímeros, Departamento de Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101. Venezuela (clarez@ula.ve)

^b Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

fixed bromelain concentration. Michaelis-Menten constant (k_M) and maximum velocity (V_m) were obtained using the Lineweaver-Burk representation of the Michaelis-Menten equation for each set of $[\eta]$ calculated employing the procedures mentioned. Best kinetics parameters for chitosan depolymerization ($k_M = 3,92 \times 10^{-7} \text{ mol.dL}^{-1}$; $V_m = 9,09 \times 10^{-8} \text{ mol.dL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) were obtained when Sano's equation was employed to calculate $[\eta]$ values.

Key words: bromelain; degradation studies; chitosan depolymerization; enzymatic depolymerization

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha observado un uso creciente del biopolímero quitosano en actividades relacionadas con la preservación del medio ambiente y con el cuidado de la salud humana. En este sentido, el quitosano ha sido usado en procesos de tratamiento de aguas (agente floculante, agente coagulante, quelante para metales pesados, recuperación de aceites y proteínas, etc.), preservación de alimentos (películas digeribles para protección de comida rápida, frutas) y en la agricultura (películas para protección de semillas, inductor de resistencia, estimulante del crecimiento, matriz para liberación de agroquímicos, etc.).

En lo que se refiere a las aplicaciones del quitosano, para aprovechar su efecto biocida, se conoce desde hace un buen tiempo que dicho efecto está fuertemente relacionado, entre otros factores, con su masa molar^{1,2}, siendo más fuerte por lo general cuando ésta disminuye. Por esta razón, la búsqueda de sistemas sencillos para controlar su despolimerización se ha vuelto un área importante de investigación, que intenta la obtención, a bajo costo, de oligoquitosanos con propiedades adecuadas para su aplicación directa.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos durante los estudios de despolimerización de una muestra de quitosano comercial, usando una enzima de fácil acceso, como la bromelina. Los experimentos se realizaron en condiciones que permitieron seguir la cinética de la reacción y determinar algunos parámetros de importancia en procesos enzimáticos, como la constante de Michaelis-Menten (k_M) y la velocidad máxima (V_m).

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos: el quitosano (Fluka BioChemika, HMW) fue purificado por disolución en ácido acético y su posterior precipitación por neutralización con NaOH (pH 7); luego el biopolímero es filtrado y lavado extensivamente con agua desionizada (Millipore) y secado a 50 °C; la bromelina (Sigma Chemical Co.) fue usada como una solución $1,01 \times 10^{-5} \text{ g/dL}$ en EDTA (sal disódica dihidratada, JT Baker) 0,0128 M.

Caracterización del quitosano: se determinó su M_v a partir de mediciones viscosimétricas en una solución reguladora de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) usando un viscosímetro tipo Ubbelohde (Canon). La temperatura se mantuvo a 25,0 ± 0,1 °C usando un baño de agua termostatazada (Gallenkamp). El análisis espectroscópico por ¹H-nmr (espectrofotómetro Bruker modelo DRX de 400 MHz; solvente D₂O/ácido trifluoroacético) arrojó un grado de acetilación de 0,162.

Estudios cinéticos por viscosimetría capilar: una cantidad variable de la solución estándar de quitosano (en la solución reguladora) y solución reguladora fresca se cargan en el viscosímetro (a 25°C y en las proporciones preestablecidas); después de la estabilización térmica un volumen fijo de la solución con la enzima (20 μ l) es introducido en el sistema; se agita e inmediatamente se comienzan a realizar las mediciones viscosimétricas consecutivas a lo largo del tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del quitosano de partida: La figura 1 muestra los valores obtenidos para la viscosidad intrínseca del quitosano de partida usando las ecuaciones de Huggins (η_{sp}/C_p vs C_p) y de Kraemer ($(\ln \eta_{rel})/C_p$ vs C_p) para evaluar los datos viscosimétricos obtenidos. Debido a que la recta obtenida con la ecuación de Huggins produce un mejor coeficiente de correlación ($R = 0,9926$) se utilizó el valor de $[\eta]$ obtenido con ésta para el cálculo de la masa molar con la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada ($[\eta] = kM_v^a$). El valor de M_v obtenido de esta manera ($M_v = 310$ kDa) concuerda perfectamente con el encontrado en estudios similares con quitosano de la misma procedencia³. El valor de la constante de Huggins, obtenida del mismo gráfico ($k_H = 0,53$), indicó que la muestra no estaba afectada apreciablemente por procesos de agregación.

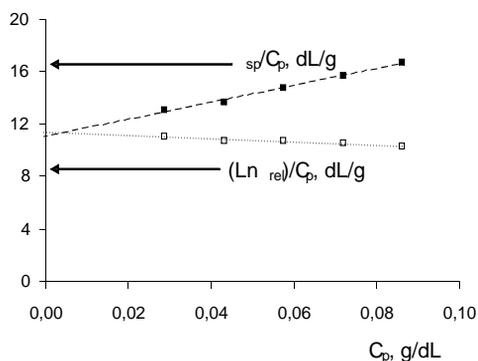


Figura 1. Determinación de la viscosidad intrínseca de la muestra de partida del quitosano estudiado mediante la ecuación de Huggins (η_{sp}/C_p vs C_p) y la ecuación de Kraemer ($(\ln \eta_{rel})/C_p$ vs C_p).

Seguimiento cinético: En la figura 2 se puede observar la disminución de η_{sp} en el tiempo para soluciones con distintas concentraciones de quitosano (tabla 1) y la misma concentración de bromelina ($9,48 \times 10^{-6}$ g/dL), en el medio tamponado ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25°C.

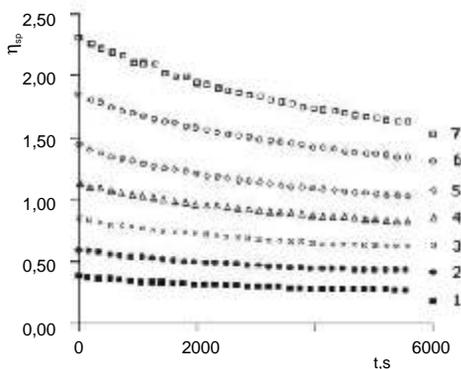


Figura 2. Variación de la viscosidad específica para soluciones con distintas concentraciones de quitosano y la misma concentración de bromelina en medio tamponado de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25 °C.

Los datos obtenidos en las etapas iniciales de la degradación de cada una de las soluciones fueron utilizados para determinar el valor de la velocidad inicial (v_0) de la despolimerización, usando la ecuación de Huggins y el siguiente procedimiento para calcular el valor de la viscosidad intrínseca:

- a) Se coloca la ecuación de Huggins de la forma:

$$[\eta] = \eta_{sp}/c_p - k_H [\eta]^2 c_p \quad (1)$$

y se trabaja con los valores obtenidos experimentalmente para η_{sp}/c_p y k_H

- b) Se prueban valores de $[\eta]$ en el lado derecho de la ecuación 1 hasta que se obtenga un valor de $[\eta]$ en el lado izquierdo igual al introducido como prueba.
- c) Se toma dicho valor como el valor que corresponde a la $[\eta]$ para la muestra estudiada al tiempo estudiado.

Posteriormente, con los valores instantáneos de $[\eta]$ obtenidos de la manera descrita en la parte anterior, se calculan los valores del grado de polimerización promedio en número (X_n) usando la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada para obtener M_v y dividiendo este valor entre la masa molar promedio de la unidad repetitiva ($\sim 167,1$ Da). El gráfico de X_n en función del tiempo de reacción permite obtener el valor de v_0 para cada una de las concentraciones estudiadas utilizando la parte lineal que se obtiene en los estadios iniciales de la reacción.

En la curva (a) de la figura 3 se muestran los resultados obtenidos cuando se analizaron los resultados del seguimiento viscosimétrico para la despolimerización de la solución 1 (tabla 1) utilizando el procedimiento anterior. La pendiente inicial de dicha curva (recta punteada) permite obtener el valor de v_0 de esta solución; los valores de v_0 obtenidos con todas

las soluciones estudiadas, usando el proceso iterativo basado en la ecuación de Huggins, se muestran en la tabla 1.

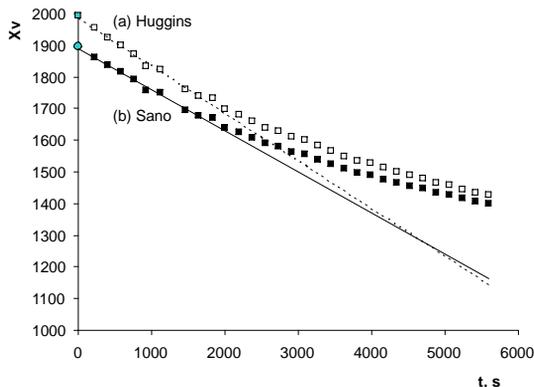


Figura 3. Curvas de X_v en función del tiempo de reacción para la despolimerización enzimática de una solución de quitosano 0,1149 g/dL con bromelina ($9,48 \times 10^{-6}$ g/dL) en medio tamponado de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25 °C. Los valores de X_v se obtuvieron mediante el uso de (a) la ecuación de Huggins y (b) la ecuación de Sano.

Tabla 1. Resultados obtenidos durante la degradación de soluciones de diferente concentración de quitosano y una concentración fija de bromelina ($9,48 \times 10^{-6}$ g/dL) en el medio regulado de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25 °C. Los valores de X_v se obtuvieron usando valores de $[\eta]$ calculados con la ecuación de Huggins (método iterativo)

Muestra	$V_{\text{sol quit est}}$ (ml)	$V_{\text{tampón}}$ (ml)	$C_{\text{po.}}$ ($\text{mol}_{\text{quit}} \text{dL}^{-1}$)	X_v inicial	v_{om} ($\text{mol}_{\text{ur.}} \text{mol}_{\text{quit}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	v_o ($\text{mol}_{\text{ur.}} \text{dL}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	R^2
1	3,0	9,0	$9,180 \times 10^{-8}$	1875	0,1863	$1,710 \times 10^{-8}$	0,9976
2	4,5	7,5	$1,417 \times 10^{-7}$	1822	0,1655	$2,345 \times 10^{-8}$	0,9889
3	6,0	6,0	$1,863 \times 10^{-7}$	1848	0,1528	$2,846 \times 10^{-8}$	0,9987
4	7,5	4,5	$2,325 \times 10^{-7}$	1851	0,1388	$3,217 \times 10^{-8}$	0,9935
5	9,0	3,0	$2,782 \times 10^{-7}$	1856	0,1480	$4,118 \times 10^{-8}$	0,9906
6	10,5	1,5	$3,123 \times 10^{-7}$	1929	0,1396	$4,360 \times 10^{-8}$	0,9943
7	12,0	0,0	$3,451 \times 10^{-7}$	1995	0,1415	$4,883 \times 10^{-8}$	0,9921

$V_{\text{bromelina inic}} = 20 \text{ L}$; $C_{\text{sol quitosano est}} = 0,1149 \text{ g/dL}$.

Por otro lado, también es posible analizar los datos viscosimétricos obtenidos usando algunas de las ecuaciones empíricas que se han propuesto para obtener valores de $[\eta]$ realizando una sola medición viscosimétrica⁴⁻⁷, y siguiendo luego el mismo procedimiento anterior, y obtener así los valores de X_v . En ese sentido, la curva (b) de la figura 3 corresponde

al gráfico de X_v en función del tiempo para los datos obtenidos durante los estudios de despolimerización de la solución 1 (tabla 2), usando la ecuación 2, propuesta por Sano⁴, para obtener valores instantáneos de $[\eta]$.

$$[\eta] = 8[(\eta_{rel})^{1/8} - 1]/c_p \quad (2)$$

Similarmente al caso anterior la pendiente inicial de dicha curva (recta continua) permite obtener el valor de v_o de esta solución; los valores de v_o obtenidos con todas las soluciones estudiadas, usando la ecuación de Sano para calcular valores instantáneos de $[\eta]$, se muestran en la tabla 2

Tabla 2. Resultados obtenidos durante la degradación de soluciones de diferente concentración de quitosano y una concentración fija de bromelina (9.48×10^{-6} g/dL) en el medio regulado de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M) a 25°C. Los valores de X_v se obtuvieron con valores de $[\eta]$ calculados con la ecuación de Sano.

Muestra	V _{sol quit est} (ml)	V _{tampón} (ml)	C _{po.} (mol _{quit} dL ⁻¹)	X _v inicial	v _{om} (mol _{ur.} mol _{quit} ⁻¹ .s ⁻¹)	v _o (mol _{ur.} dL ⁻¹ .s ⁻¹)	R ²
1	3,0	9,0	$8,968 \times 10^{-8}$	1916	0,1909	$1,712 \times 10^{-8}$	0,9976
2	4,5	7,5	$1,387 \times 10^{-7}$	1859	0,1684	$2,335 \times 10^{-8}$	0,9924
3	6,0	6,0	$1,836 \times 10^{-7}$	1872	0,1526	$2,801 \times 10^{-8}$	0,9983
4	7,5	4,5	$2,316 \times 10^{-7}$	1855	0,1421	$3,291 \times 10^{-8}$	0,9947
5	9,0	3,0	$2,808 \times 10^{-7}$	1836	0,1442	$4,049 \times 10^{-8}$	0,9920
6	10,5	1,5	$3,211 \times 10^{-7}$	1873	0,1285	$4,126 \times 10^{-8}$	0,9931
7	12,0	0,0	$3,621 \times 10^{-7}$	1898	0,1206	$4,367 \times 10^{-8}$	0,9933

V_{bromelina inic} = 20 L; C_{sol quitosano stan} = 0,1149 g/dL.

Determinación de los parámetros cinéticos: Los valores de v_o fueron analizados utilizando la ecuación de Michaelis-Menten para obtener los valores de la constante de Michaelis-Menten (K_M) y la velocidad máxima (V_m) de despolimerización. Estos valores se obtuvieron graficando los valores de v_o derivados de los dos procedimientos empleados mediante la representación de Lineweaver-Burk ($1/v_o$ vs $1/C_p$), obteniéndose V_{max} del intercepto (intercepto = $1/V_{max}$) y K_M de la pendiente V_{max} (pendiente = K_M/V_{max}). La recta punteada de la figura 4 corresponde a los resultados obtenidos usando los valores de v_o calculados con el método iterativo que emplea la ecuación de Huggins para obtener $[\eta]$ mientras que la recta (b) corresponde a los resultados derivados del cálculo de $[\eta]$ usando la ecuación de Sano. En la tabla 3 se muestra un resumen de los datos obtenidos.

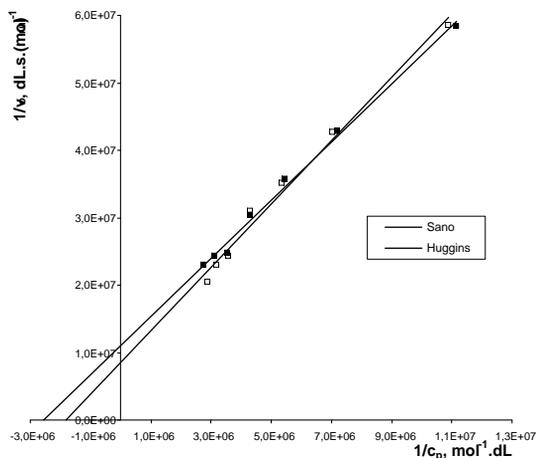


Figura 4. Representación doble recíproca (Lineweaver-Burk) para la despolimerización de soluciones de quitosano con bromelina en medio tamponado de ácido acético (0,30 M)/acetato de sodio (0,20 M) a 25 °C.

Tabla 3. Valores de K_M and V_{max} obtenidos durante la despolimerización enzimática con bromelina de soluciones de quitosano en el medio acuoso regulado de ácido acético (0,30 M)/acetato de sodio (0,20 M) a 25°C.

Ecuación usada para calcular $[\eta]$	K_M (mol·dL ⁻¹)	V_{max} (mol·dL ⁻¹ ·s ⁻¹)	R^2
Sano	$3,92 \times 10^{-7}$	$9,09 \times 10^{-8}$	0,9942
Huggins	$5,50 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-7}$	0,9872

Como puede apreciarse de la tabla 3, los valores obtenidos usando la ecuación de Sano para calcular los valores instantáneos de $[\eta]$, producen una mejor correlación lineal al ser analizados mediante la representación de Lineweaver-Burk de la ecuación de Michaelis-Menten, lo cual pareciera favorecer su uso en este tipo de estudios a pesar de que el uso de este tipo de ecuaciones empíricas ha sido criticado⁸. Sin embargo, en esta comparación con el proceso iterativo usando la ecuación de Huggins para obtener valores de $[\eta]$, la ecuación de Sano parece tomar ventaja del hecho que no depende de considerar otros parámetros; en el caso del procedimiento que hemos empleado con la ecuación de Huggins se considera que el valor de k_H permanece constante durante la despolimerización, lo cual es una suposición.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado la reacción de despolimerización enzimática de soluciones de quitosano en un medio tamponado, lográndose obtener los principales parámetros cinéticos del sistema cuando los resultados se analizan mediante la ecuación de Michaelis-Menten. La utilización de la ecuación de Sano para el cálculo de los valores instantáneos de la viscosidad intrínseca durante la despolimerización produce resultados menos dispersos que el procedimiento iterativo usando la ecuación de Huggins. Los parámetros cinéticos obtenidos usando la ecuación de Sano fueron $K_M = 0,12 \text{ g.dl}^{-1}$ y $V_{\max} = 4,22 \times 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{mg}^{-1}$.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el financiamiento del *Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico* de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, a través del Proyecto **C-1307-05-08-B**.

BIBLIOGRAFÍA

1. Allan C, Hadwiger H. "The fungicidal effect of chitosan on fungi of varying cell wall composition". *Exp. Mycol.*, 3, 285-287 (1979).
2. Seo H, Mitsuhashi K, Tanibe H. "Antibacterial and antifungal fiber blended by chitosan". In *Advances in Chitin and Chitosan*. C.J. Brine, P.A. Sandford, J.P. Zikakis *et al.* Eds. Elsevier Science Publ. Ltd, London, 34-40 (1992).
3. Signini R, Campana S. "On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride". *Polymer Bulletin*, 42, 159-166 (1999).
4. Sano, Y. "Viscometric method for determination of Michaelis constant of hyaluronidase on chondroitin sulfate" *Bull. Natl. Inst. Agrobiol. Resour.*, 1, 53-62 (1985).
5. Solomon O, Ciutâ I. "Détermination de la viscosité intrinsèque de solutions de polymères par une simple détermination de la viscosité". *J. Appl. Polym. Sci.*, 6(24), 683-686 (1962).
6. Deb P, Chatterjee R. "On polynomial expansion of log relative viscosity" *Die Makromol. Chem.*, 125, 283 (1969).
7. Rao M, Yaseen M. "Determination of intrinsic viscosity by single specific viscosity measurement". *J. Appl. Polym. Sci.*, 31(8), 2501-2508 (1986).
8. Chee K. "A critical evaluation of the single-point determination of intrinsic viscosity". *J. Appl. Polym. Sci.*, 34 (3), 891-899 (1987).

DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS FARMACÉUTICOS EN AGUA POR OZONIZACIÓN

Cristina Quispe^{*a}, Luis Astudillo^a, Jorge Villaseñor^a, Álvaro Delgadillo^b

RESUMEN

La degradación de dos β -bloqueadores atenolol y el nadolol (50 ppm) por ozonización fue realizada. En las condiciones de trabajo utilizadas, a diferentes condiciones de pH 3, 7 y 9, se logró una degradación mayor al 90% para nadolol y alrededor del 60% para atenolol al cabo de una hora de reacción. Se determinaron los productos de degradación mayoritarios siendo éstos ácidos orgánicos de bajo peso molecular. La toxicidad relativa de las soluciones fue evaluada utilizando el ensayo de *Daphnia magna*. La toxicidad de las soluciones tratadas, en todas las condiciones de trabajo, fue menor que la toxicidad de la solución inicial. El mayor descenso de toxicidad se obtuvo a pH = 9.

Palabras clave: ozonización, compuestos farmacéuticos, degradación, toxicidad.

DEAGRADATION OF PHARMACEUTICALS COMPOUNDS IN WATER BY OZONATION

ABSTRACT

The degradation of two β -blockers, atenolol and nadolol (50 ppm), was conducted using ozonation. At the working conditions, pH 3, 7 and 9, a degradation of 90% for nadolol and about 60% for atenolol was achieved after one hour of reaction. The main degradation products were identified as low molecular weight organic acids. The relative toxicity of the solutions was evaluated using the *Daphnia magna* test. It was found that the toxicity of the treated solutions, under all the working conditions, was lower than the toxicity of the initial solution. The biggest decrease in toxicity was obtained at pH = 9

Key words: ozonation, pharmaceutical compounds, degradation, toxicity.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos farmacéuticos ahora son reconocidos como una nueva clase de contaminantes y han sido objeto de una creciente preocupación e interés científico¹. La razón por la que este tipo de compuestos pueden ser peligrosos para el medio ambiente es que estas sustancias, generalmente desarrolladas con el objetivo de producir un efecto biológico en los seres humanos, pueden afectar también a otros organismos vivos de forma no predecible. Estos compuestos ingresan al medio acuático después de su ingestión y posterior excreción, ya sea sin ser modificados o en la forma de metabolitos del compuesto inicial².

^a Instituto de Química de Recursos Naturales, Universidad de Talca, Av. Las Lircay s/n, Casilla 747, Talca, Chile, equispe@utalca.cl

^b Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de La Serena, La Serena, Chile.

Las aguas residuales urbanas y efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (STP) se encuentran contaminados por la inadecuada eliminación de diversos compuestos farmacéuticos³. Diferentes investigadores^{1,4} han reportado que algunos compuestos farmacéuticos no son eliminados durante los tratamientos de aguas residuales ni biodegradados en el medio ambiente, lo que significa su ingreso a una amplia gama de matrices ambientales, incluida la superficie terrestre, agua potable, así como suelos^{5,6}. Después del tratamiento, las aguas residuales que contengan residuos farmacéuticos y productos de degradación pueden ser descargadas directamente a los ambientes acuáticos, donde los productos farmacéuticos han sido transformados o podrían generar otros compuestos⁷.

Los residuos de compuestos farmacéuticos pueden tener un efecto sustancial en el medio ambiente comparable o superior a la de los productos químicos agrícolas^{7,8}. El modo de acción desconocido de los compuestos farmacéuticos en organismos menores dificulta la predicción de su toxicidad. Sin embargo, la exposición crónica a los productos farmacéuticos tiene el potencial de ocasionar numerosos efectos sub-letales, como son cambios metabólicos o de reproducción en organismos no objetivo¹.

Las técnicas utilizadas por las plantas de tratamiento de aguas residuales no son adecuadas para garantizar una eliminación significativa de las trazas de contaminantes. Por lo tanto, el uso de tecnologías reforzadas como ozonización, procesos de oxidación avanzada (AOPs) o filtración por membrana puede ser de gran relevancia para el futuro.

El proceso de ozonización es una poderosa herramienta para degradar los contaminantes presentes en agua⁹. El ozono puede degradar los contaminantes de una forma directa, es decir, oxida la materia orgánica por reacción directa y de una forma indirecta¹⁰, la que implica su descomposición previa en agua para producir radicales hidroxilo, uno de los oxidantes¹¹ más potentes empleados en el tratamiento de agua.

La eficacia de este método ha sido demostrada en la degradación de diferentes xenobióticos, como los plaguicidas¹², tintes^{13,14} o compuestos orgánicos persistentes¹⁵. Si bien la mayoría de los estudios de ozonización se han centrado en la cinética de degradación de los compuestos a degradar, existe poca atención e información de los productos de degradación y su toxicidad relativa, antes y al final del tratamiento.

En el presente trabajo presentamos la ozonización de los compuestos farmacéuticos atenolol y nadolol utilizados como modelo de compuestos -bloqueadores y detectados en los recursos de agua, al igual que la detección de los principales productos de degradación y la evaluación de la toxicidad de las soluciones acuosas después del tratamiento.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Los compuestos farmacéuticos nadolol (NAD) y atenolol (ATE) fueron provistos por Sigma. Todos los solventes usados en este trabajo fueron grado HPLC provistos por Merck. Las soluciones de reacción fueron preparadas con agua destilada-desionizada.

Reacciones de ozonización

Las reacciones de ozonización fueron realizadas en un reactor provisto de una doble cámara con circulación externa de agua, para mantener la temperatura constante¹⁶, provisto de un sistema de toma de muestras para líquidos y gases. El reactor fue cargado en cada reacción con 90 mL de solución acuosa de nadolol (NAD) y atenolol (ATE) a una concentración de 50 mg/L y 2 mg/L.

El O₃ como agente oxidante, fue producido por un generador OZOCAV a partir de aire, llegando al reactor a un flujo constante de 50 L/min. La concentración de ozono fue monitoreada espectroscópicamente a una absorbancia de 254 nm con un coeficiente de extinción molar de 2900 M⁻¹ cm⁻¹. El O₃ ingresa al reactor por medio de una frita colocada en el fondo del reactor¹⁷.

El tiempo de reacción total fue de 60 min durante el cual se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo, para posteriormente ser analizadas de acuerdo a la metodología analítica establecida.

Métodos analíticos

Para determinar la concentración de ATE y NAD durante el proceso de ozonización, se utilizó un equipo de HPLC Perkin Elmer 200 autosampler, a 220 nm UV-Vis, columna MERCK Chromolith Performance RP-18e 100-4.6 mm, fase móvil metanol/agua sistema isocrático, a un flujo (0,6 ml/min); el agua fue previamente acidificada hasta pH 2,7 usando HCl, volumen de inyección (20 µl), temperatura (20 °C), tiempo de corrida (20 min).

Respecto a la determinación de los compuestos ácidos, éstos fueron monitoreados utilizando una columna TRANSGENOMIC Organic acid columns ORH-801, fase móvil H₂SO₄ 0,01 N, a un flujo (0,3 mL/min), volumen de inyección (20 µL), temperatura (35 °C), tiempo de corrida (20 min) a λ = 200 nm Uvis.

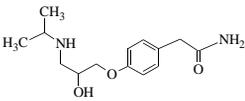
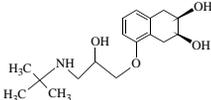
Ensayo de ecotoxicidad

Los ensayos de toxicidad se realizaron utilizando el microcrustáceo *Daphnia magna*, de acuerdo a la Norma Chilena¹⁸. La metodología empleada, permite determinar o medir el efecto inhibitorio de una sustancia bajo condiciones de prueba, sobre la movilidad de neonatos de *Daphnia magna*. Para ello se utilizan los neonatos (menos de 24 h de edad) los cuales son expuestos bajo condiciones de laboratorio a diluciones de las muestras, en un tiempo determinado (48 h), al término del cual se cuentan el número de dáfñidos muertos. Expresando el porcentaje de mortandad de los organismos expuestos (no presentan movilidad), asumiendo dicha respuesta fisiológica, como equivalente a mortalidad o muerte ecológica de los ejemplares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura de los compuestos estudiados se encuentra en la tabla 1. Utilizando estos compuestos se prepararon soluciones acuosas a pH 3, 5 y 9, cada una de ellas de concentración 50 ± 2 mg/L. Estas soluciones fueron luego degradadas por reacción con un flujo constante de ozono 50 ± 1 mL/min de concentración 16 ± 1 mg/L.

Tabla 1: Número de registro de CAS, estructura química y uso/origen del compuesto farmacéutico.

Sustancia	CAS RN	Estructura
Atenolol	29122-68-7	
Nadolol	42200-33-9	

Reacciones de degradación

Las figuras 1a y 1b grafican las curvas de degradación para NAD y ATE, respectivamente. En estos gráficos se representa la relación de la concentración del compuesto bajo estudio respecto a su concentración inicial (C/C_0) durante las reacciones de ozonización, para las tres condiciones de pH utilizadas.

Como se puede observar en la figura 1a, en los tres casos una virtual degradación total de NAD se logró a los 60 minutos de reacción. Una gráfica semejante se obtiene para el caso de ATE, figura 1b, salvo que al cabo de una hora de reacción el porcentaje de degradación alcanza, en promedio, el 80 %.

En general, la influencia del pH de la solución es relativamente moderada. Es conocido que el ozono degrada los contaminantes orgánicos por dos vías diferentes: una vía directa en la que el ozono ataca directamente grupos funcionales reactivos de las moléculas orgánicas y una vía indirecta en donde el ozono se descompone en agua para generar radicales hidroxilo, que son oxidantes poderosos.

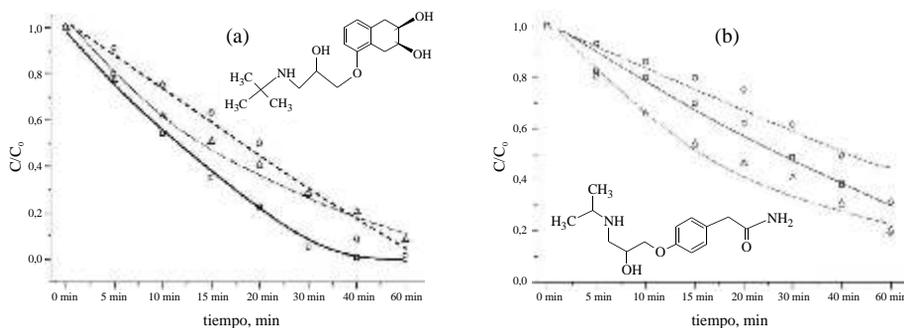


Figura 1. Ozonización del compuesto farmacéutico (a) nadolol(NAD) y (b) atenolol(ATE) ambos a pH 3 (●), pH 7 (○) y pH 9 (△).

La descomposición del O_3 para dar radicales hidroxilo es una reacción compleja, que sucede en varias etapas:



Una de las reacciones iniciales, ecuación (1) es dependiente del pH ya que es controlada por la concentración de los iones hidroxilo¹⁹.

La escasa influencia del pH en la velocidad de degradación de estos compuestos, sugiere que el principal mecanismo de degradación es la reacción directa, la cual es independiente del pH.

Ruta de degradación

Los resultados cromatográficos de los experimentos realizados muestran que, en paralelo a la degradación de los compuestos iniciales, se producen una serie de reacciones de degradación en las que se descomponen a su vez los intermediarios de reacción. Todas estas reacciones de degradación, en total, generan una mezcla compleja de productos, en los que destacan los ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

La figura 2 muestra una posible ruta para la formación de los ácidos orgánicos detectados durante el proceso de ozonización del NAD. La oxidación del compuesto y sus mayores intermediarios, debido a la acción de la molécula de O_3 y de los radicales hidroxilo, produce la ruptura del anillo bencénico del compuesto y la formación de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como el ácido oxálico, ácido glioxílico y ácido fórmico. El ácido oxálico y ácido glioxílico, a su vez, podrían generar la formación del ácido fórmico.

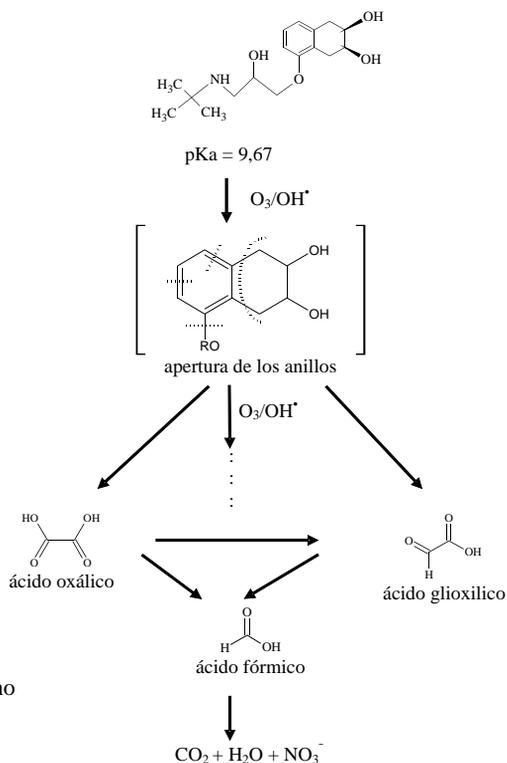


Figura 2: Ruta de reacción del nadolol con ozono

Para estudiar la evolución de la toxicidad durante la degradación de los compuestos en estudio, se evaluó la toxicidad al inicio y al término de la reacción.

Se determinaron valores de CI_{50-48h} de $21,6 \pm 3$ mg/L para NAD y de $25,3 \pm 3$ mg/L para ATE en su forma pura. A medida que la reacción de degradación procede, se genera una mezcla compleja de productos de degradación. Por esta razón, el CI_{50} de la mezcla de productos se reporta como el porcentaje de muestra en una solución diluida que produce la muerte del 50 % de los dafnidos.

La tabla 2, contiene los resultados de los experimentos de ecotoxicidad para los compuestos NAD y ATE. La concentración inicial de los dos compuestos farmacéuticos en las condiciones de trabajo empleadas, 50 mg/L, es mayor al CI_{50} del compuesto puro. Debido a esto, al inicio de la reacción de degradación el porcentaje de sobrevivencia de los dafnidos es 0 %. Ya que el CI_{50} de estos compuestos es aproximadamente el doble de la concentración de trabajo, una dilución de aproximadamente 50 % es necesaria para alcanzar el 50 % de muerte de los dafnidos. En ambos casos se puede observar que la degradación de los compuestos bajo estudio produce un descenso en la toxicidad.

Tabla 2. Ecotoxicidad con *Daphnia magna* de la solución inicial y final de los compuestos farmacéuticos NAD y ATE. Se reporta como CI_{50} expresado en % en base a las diluciones de la muestra.

Muestras	Solución inicial*	Solución después de 60 minutos de reacción		
		pH 3	pH 7	pH 9
NAD	43 ± 3 %	75 ± 3 %	92 ± 3 %	No se observó muerte de dafnidos
ATE	50 ± 4 %	82 ± 3 %	85 ± 3 %	No se observó muerte de dafnidos

*Solución inicial a 50mg/L.

CI_{50-48h} = Estimación de la concentración de la muestra que inmoviliza el 50% de los organismos en 48h, expresada en porcentaje de muestra.

En la tabla 2 se puede observar que el descenso de la toxicidad es mayor en soluciones básicas, mientras que en condiciones ácidas el descenso de la toxicidad es menor. Si bien no se observó una gran influencia del pH en la velocidad de degradación de los compuestos bajo estudio, estos resultados sugieren que el pH sí tiene influencia en la composición de las mezclas de productos de degradación.

Esto está en concordancia con estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación acerca de la ozonización del pesticida pentaclorofenol, donde se observó que la composición y naturaleza de la mezcla de productos de descomposición podían ser influenciados por el pH de la solución inicial²¹.

Una de las razones que puede explicar las diferencias en la toxicidad respecto al pH es una mayor participación de la ruta indirecta de degradación, es decir la generación de radicales hidroxilo. En condiciones básicas se favorece su producción, por lo que, la degradación de los intermediarios, causantes de la toxicidad, debería transcurrir en mayor extensión.

CONCLUSIONES

- Ambos compuestos farmacéuticos se degradan eficientemente aplicando dosis bajas de ozono.
- El análisis cromatográfico indica la producción de una mezcla compleja de productos de degradación; pese a ello, el ensayo de *Daphnia magna* indica que la toxicidad, luego de una hora de reacción, es menor que la de los compuestos iniciales.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Proyecto Bicentenario de Ciencia y Tecnología PSD-16.

BIBLIOGRAFÍA

1. Daughton, C.G., Ternes, T.A. *Environ. Health Perspect*, **1999**, 107, 907-938.
2. Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev F., Holten Lützhaft H.C. and Jørgensen S.E. *Chemosphere*, **1998**, 36, 357.
3. Heberer T., In: R.A. Meyers, Editor, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, **2000**, 7, 6501-6546.
4. Zwiener S., Frimmel F.H. *Water Research*, **2000**, 34, 1881.
5. Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong E.T. and Zaugg, S.D. *Sci. Tot. Environ*, **2004**, 328, 119-130.
6. Halling-Sorensen B., Lykkeberg, A., Ingerslev, F., Blackwell, P. Tjornelund, J. *Chemosphere*, **2003**, 50, 1331-1342.
7. Ternes, T.A., *Water Research*, **1998**, 32, 3245-3260.
8. Cleuvers, M., *Toxicology Letters*, **2003**, 142, 185-194.
9. Ternes, T.A., St. uber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M., Teiser, B., *Water Research*, **2003**, 37, 1976-1982.
10. Staehelin, J., Hoigne, J., *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, 79, 1206-1213.
11. Urs von Gunten, *Review Water Research* **2003**, 37, 1443.
12. Ikehata, K., El-Din, M.G., *Ozone: Science and Engineering*, **2005**, 27, 83-114.
13. Franco D.V., Jardim W.F., Boodts J.F.C., Da Silva L.M., *Clean-Soil air Water*, **2008**, 36, 34-44.
14. Khare U.K., Bose P., Vankar P.S., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2007**, 82, 1012-1022.
15. Ning, B., Graham, N.J.D., Zhang, Y., *Chemosphere*, **2007**, 68, 1173-1179.

16. Villaseñor J., Mansilla H., *Journal of Photochemistry and Photobiology*, **1996**, 93, 205-209.
17. Pines, D.S., Reckhow, D.A., *Ozone: Science and Engineering*, **2003**, 25, 25-39.
18. Norma Chilena Oficial, NCh2083.Of., **1999**, Chile.
19. Staehelin J., Hoigné J., *Environmental Science and Technology*, **1982**, 16, 676-681.
20. Quispe, C., Astudillo, L., Villaseñor, J., Delgadillo A., (manuscrito en preparación).
21. Quispe, C., Villaseñor, J., Pecchi, G., Reyes, P., (manuscrito en preparación).

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA Y FUNCIONAL DE LAS FIBRAS DIETÉTICAS DEL NÍSPERO COMÚN (*Mespilus germanica*)

Yoni Arroyo Salas^a, Mercedes Carrasco Colque^a, Antonio Bueno Lazo^b,
Rubén Cardeña Ccorymanya^c, Celina Luízar Obregón^c

RESUMEN

El presente es un trabajo de investigación sobre el níspero común (*Mespilus germanica*) colectado en el Valle Sagrado de los Incas - Cusco - Perú (aprox. 2300 m.s.n.m.) que permitió demostrar la importancia de este fruto como fuente de fibras dietéticas. Para ello las fibras dietéticas se obtuvieron usando métodos gravimétricos estándar; en seguida se obtuvieron los espectros Infrarrojo de las fibras dietéticas usando un Espectrofotómetro Nicolet Abatar 380.

La conducta de las fibras dietéticas respecto a propiedades fisicoquímicas tales como densidad, viscosidad, tensión superficial y capacidad calorífica a diferentes temperaturas; asimismo, el análisis de las propiedades funcionales: capacidad de retención de agua, capacidad de adsorción de aceite y capacidad de hinchamiento también fueron obtenidos y comparados con la bibliografía, encontrándose resultados coherentes.

El níspero común (*Mespilus germanica*) analizado presentó contenidos de 8,44% de pectina, 7,68% de celulosa, 4,98% de hemicelulosa y 0,62% de lignina; la caracterización por Infrarrojo permitió la identificación de los grupos funcionales característicos de cada una de estas fibras dietéticas, como el estiramiento en 1750 cm^{-1} para el grupo C=O.

Finalmente, se encontró que el níspero común es una fuente de fibra dietética con excelente balance porque guarda una proporción de 56,54 a 43,46 % de fibras dietéticas solubles (FDS) a fibras dietéticas insolubles (FDI), respectivamente.

Palabras clave: *Mespilus germanica*, fibra dietética, fibras dietéticas solubles, fibras dietéticas insolubles, propiedades funcionales.

OBTENTION, FUNCTIONAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF THE DIETARY FIBERS OF COMMON MEDLAR (*Mespilus germanica*)

ABSTRACT

This is a research about dietary fibers from common medlar (*Mespilus germanica*) collected in the Sacred Valley – Cusco - Perú (approx. 2300 m.o.s.l.) that reveals the importance of

^a Facultad de Ingeniería Agroindustrial, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. Arequipa S/N, Cusco, Perú, yoniperusol@hotmail.com.

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. De la Cultura N° 733, Cusco Perú.

^c Departamento Académico de Química - Facultad de Ciencia Químicas, Físicas y Matemáticas, Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, Av. De la Cultura N° 733, Cusco Perú.

common medlar as a source of dietetic fiber. For this, the dietary fibers were extracted using standard gravimetric methods and purified; immediately it was obtained the IR spectra in a Nicolet Abate 380 spectrophotometer. After that, it was studied the conduct of dietary fiber involving the physicochemical properties such as density, viscosity, surface tension and heat capacity at different temperatures; and also it was analyzed some functional properties such as water-holding capacity, oil absorption capacity and capability swelling and then compared with the literature, founding consistent results.

The results of the study, show the subsequently contents of pectin, cellulose, hemicellulose and lignin: 8,44 %, 7,68 % of 4,98 % and 0,62 %, respectively; the characterization by IR reveals the identification of characteristic functional groups of these dietary fiber, as for exmple the streach in 1750 cm^{-1} for C=O group.

Finally, it was found that the common medlar is a source of dietary fiber with excellent balance, because it keeps a proportion of 56,54 to 43,46 % of Soluvel Dietetic Fiber to Insoluvcl Dietetic Fiber (SDF: IDF).

Key words: Mespilus germanica, dietary fiber, soluble dietary fibers, insoluble dietary fibers, functional propierties.

INTRODUCCIÓN

El Perú es un país mega diverso por su alta diversidad de ecosistemas, especies, recursos genéticos y culturas humanas; cuenta con más de 240 mil hectáreas cultivables entre costa, sierra y selva; donde se observa el cultivo de espárragos, cebolla blanca, páprika, mango, frijoles, uvas y muchos de los productos exportables; asímismo, camu camu, kiwicha, pijuayo, saúco, entre otros. El departamento del Cusco tiene como base económica la agricultura y dentro de este sector, la fruticultura; si bien es cierto que en nuestro departamento se está propendiendo al cultivo y consumo de saúco (*Sambucus peruviana*) y aguaymanto (*Physalis peruviana*), debido a sus propiedades nutritivas; otra alternativa frutícola de importancia social y nutritiva es el níspero común (*Mespilus germanica*), cuyo cultivo no es tecnificado, pues se trata de una producción bajo modelo familiar, con una producción aproximada de 47 TM por campaña agrícola, volumen que no está siendo aprovechado adecuadamente.

Desde la última década, numerosas organizaciones internacionales han recomendado un consumo de fibra por encima de 20 g/día; así la Sociedad Dietética Americana recomienda entre 20 y 30 g/día procedente de alimentos vegetales. El Instituto Nacional para el Cáncer (EE.UU.) recomienda entre 20 y 40 g/día. Obviamente estas recomendaciones son para individuos adultos sanos, pudiendo ser menores para niños y ancianos. Los efectos fisiológicos de las fibras dietéticas varían según su capacidad de disolverse en el agua; son consideradas fibras dietéticas solubles (FDS): las pectinas, gomas, mucílagos, ciertos tipos de hemicelulosa soluble y polisacáridos de reserva de la planta y fibras dietéticas insolubles (FDI): la celulosa, lignina y algunas fracciones de la hemicelulosa¹.

La composición química de las fibras dietéticas, en las frutas y vegetales, es compleja y heterogénea, de las cuales la pectina, celulosa, hemicelulosa y lignina son las más importantes; el cálculo de estos constituyentes químicos es complejo y laborioso. Debido a

esto último es que las investigaciones hasta ahora desarrolladas, en lo que respecta a la obtención de fibras dietéticas, se han circunscrito sólo a lo soluble e insoluble no así a la desagregación de cada uno de estos componentes.

A este respecto, en estudios preliminares del níspero común (*Mespilus germanica*) se ha encontrado que contiene 7,2% de pectina, con porcentaje de metoxilo alto de 8,08%, obtenida por el método gravimétrico en HCl (0,1 N) a partir de pulpa fresca ².

Igualmente, las fracciones de FDS y FDI fueron determinadas por el método enzimático propuesto por Prosky (1988), utilizando como medio extractante el fosfato, -amilasa termoestable, proteasa y amiloglucosidasa, para posteriormente lavarlas con etanol y acetona; donde se reportó que el níspero del Japón (*Eriobotrya japonica*) contiene 5,09% de FDS y 12,06% de FDI, siendo considerada como fibra dietética de buen balance (la relación FDS: FDI fue 30:70). En cuanto a las propiedades funcionales se observó baja capacidad de retención de agua (CRA) de 6g agua/g s.s ³.

Se estudió la corteza seca de parchita por el método de hidrólisis ácida utilizando en HCl, H_3PO_4 , $H_3PO_4 - (NaPO_3)_6$, a pH: 3,0, entre 90-95°C y por 90 min.; obteniendo un rendimiento máximo de pectina 18,45%. La calidad de pectina se evaluó mediante espectroscopía infrarroja (IR) exhibiendo bandas alrededor de 1650 y 1750 cm^{-1} indicadores de grupos carboxilos libres y esterificados, respectivamente, los cuales identifican a las pectinas de alto metoxilo ⁴.

Por otro lado, la celulosa del bagazo de caña, fue modificada homogéneamente con anhídrido succínico utilizando el cloruro de 1-alil-3-metilimidazolium (AmimCl). El producto obtenido se caracterizó por espectroscopía infrarroja (IR), mostrando bandas características en 3412, 2916, 1638, 1382, 1046 y 895 cm^{-1} que son las indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética no modificada ⁵.

En un estudio sobre hemicelulosa, el acetato de hemicelulosa, que fue preparado a partir de una hemicelulosa nativa, bajo condiciones de reacción homogénea en el sistema de *N,N*-dimetilacetamida/cloruro de litio por reacción de la hemicelulosa nativa con anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina. El producto obtenido se caracterizó por espectroscopía infrarroja (IR), mostrando bandas características de 2944, 1782, 1672, 1450, 1382, 1248 y 1046 cm^{-1} que son las indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética no modificada ⁶.

Finalmente, la lignina es otro componente de las fibras dietéticas, donde la madera molida de *Pinus oocarpa* cultivada en el cerrado Brasileño fue previamente sometida a la extracción de lignina con etanol: tolueno (1:2, v/v) y analizada a través de espectrofotometría en IR mostrando las bandas características de 3423, 2937, 1716, 1602, 1510, 1268, 1137 y 857 cm^{-1} que son las indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética ⁷.

PARTE EXPERIMENTAL

El proceso de obtención de las fibras dietéticas extraídas del níspero común se en la figura 1.

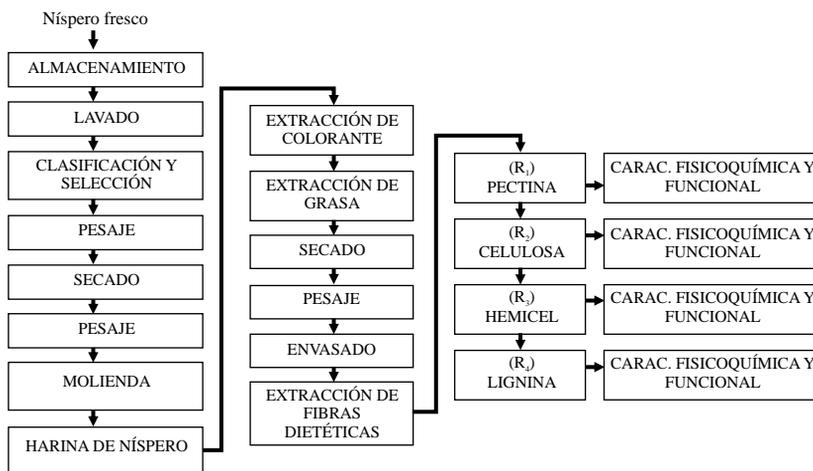


Figura 1. Tratamientos estudiados en el proceso de obtención de fibras dietéticas.

Pectina. Se pesa 9,95g de harina de níspero, previamente acondicionada en papel filtro; se añade a un aparato de extracción soxhlet bajo reflujo juntamente que 100 mL de HCl (1% ac.) hasta obtener una temperatura constante de 91°C durante una hora; se filtra y se precipita el licor madre contenido de pectina con alcohol (96°GL) en una proporción 1:3 (licor madre: alcohol) hasta observar que la pectina precipita, que por lo general es de inmediato, formando geles transparentes; luego se filtra y se exprime manualmente, se pesa la pectina en base húmeda; secándola en una estufa a 40°C durante media hora y se pesa obteniéndose pectina en base seca para luego molerla y envasarla en un envase de vidrio herméticamente sellado.

Celulosa. Se pesa 9,11g de residuo (R₂) libre de pectina, se añade en un aparato de extracción soxhlet bajo reflujo juntamente que 100 mL de NaOH (8% al.) hasta obtener una temperatura constante de 93°C, durante dieciséis horas; se filtra y se precipita el licor madre contenido de celulosa con ácido cítrico (25%) en una proporción 1:4 (licor madre: agua acidulada) observándose que la celulosa precipite lentamente en forma de partículas pequeñas de color guinda oscuro, dejando en reposo por setenta y dos horas más, hasta lograr una precipitación completa; luego se filtra y exprime en forma manual; se pesa la celulosa en base húmeda; se hace secar en una estufa a 40°C durante media hora y se pesa obteniéndose celulosa en base seca para luego molerla y envasarla en un envase de vidrio herméticamente sellado.

Hemicelulosa. Se pesa 8,44g de residuo (R₃) libre de celulosa, se añade en un aparato de extracción Soxhlet bajo reflujo, juntamente que 100 mL de CH₃COOH (32% ac.), hasta obtener una temperatura constante de 89°C, durante ocho horas; se filtra y se precipita el licor

madre contenido de hemicelulosa con alcohol (96°GL) en una proporción 1:3 (licor madre: alcohol) observándose que la hemicelulosa precipita lentamente en forma de diminutos geles transparentes dejando en reposo por tres horas más hasta lograr una precipitación completa; luego se filtra y exprime en forma manual. Se pesa la hemicelulosa en base húmeda; se seca en estufa, a 40°C, durante media hora y se pesa obteniéndose hemicelulosa en base seca para luego molerla y envasarla en un envase de vidrio herméticamente sellado.

Lignina. Se pesa 8,01 g de residuo (R_1) libre de hemicelulosa, se añade en un aparato de extracción Soxhlet bajo reflujo juntamente que 100mL de H_2SO_4 (15% ac.) hasta obtener una temperatura constante de 96°C durante veinte horas; se filtra y se precipita el licor madre contenido de lignina con alcohol (96°GL) en una proporción 1:3 (licor madre: alcohol) observándose que la lignina precipita lentamente formando un licor negro, dejando en reposo por cuarenta y ocho horas más, hasta lograr una precipitación completa; luego se filtra y exprime en forma manual. Se pesa la lignina en base húmeda; se seca en una estufa, a 40°C, durante media hora y se pesa la lignina en base seca para luego molerla y envasarla en un envase de vidrio herméticamente sellado.

Análisis espectral de las fibras dietéticas

Los espectros de IR se obtuvieron en un Espectrofotómetro Nicolet Abatar 380, en pastillas de KBr a temperatura ambiente. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 1.

Análisis fisicoquímico

Densidad (método del picnómetro)

$$m = m_2 - m_1 \quad \text{Ec. 01}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Ec. 02}$$

Donde:

- m_1 = masa del picnómetro vacío (g)
- m_2 = masa del picnómetro más la muestra (g)
- = densidad (g/mL)
- V = volumen del picnómetro mL)

Procedimiento: Se pesa el picnómetro, en un baño termostático a 35 °C, se ajusta el volumen del picnómetro y seca. Cuando el picnómetro alcance la temperatura de la caja de la balanza, se procede a pesar. Se registra la densidad absoluta del agua destilada a 35 °C. Se quita el agua del picnómetro, y una vez frío se pesa nuevamente. Se repite el procedimiento anterior considerando siempre el cálculo de los valores promedios. Se quita el agua del picnómetro para llenarlo con la fibra dietética en solución. De la misma forma que con el agua destilada, se coloca en un baño a temperatura constante de 35 °C, se ajusta el volumen y se pesa. Se realizan determinaciones en forma similar a la descrita anteriormente a temperaturas de 50 y 65 °C.

Viscosidad (Método de Ostwal)

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad \text{Ec.03}$$

Donde:

μ_1 = viscosidad de la muestra (cp),

μ_2 = viscosidad del agua (cp),

ρ_1 = densidad de la muestra (g/mL),

ρ_2 = densidad del agua (g/mL),

t_1 = tiempo que toma en llegar la fibra en solución a la marca de enrase (min)

t_2 = tiempo que toma en llegar el agua a la marca de enrase (min).

Procedimiento: Usando una pipeta se ponen 10 mL de agua destilada en el viscosímetro, cantidad suficiente para rellenar las marcas de enrase, y a la vez un tercio del bulbo. Se coloca el viscosímetro en un baño térmico a temperatura constante, 35 °C y se deja por 5 min. Se succiona el líquido, para hacer subir el bulbo, hasta arriba del primer enrase. Dejándose fluir el líquido y procediendo a medir el tiempo que demora en pasar entre las marcas de enrase. Para determinar la influencia de la temperatura sobre la viscosidad, se repiten las mediciones a intervalos de 15°C (35,50 y 65 °C). Se limpia y seca el viscosímetro poniéndolo en una estufa a 120°C. Se realizan todos los pasos indicados anteriormente, con las muestras problema.

Tensión superficial (Método de la presión de burbuja)

$$\gamma = r(\Delta h \rho_m - \Delta h_m \rho_l)g \quad \text{Ec.04}$$

Donde:

γ = tensión superficial (din/cm)

h = diferencia de altura manométrica (cm)

h_m = diferencia de altura en el capilar (cm)

g = gravedad (cm/s²)

r = radio del capilar (cm)

m = densidad etilén glicol (g/mL)

l = densidad de la muestra (g/mL)

Procedimiento: La solución conteniendo la fibra se carga en el tubo A, que está sumergido, el tubo capilar M de diámetro conocido hasta cierta profundidad " h_m " por debajo de la superficie del líquido, el otro extremo del tubo M (figura 2), se encuentra abierto al aire, se abre la llave de la pera y se deja caer la solución. Hasta que el aire se succiona por el tubo capilar, momento en el cual se forma una burbuja en el extremo sumergido. En el momento del desprendimiento de la burbuja la presión sube momentáneamente y mientras se esperaba una nueva burbuja la presión baja. La diferencia máxima de niveles " h " en los dos brazos del

manómetro, cuando se va a desprender la burbuja, la diferencia de la altura “ h_m ” en el capilar M, así como las densidades del líquido manométrico y de la fibra, tomadas a la misma temperatura, permiten obtener la tensión superficial. Dentro de la burbuja la presión es igual a la presión atmosférica. La presión sobre la superficie cóncava de la burbuja (en el lado de la masa líquida) a la profundidad “ h_m ” a la cual se forma la burbuja es menor que la presión atmosférica.

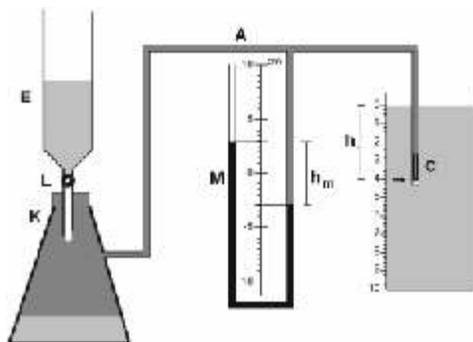


Figura 2. Tensión superficial (Método de la Presión de Burbuja) ⁸. Adaptado de <http://www.sc.edu.es/sbweb/fisica/fluidos/tension/burbuja/burbuja.htm>

Capacidad calorífica

$$C_p = \frac{Q}{m\Delta T} \quad \text{Ec.05}$$

Donde:

C_p = Capacidad calorífica (KJ/Kg °K)

Q = Calor (KJ)

m = masa (kg)

ΔT = diferencia de temperatura ($T_f - T_i$)

$$Q = I^2 RT \quad \text{Ec.06}$$

Donde:

Q = calor (J)

I = intensidad de corriente (Amp)

R = resistencia (ohm)

T = Tiempo

Procedimiento: Se mide el volumen de la muestra. Una vez en el calorímetro se conecta al acumulador para medir la intensidad de corriente y el voltaje correspondiente, simultáneamente se mide el tiempo. Las pruebas se realizan por triplicado.

Análisis funcional

Capacidad de retención de agua-CRA (Método centrífugo)

$$CRA = P_1 - P_2 \quad \text{Ec.07}$$

Donde: P_1 = Peso húmedo de la fibra (g); P_2 = Peso seco de la fibra (g)

Procedimiento: Se coloca 0,1g de fibra de tamaño de partícula uniforme en un tubo. Se adiciona un exceso de agua (5mL), durante 24 horas, para posteriormente centrifugarlo por 15 min a 2000 rpm. Se determina el peso húmedo de la fibra (P_1), se seca en estufa a 40°C y determina el peso seco de la fibra (P_2). El resultado se expresan en g agua/g s.s.

Capacidad de adsorción de aceite-CAA (Método centrífugo)

$$CAA = P_1 - P_2 \quad \text{Ec.08}$$

Donde:

P_1 = Peso del sedimento de la fibra

P_2 = Peso seco de la fibra

Procedimiento: Se coloca 0,1g de fibra en un tubo. Se adiciona un exceso de aceite (5mL) y se agita durante 30 min. Se centrifuga durante 10 min. a 3000 rpm. Se retira el sobrenadante y se pesa el sedimento. Los resultados se expresan en g de aceite/g de muestra.

Capacidad de hinchamiento - (CH)

$$CH = \frac{V_f - V_0}{P_m} \quad \text{Ec.09}$$

Donde:

CH = Capacidad de hinchamiento

V_f = Volumen final

V_0 = Volumen inicial

P_m = Peso de la muestra

Procedimiento: Se coloca 0,2 g de fibra en un tubo graduado y se procede a medir el volumen ocupado por el producto (V_0). Se adiciona un exceso de agua (5mL) y se agita. Se deja reposar durante 24 horas y se mide el volumen final de la muestra (V_f). Los resultados se expresan en mL H_2O /g muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El contenido promedio de las fibras dietéticas encontrado en la harina de níspero fue: pectina 8,44%, celulosa 7,68%, hemicelulosa 4,98% y lignina 0,62%.

Análisis espectral

Los espectros IR de las fibras dietéticas obtenidas sufrieron una corrección de la línea base y un suavizado automático; las frecuencias características de cada una de las fibras dietéticas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Absorción en IR para grupos funcionales característicos presentes en la estructura química de las fibras dietéticas.

Fibra dietética	Grupo funcional	Estiramiento	Posición de la absorción (cm ⁻¹)
Pectina	Alcoholes	O-H	3383,0
	Alcanos	CH	2921,0
		CH ₂	1425,3
		CH ₃	1380,0
	Éteres	C-O-C	1111,0
Ácidos carboxílicos	O-H	3383,0	
	C=O	1740,3	
Celulosa	Alcoholes	O-H	3452,0
	Alcanos	CH	2921,2
		CH ₂	1442,0
		CH ₃	1380,0
	Éteres	C-O-C	1111,0
	Ácidos carboxílicos	O-H	3452,0
		C=O	1717,0
Hemicelulosa	Alcoholes	O-H	3415,7
	Ácidos carboxílicos	O-H	3452,7
		C-O	1102,8
		C=O	1740,3
	Alcanos	CH ₂	1442,0
	Éteres	C-O-C	1102,8
	Grupo carboxílico y sus derivados	O-H	3415,7
C=O		1740,3	
Lignina	Alcoholes	O-H	3411,6
	Alcanos	CH	2917,1
	Aromático	C=C	3056,1
	Éteres	C-O-C	1503,3
	Ácidos carboxílicos y sus derivados	O-H	1278,5
		C-O	3411,6
C=O		1715,8	

Pectina: En la figura 3 el espectro IR de pectina comercial de cítricos (a) muestra las bandas características de 1650 y 1750 cm⁻¹ que son las indicadoras de grupos carboxílicos libres y esterificados, respectivamente. El espectro de la pectina obtenida del níspero común (b) exhibe características similares, ya que presenta un alargamiento pronunciado en las bandas de 1634 y 1740 cm⁻¹; además exhibe los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética que fueron detallados en la tabla 1; coincidiendo con los presentados por D'Addosio y col⁴.

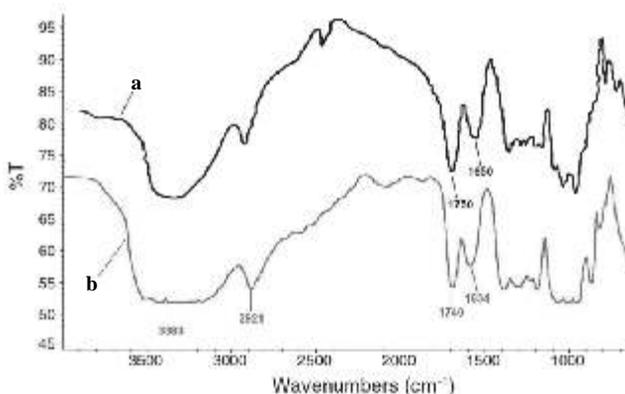


Figura 3. Espectro IR de pectina comercial de cítricos (a)⁴ y pectina obtenida del níspero común (*Mespilus germanica*) en pastilla de KBr (b).

Celulosa: En la figura 4 el espectro IR de celulosa (a) muestra las bandas características de 3412, 2916, 1638, 1382, 1046 y 895 cm⁻¹ que son las indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética; el espectro de la celulosa obtenida del níspero común (b) exhibe características similares a 3452, 2921, 1642, 1364, 1094 y 755 cm⁻¹; que coinciden con los presentados por Liu y col.⁵

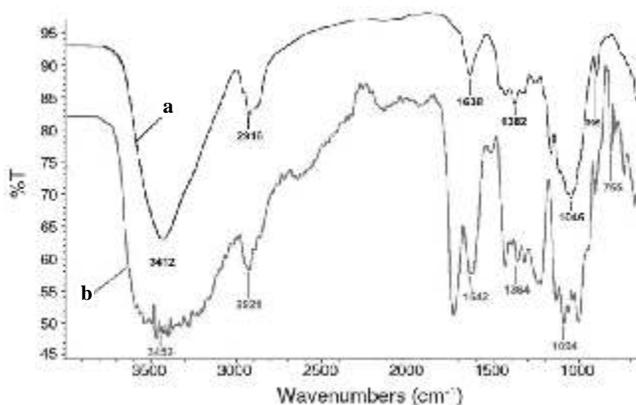


Figura 4. Espectro IR de celulosa sin modificaciones (a)⁵ y celulosa obtenida del níspero común (*Mespilus germanica*) en pastilla de KBr (b).

Hemicelulosa: En la figura 5 el espectro IR de hemicelulosa (a) muestra las bandas características de 2944, 1782, 1672, 1450, 1382, 1248 y 1046 cm^{-1} que son las indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética; el espectro de la hemicelulosa obtenida del níspero común (b) exhibe características similares a 2929, 1732, 1621, 1457, 1368, 1262 y 1045 cm^{-1} ; que coinciden con los presentados por RungCang Sun y col ⁶.

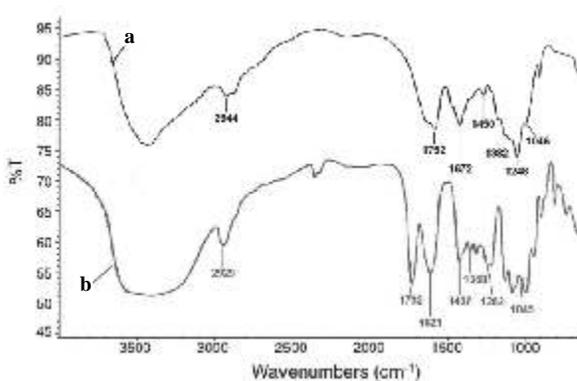


Figura 5. Espectro IR de hemicelulosa nativa (a)⁶ y hemicelulosa obtenida del níspero común (*Mespilus germanica*) en pastilla de KBr (b).

Lignina: En la figura 6 el espectro IR de lignina de *Pinus oocarpa* MWL (a) muestra las bandas características de 3423, 2937, 1716, 1602, 1510, 1268, 1137 y 857 cm^{-1} indicadoras de los grupos funcionales característicos de esta fibra dietética; el espectro de la lignina obtenida del níspero común (b) exhibe características similares a 3411, 2917, 1715, 1625, 1503, 1278, 1123 y 853 cm^{-1} , los mismos que fueron detallados en la tabla; todos coinciden con los presentados por Lemos de Moraes y col ⁷.

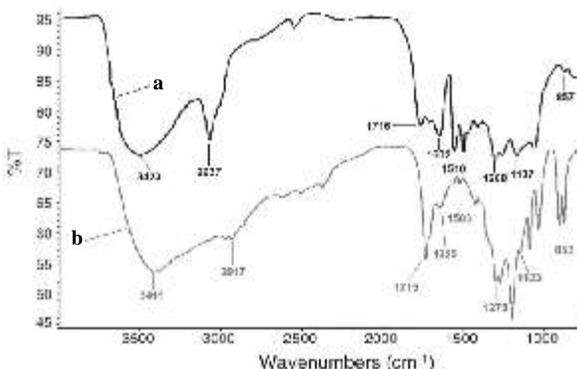


Figura 6. Espectro IR de Lignina de *Pinus oocarpa* MWL en 1% de KBr (a)⁷ y lignina obtenida del níspero común (*Mespilus germanica*) en pastilla de KBr (b).

Análisis fisicoquímico

En la tabla 2 se muestran los valores obtenidos para densidad, viscosidad, tensión superficial y capacidad calorífica de las fibras dietéticas. Estos valores muestran sus respectivas variaciones con el aumento de la temperatura. Así, la densidad y viscosidad disminuyen, mientras que la tensión superficial muestra variaciones, probablemente relacionadas con la solubilidad de cada fibra en el medio. De todas las muestras evaluadas, la pectina presentó la menor capacidad calorífica y la celulosa la mayor.

Tabla 2. Características fisicoquímicas de las fibras dietéticas

Fibras Dietéticas	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (cp)	Tensión superficial (din/cm)	Capacidad calorífica (KJ/Kg°K) (12°C)*
Pectina	35	1,2905	1,192	44,32	0,538
	50	1,2841	0,449	-67,27	
	65	1,2774	0,320	32,36	
Celulosa	35	1,3825	1,604	137,15	0,691
	50	1,3701	0,562	107,66	
	65	1,3644	0,400	-79,23	
Hemicelulosa	35	1,2933	1,263	-12,12	0,595
	50	1,2775	0,425	57,25	
	65	1,2649	0,317	-21,11	
Lignina	35	1,5056	1,696	51,10	0,659
	50	1,4919	0,565	59,10	
	65	1,4863	0,488	7,09	

*Temperatura ambiental

Análisis funcional

En la tabla 3, se muestran los resultados de capacidad de retención de agua (CRA), capacidad de adsorción de aceite (CAA) y capacidad de hinchamiento (CH) de las fibras dietéticas. Los valores coinciden con otros reportados en la bibliografía, destacando el alto poder de la pectina para retener agua, aceite e hincharse, cuando comparada con las otras fibras.

Tabla 3. Características Funcionales de las fibras Dietéticas

Propiedad funcional	Pectina	Celulosa	Hemicelulosa
CRA (g agua/g s.s)	3,6	0,27	0,30
CAA (g aceite/g s.s)	0,37	0,02	0,2
CH (mLH ₂ O/g s.s)	2,1	1,2	0,4

CONCLUSIONES

El níspero común (*Mespilus germanica*) contiene apreciables concentraciones de fibras dietéticas: pectina (8,44%), celulosa (7,68%), hemicelulosa (4,98%) y lignina (0,62%), las que pueden traducirse en las cualidades funcionales del fruto. Si bien dichas fibras fueron extraídas usando métodos gravimétricos, la espectrofotometría IR fue fundamental para identificarlas y compararlas con las fibras dietéticas de la literatura. Este estudio muestra un camino de aplicación para el níspero común, ya sea industrializándolo o como fruto fresco, en ambos casos potencia el sector agroindustrial del Cusco.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Nicolás Cáceres Huambo, Dra. Angélica Arroyo y Lic. Julia Dolores Montufar Avendaño, Docentes de las Carreras Profesionales de Ingeniería Química, de Ciencias Contables y Financieras y de Ingeniería Agroindustrial de la UNSAAC, respectivamente. A todas las personas que contribuyeron al desarrollo del presente trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Moreno Rojas, R. Nutrición y dietética para tecnólogos de alimentos. Ed. Díaz de Santos, S.A. Madrid España. 68. 2000.
2. Arroyo Salas, Vargas Tapia. Extracción de pectina a partir del níspero común (*Mespilus germanica*). [Trabajo de Investigación para Semanario]. Cusco, Perú., Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. 2003.
3. Sánchez G.B. Caracterización fisicoquímica y funcional de la fibra dietética del fruto níspero (*Eriobotrya japonica*) y de la cáscara de Mango Obo (*Mangifera indica L.*). [Trabajo de Investigación para Optar el título profesional]. Huajapan de León Oax. 2005. D'Addosio, Páez G., Marín M., Mármol Z., Ferrer J. Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de parchita (*Passiflora edulis f. flavicarpa Degener*). Maracaibo. 247. 2005.
4. D'Addosio, Páez G., Marín M., Mármol Z., Ferrer J. Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de parchita (*Passiflora edulis f. flavicarpa Degener*). Maracaibo. 247. 2005.
5. Liu C.F, Sun R. C, Zhang A. P, Ren J. L, Wang X. A, Qin M. H, Chao Z. N y Luo W. Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using an ionic liquid as reaction medium. 922. 2007.
6. RunCang Sun, J.M. Fang, J. Tomkinson, G.L. Jones. Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solvent system. 211. 1997.
7. Lemos de Morais S. A; E. A. do Nascimento; D. Carrijo de Melo. Análise da madeira do *Pinus oocarpa* parte II - caracterização estrutural da lignina de madeira moída. Chemical analysis of the *Pinus oocarpa* wood. Part II - characterization of the milled wood lignin. 475. 2005.
8. Howie, F. H. A basic surface tensión apparatus for educational purposes. *Phys. Educ.* 17.274-277. 1982. <http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica/fluidos/tension/burbuja/burbuja.htm> (Último acceso 03 de octubre 2008).

FORMACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOLUMNAS DE ZnO EN SOLUCIONES ACUOSAS

Carlos Ramos^a, Julio Alarcón^{a,b}, María Quintana^a, Juan Rodríguez^{a,b} y Walter Estrada^a

RESUMEN

Se fabricaron nanocolumnas de ZnO sobre sustratos conductores (SnO₂:F). Primero mediante la técnica de rociado pirolítico se prepararon películas de ZnO uniformes que sirvieron como “capa semilla” para el crecimiento de las nanocolumnas. Sobre esta capa se obtuvo un arreglo orientado de nanocolumnas de ZnO obtenido mediante una solución de crecimiento usando soluciones concentradas de nitrato de zinc e hidróxido de sodio. Se variaron parámetros en la película preparada por rociado pirolítico como pH de la solución precursora y el espesor de la misma para estudiar su influencia en el crecimiento de las nanocolumnas. La difracción por rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de transmisión (TEM) confirmó la naturaleza cristalina de las nanocolumnas de ZnO, y mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se visualizó el ordenamiento de las nanocolumnas en la superficie. Finalmente se hicieron mediciones de la eficiencia cuántica (IPCE), cuyos resultados muestran que las nanocolumnas obtenidas tienen un buen rendimiento y serían factibles de utilizar para otras aplicaciones.

Palabras clave: Nanocolumnas; rociado pirolítico; IPCE.

FORMATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO NANOCOLUMNS IN AQUEOUS SOLUTION

ABSTRACT

Zinc oxide nanocolumns were prepared onto a conductive transparent layer of SnO₂:F coated glass. Spray pyrolysis was first used to grow a uniform zinc oxide films on the substrate to serve as seed layer for the growth of nanocolumns. On this layer was obtained an oriented arrangement of ZnO nanocolumns using a solution growth process using zinc nitrate and sodium hydroxide. Some parameters were varied in the films prepared by spray pyrolysis such as pH of precursor solutions and thickness in order to study the influence in the growth of nanocolumns. X-ray Diffraction (XDR) and Transmission Electron Microscopy (TEM) confirmed the crystalline nature of ZnO nanocolumns, and Scanning Electron Microscopy showed the arrangement of nanocolumns on the surface. Finally, measurement of quantum efficiency (IPCE) was made, this result shows a good performance for the nanocolumns and it make them suitable for other applications.

Key words: Nanocolumns; spray pyrolysis; IPCE.

* Correo electrónico: ramos9412000@yahoo.es, mariavna@hotmail.com

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima

^b Instituto Peruano de Energía Nuclear – IPEN, Lima

INTRODUCCIÓN

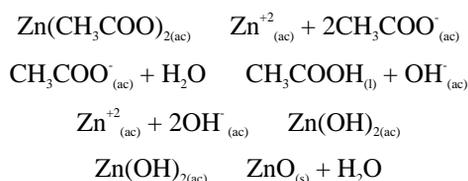
El ZnO está siendo estudiado en muchas áreas de investigación debido a que posee propiedades ópticas y eléctricas únicas, dándole un gran potencial para aplicaciones en dispositivos ópticos y electrónicos. No es tóxico ni caro y es químicamente estable¹. Las nanocolumnas de ZnO al poseer gran área superficial y específica orientación cristalina² son propicias para ser utilizadas en celdas solares como también en fotocatalisis. La producción de estas nanocolumnas es realizada por diferentes métodos como: deposición química metal-orgánica en fase vapor³, crecimiento epitaxial de haz molecular⁴, rociado pirolítico⁵. Recientemente, métodos como electrodeposición catódica^{4,6,7}, descomposición térmica^{2,8} y el uso de agentes complejos⁹ han sido reportados como de bajo costo y métodos de producción de nanocolumnas de ZnO a bajas temperaturas, en las cuales muchas variables pueden ser afinadas para producir diferentes propiedades. La técnica que reportamos en este informe es la de deposición química, la cual no requiere de sofisticados equipos ni agentes complejos.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del sustrato: Utilizamos sustratos de vidrio conductor SnO₂:F, los que fueron lavados con agua destilada; después fueron sometidos a ultrasonido sumergiéndolos en etanol y luego en acetona.

Reactivos: En el proceso de nucleación fue utilizado acetato de zinc dihidratado, etanol y ácido acético (J. T. Baker) y en el proceso de crecimiento fueron utilizados hidróxido de sodio y nitrato de zinc tetrahidratado (Fermont).

Proceso de nucleación: Este proceso fue realizado por la técnica de rociado pirolítico utilizando un equipo construido en la UNI¹⁰ por el cual se deposita una película sobre un sustrato de vidrio o sustrato conductor. Como apreciamos en la figura 1, se utilizó una solución de acetato de zinc 0,1M usando como solventes etanol y agua en una proporción de 3:1¹¹. Algunas gotas de ácido acético fueron añadidas para obtener una disociación total del acetato de zinc, y ajustar el pH de la solución. La solución precursora es colocada en un nebulizador el cual es activado por una bomba de aire. El aire comprimido es utilizado como un gas transportador de la solución con un flujo y una presión mantenidos a 10 L/min. y 20 psi, respectivamente. El sustrato se mantuvo a una temperatura constante de 350°C. En la figura 2 vemos que la solución nebulizada al pasar a través de la tobera alcanza el sustrato caliente. Para lograr una película homogénea el horno se hace oscilar perpendicular a la salida de la tobera. De esta manera se hicieron películas de 4, 8, 12 y 16 capas donde cada capa es realizada cuando el horno se traslada de un extremo a otro al momento de oscilar; de esta forma se obtienen las capas semillas para el crecimiento de las nanocolumnas. Las siguientes reacciones se dan a medida que se realiza la deposición de las películas:



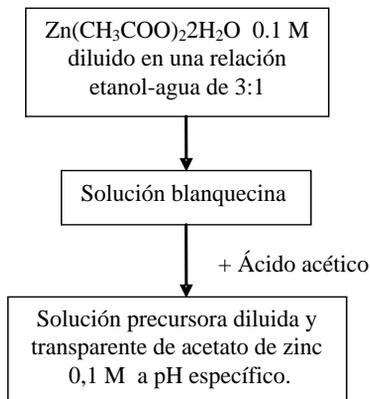


Figura 1. Diagrama de flujo de la preparación de la solución precursora utilizada en la formación de las capas semilla de ZnO.

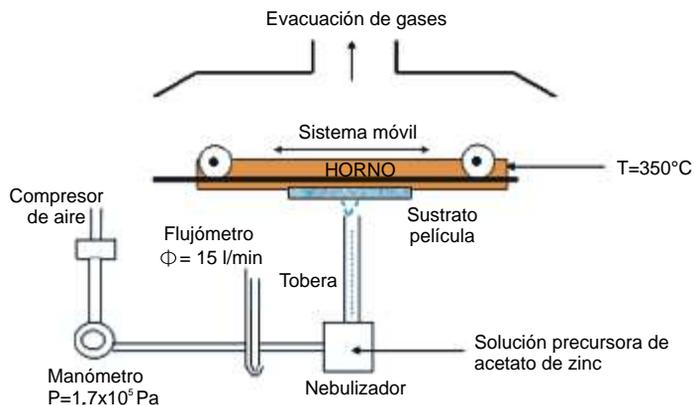


Figura 2. Proceso de rociado pirólitico por el cual se fabrican las películas de ZnO

Proceso de crecimiento: En el proceso de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO se sumergió las películas de ZnO en una solución alcalina de nitrato de zinc 0,15M e hidróxido de sodio 2,1M¹² cuya preparación es mostrada en la figura 3. Esta solución supersaturada es necesaria para la deposición de las especies de ZnO sobre la película⁹. La agitación de la solución no fue requerida para que el sistema película más solución sea mantenido a una temperatura constante de 90°C por 1 hora¹² (figura 4). El tiempo como la temperatura del proceso de deposición de las especies de ZnO sobre la película son requeridos para el

crecimiento uniforme de las nanocolumnas, con tan solo rastros de cantidades de nitrato de zinc y especies de hidróxido de zinc¹³. Después de este proceso de crecimiento se enjuagan las películas con agua destilada y etanol. Respecto a este proceso, un reporte anterior⁹ propone un mecanismo por el cual la formación del ZnO es favorecida cuando dos especies acuosas de zinc se combinan en solución y forman una larga especie de hidróxido de zinc como mostramos abajo:

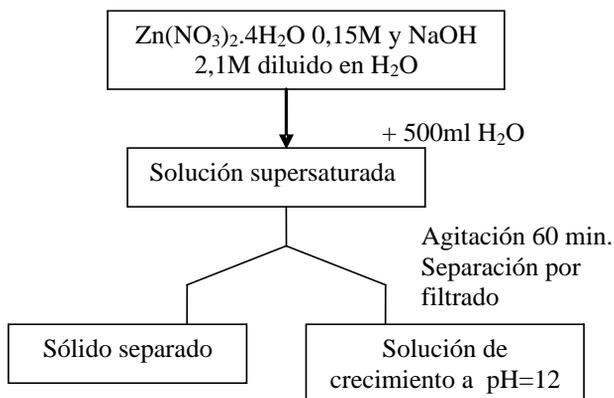


Figura 3. Diagrama de flujo de la solución supersaturada utilizada en el crecimiento de las nanocolumnas de ZnO.

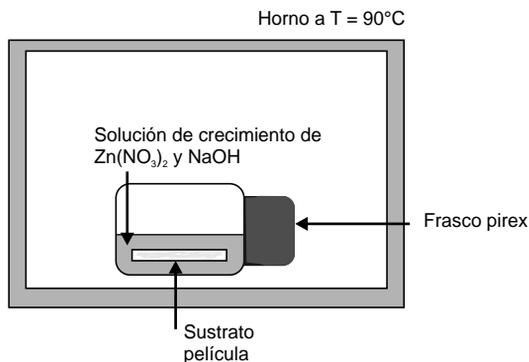


Figura 4. Proceso de crecimiento de las nanocolumnas de ZnO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio morfológico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Microscopía Electrónica de Transmisión TEM

La figura 5 muestra las nanocolumnas obtenidos utilizando películas de 8 capas, los cuales tienen un diámetro promedio de 49 nm; 12 capas, los cuales tienen un diámetro promedio de 54 nm y 16 capas los cuales tienen un diámetro promedio de 58 nm. El aumento en el espesor de las películas de ZnO provocó el incremento del diámetro de las nanocolumnas; esto es debido a que los sitios de nucleación crecieron a medida que aumentó el número de capas al formar la capa semilla; sin embargo, se espera que disminuya el área superficial como se señaló en estudios previos¹⁴. La difracción de electrones y posterior indexación del patrón de anillos confirmó la naturaleza cristalina del ZnO, el cual posee la estructura zincita.

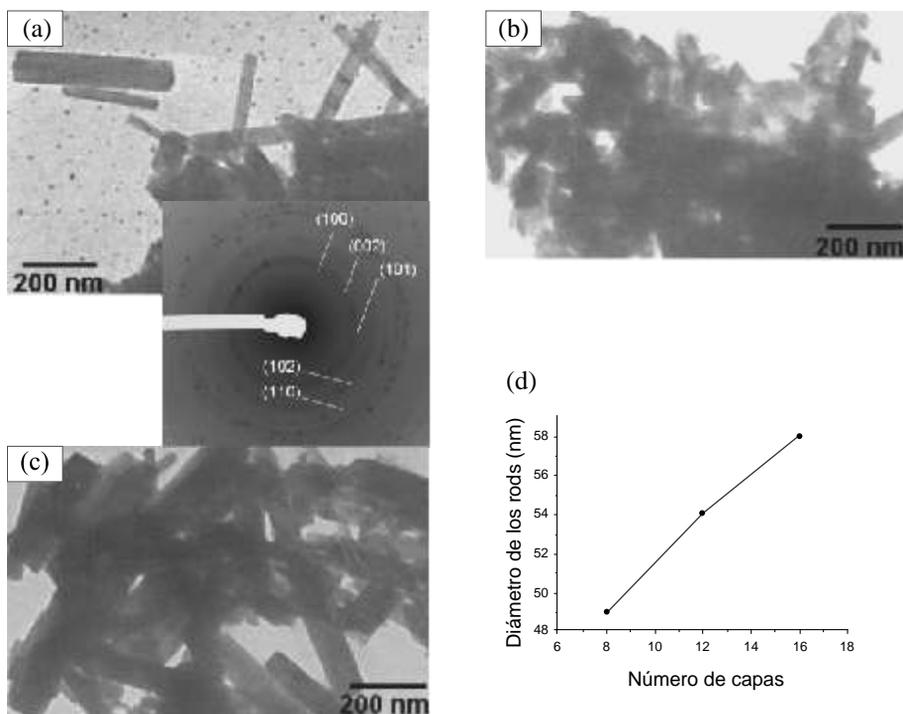


Figura 5. Imágenes TEM. (a) Nanocolumnas obtenidas de 8 capas. (b) Nanocolumnas obtenidas de 12 capas. (c) Nanocolumnas obtenidas de 16 capas. (d) Cuadro resumen del grosor de las nanocolumnas. La figura entre (a) y (c) es el patrón de anillos difracción de electrones obtenidas por TEM

Estudio morfológico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Microscopía Electrónica de Barrido SEM

El efecto del pH en la solución precursora juega un rol importante en la formación de la capa semilla de ZnO y las posteriores nanocolumnas. En un estudio anterior¹⁵ se varió el pH en el rango de 2 a 5. Un aumento de pH favoreció el incremento de la porosidad; en nuestro trabajo se observó que las soluciones con pH=3,5 y pH=4,0 produjeron nanocolumnas irregulares en comparación a las obtenidas con la solución de pH=4,8 (figura 6).

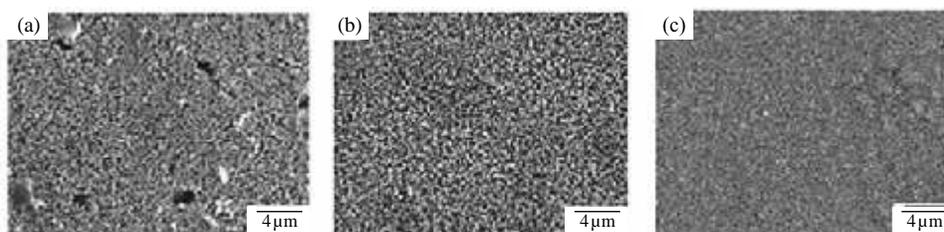


Figura 6. Vista de planta de nanocolumnas de ZnO que crecieron sobre capas semillas hechas variando el pH de la solución precursora: (a) pH=3,5, (b) pH=4,0 y (c) pH=4,8.

Variando el espesor de la película por el número de capas, usando una solución de pH=5,8, se observó una variación en la homogeneidad de las nanocolumnas. De la figura 7 vemos que las nanocolumnas son más alineadas cuando se usan 4 u 8 capas que cuando se usan 12 o 16 capas.

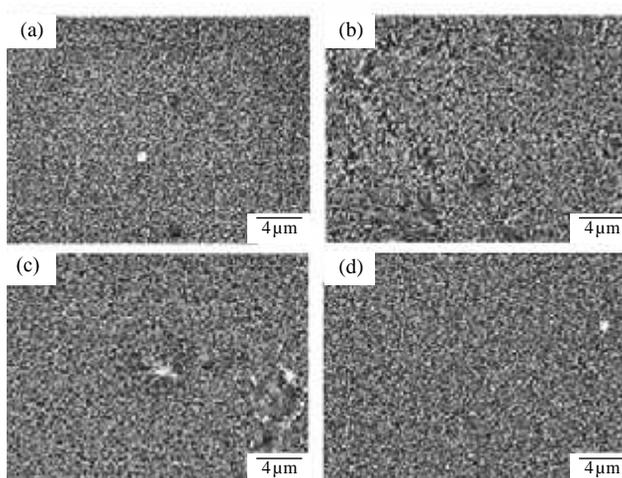


Figura 7. Las micrografías de arriba muestran una vista de planta de las nanocolumnas que crecieron sobre las películas de: (a) 4 capas, (b) 8 capas, (c) 12 capas y (d) 16 capas de espesor.

Estudio cristalográfico de las nanocolumnas de ZnO utilizando Difracción de Rayos X

El difractograma de la figura 8 muestra que la estructura cristalina es mayormente zincita. Se puede observar los planos paralelos en las direcciones (100), (002), (101), (102) y (103), teniendo preferencia por la dirección (002).

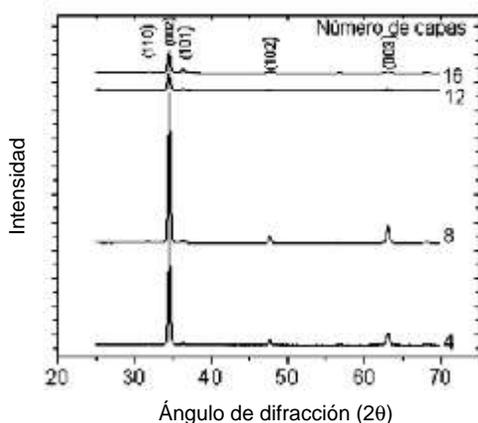


Figura 8. Difracción de rayos X para diferentes capas de ZnO.

Estudio de Eficiencia Cuántica (IPCE) de las nanocolumnas de ZnO

Para la realización de este estudio se utilizó un pequeño reactor el cual contiene una solución de KCl 0,1 M que nos ayuda a favorecer la movilidad electrónica entre el electrodo de trabajo (película con nanocolumnas de ZnO), el electrodo de referencia (Ag/AgCl) y el contraelectrodo (Pt), presentes en el reactor. Una fuente de luz de 1000W sirvió como fuente de radiación; un monocromador seleccionó la longitud de onda de la radiación que incidió sobre la película y un potencióstato registró la cantidad de corriente originada (figura 9).

La película de ZnO absorbe la luz monocromática incidente (fotón) generándose la interacción electrón-hueco, en donde el electrón es promovido a la banda de conducción del semiconductor y el hueco oxida al electrolito de KCl; el circuito se cierra con el contraelectrodo (Pt). Un espectrofotómetro mide la cantidad de radiación que llega a la película de ZnO y el potencióstato mide la cantidad de corriente generada. Medidas de IPCE (*Incident Photon-to-Current Efficiency*) fueron halladas tomando en consideración la siguiente relación:

$$IPCE = \frac{1240i_{ph}}{P\lambda}$$

Donde el i_{ph} (en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) y P (en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) son corriente fotoeléctrica y potencia de la radiación incidente por unidad de área, λ (en nm) es la longitud de onda de la radiación.

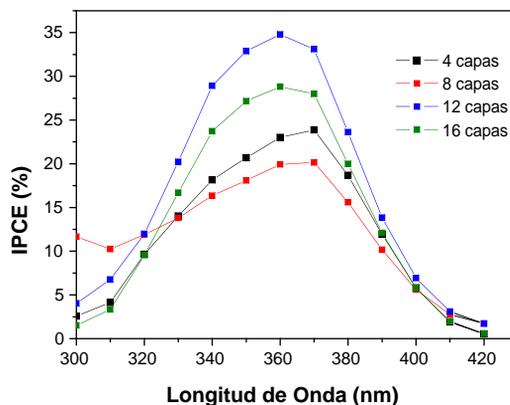


Figura 9. Diagrama de eficiencia cuántica IPCE para nanocolumnas hechas con 4, 8, 12 y 16 capas.

Podemos observar un incremento de fotocorriente a partir de 310nm, llegando a un máximo entre 350 y 370 nm debido a que en este rango la película con nanocolumnas de ZnO tiene una buena absorción de fotones. Para longitudes de onda mayores a 410 nm observamos que el ZnO presenta un bajo porcentaje de IPCE debido a que la película absorbe poca radiación en el rango visible. Cabe resaltar que las nanocolumnas de ZnO de películas de 4 y 8 capas presentan baja eficiencia cuántica respecto a las nanocolumnas de películas de 12 y 16 capas. Este último grupo puede ser utilizado en proceso de fotocatalisis debido a la gran eficiencia en convertir fotones en electrones.

CONCLUSIONES

- Del primer juego de micrografías SEM observamos que a pH =3,5 las nanocolumnas tienen formas irregulares y más gruesos en comparación a los obtenidos a pH=4,0 A pH=4,8 se observan estructuras más compactas.
- En el segundo juego de micrografías SEM se evidencia un arreglo más alineado de nanocolumnas cuando se usan capas semillas de 4 u 8 capas que cuando se usan 12 ó 16 capas.
- Las micrografías TEM señalan que los diámetros de las nanocolumnas aumentan al crecer las capas de la película semilla debido al crecimiento en las dimensiones de los cristales que forman los sitios de nucleación para la formación de las nanocolumnas.
- El difractograma muestra que la estructura cristalina de las nanocolumnas es zincita, teniendo a la dirección (002) como dirección preferencial de crecimiento.
- Estudios de la eficiencia cuántica en las nanocolumnas evidencia un mayor IPCE en aquellas que crecieron en películas de 12 y 16 capas en comparación a las que crecieron sobre películas de 4 y 8 capas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Alcides López por las micrografías TEM y a Edward Carpio por los datos obtenidos mediante IPCE.

BIBLIOGRAFÍA

1. Beermann, N.; Vayssieres, L.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *J. Electrochem. Soc.* 2000, 147, 2456-2461.
2. Vayssieres, L.; Keis, K.; Lindquist, S.-E.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem.* 2001, 105, 3350-3352.
3. Haga, K.; Katahira, F.; Watanabe, H. *Thin Solid Films* 1999, 343-344, 145-147.
4. Izaki, M.; Ohmi, T. *J. Electrochem. Soc.* 1996, 143, L53-L55.
5. Ambia, M. G.; Islam, M. N.; Hakim, M. O. *J. Mater. Sci.* 1994, 29, 6575-6580.
6. Pauporte', T.; Lincot, D. *Electrochim. Acta.* 2000, 45, 3345-3353.
7. Izaki, M.; Ohmi, T. *Appl. Phys. Lett.* 1996, 68, 2439-2440.
8. Vayssieres, L. *Adv. Mater.* 2003, 15, 464-466.
9. amabi, S.; Imai, H. *J. Mater. Chem* 2002, 12, 3773-3778.
10. M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, and W. Estrada, *Catalysis Today* 76 2002 141-148.
11. F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-Yoshida *Thin Solid Films* 350 1999 192-202.
12. J. Alarcón, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, 2008.
13. Renee B. Peterson, Clark L. Fields, and Brian A. Gregg, *Langmuir* 2004, 20, 5114.
14. Song, J., Lim S., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 596-600.
15. M. Quintana, J. Rodriguez, J. Solis, W. Estrada, *Photochemistry and Photobiology*, 2005, 81:783-788.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS DEL TIPO MOR/MCM41

Fernando Aguirre^{*}, Pedro Rodríguez¹, Eleida Sosa¹, Álvaro Uzcátegui¹,
Marlin Villarroel¹, Freddy Imbert¹.

RESUMEN

Se prepararon sólidos micro/mesoporosos del tipo MOR/MCM-41, con diferentes relaciones Si/Al. Para esto se colocó 3,15g de zeolita en solución de NaOH 3M y se agitó la suspensión por 30 min. Luego se agregaron 40 g de una solución de bromuro de hexadeciltrimetil-amonio (CTAB al 16% p/p) y se agitó por 30 minutos nuevamente. La mezcla fue depositada en un reactor de acero revestido de teflón y tratada hidrotérmicamente a 373 K por 24 h. Después de esto, el pH fue ajustado a 8,5. La mezcla fue depositada nuevamente en el reactor por 24 h más a 373 K. El producto sólido fue recuperado por filtración y se lavó con etanol y agua desionizada, para posteriormente secarlo en aire a 353 K y luego calcinarlo 6 h a 823 K. La forma ácida de estos sólidos fue obtenida mediante intercambio iónico en solución de NH_4NO_3 1 M a 343 K. Esos compuestos fueron caracterizados por MEB, EDX, DRX, TGA y adsorción de N_2 . Los sólidos obtenidos presentan áreas superficiales y volúmenes de poro mayores que las zeolitas de partida, evidenciándose que la relación Si/Al = 10 se logró obtener un material con área superficial y volumen de poro alto, conservando gran parte de la estructura de la zeolita.

Palabras clave: Mordenita, micro/mesoporoso, desilicación, MCM-41

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MESOPOROUS MOLECULAR SIEVES MOR/MCM41

ABSTRAC

Micro/mesoporous solids of type MOR/MCM-41 were prepared, with different Si/Al ratios. For this, 3,15g of zeolite was placed in a solution of NaOH 3M and shaken by 30 min. Soon 40g of a solution of Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB to 16% p/p) were added and it was shaken again by 30 minutes. The mixture was deposited in a Teflon lined autoclave for hydrothermal treatment to 373 K by 24 h. After this, pH was adjusted to 8,5. The mixture was deposited again in the autoclave by 24 h more to 373 K. The solid product was recovered by filtration and it washed with ethanol and desionized water, later to dry it in air to 353 K overnight and calcined it 6 h to 823 K. The acid form of these solids was obtained by means of ion exchange in NH_4NO_3 1M to 343K by 2 h, followed of an air calcination at 773 K by 5 h. Those solids were characterized by SEM, EDX, XRD, TGA and adsorption of N_2 . Obtained solids present surface areas and volumes of pore greater than the initial zeolites. Si/Al ratio =

¹ Laboratorio de Cinética y Catálisis, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. aguirref@ula.ve

² Laboratorio de Catálisis. Decanato de Investigación, Universidad Nacional Experimental del Táchira, Sector Paramillo, San Cristóbal 5001, Venezuela. faguirre@unet.edu.ve

10 produced a material with a high surface area and pore volume, conserving great part of the structure of the zeolite.

Key words: Mordenite, micro/mesoporous, desilication, MCM-41.

INTRODUCCIÓN

Los sólidos mesoporosos como la MCM-41 tienen un gran atractivo para la catálisis ya que sus cavidades permiten el paso de moléculas de gran tamaño, y además, pueden servir como soportes de diversos materiales. Sin embargo, a diferencia de las zeolitas, presentan poca estabilidad hidrotérmica y actividad catalítica, lo cual se atribuye a la naturaleza amorfa de sus paredes^{1,5}. Algunos métodos han sido estudiados para conferirles estabilidad hidrotérmica y acidez a los materiales mesoporosos, en particular, combinar propiedades de sólidos micro y mesoporosos. Dos metodologías han demostrado ser simples, versátiles y efectivas: la desilicación de zeolitas y la reestructuración de una zeolita con un agente director mesoporoso³. Uno de estos procedimientos consiste en disolver parcialmente la estructura de una zeolita en una solución alcalina a pH controlado; esto con la finalidad de obtener unidades secundarias de construcción^{4,5}. Con la adición de un surfactante como el CTAB, estas unidades pueden condensar formando las paredes de un sólido mesoporoso. Mediante este método se prepararon sólidos a partir de mordenita comercial de diferentes relaciones Si/Al, para obtener compuestos del tipo MOR/MCM-41. Esos compuestos fueron caracterizados por MEB, EDX, DRX y adsorción de N₂.

PARTE EXPERIMENTAL

Los sólidos fueron preparados siguiendo la metodología descrita por Wang y colaboradores^{3,4}; utilizando tres zeolitas comerciales, tipo **mordenita** (MOR-X, X=Si/Al), como materiales de partida. Se colocaron 3,15g de zeolita en 20 ml de solución de NaOH 3 M y se agitó la suspensión por 30 min. Luego se agregaron 40 g de una solución de bromuro de hexadecil-trimetil-amonio (CTAB al 16% p/p) y se agitó por 30 minutos nuevamente. La mezcla fue depositada en un reactor de acero revestido de teflón para un tratamiento hidrotérmico a 373 K por 24 h. Luego de esto se ajustó el pH a 8,5 utilizando ácido clorhídrico concentrado. La mezcla fue depositada nuevamente en el reactor por 24 h más a 373 K. El producto sólido se recuperó por filtración y se lavó con etanol y agua desionizada. El sólido fue secado en aire a 353 K toda la noche y luego calcinado 6 h a 823 K (2°/min). La forma ácida de estos sólidos fue obtenida mediante intercambio iónico en solución de NH₄NO₃ 1 M a 343 K por 2 h, seguido de una calcinación en aire a 773 K por 5 h. Los sólidos fueron etiquetados como MOR/MCM41-X, X= Si/Al de la zeolita de partida.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido y la composición química por EDX fueron obtenidas en un equipo Hitachi S2500, provisto con un espectrómetro de rayos-X por dispersión de energía marca KeveX modelo Delta-3, utilizando como voltajes de aceleración 10.000 y 20.000 V. Las medidas de difracción de rayos-X fueron realizadas en un difractómetro Marca Phillips modelo PW 1050/25 empleando el método de difracción de polvo. Para los análisis se empleó la radiación de Cu K (λ =1,5406), a un paso de 0,02° en un rango de 2θ comprendido entre 5 y 70°. Las isoterms de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K fueron medidas en un equipo ASAP 2010. Las muestras fueron destratadas a 250°C por 4 horas. La distribución del tamaño de poro fue realizada por el método de Barrett–Joyner–Halenda (BJH). El análisis termogravimétrico fue realizado en un equipo TA

Instruments SDT Q600, utilizando un flujo de aire de 100 ml/min y una rampa de calentamiento de 20°/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de EDX y el análisis textural se muestran en la tabla 1. La presencia de aluminio en las muestras preparadas es indicativo que el sólido obtenido es un aluminosilicato. El análisis termogravimétrico antes y después de la calcinación demuestra que el surfactante es eliminado totalmente con la calcinación. En el sólido sin calcinar aparece una pérdida de masa alrededor de los 270°C, correspondiente a la descomposición del surfactante. Luego de la calcinación esta señal desaparece (figura 1).

Tabla 1. Caracterización físico-química de los sólidos obtenidos.

	Si/Al	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)
MOR-5	6,98	408,27	0,201753
MOR-10	10,27	534,55	0,272256
MOR-45	38,57	519,03	0,285262
MOR/MCM41-5	10,49	251,90	0,192068
MOR/MCM41-10	10,34	693,72	0,584529
MOR/MCM41-45	32,04	536,31	0,492698

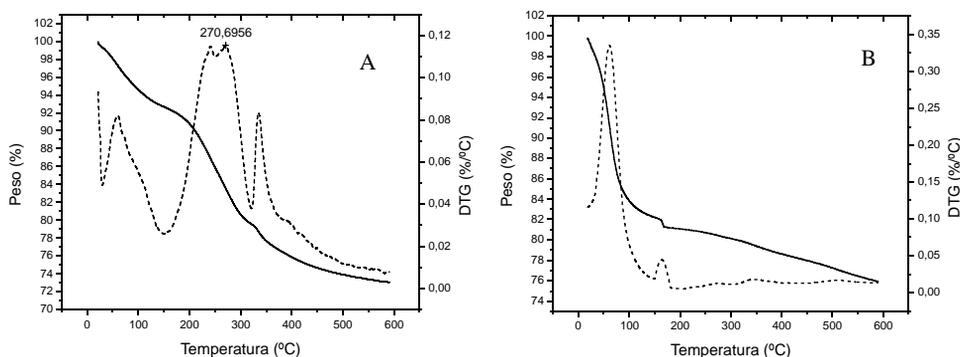


Figura 1. Curva del análisis termogravimétrico para el sólido MOR/MCM41-10. (A) Sin calcinar. (B) Después de la calcinación a 823 K por 6 h.

La difracción de rayos X (figura 2) demuestra que en la muestra MOR/MCM41-10 se mantiene gran parte de la estructura de la zeolita de partida además de tener el área superficial más alta de las muestras estudiadas. Este sólido da la impresión de que existe una relación óptima para la síntesis de estos sólidos. En el caso del sólido MOR/MCM41-45, la gran cantidad de sílica presente en su estructura permite que gran parte de su estructura sea disuelta y luego estructurada como un sólido mesoporoso; sin embargo, los difractogramas de esta muestra indican que el material es en su mayoría amorfo, con algunos rastros de la estructura original de la mordenita. En el caso de MOR/MCM41-5, el difractograma revela la desaparición de la estructura de la mordenita, y su patrón se corresponde mejor a la de la analcima, un material asociado a la mordenita. Sin embargo, el difractograma también muestra que hay una cantidad de material amorfo presente en la muestra.

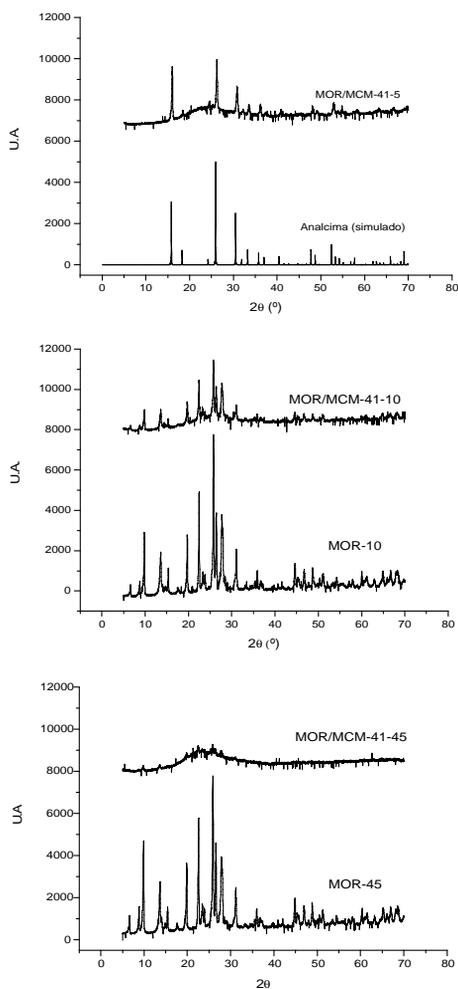


Figura 2. Difracción de Rayos X de sólidos después de la calcinación.

Los resultados obtenidos por MEB muestran cómo la morfología de los sólidos cambia después del tratamiento. En el caso de los sólidos MOR/MCM41-10 y MOR/MCM41-45, se observa que el material de partida no es uniforme en su morfología, pero luego del tratamiento, el material aparece en forma de agregados regulares, similares a bastones (figura 3). En el caso del sólido MOR/MCM41-5, la estructura es parcialmente destruida, y se observa la formación de unas esferas acompañadas de material similar al de los otros sólidos (figura 4). El área superficial de este sólido hace suponer que los microporos prácticamente fueron destruidos con el tratamiento, pero la formación de estas esferas, indican que el material se agregó en otro tipo de estructura. Esto era de esperar, ya que la mínima relación Si/Al que soporta la mordenita es 5, y al atacarla para extraer silicio, sus unidades de construcción se desestabilizan y se destruyen. Las micrografías de estas esferas indican que son sólidas y que además no tienen rasgos de porosidad aparente. Esto también se confirma por la adsorción de N_2 , ya que la isoterma de esta muestra no presenta histéresis. Las esferas parecen estar recubiertas de otro material, que por el análisis de EDX está conformado mayoritariamente de SiO_2 .

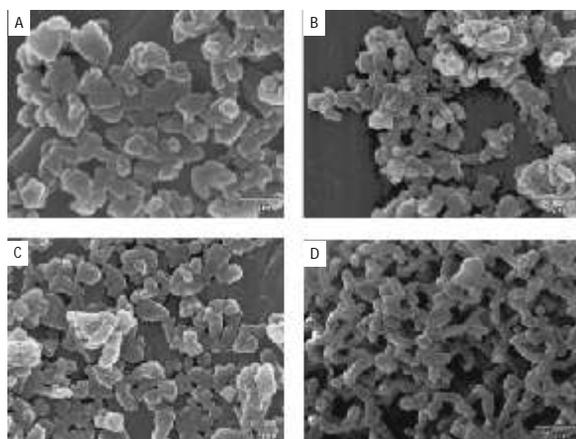
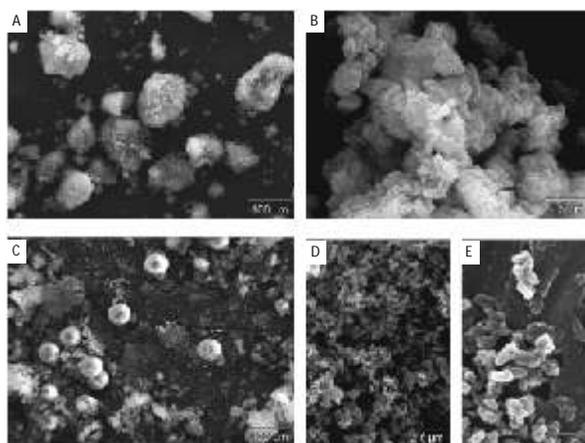


Figura 3. Imágenes obtenidas por MEB para (A) MOR-10 (B) MOR/MCM-41-10 (C) MOR-45 Y (D) MOR/MCM-41-45.

Figura 4. Imágenes obtenidas por MEB para (A) y (B) MOR-5 (C), (D) y (F) MOR/MCM-41-5.



En la figura 5 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 , tanto para el material obtenido como para las zeolitas de partida. Lo primero que se hace notar es la aparición de un punto de inflexión en aproximadamente $P/P_0=0,3$, algo característico de materiales que presentan poros mesoporosos regulares. El gráfico BJH, indica la aparición de un sistema poroso bimodal bastante uniforme, con radios de 1,5 y 2,0 nm aproximadamente, similares a los que presentan la MCM-41 (1,48 nm)[†]. La forma de la histéresis, en la región de $P/P_0=0,5 - 1$, también refleja que el sistema poroso puede tener de rendija, lo cual pudiese ser indicativo secundario, posiblemente conformado por el espacio interparticular del material, cosa que es evidente al analizar los resultados de MEB. En el sólido MOR/MCM-41-5, la ausencia de la histéresis puede indicar de que, a pesar de que la isoterma muestra evidencias de una mesoporosidad, el espacio interparticular está ocupado por material de otro tipo, lo que también pudo contribuir a la disminución del área superficial

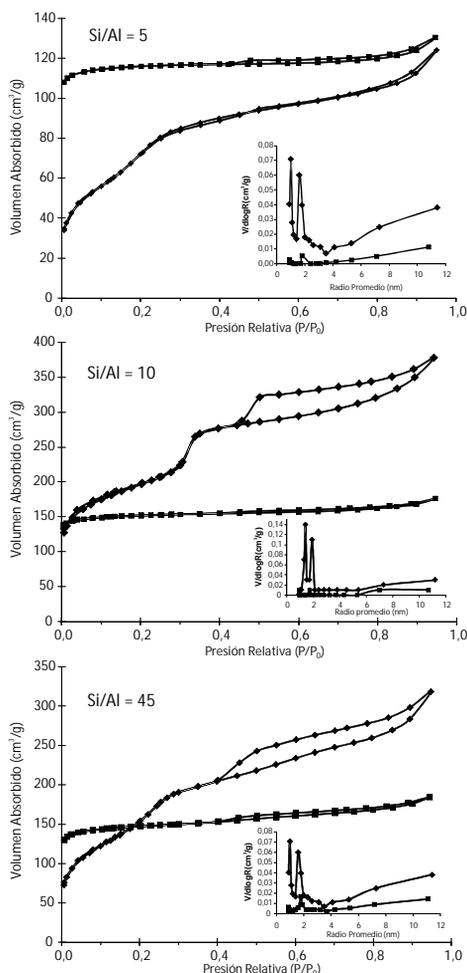


Figura 5. Isotermas de adsorción de N_2 y curva de distribución de tamaño de poros (inserto). (■) zeolita de partida (◆) MOR/MCM-41.

CONCLUSIONES

Mediante el uso de una ruta de síntesis en dos etapas, es posible sintetizar materiales micro/mesoporosos del tipo MOR/MCM41, mediante la disolución parcial de la zeolita en una solución alcalina, y la posterior cristalización del material disuelto, utilizando como agente director de estructura un surfactante. Estos materiales se presentan en forma de agregados de partículas. El material con relación Si/Al=10 parece encontrarse cerca de un óptimo para el proceso. Al utilizar relaciones más bajas, el sistema tiende al colapso y el material obtenido no tiene las características esperadas. El sistema poroso obtenido es similar para otros sistemas como la MCM-41.

AGRADECIMIENTOS

CDCHT-ULA, LAQUEM-ULA, Laboratorio de Cristalografía ULA.

BIBLIOGRAFÍA

1. Groen J, Peffer L, Moulijn J, Pérez-Ramírez J. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004; 69: 29–34.
2. Guo W, Huang L, Deng P, Xue Z, Li Q. Characterization of Beta/MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2001; 44-45: 427–434.
3. Groen J, Abelló S, Villaescusa L, Pérez-Ramírez J. Mesoporous beta zeolite obtained by desilication. *Microporous and Mesoporous Mater.* 2008; 114: 93–102.
4. Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite. *J. Solid State Chem.* 2004; 177: 4800–4805.
5. Wang S, Dou T, Li Y, Zhang Y, Li X, Yan Z. *Catal. Commun.* 2005; 6: 87–91.

MODELO DEL ENLACE DE VALENCIA APLICADO AL SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

J. C. González^{1*}, A. Osorio^{2*}

RESUMEN

Calculamos la distancia entre los cationes y aniones del compuesto superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mediante el programa *Bond Valence Wizard*. El programa utiliza el concepto de Pauling del enlace de valencia. Comparamos los resultados obtenidos con las distancias descritas en la literatura y las obtenidas en una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ refinada mediante el método de Rietveld. El modelo de enlace de valencia es una herramienta de gran utilidad en la evaluación de estructuras inorgánicas.

Palabras clave: Superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Método valencia del enlace

BOND VALENCE MODEL APPLIED TO SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

ABSTRACT

We calculated the distance among cations and anions of the superconducting compound $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by using the *Bond Valence Wizard* program. The program uses the Pauling's concept of bond valence. We compared the results obtained with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ distances refined by Rietveld method and the distances found in the literature. The bond valence method is an useful tool in evaluating inorganic structures.

Key words: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor, Bond valence method

INTRODUCCIÓN

Las fuerzas en un cristal actúan a través de enlaces localizados; esta suposición no está bien fundamentada por la teoría, aunque es aceptada frecuentemente. Sin embargo, recientemente en la literatura se ha mostrado su validez en el límite iónico¹ y esta demostración ha sido extendida para incluir enlaces de carácter covalente². A la luz de estos resultados, es legítimo, por tanto, tratar un cristal como un arreglo de átomos en el cual solamente sus primeros átomos vecinos interactúan; esto es, se considera la interacción entre los átomos que se encuentran ligados por un enlace en la topología de la densidad electrónica.

Estas interacciones pueden ser divididas en dos clases: los *enlaces*, que relacionan los electrones de valencia compartidos, y los *contactos* de van der Waals, los cuales no los relacionan. Ambos, los enlaces y los contactos³, contribuyen a la estabilización del cristal aunque difieren considerablemente en intensidad.

¹ Laboratorio de Superconductividad, Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM. Ciudad Universitaria. Lima 1 – Perú. jcarlos.gonzalez@uca.es

² Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM. Ciudad Universitaria. aosorioa@unmsm.edu.pe

Actualmente, los cálculos teóricos de las distancias interatómicas en los cristales inorgánicos utilizan el modelo del enlace de valencia. Este modelo está basado en la segunda regla de *Pauling*, la cual exige un balance local de las valencias. La teoría del modelo del enlace de valencia fue desarrollada por muchos autores⁴ en el siglo pasado. Este modelo permite predecir la longitud de los enlaces en un cristal a partir de los datos topológicos y de la composición química de la estructura. Además, una aplicación más sofisticada del modelo es la locación de esfuerzos inducidos en la red del cristal bajo estudio.

Por otro lado, el actual interés en materiales superconductores de alta temperatura crítica se centra alrededor de dos áreas: electrónica superconductora y transporte de altas densidades de corriente eléctrica. Un superconductor es un material que pierde su resistencia eléctrica por debajo de cierta temperatura denominada temperatura crítica superconductora (T_c). El material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 92$ K) es el superconductor de óxido de cobre más estudiado, debido a que es capaz de transportar altas densidades de corriente eléctrica a la temperatura de nitrógeno líquido ($T = 77$ K), en forma de capa delgada. Dicha alta T_c le confiere al óxido cerámico sea considerado un material de gran impacto en la producción de cables superconductores para el transporte de la energía eléctrica.

Aplicamos el modelo del enlace de valencia al superconductor de óxido de cobre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, describiendo paso a paso el modelo para obtener las distancias entre los cationes y aniones que componen la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Modelo del Enlace de Valencia

Las ecuaciones del modelo del enlace de valencia proporcionan una manera simple de determinar el número de pares de electrones asociado con los diferentes enlaces y por tanto, la longitud de los enlaces. Todos los detalles del modelo se encuentran en la referencia².

En el límite iónico, el teorema de Gauss requiere que la suma de los flujos (es decir, las valencias del enlace), s_{ij} , recibida por el átomo i -ésimo de los enlaces que éste forma con sus ligandos, j , debe ser igual a su carga iónica formal, V_i esto es el número de electrones de valencia que utiliza el átomo en enlazarse. Esto es expresado por la regla de suma de la valencia:

$$V_j = \sum_i^v s_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

La suma es realizada sobre todos los enlaces formados por el átomo. Por ejemplo, los 6 enlaces entre el anión y los cationes que forman el poliedro de coordinación 6, como se muestra en la figura 1. En suma, el flujo es distribuido entre los enlaces y de acuerdo al principio de simetría máxima que expresa que un sistema en equilibrio tendrá las más alta simetría permitida por las constricciones, tal como en (1), actuando sobre él. Esta condición es expresada por la regla de valencias iguales:

$$\sum_{\text{c\u00edrculo}} s_{ij} = 0 \quad (2)$$

donde la suma, teniendo en consideración la dirección del flujo, se realiza alrededor de cualquier circuito cerrado en la red de enlaces.

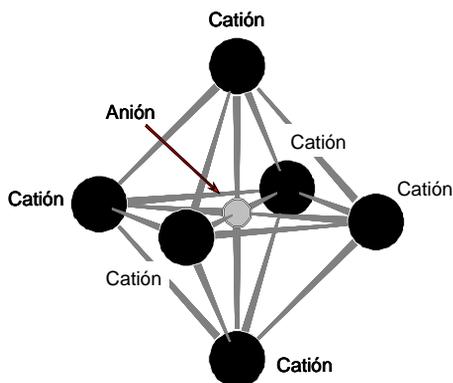


Figura 1. Poliedro con número de coordinación 6 alrededor de un anión dado.

Las ecuaciones (1) y (2), son equivalentes a las ecuaciones de Kirchoff (utilizadas para resolver redes eléctricas) determinándose para una red de enlaces y obtener un flujo único para cada enlace. Para este flujo de enlaces la longitud del enlace, R_{ij} , puede ser calculada utilizando la expresión empírica:

$$s_{ij} = \exp\left[\frac{R_0 - R_{ij}}{b}\right] \quad (3)$$

donde R_0 y b son constantes que son ajustadas a las longitudes de los enlaces observados obedeciendo las constricciones de la ecuación (1). El parámetro b para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ tiene el valor más aceptado de $0,37 \text{ \AA}^5$. Las ecuaciones (1) y (2) pueden ser utilizadas para determinar el flujo asociado a cada enlace, mientras que la ecuación (3) está relacionada a la repulsión de Pauli que determina cuan cerca, para un flujo de enlace dado, los dos átomos pueden aproximarse uno al otro.

La ecuación (1) deberá ser rigurosamente obedecida por cationes y aniones. Otra importante anotación dentro del marco del modelo del enlace de valencia, está relacionada con los términos: catión y anión. Se denomina a un átomo catión aquel que denota átomos más electropositivos, mientras que se denomina a un átomo anión aquel que denota átomos más electronegativos formando los enlaces químicos en la estructura. Estos enlaces no son necesariamente iónicos. El modelo del enlace de valencia es igualmente aplicable a todos los compuestos inorgánicos^{1,2}.

Existe un número de consecuencias importantes de estas tres ecuaciones:

- i. Es posible predecir la longitud de cada enlace en un cristal al proporcionar el conocimiento de cuáles átomos están ligados y considerando que no existen esfuerzos internos.
- ii. Aunque las ecuaciones son basadas sobre un modelo de enlace localizado, ellas pueden tomar en cuenta interacciones de Coulomb de largo alcance, debido a que cualquier carga en el flujo (valencia) de un enlace causa una relajación de los flujos de todos los otros enlaces en la estructura. La razón por la cual el modelo de enlace localizado funciona es que en el equilibrio los átomos adoptan un arreglo en el cual los primeros vecinos apantallan la influencia de los vecinos más distantes.
- iii. La longitud natural de un enlace depende sobre su flujo (valencia). Un enlace con un flujo grande tiene una longitud natural más pequeña que un enlace con flujo pequeño. El flujo del enlace depende sobre las cargas iónicas formales y los números de coordinación, no solamente de sus átomos terminales, sino también de sus vecinos más distantes. Haciendo que cualquier cambio en la estructura resulte en una redistribución del flujo del enlace, produciendo un cambio en la longitud de, y la fuerza ejercida por todos los enlaces.
- iv. La naturaleza empírica de la ecuación (3) automáticamente compensa un número de efectos sistemáticos incluyendo la influencia de los contactos entre ligandos³.

Programa de cálculo

Para el cálculo de las distancias entre los cationes y aniones del compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, se utilizó el programa *Bond Valence Wizard*, versión 2.01 (2001); más detalles se encuentra en la referencia⁶. Se compararon las distancias interatómicas obtenidas con las canónicas de J. D. Jorgensen *et al*⁷, y las posiciones atómicas fraccionarias refinadas⁸ mediante el método de Rietveld de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ preparada por el método de sol gel; detalles de la preparación de dicha muestra se encuentra en la referencia⁹

Estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

La estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ presenta una estructura cristalina ortorrómbica (figura 2); la estructura del material es laminar, compuesto de planos superconductores de CuO_2 (por estos planos circula la corriente superconductor) y planos dobles de BaO y CuO (los bloques de reserva de carga). El programa *PowderCell*¹⁰ versión 2.4 (2000) se utilizó para dibujar la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Utilizamos la notación de J. D. Jorgensen *et al*⁷ para la descripción de cada uno de los átomos presentes en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, como se describe en la tabla 1. Conociendo solamente los primeros vecinos de cada uno de los 13 átomos en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, estamos listos para construir la matriz de conectividad de estos átomos, como se describe en la tabla 1, para obtener las longitudes de los enlaces.

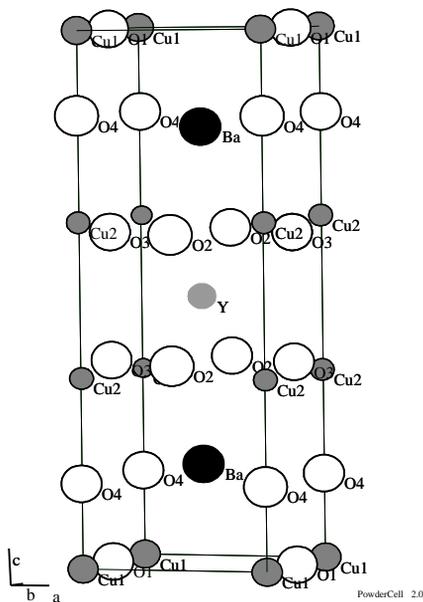


Figura 2. Celda unitaria del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Tabla 1. Notación de los átomos en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Átomo	Descripción
Y	Átomo de itrio situado en el centro de la celda unitaria.
Ba	Átomo de bario rodeado de átomos de oxígeno O(4), situado entre los planos superconductores de CuO_2 y las cadenas metálicas de CuO .
O(1)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>b</i> perteneciente a las cadenas metálicas de CuO .
O(2)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>a</i> perteneciente al plano superconductor de CuO_2 .
O(3)	Átomo de oxígeno en la dirección <i>b</i> perteneciente al plano superconductor de CuO_2 .
O(4)	Átomo de oxígeno perteneciente al plano BaO .
Cu(1)	Átomo de cobre perteneciente a la cadena metálica de CuO con valencia +1.
Cu(2)	Átomo de cobre perteneciente al plano superconductor de CuO_2 con valencia +2.

Metodología de la predicción de la valencia y la longitud del enlace

Para la predicción de las distancias entre cationes y aniones mediante el modelo del enlace de valencia, es necesario conocer la fórmula química del compuesto y las principales características topológicas de la estructura, la cual es realizada mediante los siguientes pasos:

- i. La construcción de la matriz de conectividad, que describe la topología de la estructura, y la determinación de las sumas enlace-valencia.
- ii. La construcción de circuitos de ecuaciones entre cationes y aniones.
- iii. La determinación de longitudes ideales de enlace.
- iv. El refinamiento de los detalles de la estructura y el mapeo de la estructura.

Construcción de la matriz de conectividad

Las características topológicas de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ han sido representadas en la forma de una matriz de conectividad. Cada posición cristaloquímica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ es representada en esta matriz por los tipos y las valencias de los átomos constituyentes así como por todas las interacciones dentro de la primera esfera de coordinación (primeros vecinos) alrededor de cada átomo. Todos los enlaces de cada catión tales como: Y, Ba, Cu(1) y Cu(2) forman las filas horizontales de la matriz, mientras que las columnas verticales para los aniones O(1), O(2), O(3) y O(4), tal como se muestra en la tabla 2. La notación (x2) representa que dicho átomo se encuentra dos veces en la celda unitaria. Los elementos de la matriz representan el número de enlaces del cada catión con su respectivo anión; por ejemplo, el catión Y se encuentra cuatro veces enlazado al anión O(2), dos en el plano superconductor de CuO_2 que se encuentra debajo del plano de itrio y otros dos con el plano superconductor de CuO_2 que se encuentra encima del plano de itrio, como puede observarse en la figura 3.

Una vez encontrada la matriz de conectividad, procedemos a utilizar dicha matriz para obtener las ecuaciones que utilizan la valencia del ion en la fila de la matriz, como se describirá más adelante.

Determinación de las sumas de la valencia de los enlaces

Utilizando la fórmula (1) y el conocimiento de la coordinación de cada ion, uno puede escribir las siguientes expresiones para las sumas de la valencia de los enlaces. Para nuestro caso, las valencias estarán descritas por las siguientes sumas:

$$\begin{aligned}
 V_Y &= 4s_{\text{Y-O}(2)} + 4s_{\text{Y-O}(3)}, \\
 V_{\text{Ba}} &= 4s_{\text{Ba-O}(1)} + 4s_{\text{Ba-O}(2)} + 4s_{\text{Ba-O}(3)} + 8s_{\text{Ba-O}(4)}, \\
 V_{\text{Cu}(1)} &= 8s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(1)} + 8s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(4)}, \\
 V_{\text{Cu}(2)} &= 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} + 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(3)} + 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)}, \\
 V_{\text{O}(1)} &= 4s_{\text{Ba-O}(1)} + 8s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(1)}, \\
 V_{\text{O}(2)} &= 4s_{\text{Y-O}(2)} + 4s_{\text{Ba-O}(2)} + 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)}, \\
 V_{\text{O}(3)} &= 4s_{\text{Y-O}(3)} + 4s_{\text{Ba-O}(3)} + 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(3)}, \\
 V_{\text{O}(4)} &= 8s_{\text{Ba-O}(4)} + 8s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(4)} + 8s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)}.
 \end{aligned}$$

Finalmente, uno llega a un sistema de 8 ecuaciones con 12 desconocidas, de las cuales 8 son independientes, porque la siguiente condición de neutralidad eléctrica debe satisfacerse:

$$V_Y + 2V_{Ba} + 2V_{Cu(1)} + 2V_{Cu(2)} = \\ V_{O(1)} + 2V_{O(2)} + 2V_{O(3)} + 2V_{O(4)}$$

En el caso general de un cristal con n cationes y m aniones cristalóquímicamente independientes, el número de enlaces que tiene diferentes valencias es mn . El número de sumas de valencia independientes es igual a $m+n-1$. Las ecuaciones necesarias pueden ser obtenidas utilizando la regla de igual valencia, descrita en la siguiente sección.

Tabla 2. Matriz de conectividad para el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

	O(1)	O(2) (x2)	O(3) (x2)	O(4) (x2)
Y	0	4	4	0
Ba (x2)	4	4	4	8
Cu(1) (x2)	8	0	0	8
Cu(2) (x2)	0	8	8	8

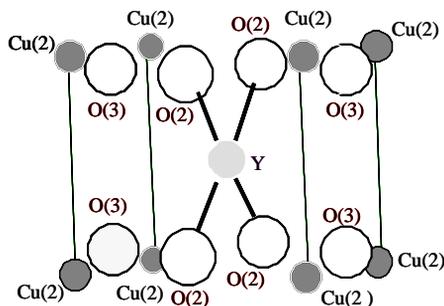


Figura 3. Cuádruple enlace entre el anión O(2) y el catión Y.

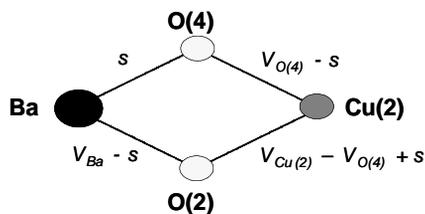


Figura 4. Circuito sobre el enlace de composición Ba-Cu(2)-O(2)-O(4).

	O(1)	O(2) (x2)	O(3) (x2)	O(4) (x2)
Y	0	4	4	0
Ba (x2)	4	4	4	8
Cu(1) (x2)	8	0	0	8
Cu(2) (x2)	0	8	8	8

Figure 5. Circuito de ecuaciones en la matriz de conectividad.

Construcción del circuito de ecuaciones. Regla de igual valencia.

Esquemáticamente, el procedimiento de determinar los valores individuales de la valencia de los enlaces puede ser ilustrado sobre cierto enlace de composición Ba-Cu(2)-O(2)-O(4) [donde Ba y Cu(2) son los cationes y O(2) y O(4) son los aniones] de la estructura del YBCO. Denotando la valencia del enlace Ba-O(4) por s , en la figura 4. La valencia de los enlaces calculados utilizando la regla de suma de valencias (1) está indicada en cada segmento simbolizando un enlace. Las diferencias en la valencia de los enlaces para cada catión son:

$$\Delta s_{\text{Ba}} = s_{\text{Ba-O}(4)} - s_{\text{Ba-O}(2)} = 2s - V_{\text{Ba}},$$

$$\Delta s_{\text{Cu}(2)} = s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} = 2V_{\text{O}(4)} - V_{\text{Ba}} - 2s$$

El circuito mostrado en la figura 4, como un todo, deberá satisfacer la condición de neutralidad eléctrica, si

$$\Delta s_{\text{Ba}} - \Delta s_{\text{Cu}(2)} = 0, \quad \text{y}$$

$$V_{\text{Ba}} + V_{\text{Cu}(2)} = V_{\text{O}(2)} + V_{\text{O}(4)}.$$

Realizando unas transformaciones muy simples, obtenemos

$$s_{\text{Ba-O}(4)} = s = (V_{\text{Ba}}/2 + q)$$

$$s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)} = (V_{\text{Cu}(2)}/2 + q)$$

$$s_{\text{Ba-O}(2)} = s = (V_{\text{Ba}}/2 - q)$$

$$s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} = s = (V_{\text{Cu}(2)}/2 - q)$$

$$\text{donde } q = (V_{\text{O}(4)} - V_{\text{O}(2)})/4.$$

Por otro lado, la condición $s_{\text{Ba}} - s_{\text{Cu}(2)} = 0$ puede ser reescrito en la forma:

$$s_{\text{Ba-O}(4)} - s_{\text{Ba-O}(2)} + s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)} = 0.$$

En otras palabras, el enlace de valencia puede ser tratado como un cierto vector dirigido de un catión hacia un anión. El uso de la dirección opuesta (de un anión hacia un catión) cambia el signo del vector de más a menos. En general, para cierto circuito de enlaces, la siguiente ecuación es válida (recordando la alternancia del signo):

$$\sum_{\text{circuito}} s_{ij} = 0 \quad (2)$$

Esta es llamada la regla de igual valencia, que describe la tendencia de la valencia de los enlaces de cualquier átomo en un cristal a tener los valores tan cercanos como sea posible uno a los otros. La ecuación (2) de regla de igual valencia y la regla de suma de valencias, ecuación (1), corresponden al siguiente principio: cada átomo distribuye su valencia entre todos sus enlaces tan uniformemente como sea posible.

Con respecto a lo anteriormente expresado, el sistema de ocho ecuaciones de suma de la valencia del enlace para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ puede ser complementado con cuatro ecuaciones de regla de igual valencia para formar el sistema suficiente para determinar 12 valencias de enlaces desconocidos:

$$\begin{aligned} s_{\text{Y-O}(2)} - s_{\text{Y-O}(3)} + s_{\text{Ba-O}(3)} - s_{\text{Ba-O}(2)} &= 0 \\ s_{\text{Y-O}(2)} - s_{\text{Y-O}(3)} + s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(3)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} &= 0 \\ s_{\text{Ba-O}(1)} - s_{\text{Ba-O}(4)} + s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(4)} - s_{\text{Cu}(1)\text{-O}(1)} &= 0 \\ s_{\text{Ba-O}(2)} - s_{\text{Ba-O}(4)} + s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(4)} - s_{\text{Cu}(2)\text{-O}(2)} &= 0 \end{aligned}$$

La forma de la matriz de la estructura topológica describe circuitos cerrados cuyos vértices están formados por la correspondiente valencia de los enlaces, como se muestra en la figura 5. Por tanto las ecuaciones reciben el nombre de ecuaciones de circuitos.

Ahora con respecto a lo anteriormente expresado, uno puede fácilmente resolver el sistema de ecuaciones. Escribiendo el sistema de ecuaciones en forma completa, llegamos a la matriz (13x13) mostrada en la tabla 3, donde B es un término constante de la ecuación igual a la valencia del átomo para el cual se escribe la ecuación de suma de valencia del enlace. Las últimas cuatro filas corresponden a los circuitos de ecuaciones.

Tabla 3. Matriz general para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

$s_{\text{Y-O}2}$	$s_{\text{Y-O}3}$	$s_{\text{Ba-O}1}$	$s_{\text{Ba-O}2}$	$s_{\text{Ba-O}3}$	$s_{\text{Ba-O}4}$	$s_{\text{Cu}1\text{-O}1}$	$s_{\text{Cu}1\text{-O}4}$	$s_{\text{Cu}2\text{-O}2}$	$s_{\text{Cu}2\text{-O}3}$	$s_{\text{Cu}2\text{-O}4}$	B
4	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3
0	0	4	4	4	8	0	0	0	0	0	2
0	0	0	0	0	0	8	8	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	8	8	8	2
0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	0	1
4	0	0	4	0	0	0	0	8	0	0	2
0	4	0	0	4	0	0	0	0	4	0	2
0	0	0	0	0	8	0	8	0	0	8	2
1	-1	0	-1	1	0	0	0	0	0	0	0
1	-1	0	0	0	0	0	0	-1	1	0	0
0	0	1	0	0	-1	-1	1	0	0	0	0
0	0	0	1	0	-1	0	0	-1	0	1	0

Tabla 4. Valencia y longitud de los enlaces para el compuesto YBCO

Catión	Anión	Cantidad de enlaces	Coefficientes	Valencia del enlace	Longitud del enlace (Å)
Y	O(2)	4	0,3062	0,3750	2,3819
Y	O(3)	4	0,3062	0,3750	2,3819
Ba	O(2)	4	0,2236	0,2596	2,7840
Ba	O(3)	4	0,2236	0,2596	2,7840
Ba	O(4)	8	0,1826	0,1960	2,8880
Cu(1)	O(4)	8	0,1443	0,1694	2,1608
Cu(2)	O(2)	8	0,2041	0,1827	2,3080
Cu(2)	O(3)	8	0,2041	0,1827	2,3080
Cu(2)	O(4)	8	0,1667	0,1346	2,4211

Tabla 5. Comparación de la longitud de los enlaces

Enlace	Cantidad de enlaces	MVE	Teórico	Refinamiento
Y – O(2)	4	2,3819	2,4107	2,4111
Y – O(3)	4	2,3819	2,3771	2,3787
Ba – O(2)	4	2,7840	2,9818	2,9824
Ba – O(3)	4	2,7840	2,9707	2,9723
Ba – O(4)	8	2,8880	2,7419	2,7433
Cu(1) – O(4)	8	2,1608	1,8572	1,8577
Cu(2) – O(2)	8	2,3080	1,9290	1,9307
Cu(2) – O(3)	8	2,3080	1,9627	1,9629
Cu(2) – O(4)	8	2,4211	2,2963	2,2970

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La matriz mostrada en la tabla 3 nos ha permitido la evaluación de la valencia atómica y las longitudes de los enlaces provenientes solamente de los datos estructurales. En la tabla 4 se muestran las valencias y las longitudes de los enlaces para la estructura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Por otro lado en la tabla 5 se muestra la comparación de los valores de la longitud de los enlaces: refinada, teórica y utilizando el modelo de valencia del enlace.

Podemos observar que al utilizar las ecuaciones (2) y (3) se obtiene una buena predicción de las valencias de los enlaces, y por tanto, de las longitudes de los enlaces, mediante solamente consideraciones topológicas; los enlaces que posee cada átomo, así como su composición química; pero debe manifestarse que se ha considerado implícitamente al realizar el cálculo que en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ no existen esfuerzos o tensiones presentes en la estructura ni tampoco efectos electrónicos (relajación electrónica) que distorsionen el entorno atómico. La relajación electrónica de los esfuerzos existentes en la estructura del material es un factor importante, debido a que la celda unitaria está compuesta de unidades

químicamente distintas, lo que resulta en que algunos enlaces son alargados y otros son comprimidos.

Los cationes en capas relajadas pueden acomodarse en largos enlaces al reducir su estado de oxidación, debido a que esto permitirá una disminución de la valencia de sus enlaces. Similarmente, los cationes que se encuentran en capas comprimidas tenderán a incrementar su estado de oxidación de modo que el incremento en la valencia del enlace disminuirá las longitudes de los enlaces. Este es un mecanismo que puede ser utilizado para estabilizar los estados de oxidación inusuales.

Comparando las longitudes de los enlaces calculado y experimental en la tabla 5, podemos observar claramente que los enlaces que presentan esfuerzos en la estructura son los oxígenos alrededor de los átomos de Bario, Itrio y Cobre. Los esfuerzos inducidos en la red del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ claramente causan en los enlaces una violación de la ecuación (2). En un trabajo I.D. Brown¹¹ permitió una distorsión del tipo Jahn-Teller en el entorno del Cu(2), obteniendo un valor de 0,1 u.v. (unidades de valencia) para $x=1$ y 0,2 u.v. para $x=0$, que permitió disminuir la diferencia de las longitudes de los enlaces. Este hecho da base a la existencia de esfuerzos y tensiones en la estructura del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

Los esfuerzos en la estructura pueden ser relajados al cambiar los estados de oxidación de los cationes de cobre que pueden adoptar más de un estado de oxidación (véase tabla 1). La suma de valencia del enlace alrededor de cada átomo se espera a ser igual a su estado de oxidación formal, pero las sumas alrededor de los átomos de Ba y O(4), y la suma promedio alrededor de los átomos de cobre se encuentra a diferir con este valor sistemáticamente con respecto al contenido de oxígeno¹¹ en la estructura. Esta diferencia ha sido atribuida a esfuerzos internos, el átomo de Ba es muy grande para el marco de Cu – O cuando $x = 0$ y muy pequeño cuando $x = 1$. Además, la posición del oxígeno O(4) producto de los esfuerzos internos cae casi en el medio de la distancia entre Cu(2) y Cu(1), desde que este esfuerzo disminuirá la distancia Cu(1)-Cu(2). El efecto de este movimiento es transferir portadores de carga positivas a Cu(2). Para composiciones con $x < 1$, un incremento en la concentración resulta en un incremento de la temperatura crítica superconductor¹¹.

Para obtener una verdadera situación de los estados de oxidación del cobre, la carga indicada por la suma de las valencias en el enlace debe ser corregida por esfuerzos para asegurar que la carga total sobre todos los átomos de Cu es igual a la esperada por estequiometría. Aunque el mecanismo de la superconductividad aún no está bien comprendida, una condición necesaria es que el estado de oxidación del ion de cobre está comprendida alrededor de +2,¹².

Un punto muy importante que debe resaltarse es la obtención de las longitudes de los átomos de oxígeno con los cationes de la estructura. En la espectroscopía de difracción de rayos X, los átomos ligeros tal como: el oxígeno, flúor, hidrógeno, poseen una sección eficaz de dispersión pequeña comparada con los cationes de la estructura los cuales no son fácilmente “visibles” a los rayos X.

Un criterio de gran utilidad en lo que respecta a la estabilidad de la estructura cristalina es el esfuerzo en el enlace. Hemos realizado el cálculo de los esfuerzos de los enlaces, por medio

de las distancias calculadas mediante el modelo del enlace de valencia y las teóricas descritas en el artículo de J. D. Jorgensen⁷, segunda y tercera columnas de la tabla 5, respectivamente. En este caso, el factor de esfuerzo δ para un cierto grupo de enlaces o para toda la estructura puede ser descrita por la siguiente ecuación¹³:

$$= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (s_i^{\text{teo}} - s_i^{\text{exp}})^2}{N}} \quad (4)$$

donde s_i^{exp} es el valor obtenido en la segunda columna de la tabla 5, según la ecuación (3). Los resultados de los esfuerzos δ para los enlaces del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se muestran en la tabla 6. Finalmente el valor del esfuerzo de todos los enlaces en la estructura es $\delta_{\text{Estructura}} = 0,228$.

Tabla 6. Esfuerzos calculados para enlaces seleccionados del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Enlace	δ_{Enlace}
Y – O(2)	0,0288
Y – O(3)	0,0048
Ba – O(2)	0,1978
Ba – O(3)	0,1867
Ba – O(4)	0,1461
Cu(1) – O(4)	0,3036
Cu(2) – O(2)	0,3790
Cu(2) – O(3)	0,3453
Cu(2) – O(4)	0,1248

Algunas veces, la relajación de la longitud del enlace inicia las transiciones electrónicas entre los cationes que poseen diferentes estados de valencia, como es el caso del cobre en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Entonces, si tales transiciones resultan en la formación de unas configuraciones electrónicas más favorables, la energía perdida en la distorsión de la estructura se reduce y por lo tanto las posiciones son estables. Este caso se presenta en la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, en las posiciones ocupadas por los cationes Cu(1) con número de coordinación cuatro y Cu(2) con número de coordinación cinco, con valencia +1 y +2, respectivamente (tabla 1).

CONCLUSIONES

El programa *Bond Valence Wizard* permitió obtener las longitudes de los átomos que componen la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ a partir de los datos topológicos y de la composición química de la estructura.

La diferencia encontrada entre la longitud del enlace modelado y el observado supone una medida de los esfuerzos internos en la estructura debido a la relajación electrónica, lo que resulta en que algunos enlaces son alargados y otros son comprimidos.

La segunda regla de Pauling se cumple rigurosamente solamente para estructuras simples que sean altamente simétricas con poliedros de coordinaciones no distorsionadas y químicamente homogéneas. Modelar estructuras cristalinas simples utilizando el modelo del enlace de valencia es bastante fácil pero resulta más difícil cuando la complejidad de la estructura se incrementa.

El análisis de uno de los procedimientos cristalquímicos utilizados para la interpretación y predicción de la longitud del enlace en cristales inorgánicos muestra que el modelo moderno del enlace de valencia puede ser exitosamente utilizado en el paso inicial del modelamiento de la estructura cristalina.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Superior de Investigaciones de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el invalorable apoyo económico brindado bajo el proyecto de investigación número 050702021.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. Preiser *et al.* *Acta Cryst. B* **55** (1999) 698 – 711.
2. I.D. Brown. “The Chemical bond in Inorganic Chemistry: The bond valence model”. Chapter 3, Pag. 23. Oxford University Press. 2001.
3. I. D. Brown *et al.* *Acta Cryst. B* **59** (2003) 439 – 448.
4. W. Zachariasen. *Acta Crystallogr.* **7** (1954) 795 – 799; I. Brown *et al.* *Acta Crystallogr.* **A29** (1973) 266 – 282.
5. I. Brown *et al.* *Acta Crystallogr. Sect B Struct. Sci.* **41** (1985) 244.
6. Bond Valence Page: <http://marie.epfl.ch/orlov/bondval/>
7. J. D. Jorgensen *et al.* *Phys. Rev. B.* **36** (1987) 3608 – 3615.
8. J. C. González *et al.* *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* **9** (2006) 11 - 17.
9. A. Bustamante *et al.* *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* **7** (2004) 3 – 8.
10. PowderCell Page: http://www.bam.de/a_v/v-l/powder/e_cel.html
11. I.D. Brown. *J. Solid State Chem.* **90** (1991) 155 – 167.
12. *Ibid.* [2b] Capítulo 13 página 181.
13. V. S. Urusov *et al.* *Crystallography Reports* **44** (1999) 686 – 709.

FOTOTOXICIDAD DE MEDICAMENTOS SULFAS Y SU REACTIVIDAD FRENTE AL OXÍGENO MOLECULAR SINGULETE

Cristina Valencia Uribe^a, Eduard Alejandro Tobón^a, Fernando Figueredo^{*b},
Diana Patricia Henao^{*a}

RESUMEN

Los medicamentos sulfas son utilizados en diferentes patologías. Sin embargo, estudios previos reportan inestabilidad fotoquímica, lo cual en algunos casos puede asociarse al carácter fotosensibilizador en la generación de especies activas del oxígeno, especialmente el oxígeno singulete. En este trabajo se presentan los avances en referencia a las características de reactividad frente a especies electrofílicas, como el oxígeno singulete de la acetazolamida, evaluadas a través de estudios teóricos, con la determinación de índices de Fukui (DFT), a través del cálculo de las cargas de Mulliken. Paralelamente, también se abordó el estudio de los mapas de potencial electrostático y de algunos parámetros relacionados con la teoría de átomos en moléculas AIM. En el análisis de los índices de reactividad de Fukui, se observa la tendencia a reaccionar con electrofilos por parte del azufre dentro del anillo, orientando la interacción entre acetazolamida y oxígeno excitado a privilegiar la formación de un intermediario polar. Por otra parte, el estudio de la topología molecular a través de las superficies de isopotencial electrostático, señala otros sitios reactivos frente a los electrofilos, incluyendo los nitrógenos del anillo, los cuales pueden llevar a una tendencia a una cicloadición concertada.

Palabras clave: Acetazolamida, sulfas, fototoxicidad, índices de reactividad, oxígeno singulete.

PHOTOTOXICITY OF DRUGS SULFAS AND REACTIVITY WITH SINGLET MOLECULAR OXYGEN

ABSTRACT

Sulfas medicines are used in various pathologies. However, previous studies reported photochemical instability, which in some cases can be linked to a photosensitizer in the generation of active oxygen species, especially singlet oxygen. This paper presents advances in reference to the characteristics of reactivity compared to electrophilic species such as singlet oxygen with acetazolamide, as assessed through theoretical studies, with the determination of Fukui indexes (DFT), through the calculation of Mulliken charges. In

^a Laboratorio de Química Experimental, Escuela de Química - Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, AA 568. Calle 59A No 63 – 20 Medellín - Colombia - PBX (57)(4) 4309362

^b Grupo de Química Teórica. Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, AA 14490
* Calle 44 No. 45-67 Bloque B9, Unidad Camilo Torres Bogotá D.C. - Colombia
Teléfono: +57(1)3165000, ext 10609, 10616

^{*} E-mails: gcvalenc@unal.edu.co, dianahenao@yahoo.com, fafigueredon@unal.edu.co, edutobon78@hotmail.com

parallel, also addressed the study of surfaces of electrostatic isopotencial and some parameters related to the theory of atoms in molecules AIM. In the analysis of the Fukui indexes, there is a tendency to react with electrophilic by the sulfur in the ring, directing and acetazolamide interaction between oxygen excited to favor the formation of an intermediate polar. Furthermore the study of the molecular topology through, says other sites compared with electrophilic reagents, including nitrogen ring, which could lead to a tendency for a concerted cycle addition.

Key words: Acetazolamide, sulfas, phototoxicity, reactivity indexes, singlet oxygen.

INTRODUCCIÓN

Los medicamentos sulfas contienen el farmacoforo *para*-amino-bencensulfanamida (figura 1) y son utilizados en diversas patologías¹, entre las que se destacan su uso como antibióticos (sulfametaxazol, la sulfadiazina² y el sulfisoxazol), diuréticos (furosemida, hidroclorotiazida y acetazolamida) y antidiabéticos (glibenclamida, tolbutamida y glicazida). En general, se reporta fototoxicidad asociada al suministro de estos medicamentos, especialmente por diuréticos (bemetazida, bendroflumetazida, benzilhidroclotiazida, bumetanida, butizida, hidroclorotiazida, hidroflumetazida, triclorometiazina y politiazida) y antidiabéticos (glibenclamida y la gliquidona);^{3,4,5} además, se ha demostrando que este proceso es mediado por especies reactivas del oxígeno como el oxígeno singulete y que varios de estos medicamentos en presencia de luz UV, tienen participación en procesos de peroxidación lipídica⁶.

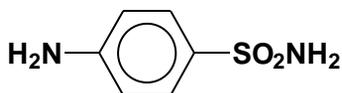


Figura 1. *para*-amino-bencensulfanamida

El caso específico de la furosemida⁴, muestra efectos fototóxicos similares en condiciones aeróbicas y anaeróbicas en metanol y buffer acuoso a pH 7,4, generando tres foto-productos con rendimiento cuántico $\phi_{rxn}=0,38$. Éstos incluyen pérdida de cloro, descarboxilación y la sustitución del grupo carboxilo, por el grupo hidroxilo. En la reacción en presencia de rosa de bengala y tetrafenil fosfina (TPP) como fotosensibilizadores, donde no se observaron en esta ocasión productos de foto-degradación; pero al evaluar la generación de oxígeno molecular singulete con 2,5-dimetilfurano 2,5-DMF como actinómetro, se evidenció la pérdida del cloro. Adicionalmente se han abordado estudios del efecto del solvente⁷ y reportado dos productos de foto-oxidación con oxígeno singulete en presencia de TPP, que incluyen una imina y un butenólido, donde se propone la interacción del oxígeno singulete con el segmento furánico del medicamento.

De forma similar, para la foto-descomposición de la acetazolamida³ también se reporta formación de productos en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, con un rendimiento cuántico $\phi_{\Delta}=0,24$ en la formación de productos y cuya interacción propuesta luego de obtener la molécula en estado excitado, implica dos rutas de reacción que se muestran en la figura 2, donde se verificó la participación de oxígeno singulete al evaluar la reacción en presencia de

varios sustratos atrapadores de $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta_g$), observando reducción de los productos obtenidos hasta en un 40%

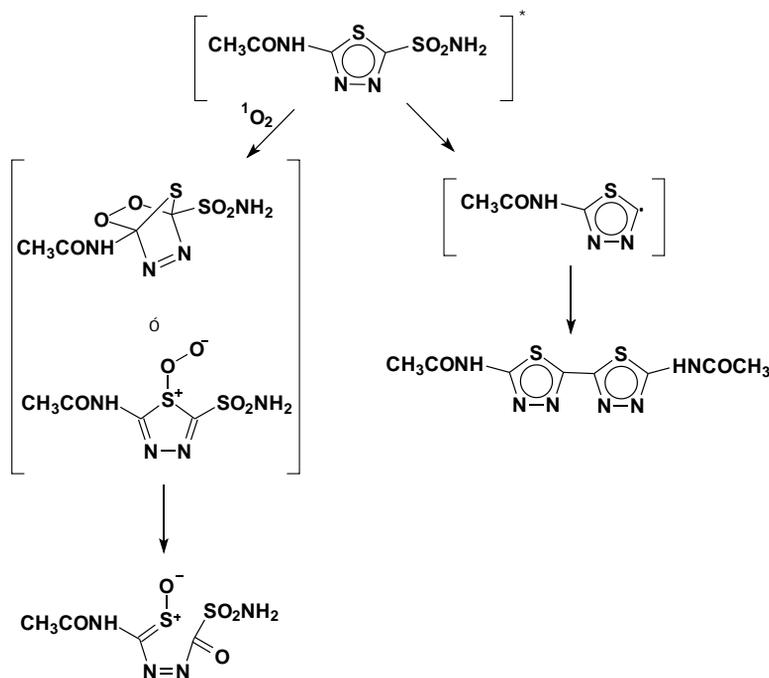


Figura 2. Foto descomposición de la acetazolamida desde el estado excitado

Para la foto-descomposición de las tiazidas⁸ como hidroclorotiazida, clorothiazida y triclorometiazida en presencia de oxalato férrico (III) como actinómetro, se reportan rendimientos cuánticos de $0,051\pm 0,04$; $0,019\pm 0,01$, y $0,064\pm 0,04$, respectivamente, donde se observa pérdida del cloro y fragmentación del SO_2NH_2

Es importante notar que en estos procesos de foto descomposición de los medicamentos sulfas se evidencia la participación de especies activas del oxígeno, en especial el oxígeno singlete vinculado al desarrollo de fototoxicidad, por lo que resulta importante evaluar la efectividad en la predicción de los sitios de interacción electrofílica en los medicamentos sulfas, a través del análisis de estructura y reactividad e incluyendo la evaluación con índices de reactividad local, y el análisis de los resultados en paralelo con los resultados experimentales. Este trabajo entonces, pretende contribuir de forma inicial en la evaluación de la reactividad de la acetazolamida y, en general, al estudio de los mecanismos de reacción de esta familia de compuestos.

La reactividad de las moléculas, puede abordarse a través de aproximaciones teóricas, donde son justamente los resultados experimentales los que permiten apreciar lo adecuado de los modelos y métodos empleados. Por ejemplo la Teoría de los Funcionales de la Densidad

plantea la energía de una molécula en términos de la densidad electrónica $E(\rho)^9$, en lugar de la Función de Onda y utiliza el Teorema de Hohenberg-Kohn (1964) donde la densidad

$$E[\rho(r), v(r)] \quad [1]$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad [2]$$

En consecuencia, la energía del sistema químico es planteada en términos, tanto del número de electrones como del potencial externo, pudiéndose presentar como funcional de N y de $v(r)$ [3]¹⁰.

$$E[N, v(r)] \quad [3]$$

Teniendo en cuenta las definiciones del potencial químico electrónico μ a un potencial externo constante [4] y la densidad electrónica [5], los cambios en la energía pueden expresarse como se presenta en la ecuación [6]

$$\mu = \left(\frac{dE}{dN} \right)_v \quad [4]$$

$$\rho(\vec{r}) = \left[\frac{dE}{dv(\vec{r})} \right]_N \quad [5]$$

$$dE = \mu dN + \int \rho(\vec{r}) dv(\vec{r}) d\vec{r} \quad [6]$$

Es importante notar que la evaluación de los cambios en la energía relativos al número de electrones y al potencial químico externo, generan un conjunto de propiedades globales y locales, que dan cuenta de la reactividad del sistema y su selectividad, respectivamente. En particular, entre los índices globales se incluyen el potencial químico μ , la dureza absoluta χ , la blandura S y el índice de electrofilicidad ω .

El potencial químico [4] expresa la tendencia de un electrón a escapar de la nube electrónica y puede calcularse usando la aproximación de diferencias finitas, con base al primer potencial de ionización I y la afinidad electrónica A , como se presenta en las ecuaciones [7] y [8], respectivamente, obteniéndose como resultado la electronegatividad de Pauling y Mulliken, pero de signo contrario [9].

$$I = E_{(N-1)} - E_{(N)} \quad [7]$$

$$A = E_{(N+1)} - E_{(N)} \quad [8]$$

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \quad [9]$$

En cuanto a los índices de reactividad local como función del potencial químico electrónico externo, se incluyen los índices de Fukui, los cuales reflejan la sensibilidad del potencial químico frente a una perturbación externa, expresada como la variación en la densidad electrónica de los diferentes sitios de la molécula frente al cambio en el número de electrones, donde el hecho de que el potencial externo sea constante implica que los núcleos permanecen estáticos. En la medida en que se observa un mayor cambio en la densidad electrónica, el sistema será más reactivo en su punto r , porque se genera un gradiente de potencial químico que induce una mayor transferencia de carga.

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta\nu(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right]_{\nu} \quad [10]$$

Estos índices de reactividad de Fukui o funciones de Fukui condensadas¹¹, definidos como el cambio en la densidad electrónica de los orbitales de frontera LUMO y HOMO frente a las interacciones con un nucleófilo o un electrofilo, respectivamente, teniendo en cuenta que se pierde o gana un electrón ($\partial N=1$), permiten estimar la reactividad local frente al ataque nucleofílico $f^+(r)$, electrofílico $f^-(r)$ o radicalario $f^0(r)$, como se indica a continuación:

$$f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \quad [11]$$

$$f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \quad [12]$$

$$f^0(r) \approx \frac{1}{2}(\rho_{HOMO}(r) - \rho_{LUMO}(r)) \quad [13]$$

Sin embargo, dada la discontinuidad de la variación de la densidad electrónica con respecto al número de electrones N , se utiliza la aproximación de diferencias finitas, introduciendo las derivadas por la derecha, es decir al agregar electrones al sistema. En consecuencia $f^-(r)$ puede calcularse como la diferencia de cargas netas de cada átomo en la molécula neutra y el respectivo ion, después de que se le retira un electrón. De forma similar para $f^+(r)$, será la diferencia de cargas del anión y el átomo neutro, considerando en cada caso el signo correspondiente al cambio del número de electrones $\Delta N < 0$ para $f^-(r)$ y $\Delta N > 0$ para $f^+(r)$, resultando entonces las siguientes ecuaciones

$$f_x^- = [q_x(N) - q_x(N-1)] / \Delta N \quad [14]$$

$$f_x^+ = [q_x(N+1) - q_x(N)] / \Delta N \quad [15]$$

Debe tenerse presente que las funciones de Fukui son siempre positivas y valores negativos no tienen significado físico, pues son función de la densidad de carga. También es

interesante resaltar que para moléculas muy grandes, la densidad electrónica puede diluirse y en consecuencia se apreciarán diferencias tan pequeñas que no permiten dar cuenta de la selectividad en la reactividad.

Para el cálculo de las cargas puede utilizarse el método del análisis poblacional, que permite particionar la densidad electrónica o en su defecto la función de onda, en cargas localizadas sobre los núcleos, órdenes de enlace, entre otros. En cuanto a las cargas, éstas no se observan experimentalmente, pero es posible realizar el análisis de fracciones de carga que se depositan en los dominios de los átomos en función de la probabilidad de que el electrón se encuentre cercano a un átomo determinado, en un porcentaje de tiempo.

Particularmente, el análisis poblacional de Mulliken no refleja la electronegatividad de los átomos involucrados, pues sugiere que el solapamiento entre dos orbitales es compartido de forma equivalente. El análisis de población natural (NPA), por otra parte, nos permite obtener ocupaciones y cargas, en la cual no se utilizan los orbitales moleculares directamente; se recurre a los orbitales naturales, que son las funciones propias de la matriz densidad reducida de primer orden. Estos orbitales naturales están localizados y son ortogonalizados.

Los aspectos en la geometría, como hibridaciones, coordenadas y órdenes de enlace, tienen implicaciones en la disponibilidad de electrones frente a las interacciones con especies electrofílicas. Por ejemplo, el orden de enlace (*O.E.*), a la luz de la teoría de orbital molecular [16] nos permite estimar el número de enlaces entre pares de átomos en una molécula y está relacionado directamente con la longitud de enlace y su energía. En general, un mayor orden de enlace corresponde a una mayor energía y a una menor longitud del mismo. También es posible apreciar una relación directa con la hibridación, pues a medida que aumenta el carácter *s* en el orbital híbrido, la densidad electrónica estará más cercana al núcleo y por tanto los electrones serán más fuertemente atraídos.

$$O.E. = \frac{\#e_{\text{enlazantes}} - \#e_{\text{antienlazantes}}}{2} \quad [16]$$

También en el marco de la Teoría de átomos y moléculas (AIM) de Bader¹², pueden determinar sitios de reactividad a través de la evaluación de la topología de la molécula con el Laplaciano de la densidad ∇^2 . Esta teoría también incluye la evaluación de los puntos críticos CP, que corresponde a los puntos donde el gradiente de la densidad electrónica $\nabla(r)$, se anula. Son de nuestro interés, en cuanto a la reactividad, incluir los puntos críticos de enlace (3, -1), los cuales junto con otros parámetros, permite estimar la polarización de los enlaces covalentes, caracterizados por grandes valores de $\nabla^2 < 0$ y $\lambda_1/\lambda_3 > 1$. Siendo λ_1 y λ_3 dos de los valores propios de la matriz Hessiana (matriz simétrica formada por las segundas derivadas parciales de la densidad electrónica), denominados curvaturas. Enlaces iónicos, puentes de hidrógeno y otras interacciones tipo van der Waals pueden ser caracterizados por valores bajos de $\nabla^2 > 0$ y $|\lambda_1/\lambda_3| < 1$. Sin embargo, también los resultados deben ser evaluados con prudencia, pues en el caso de los hidrógenos en orto del bifenilo, señalan una interacción de enlace estabilizante¹³, para la cual se ha demostrado que prevalece su naturaleza repulsiva, por lo que Poater, J. y col.¹⁴, señalan que debe utilizarse más para resaltar la existencia de contactos enlazantes o antienlazantes, que de enlaces propiamente.

En el marco de la Teoría de Bader (AIM), el análisis topológico de los mapas de potencial electrostático MPE es especialmente útil para predecir reactividad electrofílica de un compuesto, debido a que permite observar gráficamente las regiones en el espacio que podrían atraer tanto electrofilos (regiones de potencial electrostático negativo) como nucleofilos (regiones de potencial electrostático positivo).

El potencial electrostático es una superposición de potencial generado por los núcleos y los electrones, y diverge en las posiciones atómicas debido a la contribución positiva de los núcleos. Para los átomos más electronegativos donde se producen fuertes acumulaciones de electrones, el exceso de carga negativa hace que el potencial decaiga por debajo de cero y tome signo negativo. El potencial electrostático presenta puntos críticos equivalentes a los puntos de enlace, puntos de anillo y puntos de jaula que pueden ser considerados como las mismas características de la densidad electrónica; sin embargo, la principal diferencia cualitativa es que la densidad electrónica siempre es positiva.

DETALLES COMPUTACIONALES

El estudio teórico con la acetazolamida incluye el análisis conformacional con dinámica molecular (MM+) y minimización (*simulated annealing*). Posteriormente se procede a la optimización de la geometría del conformero más estable utilizando el programa computacional PC-GAMES¹⁵ por DTF con el funcional híbrido de Becke B3LYP y el conjunto de funciones de base 6-311(d,p) y se calculan algunas propiedades moleculares que permiten establecer relaciones de estructura-reactividad como análisis poblacional de Mulliken¹⁶, utilizado en el cálculo de las funciones de Fukui¹⁷ condensadas y mapas de potencial electrostático MEP¹⁸. También se determinaron los puntos críticos de enlace, a la luz de la Teoría de Átomos y Moléculas AIM.

Considerando la aproximación de Born-Oppenheimer, para el cálculo de las cargas del catión para la determinación de los índices de Fukui, se realiza un cálculo puntual o *single point*, posterior a la optimización de la molécula neutra, variando multiplicidad y carga.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto a los valores obtenidos para los índices de Fukui (tabla 1), éstos privilegian como sitio electrofílico al azufre S₈, el cual presenta el mayor cambio de la densidad electrónica $f^-(r) = 0,1770$, frente a valores inferiores obtenidos para los nitrógenos N₁₀ y N₁₁. Lo anterior, contrastado con el mecanismo de interacción de la acetazolamida con el oxígeno excitado presentado en la figura 2, apoya la propuesta de formación de un intermediario con alta separación de cargas. Sin embargo, estos resultados deben ser analizados cuidadosamente pues, en conjunto, los cambios en densidad electrónica en torno al anillo, para S₈, N₁₀ y N₁₁, hacen esta zona bastante atractiva para las interacciones, lo cual debe ser contrastado con el estudio de los orbitales de frontera para acetazolamida en estado basal y en estado excitado, pues debe ser determinado cuál es la especie que reacciona con el oxígeno singulete. Estos estudios preliminares serán complementados con la evaluación del $f^-(r)$ realizando el cálculo de las cargas NBO conjuntamente con el análisis de los orbitales de frontera, con el objetivo de estimar aspectos de la simetría orbital que permitan un mejor análisis de los posibles intermediarios en el mecanismo de interacción planteado para

este medicamento sulfa, frente al oxígeno excitado. También se implementará el cálculo incluyendo funciones difusas y lograr así una mejor descripción de las zonas más alejadas de los núcleos y, en consecuencia, poder evaluar lo adecuado del método en la estimación de los sitios electrofílicos para los medicamentos sulfas.

Tabla 1. Cargas de Mulliken para la molécula de acetazolamida y el catión, en fase gaseosa. Función de Fukui electrofílica $f^-(r)$

Átomo	Molécula neutra		Catión		$f^-(r)$
	Carga	Valencia total	Carga	Valencia total	
C ₁	-0,371	3,815	-0,3824	3,79	-0,0114
C ₂	0,5461	3,901	0,5594	3,818	0,0133
H ₃	0,1581	0,952	0,1809	0,943	0,0228
H ₄	0,1411	0,956	0,1962	0,946	0,0551
H ₅	0,1588	0,952	0,1822	0,942	0,0234
N ₆	-0,559	2,984	-0,4728	3,148	0,0862
C ₇	0,31	3,718	0,3346	3,678	0,0246
S ₈	0,2877	2,404	0,4647	2,514	0,1770
C ₉	-0,1322	3,655	-0,0983	3,643	0,0339
N ₁₀	-0,1973	2,953	-0,1268	2,915	0,0705
N ₁₁	-0,3095	2,841	-0,2122	2,836	0,0973
S ₁₂	1,2116	5,15	1,2580	5,103	0,0464
N ₁₃	-0,718	2,795	-0,7234	2,815	0,0054
O ₁₄	-0,4551	2,059	-0,3440	2,122	0,1111
H ₁₅	0,2907	0,921	0,3460	0,885	0,0553
H ₁₆	0,3055	0,903	0,3365	0,885	0,0310
H ₁₇	0,3072	0,903	0,3389	0,884	0,0317
O ₁₈	-0,4906	1,917	-0,4210	2,011	0,0696
O ₁₉	-0,4841	1,934	-0,4164	2,015	0,0677

Es muy interesante anotar que el átomo de azufre del anillo S₈, tiene como valencia total calculada un valor de 2,404 (tabla 1), que permite valorar la participación en el sistema resonante. En contraste, el S₁₂ del grupo sulfonamido con valor de 5,15 muestra que tiene una fuerte tendencia a ser pentavalente y, en consecuencia, se puede explicar la posibilidad de la ruptura hemolítica en la pérdida del grupo sulfonamido y posterior dimerización, propuesta en el mecanismo de interacción. En esta ocasión también se hace necesario estimar las propiedades para el estado excitado.

En cuanto a la evaluación de los puntos críticos de enlace (3,-1) (figura 3), gráficamente es posible observar la asimetría y por ende la polarización de los enlaces en los que participan los átomos más electronegativos. También se visualiza un punto de enlace *entre átomos no enlazados*, que incluye al nitrógeno del anillo N₁₁ y el que justamente está cerca del punto crítico de anillo. Dados estos resultados, se valida la necesidad de incluir en los cálculos bases con funciones difusas que permitan mejorar la apreciación de interacciones a largas distancias.

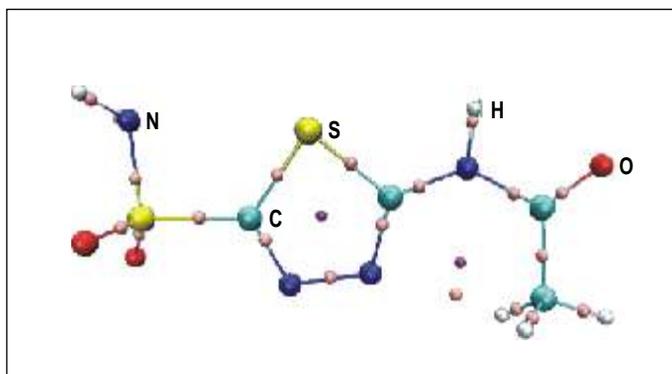


Figura 3. Puntos críticos en la acetazolamida: de enlace (rosado) (3,-1) y de anillo (violeta) (3,+1)

En la tabla 2 se presentan los datos correspondientes a las densidades de carga electrónica de los puntos críticos de enlace (3,-1), obtenidos en la optimización de la acetazolamida neutra. Se incluyen densidad electrónica y el Laplaciano del gradiente de la densidad electrónica (asociados con las densidades de energía local), la relación de dos de los valores propios de la matriz Hessiana $|\lambda_1|/\lambda_3$ y el potencial electrostático. Estos parámetros nos permiten observar o caracterizar la presencia de enlaces covalentes ($|\lambda_1|/\lambda_3 > 1$ y $\nabla^2\rho(r) < 1$) en los cuales hay una gran localización de electrones entre los átomos enlazados, o también interacciones a mayor distancia como las de van der Waals, puentes de hidrógeno o de tipo iónico, caracterizadas por $\nabla^2\rho(r)$ positivos. Al respecto, podemos considerar los enlaces O₁₈-S₁₂ y O₁₉-S₁₂, cuyos valores de los parámetros asociados deben ser interpretados cuidadosamente, pues la densidad electrónica en el punto de enlace no es tan pequeña, como para proponer una interacción iónica. Llama la atención H₃-C₂ y H₅-H₃ con valores de $\rho(r)$ de 0,01 y 0,012, respectivamente, que analizado paralelamente con el punto de enlace observado en la zona entre los H₅-H₃ y el N₁₁, señalan la presencia de interacción a distancia, que podría ser mejor valorada con cálculos que incluyan funciones difusas. Al respecto, en la figura 3 se observa claramente una interacción de tipo atractiva.

Tabla 2. Propiedades de la densidad electrónica de carga en algunos enlaces de la acetazolamida. Puntos críticos de enlace (3,-1)

Enlace	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$ \lambda_1 /\lambda_3$	$ \nabla\rho(r) $	$V(r)$
C ₂ - C ₁	0,261	-0,648	1,461	1,23E-013	-0,288
H ₃ - C ₁	0,277	-0,968	1,533	7,54E-017	-0,329
H ₄ - C ₁	0,282	-1,001	1,555	1,35E-011	-0,334
H ₅ - C ₁	0,277	-0,968	1,534	7,32E-017	-0,329
H ₅ - H ₃	0,012	0,046	0,142	2,19E-014	-0,008
N ₆ - C ₂	0,285	-0,866	2,101	6,80E-011	-0,577
C ₇ - N ₆	0,317	-1,057	2,749	5,68E-016	-0,672
S ₈ - C ₇	0,200	-0,368	1,543	1,08E-014	-0,221
C ₉ - S ₈	0,199	-0,355	1,462	8,40E-017	-0,217
N ₁₀ - C ₉	0,378	-0,855	1,329	4,91E-016	-1,095
N ₁₁ - N ₁₀	0,358	-0,689	0,922	9,83E-017	-0,544
S ₁₂ - C ₉	0,204	-0,427	1,394	8,67E-017	-0,197
N ₁₃ - S ₁₂	0,225	-0,481	1,792	2,01E-015	-0,432
O ₁₄ - C ₂	0,412	0,126	0,497	4,38E-016	-1,444
H ₁₅ - N ₆	0,343	-1,845	1,717	5,15E-011	-0,563
H ₁₆ - N ₁₃	0,336	-1,776	1,741	4,23E-013	-0,551
H ₁₇ - N ₁₃	0,336	-1,777	1,737	7,34E-014	-0,551
O ₁₈ - S ₁₂	0,287	1,095	0,233	5,46E-016	-0,939
O ₁₉ - S ₁₂	0,287	1,108	0,232	3,66E-016	-0,942

Los valores del potencial electrostático negativos más altos obtenidos, involucran los átomos de oxígeno y uno de los nitrógenos del anillo. Estos resultados también son observados gráficamente en la figura 4, en las superficies de isopotencial electrostático. Al respecto, los mapas de potencial electrostático señalan una gran acumulación de cargas en la región de oxígenos en la acetazolamida y del carbonilo O₁₈ y O₁₉ y O₁₄, r, respectivamente. También se incluyen como regiones privilegiadas para la interacción con electrofilos, los nitrógenos del anillo N₁₀ y N₁₁. Lo anterior involucra como zona de reactividad frente al oxígeno excitado los pares de electrones libres de los nitrógenos de anillo.

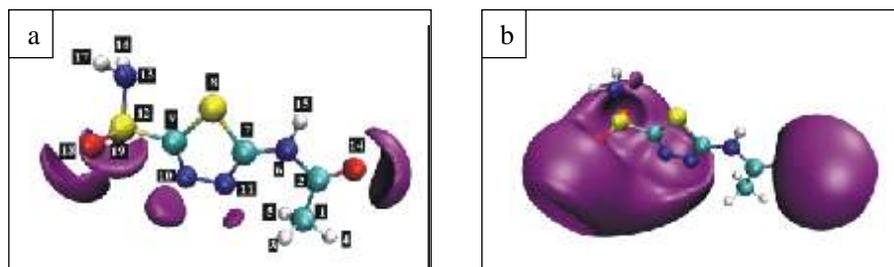


Figura 4. Superficies de isopotencial electrostático para la acetazolamida
 a) $V(r) = -0,05$ au y b) $V(r) = -0,0125$ au

CONCLUSIONES

El estudio de la reactividad frente al oxígeno singulete de los medicamentos sulfas como la acetazolamida, evaluado a la luz de la Teoría de Funcionales de la densidad con los índices de reactividad de Fukui y utilizando el análisis topológico de Bader de Átomos y Moléculas, paralelamente con el mecanismo de interacción propuesto por Vargas y Col.³, muestran tendencias de reactividad diferentes frente a los sitios de reacción con sustratos electrofílicos, por lo que se hace necesario tener un estudio experimental que permita determinar cuál sería la adecuada para describir completamente el mecanismo y evaluar así, cuál es el sistema más adecuado para interpretar la reactividad de esta familia de compuestos. Este podría ser el estudio del efecto del solvente, utilizando parámetros empíricos a través de las ecuaciones lineales de energía libre LSER, que permitirá determinar si la ruta preferida es un ciclo-adición o es de tipo polar.

También se hace necesario estimar si la especie que participa en estado excitado es la acetazolamida o el oxígeno excitado o ambas y hacer una evaluación rigurosa de la interacción involucrando el estudio de los orbitales de frontera, HOMO y LUMO. Precisamente, sería valioso evaluar cómo varía la reactividad frente a estos sustratos electrofílicos de la especie en estado basal y en estado excitado.

Finalmente, se proyecta continuar el estudio incluyendo en análisis de población de cargas NBO, y evaluar los posibles caminos de reacción frente al oxígeno excitado. También se incluirán en el cálculo funciones difusas e incluir en el estudio los puntos críticos de no enlace y de anillo, los cuales pueden aportar al estudio de los sitios electrofílicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Química Experimental de la Escuela de Química - Facultad de Ciencias y a la Dirección de Laboratorios de la Universidad Nacional de Colombia - sede Medellín, por el apoyo para la realización del trabajo. Se extiende los agradecimientos a la Facultad de Ciencias, Facultad de Minas y Dirección Académica de la U. Nacional, por el apoyo para la presentación de resultados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bertram G. Katsung. "Farmacología Básica Clínica". 7ª edición, Capítulos 15, 41 y 46, Editorial El Manual Moderno, México D.F. 1997.
2. Boreen, A. Arnold, W. McNeill. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 3630-3638
3. Vargas, F., Méndez, V., Jenny, K., Rojas, J. *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, **118**, 91-96
4. Vargas, F., Martínez, I., Méndez, V., Jenny, K., Rojas, J., Sequera, J., Fraile, G., Medina, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, **42**, 219-225
5. Selvaag E, Anholt H, Moan J, Thune P. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 1997, **38**, 88-93
6. Matsuo I, Fujita H, Hayakawa K, Ohkido M. *The Journal of investigative dermatology* **1986**, 87, 637-641

7. Zanocco, A.L.; Günter, G.; Lemp, E.; de la Fuente, J.; Pizarro, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1998, **68** (4), 487-493.
8. Veikko, U. *J. Pharmaceutical and biomedical analysis*, 1998, **17**, 77-82.
9. http://qtc.puc.cl/FSQ_Avanzada.html.ppt#295 (29-09-08)
10. *Chem. Rev.*, **103** (2003) 1793.
11. Fuentealba, P., Pérez, P., Contreras, R. *J. Chem. Phys.* 2000, **113**, 2544-2551
12. R.F.W. Bader, *J. Phys, Chem. A.* 1998, **102**, 7314-7323.
13. Matta, C.F., Hernández-Trujillo, J., Tang, T.H., Bader, R.F.W., *J. Chem. Eur.* 2003, **9**, 1940-1951
14. Poater, J. Solà, M., Bickelhaupt, F.M. *J. Chem. Eur.* 2006, **12**, 2889-2895.
15. PC GAMESS version 7.1
16. Córdova, T., Cabrera, G., Moreno, K. *CIEN*, 2004, **12** (4), 298-308.
17. Parr, R.G., Yang W. "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", 87-101, Oxford University Press, New York, 1989.
18. Politzer, P., Truhlar, D.G. "Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials", 182-190, Plenum Press, New York, 1981.

EFECTO DEL 2-PROPANOL EN LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA

Julieta Cabrera¹, Alcides López,^{1,2} Julio Santiago^{2,3*}

RESUMEN

Se han obtenido coloides de nanopartículas de plata por radiación gamma a partir de soluciones acuosas de AgNO₃, en presencia del 2-propanol como neutralizador de radicales y de polivinil pirrolidona (PVP) y alcohol polivinílico (PVA) como estabilizadores del coloide. Las nanopartículas obtenidas fueron estudiadas por espectroscopía UV-Visible y Microscopía Electrónica de Transmisión. Se ha observado que la concentración de 2-propanol es determinante en la formación de las nanopartículas, ya que en cantidades insuficientes se ve principalmente favorecida las formaciones de óxidos, en su mayoría Ag₂O. El tamaño y forma de las nanopartículas son fuertemente influenciadas por el tipo de polímero así como de su concentración. El tamaño de las nanopartículas obtenidas usando PVP y concentraciones de alcohol entre 2 y 6 M, oscilan alrededor de 25 nm, con una distribución de tamaño de partículas estrecha para la mayoría de casos. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas usando PVA y concentraciones de alcohol entre 0,1 y 0,4 M van desde los 18 hasta 90 nm, las cuales corresponderían principalmente a óxidos de plata, de acuerdo al análisis por difracción de electrones. En este caso se observaron formaciones tipo nanovarillas cuya formación se vio favorecida para concentraciones de PVA al 1%.

Palabras clave: Nanopartículas de plata, PVA, PVP, nanovarillas, removedor de radicales.

2-PROPANOL EFFECT IN THE SYNTHESIS OF AG NANOPARTICLES USING GAMMA RADIATION

ABSTRACT

Colloidal silver nanoparticles were obtained by gamma radiation from aqueous solutions of AgNO₃, 2-propanol has been used as radical scavenger and polyvinylpyrrolidone (PVP) and polyvinyl alcohol (PVA) as stabilizers. Silver nanoparticles were evaluated by UV-Visible spectroscopy and Transmission Electron Microscopy. It has been observed that the concentration of isopropanol is very important in the formation of the nanoparticles. If the 2-propanol concentration is not enough silver oxide, start to be formed. Also, it has been observed that the size and forms of nanoparticles are strongly influenced by the type of polymer as well as of its concentration. The size of nanoparticles obtained using PVP and concentrations of alcohol between 2 and 6 M oscillate around 25 nm, with a narrow size distribution for the majority of cases. Nevertheless nanorods, 18 to 90 nm, were obtained

¹ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

² Dirección de Investigación y desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú. jsantiago@ipen.gob.pe

^{3*} Departamento de Química Orgánica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n, Lima 1, Perú. jsantiagoc@unmsm.edu.pe

using PVA and alcohol concentrations between 0,1 and 0,4 M which would correspond mainly to silver oxide, according to the electrons diffraction analysis. With 1% PVA solutions it has been observed the formation of silver nanorods.

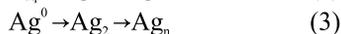
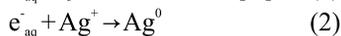
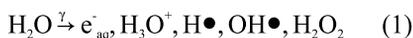
Key words: Silver nanoparticles, PVA, PVP, nanorods, radical scavenger.

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata están siendo muy estudiadas en virtud de sus numerosas aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y tecnología. Las nanopartículas de plata presentan una intensa absorción en el rango visible, como resultado del plasmón superficial generado por la interacción de la luz y los electrones de la banda de conducción, presentes en la superficie metálica.¹ Esta característica permite su utilización en aplicaciones médicas como amplificador de señales,^{2,3} sensores ópticos⁴ y biomarcadores,² en catálisis,^{5,6} en electrónica y óptica.⁷

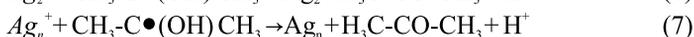
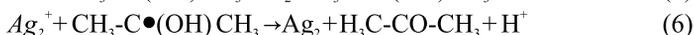
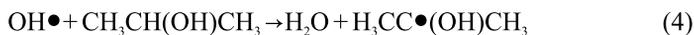
Las características del plasmón superficial dependen del tamaño y forma de las partículas y de la constante dieléctrica del medio, lo que influye a su vez en el color de los coloides obtenidos.¹ Se han reportado numerosas técnicas para la preparación de nanopartículas de plata, tales como reducción química,⁸⁻¹⁰ fotoquímica,^{11,12} electroquímica,^{13,14} sonoquímica^{15,16} y radiolítica.¹⁷⁻²² De éstas, la síntesis radiolítica es bastante promisoría, debido a que posee algunas importantes ventajas comparado con los métodos químicos y fotoquímicos convencionales como son: (i) El proceso es simple y limpio, (ii) la irradiación con rayos gamma es segura e inofensiva, (iii) la reducción controlada de iones metálicos puede llevarse a cabo sin usar excesivo agente reductor o generar productos de oxidación indeseados, (iv) el método puede proporcionar nanopartículas metálicas completamente reducidas y de alta pureza y estabilidad.²⁰

En el método de reducción radiolítica, las soluciones acuosas son expuestas a la radiación gamma y reaccionan de acuerdo a la ecuación (1), creando electrones solvatados, e^-_{aq} , los cuales reducen los iones metálicos, de acuerdo a la ecuación (2). Los átomos metálicos se unen formando partículas que coalescen para formar aglomerados, como se muestra en la ecuación (3).²¹



Recientemente, hemos publicado nuestros resultados sobre la preparación de nanopartículas de plata a partir de soluciones acuosas de $AgNO_3$ por efecto de la radiación gamma. Se encontró que el tipo de polímero utilizado como estabilizador, polivinil pirrolidona (PVP) o alcohol polivinílico (PVA), y su concentración juegan un rol muy importante en la morfología de las nanopartículas obtenidas: esféricas, hexagonales o en forma de varillas.²³ En este trabajo se presentan los resultados de la obtención de nanopartículas de plata por radiación gamma, a partir de soluciones acuosas de $AgNO_3$, con PVP y PVA como estabilizadores del coloide, y adicionando 2-propanol como neutralizador de radicales $OH\bullet$ y $H\bullet$. El alcohol juega un rol importante ya que con la remoción de radicales $OH\bullet$ y $H\bullet$ se impide la oxidación de la plata Ag^0 . Alguno de los alcoholes usados para este fin

son: metanol, etanol, 2-propanol e 2-butanol; pero el 2-propanol es mayormente empleado debido a su eficiencia como removedor de radicales y acción reductora,^{17,18,21} de acuerdo a las ecuaciones (4) a (7). Los resultados obtenidos nos permitirán, en un futuro próximo, preparar hidrogeles dopados con nanopartículas de plata para ser empleados como apósitos para el tratamiento de quemaduras o lesiones graves a la piel.²⁴



PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó polivinil pirrolidona de 40 kDa (Loba Chemie), PVA de 130 kDa (Sigma Aldrich), 2-propanol (Fermont) y AgNO_3 (Movilab). Todos de grado analítico y usados sin ninguna purificación previa.

Preparación de las muestras

Se prepararon soluciones de AgNO_3 en PVP acuoso (0,5; 0,8 y 1% wt/V) y 2-propanol 0, 2, 4 y 6M y AgNO_3 en PVA acuoso (0,5; 0,8 y 1% wt/V) y 2-propanol 0; ,1; 0,2 y 0,4 M La concentración del AgNO_3 varió entre 2×10^{-4} y 2×10^{-2} M. Estas mezclas fueron contenidas en placas petri de poliestireno, burbujeadas con N_2 e irradiadas a 25 kGy con una tasa de dosis de aproximadamente 8 kGy/h.

Caracterización de los coloides

Para el análisis por espectroscopía UV-Visible se utilizó el equipo Biochrom Libra S22. Los coloides fueron diluidos en una proporción 1:40 con agua. El tamaño, forma y fases de las nanopartículas fueron analizados usando el Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) Philips EM 400 operando a 80 kV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La exposición de las soluciones acuosas de AgNO_3 -PrOH en PVP y PVA a la radiación gamma, permitió la obtención de soluciones coloidales con características diferentes, obteniéndose nanopartículas y estructuras tipo nanovarillas para algunos casos.

Obtención de nanopartículas de plata usando PVP

Para la preparación de los coloides se empleó AgNO_3 2×10^{-2} M, PVP 0,5% y 2-propanol en concentraciones de 0, 2, 4 y 6 M. Luego de su irradiación se obtuvieron soluciones coloidales de coloración anaranjado y verde amarillento. Los máximos de absorción observados por UV-Vis están en 405 y 408 nm para 6 y 4 M, respectivamente, mientras que en la muestra con 2 M de alcohol es notorio el desplazamiento de la banda de absorción hacia 415 nm, acompañado de un ensanchamiento de la banda de absorción, figura 1. Sin embargo, cuando no se utilizó 2-propanol, la banda observada está centrada alrededor de 414nm, similar a lo observado con 2 M. Por otro lado, las imágenes obtenidas por MET, figura 2, muestran nanopartículas

esféricas cuya homogeneidad, en cuanto a tamaños de partículas, parece mejorar a medida que se incrementa la concentración de 2-propanol a partir de 4 M, observándose una distribución estrecha alrededor de 21 nm. En contraste, la muestra con menor concentración de 2-propanol presenta una distribución de tamaños más amplia, que varía entre 15 y 40 nm, lo cual se ve también reflejado en el ensanchamiento de banda observado en la espectroscopia UV-Vis. Del mismo modo, para el caso sin alcohol se observan nanopartículas en su mayoría esféricas y algunas que pueden referirse a decahedros, que se forman al juntarse algunas nanopartículas,^{18,25} cuyos tamaños oscilan entre 10 y 50 nm. Comparando estos valores, vemos que el tamaño así como la distribución de las nanopartículas se ve notablemente mejorado en presencia de alcohol iso-propílico. Por otro lado, a partir de los análisis por difracción de electrones se determinó la presencia de Ag mayoritariamente (las distancias interplanares halladas se compararon con la base de datos del JCPDF, tarjetas 03-0931, 43-1038, 03-0796, 22-0472 para Ag, AgO, Ag₂O y Ag₂O₃, respectivamente).²⁶

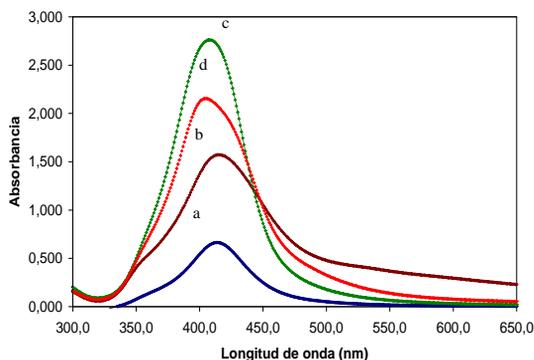


Figura 1. Espectros UV-Visible de coloides de nanopartículas de plata obtenidos a partir de las mezclas AgNO₃- PVP y 2-propanol 0 M (a), 2 M (b), 4 M (c) y 6 M (d)

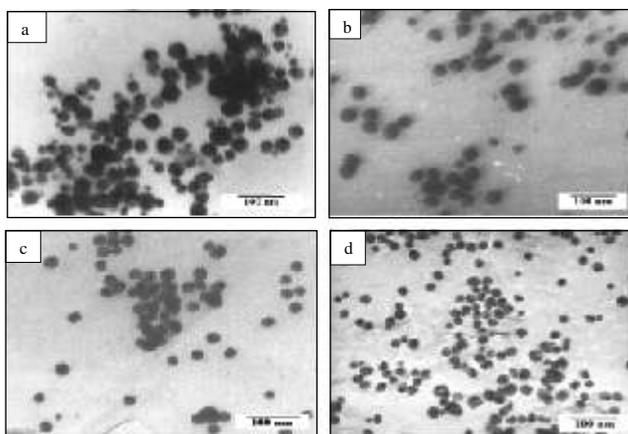


Figura 2. Imágenes MET de las nanopartículas obtenidas con las mezclas AgNO₃, PVP y 2-propanol 0 M (a), 2 M (b), 4 M (c) y 6 M (d)

Obtención de nanopartículas de plata usando PVA

Para las soluciones coloidales obtenidas usando PVA se utilizó AgNO_3 2×10^{-2} M, PVA 0,5% y 2-propanol en concentraciones de 0, 0,1; 0,2 y 0,4 M. Las soluciones obtenidas mostraron coloraciones marrones rojizos. Los análisis por espectroscopía UV-Vis mostraron máximos de absorción del plasmón superficial entre 435 y 447 nm, figura 3. Los corrimientos hacia longitudes de onda mayor, respecto a los coloides obtenidos con PVP, así como los ensanchamientos de las bandas de absorción del plasmón superficial estarían asociados, principalmente, a la presencia de varillas, los cuales no se aprecian muy bien en las imágenes mostradas por TEM pero se observaron estructuras de aproximadamente 54 nm por 127nm, mayormente en el coloide con 0,1 M, el cual presenta la coloración más rojiza y también una banda de resonancia del plasmón superficial más ensanchada y con un mayor corrimiento, por lo cual podríamos pensar que la coloración rojiza es característica de estructuras tipo varillas a diferencia de las nanopartículas que presentan, generalmente, coloraciones amarillentas y verdosas. Los tamaños de las nanopartículas observadas por MET están entre 36 y 72nm, observándose más aglomerados en el caso sin alcohol, figura 4.

Al observarse las formaciones tipo nanovarillas se vio también conveniente evaluar los efectos del polímero y la concentración de AgNO_3 en las mezclas con alcohol. Para este fin, se prepararon soluciones donde se varió las concentraciones de éstos, confirmando lo observado en las mezclas PVA- AgNO_3 ²³. Las formaciones de tipo nanovarillas se ven favorecidas para concentraciones de polímero del 1%, figura 4, por lo cual presumimos que la formación de nanovarillas está mayormente influenciada por el polímero, el tipo de polímero y su concentración; por otro lado, el efecto del alcohol parece contribuir mayormente a la homogeneidad de las partículas y reducir la presencia de aglomerados. Las concentraciones del polímero se varió en 0,5; 0,8 y 1% en la mezcla con AgNO_3 2×10^{-2} M y 2-propanol 0,2 M. Para las mezclas con 0,5 y 0,8% de PVA se obtuvieron soluciones de coloración similar a las anteriores, mientras que la muestra con PVA al 1% presentó una coloración rojiza mucho más intensa así como un desplazamiento en la banda de absorción del plasmón superficial hacia mayores longitudes de onda, 453 nm, respecto a sus similares con menor contenido de polímero, las cuales presentan sus máximos en 433 y 438 nm. Las formas de las nanopartículas son mayormente triangulares y de tamaños entre 36 y 72 nm para los tres casos. Asimismo, al igual que para el caso de la mezcla sin alcohol²³, las formaciones tipo nanovarillas se ven favorecidas para la mezcla con mayor concentración de polímero (1%), figura 5.

Para la evaluación de concentración de AgNO_3 se utilizó PVA al 0,5% y 2-propanol 0,2 M y se varió la concentración de AgNO_3 entre 2×10^{-4} y 2×10^{-2} M. Los tamaños de las nanopartículas observadas por MET están alrededor de 18 nm para las nanopartículas con concentraciones de AgNO_3 inferiores a 2×10^{-2} M, figura 6, por lo cual era de esperarse un corrimiento de la banda de absorción hacia el azul, centrándose alrededor de 410 nm, siendo el mayor corrimiento observado para todos los casos analizados y la muestra que presentó nanopartícula de menor tamaño. Asimismo, a diferencia de la totalidad de los coloides obtenidos estos presentaron una coloración anaranjada transparente, parecida a las obtenidas para los coloides en PVP. De esto podemos concluir que, evidentemente, la coloración del coloide está asociada a la forma y tamaños de partículas. Por otro lado, aparentemente con pequeñas concentraciones de AgNO_3 , 2×10^{-3} M o menores, es posible obtener nanopartículas

homogéneas en tamaño, utilizando concentraciones mínimas de alcohol (0,2 M) y PVA. Sin embargo, aún a pesar de obtenerse nanopartículas empleando cantidades mínimas de AgNO_3 , los análisis por difracción de electrones muestran que éstas corresponderían a óxidos, principalmente. Sin embargo, como se observó en los coloides obtenidos con PVP, al emplear concentraciones de alcohol en exceso (2 – 6 M) la presencia de plata metálica es mayoritaria.

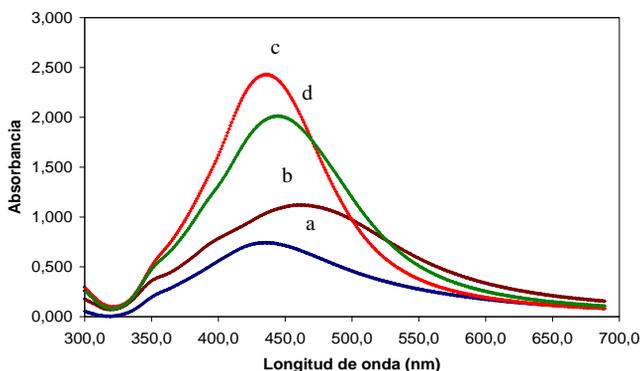


Figura 3. Espectros UV-Visible de coloides de nanopartículas de plata obtenidos a partir de las mezclas AgNO_3 – PVA y 2-propanol 0 (a), 0,1 (b); 0,2 (c) y 0,4 M (d)

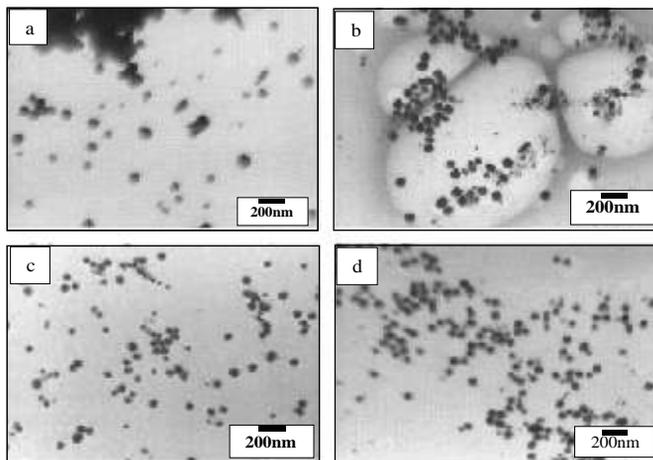


Figura 4. Imágenes MET de las nanopartículas obtenidas con las mezclas AgNO_3 – PVA y 2-propanol 0 (a) 0,1 (b); 0,2 (c) y 0,4 M (d)

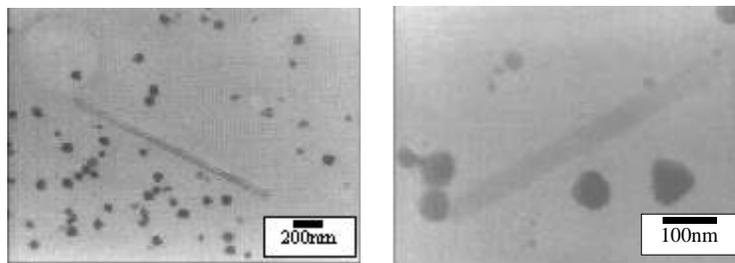


Figura 5. Imágenes MET de las nanopartículas y nanovarillas obtenidos con las mezclas AgNO_3 - 2-propanol y PVA al 1%.

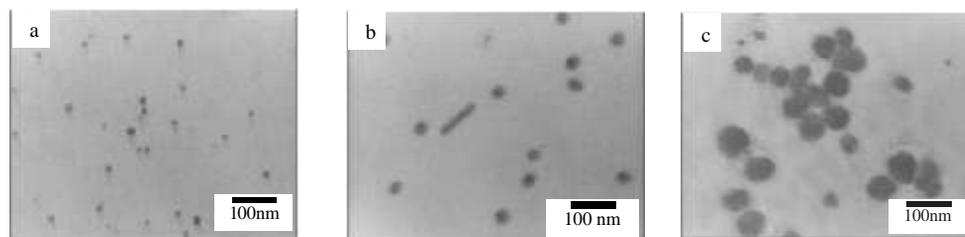


Figura 6. Imágenes MET de las nanopartículas obtenidas con las mezclas PVA, 2-propanol y AgNO_3 , 2×10^{-4} (a), 2×10^{-3} (b) y 2×10^{-2} M (c)

CONCLUSIONES

Se han obtenido nanopartículas y nanovarillas de plata y sus óxidos a partir de soluciones acuosas de AgNO_3 por efecto de la radiación gamma. En este proceso, el PVP y el PVA juegan un rol muy importante, no sólo en la estabilización de las nanopartículas, sino también en la forma de las mismas (nanoesferas, nanovarillas, etc), como parecen indicarlo las diversas estructuras obtenidas. Teniendo en cuenta que las estructuras tipo nanovarillas sólo se presentaron en los coloides estabilizados con PVA, y como lo demuestran los resultados obtenidos para las mezclas sin alcohol, podemos sugerir que las formaciones de tipo nanovarillas dependen del tipo de polímero más que de la concentración de alcohol empleado. Sin embargo, la concentración de alcohol es determinante en la formación de las nanopartículas, ya que en cantidades insuficientes se ve principalmente favorecida las formaciones de óxidos.

Por otro lado, se ha podido verificar los efectos del tamaño y distribución de tamaño de partículas, observadas por MET, en los corrimientos de las resonancias del plasmón superficial, los cuales también se reportan en otros trabajos. Finalmente, se ha encontrado que los coloides que contienen nanovarillas presentan coloraciones rojizas a diferencia de las coloraciones amarillentas características de las nanopartículas de plata.

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros M. Linares y J. Vargas por su apoyo en las actividades de irradiación gamma. Al Ing. J. Gago por su apoyo en el procesamiento de las difracciones electrónicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Kapoor S., Preparation, Characterization, and Surface Modification of Silver Particles, *Langmuir*, 1998, **14**, 1021-1025.
2. Schrand A., Braydich-Stolle L., Schlager J., Dai L., Hussain S., Can silver nanoparticles be useful as potential biological labels?, *Nanotechnology*, 2008, **19** 235104.
3. Panigrahi S., Praharaj S., Basu S., Kumar S., Jana S., Pande S., Vo-Dinh T., Jiang H., Pal T., Self-Assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13436-13444.
4. Yan W., Feng X., Chen X., Hou W., Zhu J., A super highly sensitive glucose biosensor based on Au nanoparticles-AgCl@polyaniline hybrid material, *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, **23**, 925-931.
5. Mitsudome T., Mikami Y., Funai H., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K., Oxidant-Free Alcohol Dehydrogenation Using a Reusable Hydrotalcite-Supported Silver Nanoparticle Catalyst, *Angew. chemie*, 2007, **120**, 144-147.
6. Shen J., Shan W., Zhang Y., Du J., Xu H., Fan K., Shen W., Tang Y., A novel catalyst with high activity for polyhydric alcohol oxidation: nanosilver/zeolite film, *Chem. Commun.*, 2004, 2880-2881.
7. Thomas V., Mohan M., Sreedher B., Bajpail S., A versatile strategy to fabricate hidrogel-silver nanocomposites and investigation of their antimicrobial activity., *J. Colloid and Interface Sc.* 2007, 389-395.
8. Prucek R., Kvítek L., Hrbá J., Silver colloids - Methods of preparation and utilization, *Acta Universitatis Palackianae Olomucensis, Chemica*. 2004. **43**, 59-67.
9. Wang D., Song C., Hu Z., Zhou X., Synthesis of silver nanoparticles with flake-like shapes, *Mater. Letters*, 2005, **59**, 1760-1763.
10. Rosemary M., Pradeep T., Solvothermal synthesis of silver nanoparticles from thiolates, *J. Colloid Interface Sc.*, 2003, **268**, 81-84.
11. Gaddy G., Korchev A., McLain J., Slaten B., Steirgerwalt E., Light-Induced Formation of Silver Particles and Clusters in Crosslinked PVA/PAA Films, *J. Phys Chem. B*, 2004, **108**, 14850-14857.
12. Guin D., Manorama S, J. Lavanya, Singh S., Photoreduction of Silver on Bare and Colloidal TiO₂ Nanoparticles/Nanotubes: Synthesis, Characterization, and Tested for Antibacterial Outcome, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13393-13397.
13. Yin B., Ma H., Wang S., Chen S., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles under protection of poly(N-vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8898-8904.

14. Starowicz M., Stypuła B., Bana J., Electrochemical synthesis of silver nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, 2006, **8**, 227-230.
15. Perkas N., Amirian G., Applerot G., Efendiev E., Kaganovskii Y., Vithal Ghule A., Chen B., Ling Y., Gedanken A., Depositing silver nanoparticles on/in a glass slide by the sonochemical method, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 435604.
16. Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S., Gedanken A., Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 245705.
17. Krklješ A., Marinovi -Cincovi M., Kacarevic-Popovic Z., Nedeljkovi J., Radiolytic synthesis and characterization of Ag-PVA nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 2007, **43**, 2171-2176.
18. Temgire M., Joshi S., Optical and structural studies of silver nanoparticles, *Rad. Phys. Chem.*, 2004, **71**, 1039-1044.
19. Oh S., Byun B., Lee S., Choi S., Radiolytic Synthesis of Ag-Loaded Polystyrene(Ag-PS) Nanoparticles and Their Antimicrobial Efficiency Against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*, *Macromol. Research*, 2007, **15**, 285-290.
20. Taihua Li, Hyun Gyu Park, Seong-Ho Choi, -Irradiation-induced preparation of Ag and Au nanoparticles and their characterizations, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **105**, 325-330.
21. Doudna C., Bertino M., Pillalamarri S., Blum F., Tokuhira A., Chattopadhyay S., Terry J., Radiolytic Synthesis of Bimetallic Nanoparticles with High Aspect Ratio, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, **740**, I11.2.
22. Bogle K., Dhole S., Bhoraskar V., Silver nanoparticles: synthesis and size control by electron irradiation, *Nanotechnology*, 2006, **17**, 3204-3208.
23. Cabrera J., López A., Santiago J., Síntesis de nanopartículas de plata en matrices poliméricas mediante radiación gamma, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, 2008.
24. Yu H., Xu X., Chen X., Ly T., Zhang P., Jing X., Preparation and antibacterial effects of PVA-PVP hydrogels containing silver nanoparticles, *J. Applied Polym. Sc.*, 2007, **103**, 125-133.
25. Elechiguerra J., Burt J., Yacaman M., Interaction of silver nanoparticles with HIV-I, *J. Nanobiotechnology*, 2005, **3**, 1-10.
26. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.

ANÁLISIS *IN SITU* DE LA CANTERA DE CALIZA USANDO ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA DE GAMMAS INMEDIATOS

César Zanabria^a, Rafael Medina^a, Leoncio R. Gilvonio^a, Marco Munive^b,
Óscar Baltuano^b, José L. Solís^{*b,c}

RESUMEN

Se realizó la caracterización *in situ* de las perforaciones de voladura en las canteras de Atocongo y Pucará de Cementos Lima S.A. por análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (Prompt Gamma Neutron Analysis Activation, PGNAA). Esta técnica muestrea el volumen que está alrededor de la perforación y provee resultados del análisis en tiempo real y que son representativos. Esta información es útil para determinar el modelo geofísico de la cantera. La técnica PGNAA permite obtener resultados de campo de la concentración de determinados elementos de interés tales como el SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO y SO₃. Las pruebas de campo realizadas han probado que el sistema puede ser de gran utilidad para la caracterización de las canteras de caliza.

Palabras clave: caliza, PGNAA, neutrones, rayos gamma.

IN SITU ANALYSIS OF LIMESTONE OPEN CUT MINE USING PROMPT GAMMA NEUTRON ANALYSIS ACTIVATION

ABSTRACT

In situ characterization of the blast holes has been done in Atocongo and Pucara open cut mines from Cementos Lima S.A. using prompt gamma neutron activation analysis (PGNAA). This method collects information about the ore surrounding the bore hole and gives a real time and representative results for a geophysical model of the mine. The PGNAA system gives an *in situ* estimation of SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO y SO₃. The field trials have been proved that the system could be used to characterize the limestone open cut mines.

Key words: lime stone, PGNAA, neutrons, gamma ray.

INTRODUCCIÓN

Los sondeos mecánicos son una herramienta muy importante en la exploración minera; esta técnica permite obtener muestras del subsuelo a diferentes profundidades. Su principal problema es su representatividad y en el mejor de los casos, sondeos con recuperación de testigo continuo al manipularla puede no haberse recuperado completamente. Posteriormente, estas muestras son enviadas al laboratorio para realizar los análisis respectivos usando técnicas como Fluorescencia de Rayos X, Absorción atómica, etc. Esto toma tiempo y puede producirse errores en los resultados como consecuencia de la manipulación de las muestras y

^a Cementos Lima S.A., Av. Atocongo 1440, Villa María del Triunfo, Lima

^b Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, San Borja, Lima

^c Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima. jsolis@ipen.gob.pe

debido a que la masa de la muestra analizada es de algunos gramos. No obstante, es la información más valiosa que se dispone sobre la mineralización, mientras no se llegue hasta ella mediante labores mineras. Entre las diferentes técnicas para analizar las perforaciones se tiene que el análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos (Prompt Gamma Neutron Analysis Activation, PGNA) tiene la capacidad de proporcionar una información cuantitativa "in-situ" de la ley de mineral de interés (cobre, carbón, hierro, silicio, etc.) en tiempo real y en función de la profundidad de la perforación^{1,3}. Esta información no es posible obtener mediante el análisis convencional de las perforaciones y podría ayudar a conocer mejor la distribución del mineral en la cantera y mejorar la planificación de la extracción de la misma.

Esta técnica nuclear de análisis elemental es no destructiva. Para este análisis el material se expone a un flujo de neutrones y como los neutrones carecen de carga eléctrica no sufren la acción de campos eléctricos ni magnéticos; por eso son capaces de atravesar grandes espesores del material. Cuando un neutrón choca con un átomo le cede parte de su energía mediante la acción de choques elásticos (se conserva la energía del sistema) e inelásticos (la energía del sistema se convierte en excitación interna del núcleo). Una fuente de neutrones (²⁵²Cf) emite neutrones rápidos, los cuales son frenados por los múltiples choques elásticos hasta alcanzar una energía de 0,025 eV; estos neutrones son conocidos como neutrones térmicos. La reacción más probable que se produce entre los neutrones térmicos y los núcleos es la captura neutrónica con la producción de un fotón gamma, donde el neutrón es absorbido por el núcleo produciendo un isótopo diferente (figura 1). El núcleo excitado emite una radiación gamma de alta energía al retornar a un estado de equilibrio⁵.

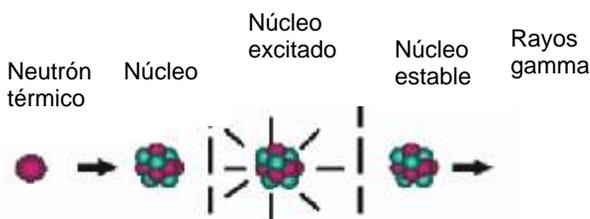


Figura 1. Esquema de la reacción nuclear de captura neutrónica⁴.

La energía de la radiación gamma es específica al núcleo y el tipo de reacción nuclear. Si la intensidad y la energía se miden con un detector espectrométrico, entonces se puede determinar el elemento y la cantidad del mismo, presente en la muestra. Los rayos gamma emitidos pueden ser clasificados como inmediatos, o retardados provenientes del decaimiento de la radiactividad inducida según el tiempo de vida media de la desintegración. La radiación gamma inmediata tiene una vida media de aproximadamente 10^{-13} s, mientras que la radiación gamma retardada se produce por el decaimiento radiactivo del isótopo excitado con un periodo de semi-desintegración del orden de segundos u horas, dependiendo del elemento. La reacción nuclear de captura neutrónica se expresa por:



La técnica PGNAA es de rápida respuesta, ya que los núcleos en estado de excitación presentan una vida media muy corta. Es un método no destructivo de análisis que presenta una baja actividad residual y es flexible a los requerimientos de las muestras; es decir, la forma química y la geometría de la muestra son relativamente irrelevantes.

Cuando los neutrones térmicos interactúan con un elemento de volumen, dV , del núcleo de un elemento x que tiene una sección eficaz de captura neutrónica macroscópica, $\Sigma_{c,x}$, entonces la probabilidad de que el fotón gamma producido sea detectado por el detector en la sonda sin dispersión está determinado por la distancia que hay entre dV y el detector, y el coeficiente de atenuación de la roca para la radiación gamma. El efecto total, en ausencia de interferencia en la perforación, se obtiene por la integración del elemento de volumen sobre una esfera de influencia, V , del sistema detector-fuente de neutrones:

$$I(l) = Q \Sigma_{c,x} / r F(l, L_s, L, \mu_r) \quad [2]$$

donde $I(l)$ es la intensidad de la radiación gamma neta a una distancia; l , de la fuente al detector en la sonda; Q es el flujo de neutrones térmicos; $\Sigma_{c,x}$ es la sección eficaz de captura neutrónica macroscópica de la roca, y F es una función de l , los parámetros neutrónicos L and L_s y del coeficiente de atenuación lineal μ_r de la roca para la radiación gamma. Usando análisis regresional se puede seleccionar un modelo que puede usarse como una aproximación para una función de respuesta muy compleja.

Esta técnica ha encontrado aplicaciones en sistemas de medida en línea y en el campo para determinar la calidad de la materia prima en la industria minera, también existen aplicaciones médicas, etc.

Este método, debido a que muestrea un gran volumen y provee un análisis en tiempo real, es particularmente útil para el monitoreo geofísico en la producción de perforaciones de exploración y de voladura. La técnica PGNAA puede ser usado en las canteras de caliza debido a que las secciones eficaces de captura de los elementos mayoritarios de la caliza son apreciables (tabla 1).

Tabla 1. Energía de la radiación gamma emitida y sensibilidad para la captura neutrónica de algunos elementos.

Elemento	Energía de las radiación gamma (MeV)	Sensibilidad
Al	7,72	0,18
Si	4,93	0,40
	3,54	0,45
Ca	6,42	0,30
H	2,23	33

sigue tabla 1...

... viene	S	5,42	0,68
	Cl	7,41	8,0
		6,62	9,4
		6,11	15
	Ti	6,76	6,9
		6,42	4,6
	V	7,16	1,4
		6,52	1,8
	Cr	8,88	1,4
		7,94	0,68
	Mn	7,24	2,9
		7,6	2,7
	Fe	7,64	1,2
	Ni	9,00	3,2
		8,53	1,5
	Cu	7,92	1,7
		7,64	0,88
	Cd	5,84	75
	Gd	6,75	328
	Hf	5,72	1,3
	Hg	5,97	29

Existen analizadores elementales comerciales en línea basados en la técnica PGNAA para el análisis de la materia prima que se usan en diferentes partes del proceso en una fábrica de cemento⁴. Sin embargo, no existen trabajos sobre el uso de la técnica PGNAA para la caracterización de la caliza en cantera. En el presente trabajo se ha explorado la aplicación del análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos en las canteras de Atocongo y Pucará de Cementos Lima S.A. Esta técnica ha logrado dar resultados de campo de la concentración de determinados elementos de interés (SiO_2 , SO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , y CaO) para la industria cementera, lo cual puede reducir los costos de producción.

PARTE EXPERIMENTAL

Para las medidas PGNAA de campo se utilizó el sistema SIROLOG de CSIRO, Exploration and mining, Australia, y consta básicamente de una sonda de medida, un cable de acero

inoxidable que se conecta a una interfase, un sistema motorizado para introducir y retirar la sonda de una perforación y todo el sistema está controlado por una computadora portátil. La figura 2 muestra el esquema del sistema SIROLOG. El radio de acción de los neutrones térmicos es alrededor 0,4 m. La sonda de medida es de 70 mm de diámetro y 1,5 m de longitud, y consta de una fuente de neutrones de ^{252}Cf de 51 MBq, un cristal $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) como detector de rayos gamma junto a un fotomultiplicador, y el respectivo blindaje. El detector BGO y la fuente de neutrones están separados por un blindaje de plomo y polietileno de alta densidad. Como la captura neutrónica se produce con neutrones térmicos, éstos son termalizados por el polietileno de alta densidad debido a su alto contenido de hidrógeno. El pico de hidrógeno a 2,23 MeV se usa para la estabilización de la ganancia de la sonda. Adicionalmente, el detector BGO está cubierto con un cilindro de aluminio recubierto con B^{10} que blindo el detector de los neutrones térmicos. La electrónica necesaria para la medida espectral de la radiación gamma está contenida junto al detector, dentro de la sonda.

El sistema está basado en la tecnología de cable simple que usa un conductor común para la comunicación y la alimentación de la sonda. Todo el sistema funciona con una batería de 12 V. El cable de acero inoxidable provee la línea de transmisión y el sistema de polea mide la profundidad por medio de un decodificador óptico. El sistema está conectado con un cable de acero inoxidable de 450 m, el cual, mediante un motor y una polea, puede introducir la sonda dentro de la perforación y retirarlo. La señal digital llega a una interfaz electrónica que está conectada a una computadora portátil. Antes de la medición se introduce la sonda en la perforación hasta el fondo, y para realizar la medición se extrae la sonda y se obtiene un espectro acumulado para cada intervalo de 10 cm. La velocidad de muestreo utilizada fue de 2 m/min. Todo el sistema se puede transportar usando una camioneta y monitorear las perforaciones en la cantera, ya que el sistema opera con una batería.

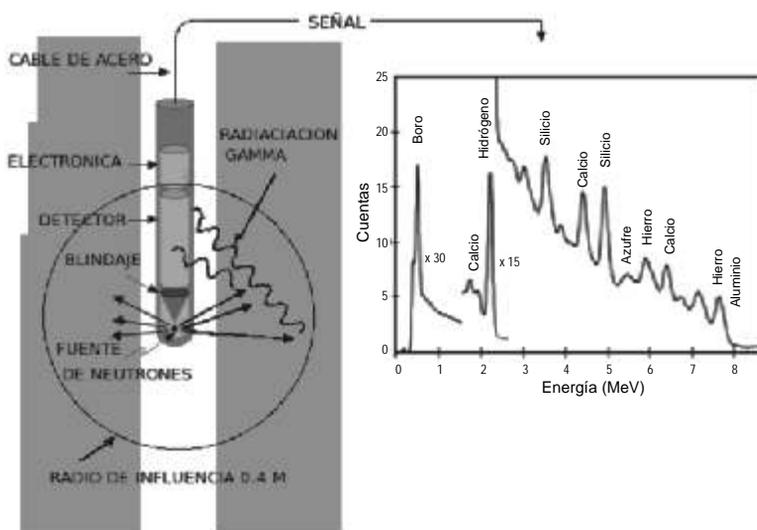


Figura 2. Esquema del sistema de análisis por activación neutrónica de gammas inmediatos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la técnica PGNAA se pueden analizar la mayoría de los elementos constituyentes de la caliza debido a que el Ca, Si, Fe, Al y S tienen un valor de sección eficaz apreciable de captura neutrónica (tabla 1). Se realizaron pruebas de banco para determinar la posibilidad de la aplicación del método PGNAA para la caracterización de la caliza de las perforaciones de voladura. Estas pruebas se llevaron a cabo en un contenedor con una geometría similar a una perforación de voladura con diferentes grados de caliza. El recipiente se llenó con 800 kg de caliza de una concentración uniforme. La tabla 2 muestra la composición química de las muestras de caliza utilizadas.

Tabla 2. Composición química de las muestras para las pruebas de banco obtenidas por FRX.

muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
m1	19,84	8,89	3,58	36,58	1,75
m4	13,68	5,26	2,31	42,23	1,52
m3	9,58	3,51	1,51	45,56	1,07
Gallo	2,59	0,47	0,47	53,10	0,49

Las medidas fueron realizadas para cada muestra con la sonda ubicada en el centro del contenedor y en un tiempo de 10 min. Las regiones de baja y alta energía del espectro obtenido se muestran en la figura 3. Se observa que los espectros obtenidos son lo suficientemente diferentes con respecto al grado de caliza que garantiza hacer pruebas de campo en las perforaciones de voladura de la cantera de Atocongo.

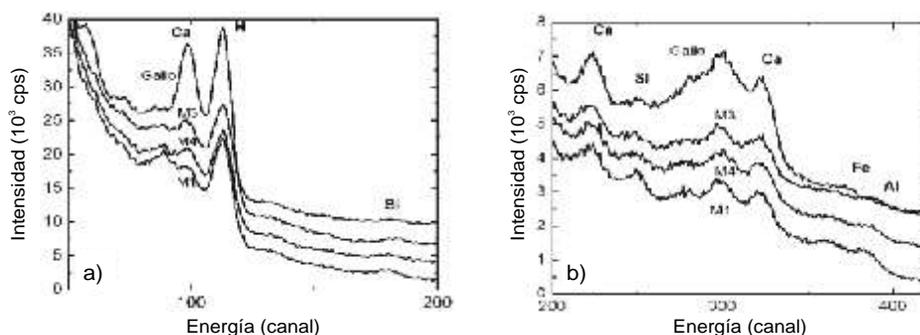


Figura 3. Espectros PGNAA de baja (a) y alta (b) energía de muestras en un contenedor de diferentes grados de caliza.

Se realizaron muestreos con el sistema PGNAA en 33 perforaciones de voladura en la cantera de Atocongo de Cementos Lima S.A. Las perforaciones fueron seleccionadas para proveer un amplio rango de grado de caliza y usando el procedimiento de rutina de recolección

de las muestras se realizaron los análisis por FRX de las mismas perforaciones en el Laboratorio de Control de Calidad de Cementos Lima. Toda la perforación (entre 9 y 13 m) fue analizada con la sonda y se recolectaron espectros PGNAA en intervalos de 10 cm. La velocidad de la sonda fue de 2 m/min para tener una buena estadística.

En la figura 4 se muestran las regiones de baja y alta energía de los espectros para toda la perforación con baja (612 y 606), media (486 y 920) y alta (222 y 232) ley de caliza. Se observa que los espectros se pueden diferenciar fácilmente en función del grado de caliza de la perforación.

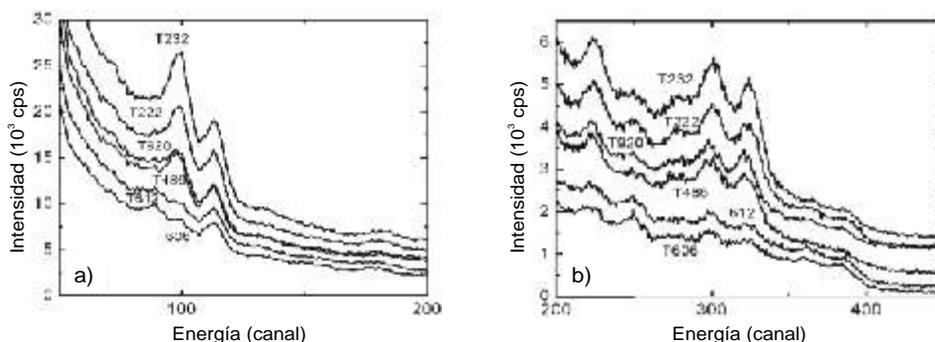


Figura 4. Espectros PGNAA de baja (a) y alta (b) energía correspondientes a diferentes perforaciones de voladura en la cantera de Atocongo.

Para la calibración del sistema se sumó todos los espectros obtenidos para cada perforación y con la ayuda de los resultados del análisis de FRX de cada perforación, se procedió a identificar las regiones de interés para cada elemento. Para la normalización de las regiones de interés se tienen los picos del H y B que siempre se tienen presente debido a que el blindaje del detector tiene estos elementos. Las regiones de interés que dieron una buena calibración se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Razones de las regiones de interés del espectro utilizados para las curvas de calibración de la sonda PGNAA.

Razón de la región de interés	elemento
Rat 1 = (310-330)/(16-28)	Ca
Rat 2 = (165-185)/(16-28)	Si
Rat 3 = (370-390)/(16-28)	Fe
Rat 4 = (370-390)/(101-121)	Ca
Rat 5 = (261-281)/(16-28)	S
Rat 6 = (285-305)/(16-28)	Fe

Para obtener la curva de calibración se utilizaron las razones de las regiones de interés para cada elemento y fueron modelados usando análisis de regresión hasta obtener el mejor ajuste con respecto a los datos de FRX. Las curvas de calibración obtenidas son:

$$\% \text{CaO} = 59,73 + 4461 * \text{Rat 1} - 3519,7 * \text{Rat 2}$$

$$\% \text{SiO}_2 = -4,63 - 5457,4 * \text{Rat 1} + 4137,6 * \text{Rat 2}$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = -3,95 + 1777,9 \text{Rat 3}$$

$$\% \text{SO}_3 = -0,34 + 27,42 * \text{Rat 4} - 81,24 * \text{Rat 5}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = -5,18 - 2533,9 * \text{Rat 6} + 2239,8 * \text{Rat 2}$$

Las curvas de calibración tienen sentido físico porque están relacionadas al elemento de interés y debido a que hay una correlación entre determinados elementos en la cantera; por ejemplo, en el caso del CaO está relacionado al Ca y el Si. En la figura 5 se muestran los resultados de análisis de las perforaciones medidos por FRX y por PGNAA para el CaO y SO₃.

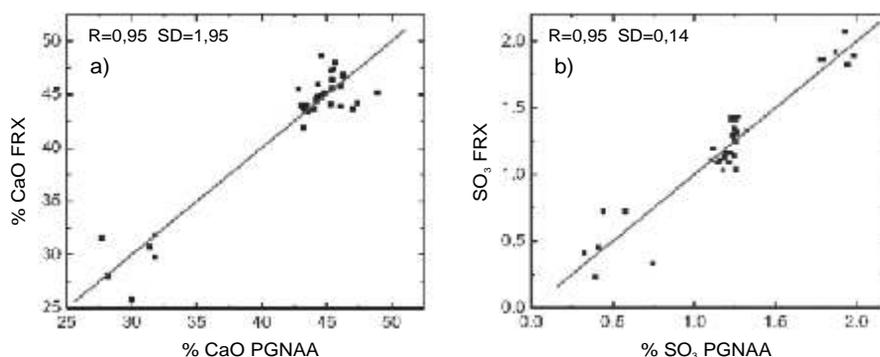


Figura 5. Correlación de las concentraciones de (a) CaO y (b) SO₃ obtenidos por FRX y calculados por PGNAA.

Se observa que hay una buena correlación entre las medidas de FRX y PGNAA para el CaO y SO₃. Curvas de correlación similares se han obtenido para el SiO₂, Fe₂O₃, y Al₂O₃. Se observa que algunos puntos no tienen buena correlación debido a que la representatividad de la muestra medida con PGNAA y FRX no es la misma. Hay que tener en cuenta el error que se comete al muestrear, ya que el dentrito es de aproximadamente 1000 kg y se tiene que obtener una muestra representativa de unos 200 g. Una vez calibrado el sistema se puede obtener información del grado de la caliza en función de la profundidad en las perforaciones de voladura (figura 6).

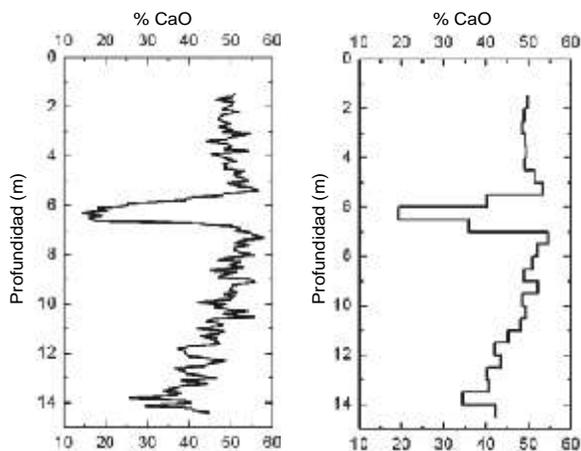


Figura 6. Perfil de la concentración de CaO en la perforación de voladura 204 de la cantera de Atocongo por cada intervalo de 10 cm y 50 cm en función de la profundidad.

El perfil de la concentración por cada 10 cm no es muy representativa debido a que la señal proviene de un radio de 40 cm; por eso se realiza la suma de los espectros cada 50 cm para obtener un perfil semicuantitativo. Esta información es adicional, debido a que en el análisis tradicional sólo se tiene un valor del grado de caliza por cada perforación de voladura. Usando la curva de calibración se obtuvo el perfil de algunas perforaciones de voladura de la cantera Pucará (figura 7).

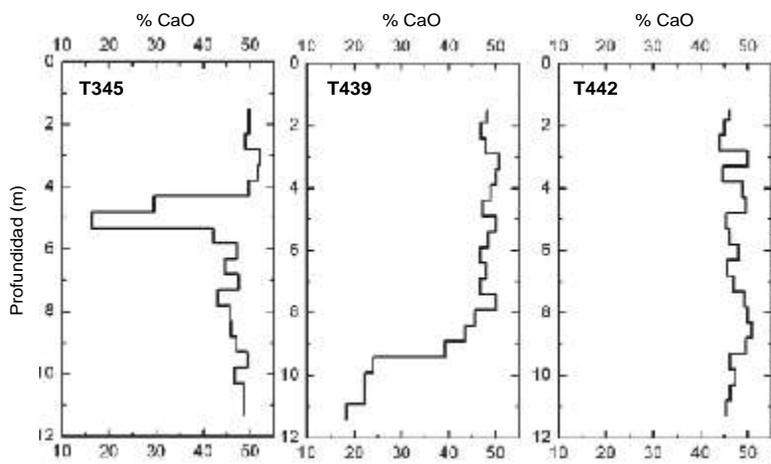


Figura 7. Perfil de la concentración de CaO de las perforaciones de voladura 345, 439 y 442 de la cantera de Pucará en función de la profundidad.

La información del perfil es muy importante cuando la veta es heterogénea, porque el error de muestreo es crítico. Esta información es muy útil para caracterizar la cantera y realizar la proyección del minado de la misma. El perfil de la concentración en función de la profundidad se puede obtener para el CaO, SiO₂, Fe₂O₃ y SO₃ (figura 8).

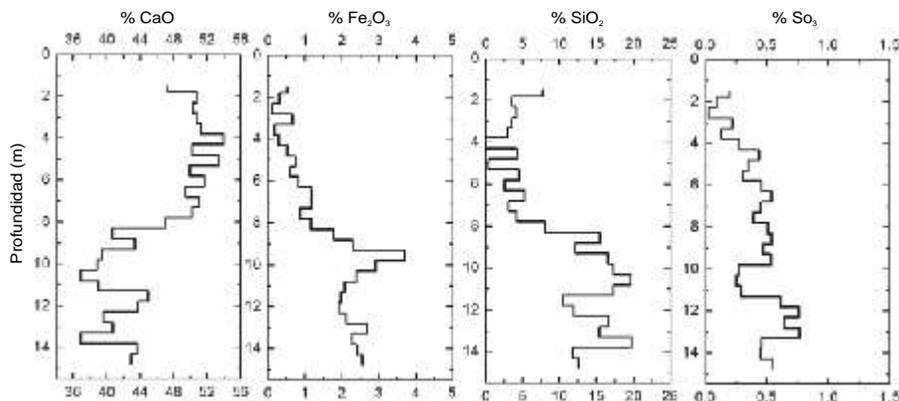


Figura 8. Perfil de concentraciones de CaO, Fe₂O₃, SiO₂ y SO₃ en la perforación de voladura 232 de la cantera de Atocongo en función de la profundidad.

Se han realizado medidas PGNAA de varias perforaciones de voladura de los proyectos 2720 y 2737. En la figura 9 se observa la variación de la concentración de CaO en función de la profundidad de algunas perforaciones de voladura del proyecto 2720; esta información es muy útil para caracterizar la veta.

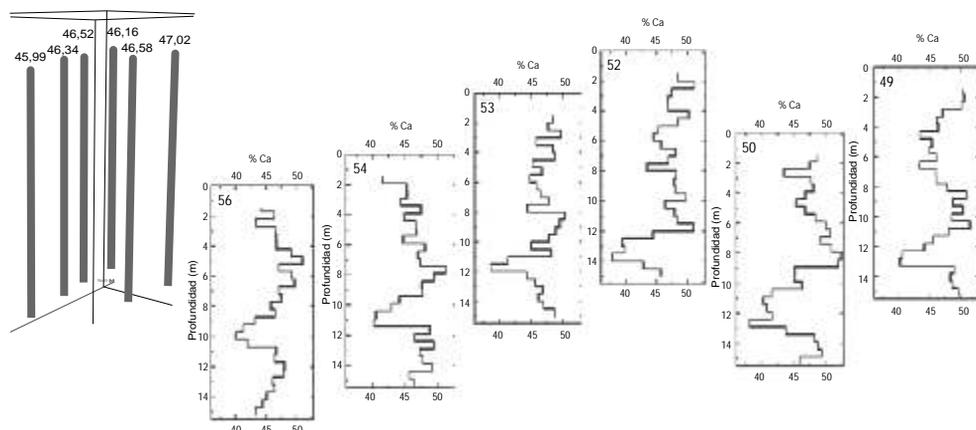


Figura 9. Perfil de las concentraciones de CaO en las perforaciones de voladura del proyecto 2720 de la cantera de Atocongo en función de la profundidad.

El perfil de las concentraciones de CaO, SiO₂, Fe₂O₃, SO₃ y Al₂O₃ en la perforación de voladura en función de la profundidad y la concentración de las mismas para la perforación se obtienen inmediatamente de terminada la medición PGNAA.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en pruebas de campo en la cantera de Atocongo y Pucará han demostrado la viabilidad de la técnica de PGNAA. Esta técnica puede determinar *in situ* la concentración de varios componentes tales como: CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, y SO₃ en la cantera. El perfil de la concentración del elemento de interés de la perforación en función de la profundidad que se obtiene con esta técnica, es una información que permite conocer cómo es la distribución del mineral de interés en la cantera y permitirá realizar una mejor proyección de explotación de la cantera. Los resultados que se obtienen son rápidos y prácticamente después de realizar la medición.

AGRADECIMIENTO

Al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento del proyecto PER/1/014 y al Dr. Jean-Louis Pinault por las discusiones fructíferas sobre la técnica PGNAA.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Borsaru and C. Ceravolo, *Nucl. Geophys.* 1994; 8: 343-350.
2. J. Charbucinski, J. Malos, A. Rojc, and C. Smith, *Applied Radiation and Isotopes*, 2003; 59: 197-203.
3. J. Charbucinski and W. Nichols, *Applied Energy*, 74, 313-322 (2003).
4. D. Leetham, *World Cement*, 2008; Enero.
5. R.L. Paul and R.M. Lindstrom, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000; 243 (1): 181-189.

CRISTALIZACIÓN DE SALES DE ARSÉNICO

María E. Taboada¹, Pía Hernández¹, Elsa Flores y Teófilo Graber¹

RESUMEN

En esta investigación, se estudia la cristalización de escorodita ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y haidingerita ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a diferentes temperaturas. La identificación de las sales es a través de espectrofotometría de absorción atómica y corroborada con difracción de rayos X (DRX). Se analiza la calidad de ambos residuos, usando el procedimiento de lixiviación para la caracterización de toxicidad (TCLP). Para llevar a cabo las cristalizaciones se mezclan los reactivos en el cristizador y se comienza la agitación por un tiempo de residencia determinado y a la temperatura deseada. Los sólidos fueron filtrados, lavados y secados. Además, se obtiene escorodita cristalina, trabajando en la cristalización en autoclave a 170°C para usarla como siembra.

De acuerdo a los resultados experimentales, se concluye que la temperatura influye considerablemente en la velocidad de reacción de la cristalización de escorodita, en la coloración de los sólidos y en la estabilidad del cristal. No es el caso de la haidingerita donde la temperatura no influye en la composición del cristal, además de no ser un residuo estable.

Palabras clave: Cristalización, sales de arsénico, equilibrio líquido-sólido, escorodita.

CRYSTALLIZATION OF ARSENIC SALTS

ABSTRACT

In this research, we study the crystallization of scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and haidingerite ($\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) at different temperatures. The identification of the salts is through atomic absorption spectrometry and verified with X-ray diffraction (XRD). We analyze the quality of both salts, using the leaching procedure for the characterization of toxicity (TCLP). To conduct the crystallizations, the reagents are mixed in the crystallizer and starts agitation for a certain length of residence and the desired temperature. The solids were filtered, washed and dried. In addition, you get crystal scorodite, working on the crystallization by autoclave at 170°C for use as seed.

According to the experimental results, we conclude that the temperature influences the speed of reaction of the crystallization of scorodite in the coloration of the solids and a stable crystal. It is not the case with the haidingerite where the temperature does not influence the composition of the crystal and not a waste stable.

Key words: Crystallization, arsenic salts, equilibrium liquid-solid, scorodite.

¹ Universidad de Antofagasta – CICITEM. Departamento de Ingeniería Química, Avenida Angamos 601, Antofagasta, Chile. mtaboada@uantof.cl

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento tóxico y cancerígeno y uno de los principales contaminantes de los procesos industriales. Por este motivo es necesario extraer el arsénico de los residuos para luego depositarlo en forma segura y estable. Una forma es la precipitación de este arsénico como arseniato férrico o arseniato de calcio. Muchas investigaciones han tratado de solucionar este problema.

Demopoulos y otros^{1,2} obtuvieron escorodita a presión ambiente a 95°C y 80°C desde soluciones concentradas de cloruro aplicando un procedimiento de sobresaturación controlada. Sin semilla se obtuvo escorodita cristalina a 95°C vía nucleación heterogénea en las paredes del reactor.

En otra investigación³, se obtuvo escorodita a presión ambiente (95°C) desde efluentes tipo sulfato a través de un estricto control del pH neutralizando con hidróxido de sodio e hidróxido de magnesio. Filippou⁴ determinó que la precipitación de arseniato a presión ambiental es afectada por la directa neutralización para un pH terminal sobre 4 lo que produce un agudo aumento en la sobresaturación de hierro y arsénico en la solución y una alta velocidad de nucleación de pequeños núcleos de fase sólida lo que produce compuestos de hierro-arsénico amorfos que no son estables para depósitos. Un control de la sobresaturación por una técnica de neutralización puede evitar la precipitación de compuestos de arsénico amorfo. En este caso, la precipitación de escorodita cristalina es inducida por la adición de semillas de escorodita en la solución rica en arsénico. Singhanía y colaboradores⁵ estudiaron el efecto de la siembra para producir escorodita a presión ambiente utilizando semillas producidas hidrotermalmente en autoclave a 160 °C y añadiéndolas a 95°C en soluciones de As(V)-Fe(III)-H₂SO₄ a temperaturas de 85 a 100°C. También se estudió el efecto de la siembra con semillas de hematita (Fe₂O₃) y yeso (CaSO₄·2H₂O). Claramente se demuestra que la precipitación de escorodita cristalina a presión atmosférica es un proceso viable. La escorodita producida por las distintas semillas es medioambientalmente estable (según la prueba TCLP). Escorodita fina hidrotermal es el mejor material para ser usado como semilla de precipitación de escorodita cristalina bajo condiciones de presión atmosféricas. Dutrizac y Jambor⁶ sintetizaron escorodita cristalina a partir de un medio con nitrato férrico a pH = 0,7 y encontraron que se necesitaba temperaturas mayores que 125°C (idealmente 160°C) para asegurar buena cristalinidad. La escorodita es soluble en agua en un rango de lixiviación de arsénico de 0,1 a 3,6 mg/L (Swash⁷, Krause Ettl⁸, Singhanía⁵).

Por otra parte, es muy común el uso de cal (CaO) para tratar los desechos industriales de arsénico. Swash⁷ estudió los arseniatos de calcio y encontró que a temperaturas menores que 100 °C y a pH 6, se forma CaHAsO₄ hidratados cristalinos como haidingerita (CaHAsO₄·H₂O) que se forma a 50°C y farmacolita (CaHAsO₄·2H₂O) que se forma a 20°C. A temperaturas mayores a 100°C los sólidos tienen poca hidratación de agua por lo tanto se forma weilita mineral (CaHAsO₄). La prueba TCLP para estos arseniatos de calcio concluye que son solubles en agua con un rango de lixiviación de arsénico de 900 - 4400 mg/L.

En esta investigación, se estudia la cristalización de escorodita (FeAsO₄·2H₂O) y haidingerita (CaHAsO₄·H₂O) utilizan los datos de equilibrio de fases obtenidos por los autores, a diferentes temperaturas y se analiza la calidad de ambos residuos, usando la prueba TCLP.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Todos los reactivos usados en la investigación son de grado analítico. Se utiliza: pentóxido de arsénico (As_2O_5), carbonato de calcio (CaCO_3), hidróxido de sodio (NaOH), sulfato férrico hidratado ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) y agua ultra-pura (conductividad $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$) obtenida pasando agua destilada a través de un equipo de cartuchos ultra puros Millipore. El hidróxido férrico se obtiene antes de cada experimento por la reacción de NaOH con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, esto debido a que se requiere $\text{Fe}(\text{OH})_3$ activo y el comercial no cumple este requisito.

Equipos y procedimiento experimental

Las cristalizaciones se llevaron a cabo en un cristizador de vidrio encamisado de 250 cm^3 , con tapa. Por la camisa transita agua a la temperatura deseada, usando un baño termostático y la solución en el cristizador, es agitada magnéticamente.

Para la cristalización de escorodita se mezcla en el cristizador $\text{Fe}(\text{OH})_3$, As_2O_5 y agua, y para haidingerita, se mezcla CaCO_3 , As_2O_5 y agua. Para los dos sistemas, las concentraciones de los reactivos se determinan según proporciones dadas por los diagramas de fases en las zonas de cristalización respectivas, obtenidas por los autores. Ambas soluciones reaccionan en el cristizador y son calentadas a la temperatura deseada mientras se agita magnéticamente. Al finalizar el tiempo de residencia, las suspensiones se filtran al vacío, se mide el pH a los líquidos, el sólido es lavado con agua destilada, secado y dejado en la desecadora hasta peso constante.

La experiencia realizada en autoclave para escorodita posee el mismo procedimiento anterior con la diferencia que la temperatura a trabajar es 170°C .

La distribución de tamaño de partículas para las experiencias se determina a través de un analizador automático de distribución centrífuga de tamaño de partícula.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de cristalización de haidingerita

Se trabaja a dos temperaturas distintas (50 y 70°C) y con distintos tiempos de residencia.

Efecto de la temperatura

Según los resultados experimentales, la temperatura no influye en la composición del sólido ya que a las dos temperaturas trabajadas se obtuvo haidingerita. Tampoco influye en la estabilidad del cristal ya que a las dos temperaturas la prueba TCLP fue muy alta, determinando que el arsénico es fácilmente lixiviado.

Efecto del tiempo de residencia

Se realizaron tres pruebas con distintos tiempos de residencias: 2 horas, 3 horas y 3 días. Ambos sólidos fueron analizados, coincidiendo en sus composiciones, y el análisis DRX confirma que ambos son haidingerita, por lo tanto un tiempo de residencia mayor a 2 horas no

se justifica para obtener el mismo cristal. Se diferencian en los resultados TCLP, ya que a mayor tiempo de residencia, la lixiviación de arsénico es menor.

Prueba TCLP

Se confirma que estos cristales no son residuos seguros, debido a que el arsénico presente en el cristal es fácilmente lixiviado, entregando una alta concentración de arsénico en solución, que varía de 1100 a 3320 mg/L.

Tamaño de partícula

Para ambas temperaturas, se determina el tamaño medio de los cristales obteniendo 26,1 μm para el sistema a 50°C y 32,8 μm para 70°C. No puede descartarse la aglomeración.

Análisis de los difractogramas

En la figura 1, se muestra el difractograma del cristal obtenido a 50°C. Se compara el patrón del mineral de haidingerita con el cristal obtenido.

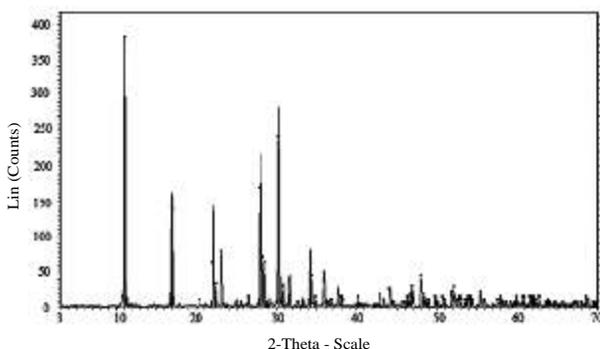


Figura 1. Difractograma a 50°C.

Se puede ver que los picos coinciden con el patrón de haidingerita

Estudio de cristalización de escorodita

Se trabaja a tres temperaturas distintas (50, 70 y 95°C) y con distintos tiempos de residencia.

Efecto de la temperatura y TCLP

Según los resultados experimentales la temperatura está directamente relacionada con la velocidad de reacción del sistema ya que a menor temperatura, el tiempo de residencia requerido para obtener escorodita es mayor, entre 3 y 7 días, en oposición a la reacción que ocurre a 95°C, donde el tiempo de residencia baja considerablemente a 3 horas para obtener el mismo mineral. La temperatura tiene un efecto positivo en la cinética de la precipitación de escorodita.

Además, esta variable juega un rol muy importante en los resultados de la prueba TCLP. A medida que aumenta la temperatura de cristalización, el cristal de escorodita, es más estable; varía entre 400 mg/L a 50°C a 100 mg/L de As a 95°C. No obstante, estos cristales obtenidos experimentalmente no pasaron la prueba TCLP de 5 mg/L de As en solución.

Escorodita producida en autoclave

El cristal producido en autoclave a 170°C, entrega un resultado de TCLP de 21 mg/L de As en solución. Estos cristales son más estables según la prueba TCLP, obteniéndose una lixiviación de As en solución mucho menor que las obtenidas con los cristales a temperaturas menores a 100°C. Se confirma la estabilidad de la escorodita a medida que la temperatura de cristalización aumenta. El cristal producido en autoclave es el más estable de todos debido a su baja solubilidad en la prueba realizada y es apto para ser usado como siembra.

Tamaño de partícula

Para distintas temperaturas, se determina el tamaño medio de los cristales, obteniéndose 10 µm para el sistema a 50°C, 21 µm para 70°C, 18,1 µm para 95°C y 9,8 µm para 170°C. No se observa efecto de la temperatura de la cristalización sobre el tamaño medio. Este resultado muestra que el tamaño del cristal producido en autoclave es bajo, lo que puede deberse a la agitación que en este caso es mecánica.

Análisis de los difractogramas

En las figuras 2, 3, 4 y 5 se muestran los difractogramas de los cristales obtenidos a diferentes temperaturas. Se compara el patrón del mineral de escorodita con los cristales analizados.

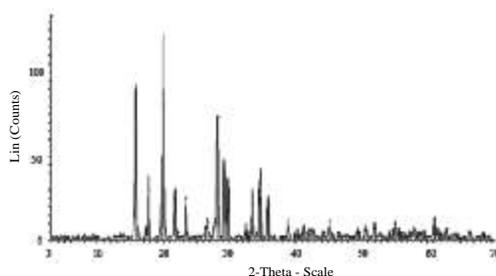


Figura 2. Difractograma a 50°C

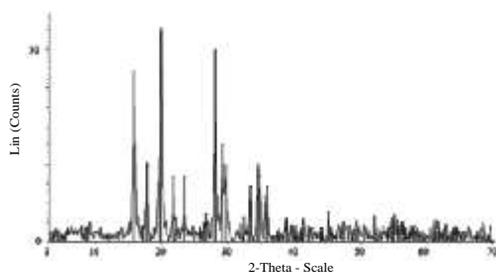


Figura 3. Difractograma a 70°C

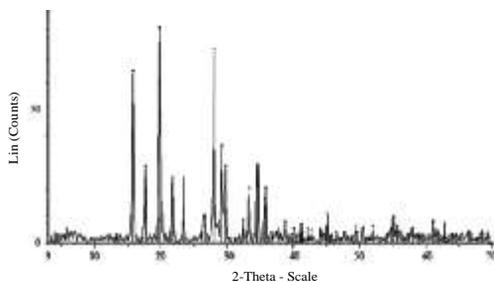


Figura 4. Difractograma a 95°C

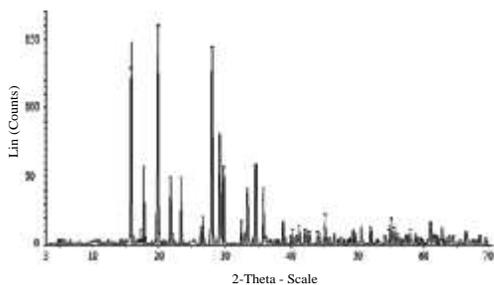


Figura 5. Difractograma a 170°C

Se puede ver que a las diferentes temperaturas, los picos coinciden con el patrón de escorodita.

Aplicación industrial

A través de este estudio, se propone un proceso para extraer el arsénico en solución como un cristal de escorodita. El diagrama de flujo del proceso se muestra en la figura 6:

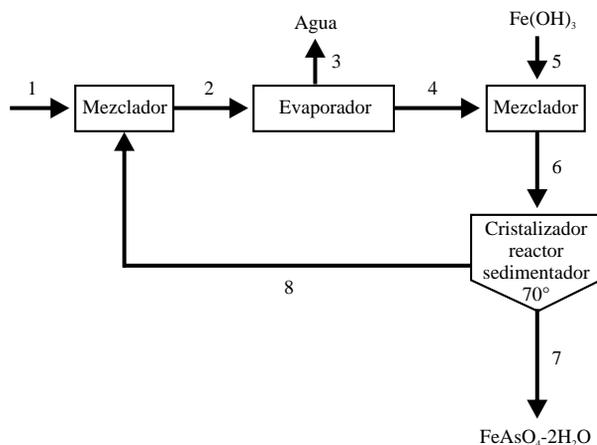


Figura 6. Diagrama de flujo para obtener escorodita a 70°C, a partir de una solución de alimentación con concentraciones industriales de As.

CONCLUSIONES

Para los cristales de haidingerita, la temperatura no influye en la composición del cristal. Se concluye, además, que el tiempo de residencia puede ser de 2 horas para obtener haidingerita a ambas temperaturas. Según la prueba TCLP, este mineral no es un residuo seguro debido a su alta lixiviación de As que varía entre 1100-3320 mg/L. El difractograma confirma la fase cristalina.

La temperatura y la presión influyen en la velocidad de reacción de la cristalización de escorodita, también influye en la coloración de los sólidos obtenidos y en la estabilidad del cristal debido a que la prueba TCLP, entrega un resultado igual a 21 mg/L de As lixiviado a 170°C que no se consiguió a menores temperaturas. Los difractogramas confirman que los sólidos son escorodita.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Conicyt por el financiamiento al proyecto Fondecyt 1041869 y al Centro de Investigación CICITEM.

BIBLIOGRAFÍA

1. G.P. Demopoulos, D.J. Droppert, G. Van Weert (1995). "Precipitation of crystalline scorodite from chloride solutions", *Hydrometallurgy* 38, pp. 245-261.
2. D.J. Droppert, G.P. Demopoulos, G.B. Harris (1996). "Ambient pressure production of crystalline scorodite from arsenic-rich metallurgical effluent solutions", EPD Congress, TMS, p 227.
3. G.P. Demopoulos (1996). "Effluent treatment by crystallization", Clean technology for the mining industry.
4. D. Filippou, G.P. Demopoulos (1997). "Arsenic immobilization by controlled scorodite precipitation", JOM, pp 52-55.
5. S. Singhanía, Q. Wang, D. Filippou, G.P. Demopoulos (2005). "Temperature and seeding effects on the precipitation of scorodite from sulfate solutions under atmospheric-pressure conditions", *Metallurgical and Materials transactions B*, pp 327-333.
6. J.E. Dutrizac y J.L. Jambor (1987). "The behaviour of arsenic during jarosite precipitation: arsenic precipitation at 97°C from sulphate and chloride media", *Can. Metall. Quart.* 26, 91- 101.
7. P.M. Swash y A.J. Monhemius (1995). "Synthesis, characterization and solubility testing of solids in the Ca-Fe-AsO₄ system". Sudbury '95 - Mining and the Environment, CANMET, Ottawa, Canadá.
8. E. Krause y V.A. Ettel (1987). "Solubilities and stabilities of ferric arsenates. Crystallization and Precipitation", Pergamon Press, New York, NY, U.S.A., 195-210.

INFORMACIONES

CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA “75 AÑOS DE LA SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ” XXIV CONGRESO PERUANO DE QUÍMICA

Estos congresos se llevaron a cabo del 13 al 17 de octubre último en la ciudad del Cusco. Fueron organizados por la Sociedad Química del Perú y la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco. Una característica de estos eventos fue la gran afluencia de profesionales de las ciencias de la química y estudiantes de las mismas. La preparación de estos congresos y su desarrollo estuvo a cargo de un Comité Nacional de Organización presidido por la Dra. Olga R. Lock Sing.

Conferencias magistrales

Se dictaron 33 conferencias magistrales por reconocidos investigadores del sector académico y empresarial de diferentes países: Argentina (04), Alemania (01), Brasil (02), Chile (02), España (07), EE.UU. (04), Francia (02), Inglaterra (01), Italia (01) México (04), Suiza (01), Perú (04).

Trabajos de investigación y conclusiones sobre los mismos

En lo que respecta a los trabajos de investigación se recibieron alrededor de 450 resúmenes. De ellos, 28 son del área temática Enseñanza de la química, 94 de la Química como ciencia básica, 65 de Química ambiental, 112 de Productos naturales, 33 de Química para la vida, 20 de Química industrial e Ingeniería química, y 83 de Nanotecnología y Ciencia de los materiales.

Estos resúmenes, por países fueron (%): peruanos (27,4) chilenos (22,0), colombianos (15,0) venezolanos (10,9), brasileños (8,8), argentinos (7,9), mexicanos (3,6), y otros, por autores españoles, cubanos, estadounidenses, suizos, costarricenses y hondureños. Los trabajos completos, correspondientes a estos resúmenes, fueron exhibidos en forma de posters, durante los cuales interactuaron los autores y el público asistente.

Todos estos trabajos fueron evaluados por la Comisión Científica dirigida por el Dr. Mario Ceroni Galoso.

- En el área temática de la “Enseñanza de la Química” (EQ) se han presentado trabajos que involucran el ámbito de la educación superior, en su mayoría; aunque hay también algunos estudios relacionados con la educación a nivel secundario y preuniversitario. Asimismo, aquellos que abordan la enseñanza de la química en jóvenes y adultos, y en estudiantes con discapacidad visual. Otros, se refieren a la aplicación de las metodologías interactivas, las que permitirán el desarrollo de habilidades y capacidades para el aprendizaje autónomo y colaborativo. También se presentaron trabajos para el diseño de equipos sencillos para las prácticas de laboratorio, reconociéndose que,

lamentablemente, en muy pocos centros de nivel secundario se desarrollan las prácticas y menos aún en algunos centros universitarios, que cuentan con escaso material de laboratorio y reactivos químicos.

- En el área temática de la “Química como ciencia básica” (QCB) un gran porcentaje de los trabajos estuvieron orientados a la síntesis y caracterización de nuevos compuestos orgánicos u organometálicos, los que fueron ensayados para determinadas acciones farmacológicas; entre ellas la actividad antifúngica, anticancerígena, antidiabética, antiparasitaria y citotóxica. Otros estuvieron orientados a diseñar o implementar diferentes técnicas analíticas para evaluar nuevos productos u otros existentes en el mercado, pero cuyas técnicas analíticas propuestas no pueden ser fácilmente aplicadas, ya sea por carecer del equipamiento adecuado o los reactivos necesarios.
- En el área de “Química ambiental” (QA) se plantearon diversas técnicas analíticas para la detección de algunos contaminantes en aguas, suelos y alimentos, así como metodologías para el tratamiento de efluentes, resultantes de la industria textil, farmacéutica y alimentaria, principalmente. Igualmente, se ensayaron nuevos materiales para la remoción de contaminantes, entre ellos, bacterias, algas, líquenes, cactus, y otros desechos agrícolas.
- En la de “Productos naturales” (PN) casi el 50% del centenar de trabajos estuvo orientado al estudio fitoquímico y al ensayo de actividades, especialmente la actividad antioxidante, aplicando diferentes modelos. En otros, se aislaron y caracterizaron alcaloides, triterpenos, sesquiterpenespirolactonas, flavonoides, etc., aplicando diversas técnicas cromatográficas y espectroscópicas. Asimismo, otros estuvieron orientados a realizar conversiones semisintéticas, y a evaluar comparativamente diferentes muestras, por ejemplo, para su contenido de aceite esencial, su contenido de polifenoles, o de algún otro metabolito secundario.
- En la de “Química para la vida” (QV) los trabajos estuvieron orientados a la determinación de algunos nutrientes en alimentos; a los análisis de elementos u sustancias tóxicas en sangre y orina, a la síntesis de nuevos fármacos, etc.
- En el área de “Química industrial e ingeniería química” (QI) se presentaron trabajos para el desarrollo de algunos procesos con el objeto de mejorar la calidad de algunos productos, para el ahorro de energía, para mejorar las propiedades termomecánicas en nuevos productos, para la utilización de nuevos catalizadores, para la extracción de metales utilizando nuevas metodologías, y el diseño y construcción de una columna de destilación discontinua.
- En la de “Nanotecnología y Ciencia de los materiales” (NCM), se presentaron la síntesis de una variedad de compuestos, algunos de los cuales fueron ensayados para comprobar su actividad como catalizadores y que sean más económicos, más fáciles de preparar y más amigables con el medio ambiente. Otros, fueron ensayados en técnicas de análisis para el reconocimiento de especies iónicas y neutras y en voltamperometría; otros, para su aplicación en ciertas reacciones químicas como epoxidación, hidrogenación, oxidación, transesterificación, combustión, entre otras.

- También otros nuevos compuestos fueron utilizados en la adsorción de algunas sustancias fenólicas, de colorantes de efluentes textiles, de metales como plomo, cadmio, zinc, entre otros, así como en otros diferentes usos: como material de refuerzo en termoplásticos, como sustituto óseo, como material de uso dental, como copolímeros, como fillers en adhesivos, como sensores electrónicos, como nuevos materiales con propiedades ópticas o con propiedades magnéticas. Asimismo se prepararon diversos hidrogeles, productos de combinación de sustancias orgánicas/inorgánicas, nanomateriales varios, y reciclado de desechos agrícolas y de otros materiales para la obtención de nuevos productos.

Cursos, talleres, foros y mesas redondas. Conclusiones sobre los mismos

Se dictaron 10 cursos y talleres. También se organizaron 03 foros y 03 mesas redondas. Los foros y mesas redondas abordaron temas actuales en el quehacer de los químicos:

- En el Foro de “Responsabilidad Social Empresarial” (RSE) se discutió sobre los esfuerzos que aún deben hacerse para que las empresas adopten las prácticas pertinentes a ello, aunque hay casos aislados de excelente manejo hacia las comunidades en las que estas empresas están ubicadas. Asimismo, se puntualizó que los profesionales de la química deben familiarizarse e involucrarse con las nuevas tendencias de RSE desde sus estudios universitarios.
- En el Foro de “Retos y Oportunidades de Negocios en Química”, se enfatizó en la importancia de la investigación química para el desarrollo industrial y económico de un país, posibilitando con ello el desarrollo de nuevos productos e innovaciones tecnológicas para hacer competitivo al país. Se insistió en una mayor inversión en Ciencia y Tecnología en el Perú, ya que la inversión a la fecha es apenas del 0,15 % del PBI, mientras que otros países vecinos lo hacen en un porcentaje mayor. Y aunque el Perú está en una posición óptima, con una buena oferta exportable, es indispensable dar el valor agregado a muchos de sus productos, especialmente los referidos a la agroexportación.
- En el Foro “Biodiversidad, Energía Renovable y no Renovable”, Contaminación, Cambio Climático y Medio Ambiente, se recordó que el Perú es un país megadiverso y como tal es muy sensible a los impactos negativos generados por el cambio climático, por las actividades industriales y comerciales, y por las acciones del hombre, en general, así como a los manejos inadecuados de los residuos domésticos.
- El uso sostenible de los biocombustibles se orienta principalmente al autosostenimiento del pequeño agricultor y no a la producción industrial por los diversos impactos socioeconómicos que genera.
- En el sector minero existe una normatividad regulatoria ambiental abundante, pero aún no se aprecia su efectividad; debiendo tenerse en cuenta que algunas de ellas requieren alguna actualización.
- La Mesa Redonda, “La Química como Medio de Conexión entre la Ciencia y la Sociedad”, se muestra la preocupación por la percepción negativa que tiene la química en la sociedad y el poco interés vocacional por las carreras relacionadas con las ciencias

básicas, entre ellas la química. Todo ello como consecuencia del desconocimiento acerca de los usos y beneficios de esta ciencia, por lo que se hace necesario iniciar o fortalecer acciones tanto a nivel nacional como internacional vinculadas con la responsabilidad empresarial, gubernamental y académica y que tienen como instrumento clave en la educación de todos los niveles. Es necesario el cambio de concepción de la química, presentarla con una visión integradora en el que se reconozca su vinculación y su aporte a otras áreas del conocimiento, como las artes, la cultura, la tecnología, de tal modo que se haga visible su identidad como ciencia central. Para ello se comentó sobre los programas Green Chemistry, Química Sustentable, y Haciendo Ciencia en la Escuela. Es necesario e importante definir el perfil del químico en el Perú.

- En la Mesa Redonda sobre “Verdades y Mitos de la Coca”, se enfatizó en la necesidad e importancia de realizar mayores estudios con rigurosos protocolos de investigación que demuestren con evidencia científica las propiedades difundidas respecto a la coca. Se destacó el uso tradicional de la coca a través de la historia y se dio a conocer las diferentes políticas que asume el gobierno sobre su uso y manejo.
- En la Mesa Redonda sobre “Confiabilidad de los Resultados Analíticos” se compartieron las ideas que se trataron en el Taller señalado anteriormente, efectuándose a su vez en la necesidad de la acreditación de los laboratorios de análisis para generar mayor confianza a los análisis químicos de nuestros productos tanto de uso interno como de exportación.

El libro de Resúmenes (610 páginas), muy bien presentado, fue preparado por el director de publicaciones, Ing. Quim. Manuel Otiniano Cáceres.

La Sociedad Química del Perú reconoce la gran labor desarrollada por la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, coorganizadora de estos congresos, a través de la Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas. Fueron muchos los profesores y estudiantes del departamento de Química que colaboraron en el buen desarrollo de estos congresos; mencionaremos a los doctores Darwin Wiese Mujica, vicepresidente del Comité Organizador y Emma Urrunaga Soria, directora de Organización. Vaya a través de ellos, nuestro agradecimiento a todo el equipo.

Igualmente, la SQP se felicita por el acierto al proponer a la Dra. Olga Lock Sing como presidenta del Comité organizador de estos congresos. A Ud. Doctora, y por su intermedio a todos los componentes de dicho comité, felicitaciones por el éxito alcanzado y ¡muchas gracias!

Homenaje a la SQP, en su 75° Aniversario de Fundación

Durante la clausura del Congreso Iberoamericano Química y XXIV Congreso Peruano de Química, celebrado en la ciudad del Cusco, se rindió un sentido homenaje a la Sociedad Química.

Por su parte la Sociedad Química del Perú hizo entrega de la colección completa de su Boletín – Revista, desde el N°1 (1934) al N° 3 (2008) al Dpto. de Química de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco.

Discurso de la presidenta del comité nacional de organización, Dra. Olga Lock, en la inauguración del Congreso Iberoamericano de Química

Sr. Dr. René Concha, ViceRector Administrativo de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco; Sra. Magister, Leonarda Ayarza, Regidora de la Municipalidad del Cusco; Sr. Dr. Juan León Cam, Presidente de la Sociedad Química del Perú; Sr. Ing. Darwin Wiese, Vicepresidente del Congreso Iberoamericano de Química: 75 Años de la SQP.

Señoras y señores conferencistas, señoras y señores, amigos todos.

El Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú, SQP, en su sesión del mes de enero del presente año, tomó el acuerdo de designarme como Presidenta del Congreso Iberoamericano de Química: 75 Años de la Sociedad Química del Perú, y del XXIV Congreso Peruano de Química, los que serían organizados conjuntamente con la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, UNSAAC.

Se inició la organización comprometiendo la participación a colegas a conformar el Comité Nacional de Organización y las diversas comisiones, al mismo tiempo que la UNSAAC propuso a sus docentes de la Facultad de Ciencias Químicas, Físicas y Matemáticas que formarían parte del mismo.

Debemos mencionar que la Sociedad Química del Perú tiene en su haber la organización de diversos eventos internacionales, habiendo justamente organizado un Congreso Iberoamericano de Química en el año 1983 con motivo de sus Bodas de Oro, y ahora organiza el siguiente Congreso Iberoamericano con motivo de sus 75 Años de creación institucional, y en esta oportunidad lo organiza conjuntamente con la tricentenaria Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco, la que con esa participación rinde un merecido homenaje a nuestra institución y refuerza las acciones conjuntas entre la SQP y el sector académico. Otros dos eventos de esta envergadura fueron realizados en los años 1973 y 2000, estos fueron los Congresos Latinoamericanos de Química en sus versiones XIII y XXIV, y como parte de nuestra membresía en la Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas, FLAQ.

Los Congresos Iberoamericano de Química: 75 Años de la Sociedad Química del Perú y XXIV Congreso Peruano de Química, se realizan bajo el lema QUÍMICA y SOCIEDAD y presenta 36 conferencias ofrecidas por prestigiosos científicos de 15 países de América Latina, El Caribe, Estados Unidos de América y Europa, lo que para nosotros significa un ALCUE-QUIM.

Se han considerado diversas temáticas como la Enseñanza de la Química, la Química como Ciencia Básica, Productos Naturales, Química Ambiental, Química para la Vida, Química Industrial e Ingeniería Química, y Nanotecnología y Ciencia de los Materiales.

Las diversas Mesas Redondas, Cursos de Actualización y Talleres que dictarán reconocidos académicos visitantes, versan sobre estos temas y otros afines.

Los temas considerados en los Foros, son de actualidad para nuestros países iberoamericanos preocupados por nuestra biodiversidad, el medio ambiente, la energía, la minería, la responsabilidad social empresarial, y los retos y oportunidades de negocios en química frente a los tratados de libre comercio.

Esta variedad de temas ha despertado el interés de docentes y estudiantes, habiéndose presentado más de cuatrocientos trabajos de investigación los que serán presentados bajo la modalidad de panel durante tres días, estando los autores deseosos de compartir sus resultados, de intercambiar experiencias y lograr cooperaciones futuras.

Químitec 2008, será el punto de encuentro para fabricantes, representantes, distribuidores y usuarios de la tecnología química más avanzada. Se ofrecerán asimismo charlas sobre diversas técnicas usuales en los laboratorios químicos.

El programa de actividades sociales incluye las ceremonias de Inauguración y de Clausura, el encuentro con la cultura viva y un espectáculo folklórico.

Durante los Congresos estaremos llevando a cabo las reuniones del Colegio de Químicos del Perú, del Colegio de Ingenieros Químicos a través de su Capítulo de Químicos y de la Asociación Peruana de Facultades y Escuelas de Química e Ingeniería Química, y de la Sociedad Química del Perú, instituciones involucradas con el quehacer químico que trataran la problemática de nuestras profesiones, la currícula, la investigación científica y tecnológica, la relación entre la empresa y universidad, entre otros temas de interés nacional.

Han sido varios meses de ardua labor, para nosotros, integrantes del Comité Nacional de Organización, y debo en forma personal reconocer la tarea realizada por el Comité Científico y por cada una de las diversas comisiones encargadas de los Foros, de las Mesas Redondas y Cursos. La Comisión de Publicaciones nos hace entrega, asimismo, del Libro de Resúmenes y del Programa General de Actividades. A la Universidad Nacional de San Antonio del Cusco, por compartir con la Sociedad Química del Perú, este reto de convertir a nuestro país durante cinco días en un espacio científico donde la QUÍMICA será la estrella a la que debemos reconocer su importancia en nuestra sociedad. Vaya para todos ellos mi sincero agradecimiento y hacerles saber que su concurso ha sido trascendental para presentarles estos eventos que esperamos colme vuestras expectativas.

Igualmente a los docentes y profesionales de las universidades del país y del sector productivo y comercial. Muy agradecidos.

Y demás está decir, a las señoras y señores conferencistas que han dejado de lado por unos días su quehacer en su universidad o su empresa para compartir con nosotros estos días y transmitirnos sus experiencias. Así como a todos ustedes damas y caballeros, profesionales y estudiantes, que con vuestra participación han dado realce a estos eventos y se han convertido en los principales actores de esta Fiesta Iberoamericana de la Química. Nuestro saludo y agradecimiento.

Y finalmente, pero no menos importante, es mi agradecimiento a mis familiares, especialmente a mis hijos y nietos, por permitirme utilizar buena parte de mi tiempo en estos últimos nueve meses en la organización de este evento, dejando de compartir con ellos muchos momentos familiares. Los quiero.

Así como a Dionisio, a quien muchos de los presentes conocieron, que si el Señor no se lo hubiera llevado estaría ahora con nosotros disfrutando de este evento y de vuestra compañía.

Discurso del Dr. Mario Alva, en la ceremonia de homenaje a la Sociedad Química del Perú, por su 75 aniversario

En primer lugar, deseo agradecer a la Comisión organizadora del Congreso el alto honor que me ha conferido al designarme para pronunciar unas breves palabras de homenaje a la Sociedad Química del Perú, en representación de las delegaciones nacionales que han asistido a este Congreso Iberoamericano de Química.

Cumplir 75 años de vida institucional constituye un importante jubileo en la vida de cualquier entidad. Pero adquiere relevante importancia, cuando se trata de una institución científica y sin fines de lucro que se ha consagrado, a través de varias generaciones a la difusión de las ciencias químicas, al fomento de la investigación científica y a cohesionar el espíritu de fraternidad entre todos a aquellos que hemos elegido las ciencias químicas como estilo de vida y como credo científico a lo largo y ancho de la patria peruana.

Por tan importante motivo, esta noche, los químicos peruanos, venidos desde los cuatro suyos de nuestra patria, acompañados de nuestros colegas y amigos iberoamericanos, nos hemos congregado en esta aula magna, de tanta tradición, ubicada en Cusco, en el ombligo del mundo, y capital histórica de nuestra patria antigua, para rendir homenaje a la Sociedad Química del Perú, al celebrar tres cuartos de siglo de ininterrumpida y fructífera labor institucional.

Nosotros, los químicos peruanos pertenecemos a diferentes áreas de desempeño profesional. Algunos somos químicos, otros ingenieros químicos, químicos farmacéuticos, bioquímicos, biólogos, educadores y muchos otros profesionales que compartimos nuestra labor profesional con el amor por nuestra ciencia y que hoy unimos nuestras voces en un canto de homenaje a nuestra Sociedad.

1933, año de la fundación de la Sociedad Química del Perú. El mundo de entonces se encontraba abatido por las consecuencias de la gran depresión económica que asoló al gigante del norte. La crisis económica de aquella época trajo profundos cambios económicos y políticos en Latinoamérica. En nuestro país, significó la caída del Gobierno del Presidente Leguía y la instalación de un régimen militar que ocasionó graves conflictos sociales, incluyendo el derramamiento de sangre y más de una revolución en nuestra patria.

Octubre de 1933, mes morado en la tradición religiosa peruana. Sobre todo en Lima, la ciudad capital, en la que la población rinde fervoroso homenaje a la Imagen del Señor de los Milagros. Y aunque una bien conocida novela peruana reza que “En Octubre no hay Milagros”, en aquel mes de Octubre de 1933, en medio de aquél clima de convulsión política y fervor religioso, ocurrió el milagro científico de la fundación de nuestra bien amada Sociedad Química del Perú. El día séptimo de aquél mes de Octubre, dos químicos visionarios, los Doctores Fortunato Carranza y Víctor Cárcamo concibieron la idea primigenia de la creación de una institución que agrupara a los químicos de nuestro país.

Bajo el entusiasmo incontenible de los gestores, un grupo de preclaros profesionales químicos, dedicados a la docencia universitaria y a otras actividades laborales se reunieron en una Sesión Preliminar el día 17 de dicho mes, a las 3 de la tarde, en el Instituto Municipal de Higiene, Sección Química, de la ciudad de Lima, con la finalidad de discutir la propuesta de los Drs. Carranza y Cárcamo, acordando realizar la sesión solemne de fundación de la

Sociedad Química del Perú, un día como hoy, 17 de Octubre, a las seis de la tarde, hace exactamente 75 años. En tal sentido, felicito a la Comisión organizadora por el acierto que ha tenido de fijar la fecha y la hora de esta sesión solemne, para el día de hoy a la misma hora de hace 75 años.

En la Asamblea de hoy rendimos un merecido homenaje a los preclaros fundadores de nuestra Sociedad: a los Drs. Fortunato Carranza, Víctor Cárcamo, Guillermo Almenara, Roberto Dammert, Emmanuel Pozzi Escot y muchos otros que suscribieron el acta de fundación y que desde la mansión celestial deben contemplar con satisfacción que nuevas generaciones de químicos continúan esforzándose por mantener el bien ganado prestigio que ellos, los fundadores, supieron brindar a nuestra Institución.

Así mismo, nuestros corazones químicos se hinchan de emoción al recordar el desinteresado trabajo de todas las juntas directivas que han conducido la institución, con amor y desinterés, con mucho de filantropía y dedicación; consagración no sólo de su tiempo, sino también de sus propios recursos. Cómo no recordar con gratitud al maestro Juan de Dios Guevara, el eterno Secretario de la Sociedad, como solíamos cariñosamente llamarle, por mantener, viva la edición y la distribución del Boletín de la Sociedad Química del Perú. Cómo no reconocer los esfuerzos de los colegas de las Universidad Nacional Mayor de San Marcos y posteriormente de la Pontificia Universidad Católica del Perú, otras Universidades, e instituciones públicas y privadas en la conducción de los Consejos Directivos de la Sociedad Química del Perú a lo largo de estos tres cuartos de siglo.

Cómo no recordar, en esta magna fecha, a los amigos químicos ausentes! Cómo no rendir homenaje a quienes consagraron lo mejor de su vida y de su esfuerzo a la promoción de las ciencias químicas en nuestro país. Junto a nuestros egregios fundadores, permanece en nuestro recuerdo la memoria de inolvidables amigos como Juan de Dios Guevara, Gastón Pons Muzzo, Dionisio Ugaz Mont y muchos otros que, con la férrea disciplina de un soldado químico, y con la abnegación y el desinterés de un apóstol sirvieron de guía a generaciones de químicos, desde las aulas del claustro, a través de la silenciosa comunicación de los libros universitarios y desde muchas directivas de nuestra Sociedad. A ellos pues, nuestro recuerdo y gratitud.

Quienes tenemos por ideal el desarrollo de la química en nuestro país, y que hemos participado en este Congreso, en esta fecha felicitamos a la Institución y a su actual Consejo Directivo, presidido por el Dr. Juan José León Cam por la fructífera trayectoria institucional. En nombre de todas las delegaciones peruanas, Señor Presidente, queremos expresarle nuestra gratitud, por todo el bien que la Sociedad, de su acertada conducción, ha desarrollado en favor del desarrollo y la difusión de la Química en el Perú. Gracias por los 24 Congresos Peruanos de Química que la Sociedad ha realizado, desde 1938 hasta la fecha, incluyendo cuatro Congresos internacionales. Dichos Congresos han sido, sin lugar a dudas, los más importantes foros en los cuales se han transmitido e intercambiado las ideas y los avances de la Química en nuestro país a lo largo de los últimos setenta años.

Gracias también por las innumerables actividades realizadas en favor de la difusión de la Química en nuestro país, como las Jornadas Peruanas de Bromatología y Nutrición, las Jornadas Peruanas de Bioquímica, las Jornadas Peruanas de Fitoquímica, las Jornadas Peruanas de Fisicoquímica, y muchos otros eventos científicos de realización periódica que

han permitido reunirse regularmente a los científicos peruanos de dichas áreas y disciplinas conexas, para intercambiar y actualizar conocimientos.

Los químicos y educadores químicos peruanos debemos agradecer también a la Sociedad Química del Perú por la realización de los Simposios Peruanos de Educación Química y las Olimpiadas Peruanas de Química, que han sido efectuadas en numerosas ediciones. Los Simposios Peruanos de Educación Química están orientados a los profesores de química de todos los niveles académicos, mientras que las Olimpiadas están dirigidas a los estudiantes de educación secundaria, y permiten seleccionar los jóvenes talentos que nos representan en las Olimpiadas internacionales de Química.

Así mismo, las delegaciones nacionales que han participado en este Congreso queremos felicitar y agradecer al Comité Nacional de Organización, así como al Comité local de la Universidad Nacional San Antonio Abad del Cusco, en la persona de la Presidente del Congreso que hoy concluye, nuestra dilecta amiga, la Doctora Olga Lock Sing de Ugaz, por la excelente labor realizada. Olguita, sólo quiero decirte, que por esto y muchas cosas más, hace ya mucho tiempo que tienes ganado un sitio de admiración en el corazón de todos los químicos peruanos.

Finalmente, damas y caballeros, al conmemorar el septuagésimo quinto aniversario de la Sociedad Química del Perú, hagamos votos para que esta egregia congregación científica continúe desarrollando sus actividades en favor de las ciencias químicas, el desarrollo nacional y la integración de todos los químicos peruanos e iberoamericanos.

Muchas gracias.

Otras noticias:

Ceremonia por el 75 Aniversario de la Sociedad Química del Perú, en el local central de Lima

El día 23 de octubre, en el salón auditorio de nuestra institución, tuvo lugar la ceremonia de conmemoración del 75 aniversario de la Sociedad Química del Perú; la misa que fue presidida por el Dr. Juan J. León Cam Presidente del Consejo Directivo. En dicha ceremonia el Dr. Eduardo Calvo Buendía presentó la conferencia “75 años de química y el medio ambiente”. Asistieron numerosos socios activos y adherentes, quienes congratularon a los directivos de la institución por este importante acontecimiento.

Romerías ante tumbas de socios fallecidos

El Consejo Directivo de la Sociedad Química del Perú, en ocasión del 75 aniversario, acordó realizar romerías ante las tumbas de algunos de los socios más distinguidos que ha tenido nuestra sociedad; motivo por el cual se designó a diferentes miembros del Consejo Directivo para que cumplieran con dicho encargo. Estas romerías se llevaron a cabo el día domingo 26 de octubre, ante las tumbas de: Dr. Juan De Dios Guevara Romero, Dr. Gastón Pons Muzzo, Dr. Dionisio Ugas, Dr. Fortunato Carranza, Ing. Victor Cárcamo; Ing. Rómulo Ochoa, Ing. Agustín Iza Arata e Ing. Dante Binda Aranda. En algunas de estas visitas se pudo contar con la asistencia de familiares de los ilustres desaparecidos, quienes agradecieron a la Sociedad por tan importante decisión.

Dr. Fernando Quevedo elegido presidente del Consejo Consultivo de la Fundación Instituto Hipólito Unanue

En la sesión anual de la Comisión de Trabajo de la Fundación Instituto Hipólito Unanue, llevada a cabo el 16 de setiembre de este año, nuestro Socio Activo y Past Presidente de la Sociedad Química Dr. Fernando Quevedo Ganoza fue reelecto Presidente del Consejo Consultivo de dicha Fundación para el período 2008 – 2009. Nuestro saludo y deseos de éxito para el Dr. F. Quevedo por tan distinguido cargo.

Falleció el Dr. Rodrigo Vargas Cobeñas

El día 14 de octubre, falleció nuestro distinguido Socio Activo Dr. Rodrigo Vargas Cobeñas, quien siempre tuvo una participación importante en muchas de las actividades de nuestra institución, caracterizándose por su gran profesionalismo y amor por la docencia, labor que cumplió durante varios años en la Universidad Agraria La Molina. Igualmente le cupo cumplir algunos cargos importantes como la Presidencia de la Asociación de Doctores en Farmacia y Bioquímica.

Dr. José Juárez Eyzaguirre recibió distinción

En ceremonia llevada a cabo el día 11 de noviembre en el Salón Paracas del Swiss Hotel, nuestro Socio Activo y actual Secretario General de la institución, Dr. José Juárez Eyzaguirre recibió el Premio al mejor Trabajo de Investigación Científica en las Ciencias de la Salud, en el área de Farmacia y Bioquímica; distinción que trienalmente otorga la Fundación Instituto Hipólito Unanue. Nuestras felicitaciones al Dr. Juárez por esta importante distinción.

Dr. Fernando Quevedo Ganoza incorporado como Profesor Honorario

La Universidad Católica de Santa María de Arequipa, distinguió al Dr. Fernando Quevedo Ganoza al incorporarlo como Profesor Honorario de dicha casa de estudios. Esta es una distinción importante que recibe nuestro Socio Activo, en merecimiento a su importante trayectoria docente. La ceremonia tuvo lugar en el auditorio principal de esa casa de estudios el día 19 de octubre.

Universidad de Navarra sufrió atentado terrorista

La Universidad de Navarra ubicada en la ciudad de Pamplona - España, sufrió, el pasado mes de octubre, un atentado terrorista perpetrado por el grupo ETA, ocasionando daños materiales de consideración; felizmente sin causar víctimas humanas. En dicha universidad labora el Dr. Antonio Monge Vega, quien es Socio Honorario de nuestra sociedad. La Revista de la Sociedad Química y toda la institución se solidariza con él y, por su intermedio, con toda la plana docente de dicha importante casa superior de estudios.

A la memoria del Ing. Quím. Rómulo Ochoa Luna

Nacido en Cusco. Fue presidente de la Sociedad Química, en el periodo 1990 - 1991. Su actuación como presidente de la Sociedad o como director de la División de Educación Química, estuvo orientada a la mejora de la calidad de la enseñanza de la química, tal como se manifiesta a través de los muchos cursos organizados para los profesores de químicas de colegios. A iniciativa suya se debe que en 1996 la SQP organizara las primeras Olimpiadas peruanas de química entre los alumnos de la Secundaria, a nivel nacional, en cooperación con la Pontificia Universidad Católica del Perú, y desde entonces, estas olimpiadas se repiten anualmente, gracias al esfuerzo de un grupo de socios, profesores de la Universidad Católica, donde el Ing. Rómulo Ochoa fue, por muchos años, un destacado profesor. Fallece en Lima el 16 de Julio del 2008.

Ing. Profesor Rómulo Ochoa Luna, ¡descanse en paz!

Nuevo Decano nacional del Colegio de Químicos del Perú

El Dr. Mario Ceroni Galloso acaba de ser elegido Decano nacional del Colegio de Químicos del Perú por el bienio 2009 - 2010.

La Sociedad Química del Perú conoce muy bien la capacidad de trabajo del Dr. Ceroni, presidente de la Comisión de Publicaciones de nuestra Revista. Al frente de la Comisión Científica del Congreso Iberoamericano de química, que tuvo lugar en la ciudad del Cusco, desarrolló una gran labor en la revisión de los 450 trabajos enviados al mismo.

Le deseamos lo mejor en su nueva gestión, estimado Doctor, y que pueda lograr todas las metas que se ha señalado, en especial la Ley del trabajo del Químico.

X Jornadas de Bromatología y Nutrición

La Facultad de Bromatología y Nutrición de la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, ciudad de Huacho, está organizando estas Jornadas a nombre de la Sociedad Química del Perú. Tendrán lugar los días 25, 26 y 27 de junio del 2009, y se desarrollarán a través de conferencias magistrales, mesas redondas, foros y presentaciones de los trabajos de investigación.

El Comité Organizador de las mismas está conformado como sigue:

Presidenta	Dra. Ana María Muñoz Jáuregui
Vicepresidenta	Mg. Carmen Girón Natividad
Secretaria	Mg. Emma del R. Guerrero Hurtado
Tesorera	Ing. Flor de María Sosa Masgo
Directora Científica	Dra. Zoila F. Honorio Durand
Directora de RRPP y protocolo	Lic. Julia Velásquez Gamarra
Directora de Public.	Mg. Delia Cajaleón Ascencios
Coordinadora General	Mg. Soledad Lláñez Bustamante

Para mayor información se ruega dirigirse a:

Sociedad Química del Perú – Secretaría de la institución
 Lunes a Viernes de 10:00 a 13:30 y de 15:00 a 18:30 Hrs.
 Av. Nicolás de Araníbar N° 696, Sta. Beatriz. Lima 01
 Teléfono: 472-3925 Fax 265-9049
 www.sqperu.com Sqperu@mail.com

Univ. Nac. José Faustino Sánchez Carrión
 Fac. de Bromatología y Nutrición.
 Imagen Institucional de la UNJFSC.
 Lunes a Viernes 10:00 a 13:30 y de 15:00 a 18:30 Hrs.
 Av. Mercedes Indacochea s/n. Ciudad Universitaria. Huacho.
 Teléfono: 232-6097. Anexo 229; 232-6875

Índice de materias (Vol. 74 - Año 2008)

Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas	57
Análisis in situ de la cantera de caliza usando análisis por activación neutrónica de gammas inmediatas	332
75 aniversario de la Sociedad Química del Perú	75
Comparación de los índices locales de reactividad Fukui de una serie de aldehídos	247
Congreso Iberoamericano de química	148 - 211
Construcción, implementación y evaluación de secuencias de enseñanza en los temas: gases y disoluciones	196
Cristalización de sales de arsénico	343
Degradación de compuestos farmacéuticos en agua, por ozonización	260
Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos bioactivos de frutas nativas peruanas	108
Determinación de la capacidad antioxidante y compuestos fenólicos de cereales andinos: quinua, kañiwa y kiwicha	85
Editorial homenaje a la SQP en sus 75 aniversario	155
La educación en el siglo XXI	1
Efecto de aminoácidos sobre la oxidación de la vitamina C, inducida por ion cúprico	30
Efecto del 2 – propanol en la síntesis de nanopartículas de plata mediante radiación gamma	323
Estudio fitoquímico y de la actividad antihelmíntica de los extractos de <i>Sarothamnus scoparius</i> y <i>Lupinus ballianus</i>	100
Estudio fractográfico y microcristalino de la pasta de la cerámica Nasca	20
Estudio viscosimétrico de la degradación enzimática de quitosano	252
Evaluación de la actividad antioxidante del berro (<i>Nasturtium officinale</i>)	40
Evaluación electroquímica de la actividad antioxidante del extracto alcohólico de la <i>Bauhinia guianensis</i> var. <i>kuntiana</i> Aubl	233
Evaluación electroquímica de la película protectora de una carboxi-amido-imidazolina ...	125
Felicitación al grupo editorial de la Revista	211
Fibra dietaria en variedades peruanas de frutas, tubérculos, cereales y leguminosas	46
Formación y caracterización de nanocolumnas de ZnO en soluciones acuosas	282
Fototoxicidad de medicamentos sulfas y su reactividad frente al oxígeno molecular singulete	311
Functional foods. Reflexions of a scientist regarding a market in expansion.	138
Los fundadores de la Sociedad Química del Perú	161
X Jornadas de Bromatología y Nutrición	215
Modelo del enlace de valencia aplicado al superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	298

Modified connectivity Index and their applications to alkyl alcohol QSPR models	172
Obtención y caracterización fisicoquímica y funcional de las fibras dietéticas del níspero común (<i>Mespilus germanica</i>)	269
Oficializan el Congreso Iberoamericano de Química	210
Oligonuclear complex formation of the bis-bidentate ligand, N', N',N''', N''' – tetraethyl – N, N'' – pyridine – 2,6 – dicarbonil – bis (thiourea) in solution	163
Premio Nobel de la Paz - 2007	78
Preparación, caracterización de carbones activados con KOH y H ₃ PO ₄ , y su aplicación en la adsorción de Cd(II).	219
Quimitec - 2008	214
Simple preparation of new N-aryl – N-(3 indolmethyl) acetamides and their spectroscopic analysis	190
Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol	3
Síntesis y caracterización de tamices moleculares mesoporosos del tipo MOR/MCM41 ...	291
La Sociedad Química del Perú vista por un químico alemán	159
Synthesis and EPR characterization of copper and vanadyl complexes derived from pyrozone	182

Índice de autores (Vol. 74 - Año 2008)

Aguirre, Fernando	291	Glorio, P.	46
Alarcón, Julio	282	González, J.C.	298
Amado, Diego	190	Graber Teófilo	343
Anticona, S.	46	Guija, Emilio	30
Arroyo, Yoni	269		
Astudillo, Luis	260	Henao, Diana	311
Astuhumán, L.	46	Hernández, Pía	343
Ávila, Raúl	40	Hormaza, Angelina	247
		Huamán, N.E.	46
Baltuano, Óscar	332	Huaranga, R.	46
Bello, Josué	190	Húmpola, Pablo	196
Bendezú, Salvador	219		
Beyer, Lothar	160, 163	Icochea, J.C.	46
Bueno Antonio	269	Imbert, Freddy	291
Cabrera, Julieta	323	Kouznetsov, Vladimir	190
Camus, Juan	182		
Cárdenas, Jorge	100	Lárez, Cristóbal	252
Cardeña, Rubén	269	La Rosa, Adolfo	233
Carrasco, Mercedes	269	Lazo, José C.	3
Cornwell, E.	172	León Cam, Juan J.	2
		Llanos, Bertha P.	3
Dávila Rosa M.	40	López M., Alcides	20, 323
Delgadillo Álvaro	260	Luízar, Celina	269
Dietze, Frank	163		
Domínguez, José	196	Martínez, P.	46
		Medina, Dimas	252
Encina, Christian	85,108	Medina, Rafael	332
Estrada Walter	282	Meghea, A.	182
		Melgarejo, S.	46
Falicoff, Claudia	196	Millán, Enrique	252
Fernández, Irma	100	Monge, Antonio	138 , 158
Figueredo, Fernando	311	Montes, Nancy	247
Flores, Elsa	343	Munive, Marco	332
Fukusaki, Alejandro	30	Muedas, Golfer	233
Gilvonio, Leoncio	332	Navarro, Abel E.	3
		Navarro, Addí	40

Odetti Héctor	196	Schröder Uwe	163
Ortolani, Adriana	196	Schröder Bernd	163
Osorio, Ana M.	298	Serna, Sergio	125
Pacheco, Luis	100	Solís, José	332
Padilla, Ana L.	40	Sosa, Eleida	291
Peña J.C.	46	Sun – Kou, María R.	3, 57, 219
Peralta, Jacqueline	219	Taboada, María	343
Pérez, María	40	Tobón, Eduard	311
Picasso, Gino	57	Torres, Álvaro	125
Quas, Luts	163	Untiveros, Graciela	100
Quintana, María	282	Uzcátegui, Álvaro	291
Quispe, Cristina	260	Valencia, Cristina	311
Ramos, Carlos	282	Valles, Luis	218
Reátegui, Óscar	30	Velezmoro, C.	46
Repo, Ritva	46, 85, 108	Villafuertes, Sara	100
Robles, Juana	233	Villaseñor, Jorge	260
Rodríguez, Juan	282	Villarroel, Marlin	291
Rodríguez, Pedro	291	Villegas, León	100
Salazar, Wilfredo	100	Zamorano, Sergio	182
Santiago, Julio	20, 323	Zanabria, César	332
Santos, Luis	163		

Edición gráfica:

ESERGRAF

Jr. Huancavelica 293 Of. 412 , Lima

Telfs.: 998-513-545 / 4267147

mig5548@yahoo.com

SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

SOCIOS HONORARIOS

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

SOCIOS CORRESPONDIENTES

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



**75 AÑOS DE LA
SOCIEDAD
QUÍMICA DEL PERÚ**



**X JORNADAS DE
BROMATOLOGÍA Y NUTRICIÓN**



*Teresa Blanco Blasco
de Alvarado Ortiz*

HUACHO - PERÚ

**25, 26 Y 27
DE JUNIO DEL 2009**