

ISSN 1810-634X

# REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 78 N° 2  
ABRIL - JUNIO 2012



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA , PERÚ

**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**  
**CONSEJO DIRECTIVO**  
**(marzo 2011 - marzo 2013)**

<b>Presidenta</b>	: Ing. Quím. Flor de María Sosa Masgo
<b>Vice-Presidente</b>	: Dr. Emilio Guija Poma
<b>Secretario General</b>	: Ing. Quím. Manuel Otiniano Cáceres
<b>Tesorera</b>	: Ing. Quím. Ana María Osorio Anaya
<b>Secretaria del Consejo</b>	
<b>Directivo</b>	: Quím. María Angélica Best de Rodríguez
<b>Directora de Biblioteca</b>	: Quím Farm. Gabriela Soriano Chávez
<b>Director Administrativo</b>	: Quím. Neptalí Ale Borja
<b>Vocales</b>	: Dr. José Juárez Eyzaguirre
	: Quím. Lucía Mondragón Hernández
	: Dra. María Luisa Castro de Esparza
	: Dra. María del Rosario Sun Kou
	: M. Sc. Jorge Eduardo Loayza Pérez
	: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez
	: Quím Farm. Nora Herrera Hernández
	: Mg. Patricio Muñoz Huillcas

**Comisión de Economía y Finanzas**

Presidente: Dr. José Amiel Pérez

**Comisión de Publicaciones**

Presidente: Dra. Ana María Muñoz Jáuregui

**Comisión de Actuaciones Científicas**

Presidenta: M.Sc. Graciela Untiveros Bermúdez

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

LABORATORIO DANIEL ALCIDES CARRIÓN S.A.  
UNIÓN DE CERVECERÍAS PERUANAS BACKUS & JHONSTON S.A.  
FACULTAD DE FARMACIA Y BIOQUÍMICA - UNMSM  
UNIVERSIDAD NORBERT WIENER

**REVISTA**  
**de la**  
**SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

**(Rev Soc Quím Perú)**

**ISSN 1810 - 634X**

**Revista Trimestral**

**Comité Editor**

**Presidente** : Ana María Muñoz Jáuregui

**Editor en Jefe** : Luis Valles Fernández

**Miembros** : Ana Valderrama Negrón

Julio Santiago Contreras

**Comité Consultivo**

Beyer, Lothar

**Universidad de Leipzig - Alemania**

Calvo Buendía, Eduardo

**Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú**

Chávez Orellana, Haydee

**Univ. Nac. San Luis Gonzaga - Perú**

García Herbosa, Gabriel

**Universidad Burgos - España**

Gamboa Fuentes, Nadia

**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Guija Poma, Emilio

**Universidad Científica del Sur - Perú**

Muñoz Jáuregui, Ana María

**Universidad San Martín de Porres**

Lock Sing, Olga

**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Angulo Cornejo, Jorge

**Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú**

Korswagen Ederi, Richard

**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Picasso, Gino

**Universidad Nacional de Ingeniería - Perú**

Rueda Sánchez, Juan Carlos

**Pontificia Universidad Católica del Perú**

Rabinovich Jaitin, Daniel

**University of N. Carolina, USA**

Troncoso Corzo, Luzmila

**Facultad de Medicina UNMSM - Perú**

Gutiérrez Correa, Marcel

**Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú**

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

**Licenciada en EBSCO**

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

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

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

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

**Certificado N° 95-1567**

---

**Vol 78**

**ABRIL - JUNIO 2012**

**N°2**

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00



## CONTENIDO

Rev Soc Quím Perú  
(Vol 78 N° 2 - 2012)

- *Editorial* ..... 69

### Trabajos originales

- Determinación de trazas de cadmio en presencia de morín-5'-ácido sulfónico como agente complejante, por voltamperometría de adsorción (AdSV) sobre electrodo de mercurio de gota colgante (HMDE), por Edgar Nagles, Verónica Arancibia, Roxana Ríos, Manuel Otiniano. .... 71
- Síntesis de nanopartículas de oro obtenidas por reducción de H (AuCl<sub>4</sub>), por Alberto Corzo Lucioni. .... 79
- Reactividad del bis-(2,4-dinitrofenil)- éter y del análogo tioéter, frente a aniones carboxílicos y tiocarboxílicos, por Ignacio Martín Gallo, Ana María Caresana, Jorge Cappetta, Director Dr. César Alfonso Micheli. .... 91
- Reciclaje químico de desechos plásticos, por Mariela Elgegren, Giulliana J. Tiravanti, Bruno A. Ortiz, Manuel E. Otero, Florian Wagner, Daniel A. Cerrón, Javier Nakamatsu. ... 105
- Evaluación de la capacidad antioxidante de los extractos acuosos de la raíz y las hojas de *Smallanthus sonchifolius* (yacón), por Arnao, I; Suárez, S; Cisneros, R; Trabucco, J. .... 120
- Influencia del tamaño de partícula, humedad y temperatura en el grado de gelatinización durante el proceso de extrusión de maca (*Lepidium meyenii* Wolp), por Luz M. Vilchez Túpac, Américo Guevara Pérez, Christian R. Encina Zelada. .... 126
- Estudio químico analítico de la fracción alcaloídica del extracto metanólico de las hojas de *Croton baillonianus* (AUBL), por César M. Fuertes R., Angelyne Benavides, Cosino Pizza, Asunta Napolitano, Carla Basarello, Sonia Piacente, Virginia Carbone. .... 138

### Historia de la Química

- Perú, el país de las oportunidades en ciencia: El caso de los fertilizantes, por Mario Ceroni Galloso. .... 144

### INFORMACIONES

#### A.- De la Sociedad Química del Perú

- XXVI Congreso Peruano de Química ..... 153
- I Simposio Peruano de Nanotecnología ..... 154
- Conferencias de los “Jueves Científicos” ..... 155

#### B.- Otras informaciones ..... 156

---

### Revista Arbitrada

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

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

## INSTRUCCIONES PARA LOS AUTORES

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

La Revista, en formato impreso o electrónico, está dividida en las siguientes secciones: artículos de investigación, comunicaciones cortas, cartas al editor, artículos de revisión, enseñanza de la química y divulgación.

Los trabajos son recibidos por el Comité Editorial, quien revisará cumplan con las “Instrucciones para los autores”, la ortografía y redacción (incluida la puntuación). A continuación pasa a la Comisión de Publicaciones y Árbitros para que se pronuncien sobre el contenido científico. Si existen observaciones se comunicará al autor corresponsal para que se proceda a levantar dichas observaciones.

**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 entre 10 a 15 páginas a espacio y medio.

**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 referidos 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. 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.

**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.

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 corresponsal se realizarán vía correo electrónico. El autor corresponsal deberá responder los correos electrónicos en el plazo que se señale.

Los autores enviarán sus artículos impresos y en formato electrónico (disco compacto o al correo electrónico [sqperu@gmail.com](mailto:sqperu@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 de las siguientes sumas:

Cuando todos los autores son socios: S/. 90,00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 180,00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 135,00

Si los autores residen en el extranjero US\$ 100,00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, US\$ 10 por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará a partir de un mínimo de S/. 50,00

The publication of each work is subject to payment of the following ones:  
When all the authors are partners of the Peruvian Chemical Society: S/. 90,00  
When all the authors are not partners: S/. 180,00  
If among the authors there are partners and non partners: S/. 135,00  
If the authors reside abroad US \$ 100,00  
When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 10 for each author in excess.

### Formato para los artículos

Baje la plantilla de artículo. Los autores pueden solicitar la plantilla de artículo al correo electrónico [sqperu@gmail.com](mailto:sqperu@gmail.com)

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"). Los decimales deben llevar coma.
2. Los idiomas de publicación son español e inglés.
3. El título del trabajo, que debe ser **breve y claro**, en español y en inglés (este último antes del abstract) se escribe con tamaño de fuente 16, centrado y en negritas. Los nombres completos de los autores aparecerán a continuación con tamaño de fuente 12, el autor corresponsal se identificará con un asterisco. Las instituciones de la cual proceden los autores se escriben con tamaño de fuente 10 e irán a pie de página, donde también sólo el autor corresponsal colocará su correo electrónico 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. Tanto Palabras clave como Key words se escriben a la izquierda del texto, con 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 de género y especie van en cursiva (itálica).
6. El caso de artículos originales y comunicaciones cortas, el texto debe contener las siguientes secciones: Introducción, Parte Experimental, Resultados y Discusión, Conclusiones, Agradecimientos, Referencias. Éstas se escriben con tamaño de fuente 14, en negritas y centradas. 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 que una página A4, tienen numeración arábica seguido de punto. A continuación se coloca la leyenda que explique su significado. La numeración y leyenda en una tabla, cuyo formato debe ser básico 1, se colocan en la parte superior a diferencia de las figuras y los esquemas que se ubican en la parte inferior. Las figuras deben ser originales y de alta resolución.
8. Las tablas, fotos, figuras y esquemas deben estar incluidos en el documento de Microsoft Word.
9. Las referencias, se citan en el texto correlativamente como superíndice. El número de estas referencias no debe ser excesivo. Deberían fluctuar entre 7 y 15. La sección Referencias se escribe con tamaño de fuente 14, centrado y **en negrita**. Las abreviaturas de las revistas se escribirán según el Chemical Abstracts Service Source Index (<http://www.cas.org/sent.html>) y List of Journals Indexed in Index Medicus. (<http://www.nlm.nih.gov/tsd/serials/lsiou.html>) Las referencias citadas se escribirán con el tamaño de fuente 10 y se seguirá el estilo de Vancouver.



## Editorial

### La Química y “El año internacional de la energía sostenible para todos”

Así ha sido proclamado el presente año por la Asamblea General de las NN.UU.

Uno de los retos urgentes que tiene la humanidad es contribuir a sentar las bases de un desarrollo sostenible del planeta Tierra, evitando el uso de los recursos energéticos contaminantes. En ello la Química debe desempeñar un papel fundamental, tal como lo ha hecho y lo sigue haciendo, en pro de la mejora de nuestra calidad de vida.

Recientemente, en la revista Science, se ha presentado un método alternativo para el almacenamiento de energía de una elevada densidad, en forma de alcoholes. Este método está inspirado en la fotosíntesis. En ésta se considera dos fases: la fase luminosa, donde la luz solar se transforma en energía química, la que se almacena en los carbohidratos producidos durante la fase oscura, al reaccionar el  $\text{CO}_2$  con el  $\text{H}_2\text{O}$ .

En el método alternativo, propuesto por un grupo de investigadores de la Universidad de California, se usa paneles solares para transformar la luz solar en electricidad, que luego es utilizada para generar electroquímicamente ácido fórmico-simulando la fase luminosa de la fotosíntesis- y después utiliza este ácido fórmico para fijar el  $\text{CO}_2$  en forma de alcohol isobutílico y otros alcoholes, usando microorganismos modificados genéticamente para producirlos (fase oscura de la fotosíntesis). Estos alcoholes, usados para generar electricidad, o en los automotores, tienen una ventaja añadida: no se requiere el cambio de las tecnologías empleadas actualmente.

La Química es fundamental para identificar los problemas medioambientales, en parte ocasionados por el uso de combustibles fósiles. Es de suma urgencia encontrar otras opciones para su solución y así minimizar sus efectos.

Es importante que las políticas y estrategias mundiales promuevan un mayor uso de fuentes de energía, nuevas, renovables, menos contaminantes, económicamente viables, socialmente aceptables y ecológicamente racionales, lo que mejorará nuestra calidad de vida.

Ana M. Muñoz J.



## DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE CADMIO EN PRESENCIA DE MORIN-5'-ÁCIDO SULFÓNICO COMO AGENTE COMPLEJANTE, POR VOLTAMPEROMETRÍA DE ADSORCIÓN (AdSV) SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO DE GOTA COLGANTE (HMDE)

Edgar Nagles<sup>a\*</sup>, Verónica Arancibia<sup>a</sup>, Roxana Ríos<sup>b</sup>, Manuel Otiniano<sup>c</sup>.

### RESUMEN

Un simple y sensible método electroanalítico es desarrollado para la determinación de cadmio por voltamperometría de adsorción (AdSV) en la presencia de morín-5'-ácido sulfónico (MSA). El complejo  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$  acumulado sobre la superficie del electrodo de mercurio de gota colgante (HMDE) y el pico de corriente es medido por voltametría de onda cuadrada (SWV). El complejo es reducido a -0,69 V. Las variables experimentales como pH, concentración de ligando ( $C_{\text{MSA}}$ ), tiempo de adsorción ( $t_{\text{ads}}$ ) y potencial de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ ), así como también las potenciales interferencias, fueron estudiadas. Bajo las óptimas condiciones ( $\text{pH}$  3,9;  $C_{\text{QSA}}$  2,5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{acc}}$  80s;  $E_{\text{acc}}$  -0,30 V) el pico de la corriente es proporcional a la concentración de Cd(II) entre 0,1 to 12,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , con un límite de detección de 0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . La desviación estándar relativa para una solución conteniendo 10,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) fue de 1,08% para siete medidas iguales. El método fue validado por determinación de Cd(II) en agua de mar sintética (ASTM D665) dopada con ICP solución estándar de multi-elementos y en agua residual certificada (SPS-WW1). Finalmente, el método fue aplicado en la determinación de Cd(II) en muestras de agua potable, de mar y residual, después de ser atacadas con radiación UV para eliminar la materia orgánica.

**Palabras clave:** Cadmio; voltamperometría de adsorción; morín-5'-ácido sulfónico.

## DETERMINATION OF TRACES OF CADMIUM IN THE PRESENCE OF MORIN-5'-SULPHONIC ACID AS COMPLEXING AGENT BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY (AdSV) ON HANGING MERCURY DROP ELECTRODE (HMDE)

### ABSTRACT

A simple and sensitive electroanalytical method is developed for the determination of cadmium by adsorptive stripping voltammetry (AdSV) in the presence of morin-5'-sulphonic acid (MSA). The  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$  complex accumulates on the surface of a hanging mercury drop electrode (HMDE) and peak current is measured by square wave voltammetry (SWV). The complex is reduced at -0.69V. The experimental variables as pH, MSA concentration ( $C_{\text{MSA}}$ ), accumulation time ( $t_{\text{acc}}$ ), accumulation potential ( $E_{\text{acc}}$ ), as well as potential interferences, are investigated. Under the optimized conditions ( $\text{pH}$  3.9;  $C_{\text{QSA}}$  2.5  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{acc}}$  80s;  $E_{\text{acc}}$  -0.30 V), peak current is proportional to the concentration of Cd(II) over the 0.1 to 12.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  range,

<sup>a\*</sup> Facultad de Química, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago 7820436, Chile.  
e-mail: ernagles@uc.cl.

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

<sup>c</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú.

with a detection limit of  $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ . The relative standard deviation for a solution containing  $10.0 \mu\text{g L}^{-1}$  of Cd(II) solution was 1.08% for seven successive assays. The method was validated by determining Cd(II) in synthetic sea water (ASTM D665) spiked with ICP multi-element standard solution and in certified reference water (SPS-WW1). Finally, the method was successfully applied to the determination of Cd(II) in tap water after UV digestion.

**Key words:** Cadmium, adsorptive stripping voltammetry, morin-5'-sulphonic acid.

## INTRODUCCIÓN

La importancia de analizar iones de metales pesados se basa principalmente en su alta toxicidad y su rápida acumulación en algunos tejidos de los seres vivos, causando cáncer en la mayoría de los casos<sup>1</sup>.

Para realizar análisis de metales a nivel de trazas, la redisolución anódica (ASV) ha sido la técnica más utilizada en los últimos 50 años, debido a su bajo límite de detección (en algunos casos bajo  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), precisión, exactitud y bajo costo de instrumentación e insumos. Los electrodos de gota de mercurio (HMDE) y de película de mercurio (MFE) han sido los más usados en esta técnica, gracias a su reproducibilidad y sensibilidad. Por esta técnica se han reportado varios trabajos para determinar cadmio con límites de detección entre  $0,58$  y  $0,16 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre (HMDE)<sup>2,3,4</sup> y  $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre MFE<sup>5</sup>. Esta técnica se basa en una previa acumulación del analito, debido a una reacción de electrólisis y posterior oxidación, realizando el barrido con alguna técnica moderna como voltamperometría diferencial de pulso (DPV) o voltamperometría de onda cuadrada (SWV). Estas dos etapas aportan gran sensibilidad a la técnica.

Otra alternativa más reciente es el empleo de la voltamperometría de adsorción (AdSV). En esta técnica la etapa de acumulación ocurre por un proceso de adsorción del analito en el electrodo de trabajo. Debido a que los iones metálicos solvatados no se adsorben con facilidad en los electrodos de trabajo, es necesario que éste se encuentre formando un complejo estable con un ligando conveniente. El ligando, al tener grupos -OH; -SH; -COO<sup>-</sup>, etc., hace que el complejo pueda acumularse en la superficie del electrodo de acuerdo a diversos mecanismos<sup>6</sup>. Existen buenas referencias con los fundamentos y aplicaciones de la AdSV; cabe mencionar los trabajos de Voulgaropoulos<sup>6</sup>, Zuhri<sup>7</sup>, Kalvoda<sup>8,9</sup>, Economou<sup>10</sup>, Honeychurch<sup>11</sup>, Abollino<sup>12</sup>, Van den Berg<sup>13</sup>. Algunos ligandos usados en AdSV para determinar Cd(II) son: 8-hidroxiquinolona<sup>3,4</sup>, 2,7(PADN)<sup>14</sup>, CNAQS<sup>15</sup>, 5-hidroxiquinolona<sup>16</sup>, 2,5-DMT<sup>2</sup>, quercetin<sup>17,18</sup>. Este trabajo apunta hacia el uso del flavonoide morín con derivado sulfúrico como agente complejante de Cd(II), el cual ha sido usado para determinar Pb(II) sobre HMDE<sup>19</sup> y muestra un pico de corriente de la reducción de Pb(II) a un potencial diferente del pico de corriente de la reducción de Cd(II).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

El agua usada para lavar y preparar disoluciones fue agua desionizada  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  de un sistema milliQ o agua destilada calidad HPLC (Merck). Las disoluciones patrones con  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  Cd(II) fueron preparadas a partir de patrones Titrisol (Merck) de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . El ácido morín-5'-ácido sulfónico fue sintetizado como es reportado por Kopack<sup>20</sup> y fue preparado en metanol. Las disoluciones de tampones Britton-Robinson (BR) fueron preparadas por mezcla de iguales volúmenes de ácido fosfórico, ácido acético y ácido bórico  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , ajustando el pH requerido con disolución de NaOH  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  y diluyendo 10 veces con agua. Se utilizó agua de mar sintética ASTM D665 (Aldrich) y Estándar Certificado de agua residual SPS-WW1.

### Instrumentos y equipos

Para el desarrollo de las medidas voltamperométricas se utilizó un polarógrafo Radiometer (Lyon France) POL-150, con el programa Trace-Master 5 PC para la adquisición de datos. La celda consta de un sistema de tres electrodos; un electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio (HMDE), un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ , un alambre de platino como electrodo auxiliar, cánula para el paso de argón y barra para agitación. Para la eliminación de la materia orgánica de las muestras reales se utilizó el digestor Metrohn 705 UV con lámpara de mercurio. En la preparación de los tampones se utilizó un pH-metro Orion 430 con electrodo de membrana de vidrio.

### Procedimiento

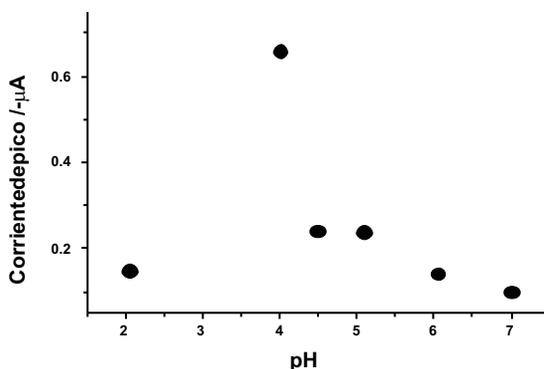
En la celda electroquímica se agregó 10,0 mL de agua desionizada  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  y 500  $\mu\text{L}$  de tampón; se desgasifica la solución con gas argón por 10 minutos; se trazó el blanco. Posteriormente se agregó el ligando entre 0,1 y 10  $\mu\text{mol L}^{-1}$  y se trazó el respectivo voltamperograma del ligando; después se adicionaron alícuotas de  $\text{Cd(II)}$  entre 4,9 y 9,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  cuando se buscaban los parámetros óptimos. En las curvas de calibrado se adicionó la misma cantidad de agua desionizada y tampón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estudio en función del pH de la disolución

Uno de los parámetros más importantes es el pH de la disolución. La constante de equilibrio de complejación cambia y además, como el ligando tiene diferentes grupos ácidos, la carga neta del complejo también cambia. En este estudio es más importante la carga del complejo que el valor de la constante de equilibrio. Una constante pequeña se minimiza agregando el ligando en exceso.

En este estudio se realizó medidas con 4,9  $\mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd(II)}$ , MSA 1,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$  y se varió el pH de la disolución entre 2,0 y 7,0 utilizando 100  $\mu\text{L}$  de tampones BR de concentración 0,4  $\text{mol L}^{-1}$ . Se aplicó  $t_{\text{ads}}$ : 60 s;  $E_{\text{ads}}$  -0,20 V; amplitud del escalón de 10 mV; amplitud del pulso 50 mV y frecuencia de la onda cuadrada de 25 Hz. Los resultados se presentan en la figura 1.

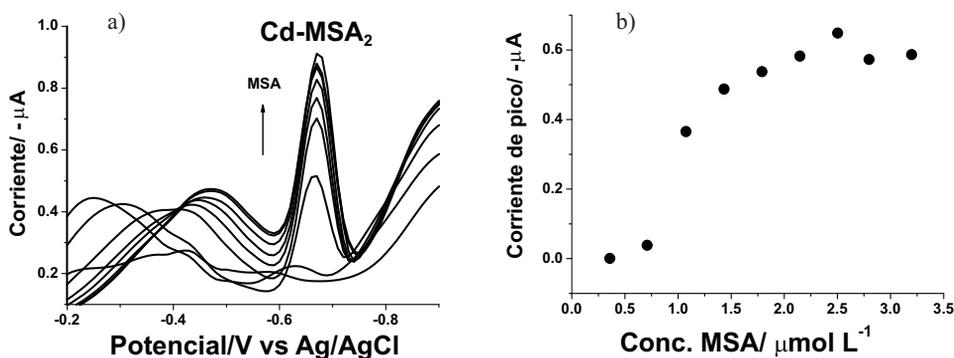


**Figura 1:** Efecto del pH en la corriente de pico del complejo de  $\text{Cd}-(\text{MSA})_2$ ;  $\text{Cd(II)}$ : 4,9  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $C_{\text{MSA}}$ : 1,8  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{ads}}$ : 60 s;  $E_{\text{ads}}$  -0,20 V; amplitud del escalón: 10 mV; amplitud del pulso: 50 mV y frecuencia de la onda cuadrada 25 Hz.

Como se muestra, la mayor corriente de pico se obtuvo a pH 3,9 y luego a pH mayores decrece rápidamente. Éste fue el valor escogido para todas las mediciones posteriores. Por otra parte, la señal del complejo  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$  se desplaza a potenciales más negativos al aumentar el pH.

### Estudio en función de la concentración de ligando ( $C_{\text{MSA}}$ )

El ácido morín-5-sulfónico (MSA) cuyo nombre IUPAC es (3,5,7,2',4'-pentahidroxi-5'-sulfoflavona) forma un complejo con Cd(II) de estequiometría metal:ligando 1:2<sup>31</sup>. A pH entre 4-6 el ligando está en forma dianiónica, por lo que se obtendría un complejo con carga negativa,  $[\text{Cd}(\text{H}_3\text{L})_2]^{2-}$ . Para este estudio se utilizó una disolución de Cd(II)  $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$  y se varió la concentración de ligando entre 0,0 y  $3,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  (en disolución). Las otras condiciones fueron: pH: 3,0;  $t_{\text{ads}}$ : 60 s;  $E_{\text{ads}}$ : -0,20 V; amplitud del escalón: 10 mV; amplitud del pulso: 50 mV y frecuencia de 25 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 2.

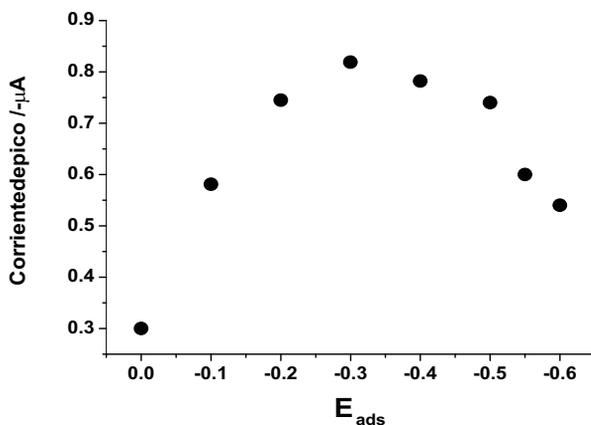


**Figura 2:** Efecto de la concentración de ligando. ( $C_{\text{MSA}}$ ) a) voltamperogramas, b) corriente de pico del complejo de  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$ ; Cd(II):  $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ; pH: 3,9;  $t_{\text{ads}}$ : 60 s;  $E_{\text{ads}}$ : -0,20 V; otros parámetros iguales a figura 1.

Como muestra la figura 2 (a), la corriente de pico aumenta bruscamente con la concentración de ligando desde 0,7 a  $\approx 2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  y luego se mantiene constante. Para las medidas posteriores se eligió un valor de  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  de MSA óptima.

### Estudio en función del potencial de adsorción ( $E_{\text{ads}}$ )

Este estudio se realizó utilizando una disolución de Cd(II)  $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$  y se varió el potencial de adsorción entre 0,00 y -0,55 V, mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 3,9;  $C_{\text{MSA}}$   $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{ads}}$  60 s; amplitud del escalón: 10 mV; amplitud del pulso: 50 mV y frecuencia de 25 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.

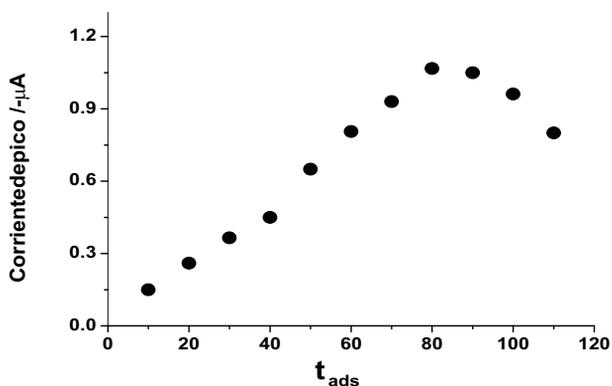


**Figura 3.** Efecto del potencial de adsorción ( $E_{ads}$ ) en la corriente de pico del complejo de  $Cd(MSA)_2$ ;  $Cd(II)$ :  $4,9 \mu g L^{-1}$ ;  $t_{ads}$ : 60 s; amplitud del escalón: 10 mV; otros parámetros iguales a figura 1.

Como muestra la figura 3, la corriente de pico aumenta hasta un potencial de adsorción de  $-0,30$  V para luego decrecer bruscamente. El valor de  $-0,30$  V fue elegido para las posteriores mediciones.

#### Estudio en función del tiempo de acumulación ( $t_{ads}$ )

Este estudio se realizó utilizando una disolución de  $Cd(II)$   $4,9 \mu g L^{-1}$  y se varió el tiempo de adsorción entre 0-150 s mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 3,9;  $C_{MSA}$   $2,5 \mu mol L^{-1}$ ;  $E_{ads}$   $-0,30$  V; amplitud del paso: 10 mV; amplitud del pulso: 50 mV y frecuencia de 25 Hz. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.



**Figura 4.** Efecto del tiempo de adsorción ( $t_{ads}$ ) en la corriente de pico del complejo  $Cd(MSA)_2$ ;  $Cd(II)$ :  $4,9 \mu g L^{-1}$ ; pH: 3,9;  $C_{MSA}$ :  $2,5 \mu mol L^{-1}$ ;  $E_{ads}$   $-0,30$  V; otros parámetros iguales a figura 1.

Como se muestra en la figura 4, la corriente de pico aumenta con el  $t_{\text{ads}}$  hasta 80 s y luego decrece ligeramente. El  $t_{\text{ads}}$  escogido fue 80s.

### Parámetros de la técnica en la etapa de barrido

Al igual que en los estudios anteriores se eligió un tamaño de gota de mercurio de  $0,75 \text{ mm}^2$ , una frecuencia de 25 Hz, un potencial del escalón de 10 mV y una amplitud del pulso de 50 mV. A otros valores diferentes se pierde la forma del pico de reducción.

### Construcción de la curva de calibrado

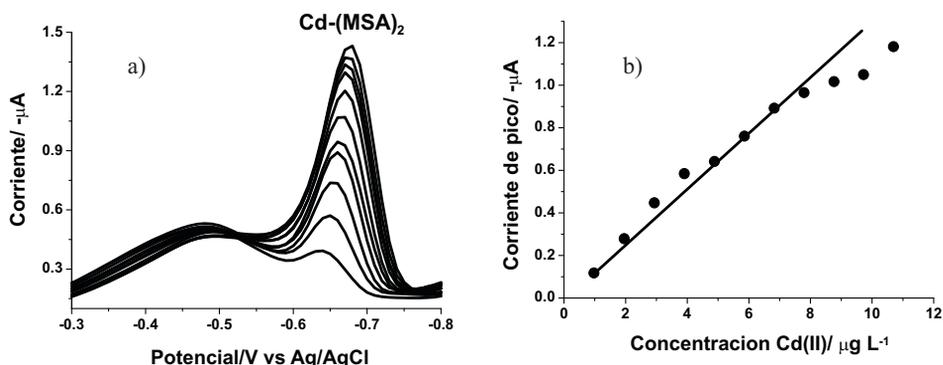
Los voltamperogramas de adsorción, en función de la concentración de Cd(II), fueron obtenidos en las siguientes condiciones experimentales: pH 3,9 (100  $\mu\text{L}$  de tampón BR 0,4  $\text{mol L}^{-1}$ );  $C_{\text{MSA}}$ :  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{ads}}$ : 80s y  $E_{\text{ads}}$ : -0,30 V. En la tabla 1 se resumen los parámetros experimentales aplicados y en la figura 5 los resultados obtenidos.

**Tabla 1.** Parámetros experimentales aplicados en la obtención de los voltamperogramas y curva de calibrado del complejo  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$ .

Electrodo	HMDE
Técnica	SWAdSV
Tamaño de gota	$0,75 \text{ mm}^2$
Velocidad de agitación	525 rpm
Tiempo de purga	100 s
Potencial de adsorción	-0,30 V
Tiempo de adsorción	80 s

### Parámetros del barrido

Tiempo de equilibrio	10 s
Potencial inicial	-0,30 V
Potencial final	-0,8 V
Potencial del escalón	10 mV
Amplitud de pulso	50 mV
Frecuencia	25 Hz



**Figura 5.** Voltamperogramas de adsorción a) curva de calibrado y b) del complejo  $\text{Cd}(\text{MSA})_2$ ; pH: 3,9;  $C_{\text{MSA}}$ :  $2,5$ ;  $t_{\text{ads}}$ : 80s;  $E_{\text{ads}}$ : -0,30 V; otros parámetros iguales a figura 1.

Si  $C_{MSA}$  es de  $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  la curva de calibrado del complejo  $\text{Cd}-(\text{MSA})_2$  tiene un rango de linealidad de  $0,0-11,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . La precisión expresada como la desviación estándar relativa (R.S.D) fue de  $1,08 \%$  para siete medidas consecutivas de la misma muestra conteniendo  $4,9 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}(\text{II})$ . El límite de detección (LD) según el método Milller and Miller<sup>22</sup> fue de  $0,10 \pm 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### **Validación de la metodología con agua de mar dopada y agua certificada**

#### **Agua de mar sintética (ASTM D665)**

Para realizar la validación se utilizó agua de mar comercial (ASTM D665) que contiene la misma matriz de una muestra de mar real, sólo se dopó con  $\text{Cd}(\text{II})$ . A una alícuota de  $1,0 \text{ mL}$  de agua de mar se agregó agua desionizada y  $100 \mu\text{L}$  de tampón BR. La concentración de  $\text{Cd}(\text{II})$  en disolución fue de  $6,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (dopada). El valor obtenido al utilizar el método de la adición de estándar fue de  $6,5 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  (ER:  $-5,79 \%$ )

#### **Estándar certificado SPS-WW1**

La validación también se realizó con agua residual certificada (SPS-WW1) la cual contenía: Al 2000; As 100; Cd 20,0; Co 60; Cr 200; Cu 400; Fe 1000; Mn 400; Ni 1000; P 1000; Pb 100; V 100 and Zn  $600 \mu\text{g L}^{-1}$ . Se adicionó  $1000 \mu\text{L}$  de muestra, lo cual significa que en disolución hay  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}(\text{II})$ . Las condiciones experimentales fueron: pH 3,9 (BR);  $C_{MSA}$ :  $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $t_{\text{ads}}$ : 80 s;  $E_{\text{ads}}$ :  $-0,30 \text{ V}$ . Este tipo de matriz permitió evaluar también las posibles interferencias de otros iones metálicos en la determinación de  $\text{Cd}(\text{II})$ .

Al utilizar el método de la adición de estándar se obtuvo un valor de  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}(\text{II})$  (ER:  $-10 \%$ ). Estas mediciones se realizaron por triplicado. Esto indica que otros iones metálicos como  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ , y  $\text{Zn}(\text{II})$  los cuales se encuentran en concentración de 8, 20,0, 0,4 y  $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$  en disolución respectivamente, no interfieren. En muestras reales de agua potable no se detectó  $\text{Cd}(\text{II})$ . Estas muestras se analizaron en un laboratorio de servicios (por ICP-AES) en el cual se informó un valor inferior a  $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## **CONCLUSIONES**

El método propuesto es conveniente para determinar  $\text{Cd}(\text{II})$  en matrices de aguas naturales y aguas residuales. La presencia de otros iones metálicos no interfiere en el análisis pero consumen MSA por la capacidad que tienen de formar complejos con otros iones metálicos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores agradecen a FONDECYT por el financiamiento del Proyecto Postdoctorado 3120030

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Manahan S.E. Introducción a la Química Ambiental. Editorial Reverté UNAM, México, Pág. 148-149,529. 2007.
2. Van den Berg C.M.G. *J. Electroanal. Chem. Acta* 1986; 215:111.
3. Surer E.; Vilmaz S.; Turkoglu M. *Environ. Monit. Assess.* 2007; 125: 91.
4. Abollino O.; Aceto M.; Sacchero G.; Sarzanini C.; Mentasi E. *Anal. Chim. Acta*, 1995; 305: 200-206.
5. Fischer E.; Van den Berg C.M.G. *Anal. Chim. Acta* 1999; 385: 273-280.
6. Panelli M.G.; Voulgaropoulos A., *Electroanalysis* 5: 355, 1993 Zuhri A. Z. A.; Voelter W. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998; 360: 1.
7. Kalvoda R. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1994; 349: 565.
8. Kalvoda R. *Anal. Chim. Acta* 1984; 162: 197.
9. Economou A.; Fielden P.R.; *Anal. Chem.* 1997; 16: 286.
10. Honeychurch M.; Rechnitz G.A. *Electroanálisis*. 1998; 10: 285.
11. Abollino O.; Aceto M.; Zarzanini C.; Mentasti E. *Electroanalysis* 1999; 11: 870.
12. Van den Berg C.M.G. *Anal. Chim. Acta*. 1991; 250: 265.
13. Zhang Z. Q.; Chen S. Z.; Lin H. M.; Zhang H. *Anal. Chim. Acta* 1993; 272: 227.
14. Ornella A, Mauricio A, Giovanni S, Corrado S, Edoardo M, *Anal Chim. Acta*. 1995; 305: 200.
15. Si Q.; Xu S.; Cai J.; Lu R.; Zhu Y. *Fenxi Huaxue*. 1992; 272.
16. Li C.; James B.D.; Rumble J.; Magee R.J. *Mikrochim. Acta* III 1998; 175.
17. Farghly O.; Wadood H.; Mohamed H. *J. Pharmaceutical Sci.* 2003; 17: 43.
18. Arancibia V.; Nagles E.; Cornejo Sh. *Talanta*. 2009; 80: 184.
19. Kopacz M. *Polish J. Chem.* 1981; 55: 227-229.
20. Kuzniar A.; Kopacz M.; Nowak D. *J. Coordination Chem.* 2008; 61: 1005-1018.
21. Miller J.C.; Miller J.N. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Addison-Wesley, Cuarta edición; 124-125; 2002.

## SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO OBTENIDAS POR REDUCCIÓN DE H[AuCl<sub>4</sub>]

Alberto Corzo Lucioni<sup>a\*</sup>

### RESUMEN

En la presente investigación se sintetizaron nanopartículas (NPs) de oro mediante reacciones de óxido-reducción a temperatura de ebullición, partiendo de soluciones diluidas de ácido tetracloroáurico: H[AuCl<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O como precursor, en presencia de reductores orgánicos, como citrato trisódico: Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O; tartrato de sodio y potasio: KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O y borohidruro sódico: NaBH<sub>4</sub> como agente reductor inorgánico.

Con el objeto de evaluar el tamaño de partícula en función al tipo de agente reductor, se diseñaron una serie de experimentos en los que se cambió el agente reductor, manteniendo las concentraciones de éste constantes; pero variando la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>]. El tamaño de partícula y la absorbancia de los plasmones de Au fueron medidos en un analizador de tamaño de partícula y en un espectrofotómetro UV - visible, respectivamente.

A su vez, se determinó el efecto de la variación del pH con el tamaño de la NP de Au, manteniendo concentraciones de H[AuCl<sub>4</sub>] y agente reductor Na<sub>3</sub>Ct constantes, a distintos valores de pH bajo las mismas condiciones.

**Palabras clave:** Nanopartícula, agente reductor, plasmones.

### SUMMARY OF GOLD NANOPARTICLES OBTAINED BY REDUCTION Au<sup>3+</sup>

#### ABSTRACT

In the present investigation were synthesized nanoparticles (NPs) of gold by oxidation-reduction reactions at boiling temperature, starting from dilute solutions of acid tetrachloroauric: H[AuCl<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O as a precursor in the presence of organic reducing agents such as trisodium citrate: Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O; potassium sodium tartrate: KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.4H<sub>2</sub>O and sodium borohydride: inorganic reducing agent NaBH<sub>4</sub>.

With the aim of evaluating the particle size according to the type of reducing agent, is designed a series of experiments in which the reducing agent is changed, keeping it constant concentrations, but varying the concentration of H[AuCl<sub>4</sub>]. The particle size and the absorbance of the plasmon Au were measured in a particle size analyzer and a UV - visible, respectively.

In turn, the effect of pH variation on the size of the NP Au, maintaining concentrations of H[AuCl<sub>4</sub>] constant and reducing agent trisodium citrate, at different pH values under the same conditions.

**Key words:** Nanoparticle, reducing agent, plasmons.

---

<sup>a\*</sup> Laboratorio de Físico Química de la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.  
Correspondencia del autor: albertocorzolucioni@hotmail.com

## INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas se caracterizan por tener un tamaño de partícula muy pequeño, actualmente considerado, en el orden de 1 a 300 nm. Existen diversos tipos de materiales nanoestructurados como nanopartículas, nanocristales, nanotubos, nanoalambres, etc. de composiciones diversas, obteniendo nanomateriales orgánicos e inorgánicos en distintas dimensiones con aplicabilidad multifuncional, que van desde la medicina hasta la electrónica moderna.<sup>1</sup>

En la síntesis de NPs metálicas en solución acuosa se usa varios tipos de precursores metálicos, generalmente complejos de iones metálicos, entre los que destacan  $H[AuCl_4]$ ,  $H_2[PtCl_6]$ , sales inorgánicas como las de Ni, Co,  $RhCl_3$ ,  $PdCl_2$ , entre otras. Agentes reductores como ácido cítrico y sus respectivas sales, tartrato de sodio y potasio, formaldehído, solución acuosa de metanol, clorhidrato de hidroxilamina, borohidruro de sodio, peróxido de hidrógeno, glucosa, fósforo, monóxido de carbono, hidrógeno, entre otros, participan en el proceso de óxido-reducción; y agentes polimerizantes que actúan como estabilizantes, entre los que destacan el alcohol polivinílico (PVA), poliacrilato de sodio, polivinilpirrolidina (PVP), etc.<sup>1,2</sup>

El método de reducción de complejos metálicos, como el  $H[AuCl_4]$  en soluciones diluidas es, en general, el método de síntesis de dispersiones metálicas coloidales más empleado<sup>3</sup>. La formación de NPs metálicas de tamaño uniforme es lograda, en muchos casos, por la combinación de una muy baja concentración de un soluto de un complejo o sal metálica como precursor, un agente reductor y una monocapa de algún agente protector como un complejante monomérico o un polímero adherido durante el crecimiento de la nanopartícula<sup>4</sup>.

Los diferentes métodos de síntesis de nanocristales de oro en solución acuosa han sido estudiados desde hace muchísimos años<sup>5</sup>. En 1857 Michael Faraday publicó un estudio acerca de la preparación y propiedades del oro coloidal. Desde entonces se desarrolló una gran variedad de métodos de síntesis de NPs de Au que emplean ácido tetracloroáurico ( $H[AuCl_4]$ ) como precursor de Au y citrato trisódico ( $Na_3Ct$ ) como agente reductor; reacción llevada a cabo a ebullición en solución acuosa diluida<sup>6</sup>.

En un estudio publicado acerca de la síntesis de NPs de Au mediante reacciones de reducción con citrato trisódico, se ha demostrado que el tamaño de la nanopartícula varía cuando se cambia la concentración del agente reductor (citrato).<sup>5</sup> Asimismo, se conoce que la reactividad de los complejos de oro, reflejados en los potenciales de reducción, cambian notablemente cuando se varía el pH de la solución precursora<sup>7</sup>.

Existe bastante literatura acerca del crecimiento de nanocristales de oro y otros metales nobles por reducción con citrato; la segunda ionización del  $H_2Ct$  a  $HCt^{2-}$  actúa, además de reactivo reductor, como un "protector" o agente ligando<sup>8,9</sup>.

Con el objeto de evaluar el tamaño de partícula y la dispersión en función al tipo de agente reductor, se diseñó una serie de experimentos en los que se cambió este último, manteniendo sus concentraciones constantes; pero variando la concentración de  $H[AuCl_4]$ . Adicionalmente, se estudió el efecto del pH de reacción sobre el tamaño de NP para una relación de concentraciones Au/citrato constante.

## PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo de investigación se ha realizado una serie de pruebas experimentales, variando la concentración de la solución precursora del ácido tetracloroáurico (preparado a partir de  $H[AuCl_4] \cdot 3H_2O$  grado pro análisis procedente de la compañía Sigma-Aldrich), manteniendo constante la concentración del agente reductor (citrato trisódico, tartrato de

sodio y potasio y borohidruro de sodio, todos grado pro análisis, procedentes de la compañía Sigma-Aldrich) y variando el tipo de agente reductor, sobre el tamaño de la NP de Au, (a 100 °C), caracterizada posteriormente por un analizador del tamaño de partícula por dispersión dinámica de luz (Brookhaven 90-Plus) y espectrofotometría UV-visible (Perkin Elmer, modelo Lambda 25) para determinar la absorbancia de los plasmones. Algunas muestras selectas se analizaron por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, Philips EM-500).

En otra segunda serie de pruebas se estudió el efecto del pH de la solución precursora sobre el tamaño de partícula a la misma temperatura (100 °C), pero añadiendo el reductor bajo inyección rápida a la solución en ebullición. Cada una fue evaluada por la misma metodología de caracterización.

Los experimentos realizados se describen a continuación:

### **Influencia de la concentración de la solución precursora sobre el tamaño de partícula y la dispersión.**

Se preparó 200 mL de solución Stock (o madre) precursora de Au partiendo de H[AuCl<sub>4</sub>].3H<sub>2</sub>O sólido el cual fue disuelto en agua bidestilada, obteniendo una concentración de 1 mM (pH = 5).

A partir de esta solución madre se preparó tres disoluciones cuyas concentraciones son: 0,125 mM; 0,25 mM y 0,5mM

A continuación, se colocó 20 mL de cada solución en un matraz Erlenmeyer de 50 mL de capacidad sobre una plancha eléctrica y calentada hasta llegar a ebullición (100 °C); una vez alcanzada dicha temperatura se procedió a añadir con una pipeta gravimétrica 1mL de solución de agente reductor, cuya concentración se mantuvo siempre constante, la cual fue de 17 mM (que equivalía a una solución al 0,5% de Na<sub>3</sub>Ct.2H<sub>2</sub>O). Transcurridos 20 minutos de ebullición y manteniendo el volumen inicial añadiendo alícuotas de agua bidestilada en ebullición a cada matraz, se procedió a un enfriamiento relativamente rápido en baño de agua a temperatura ambiente (27°C).

### **Influencia del tipo de agente reductor sobre el tamaño de partícula.**

Se escogió tres tipos de agentes reductores, dos de naturaleza orgánica como tartrato de sodio y potasio (abreviado por KNaTrt) y citrato trisódico (abreviado por Na<sub>3</sub>Ct) y otro de naturaleza inorgánica, borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>), cuyas concentraciones se mantuvieron constantes durante todas las pruebas experimentales, siendo ésta 17 mM.

Se añadió 1 mL de cada uno de estos reductores con una pipeta gravimétrica a 20 mL de solución de H[AuCl<sub>4</sub>] de las distintas concentraciones obtenidas en el primer experimento en plena ebullición. Transcurridos 20 minutos se enfriaron los matraces en baño de agua hasta temperatura ambiente (27°C).

### **Efecto del pH sobre el tamaño de partícula<sup>10</sup>.**

El pH es un parámetro muy importante; influye directamente sobre los potenciales de reducción del citrato, por cuanto incide en el proceso de nucleación y crecimiento de la NP, obteniendo así diversos tamaños.

Se preparó cinco soluciones que contenían ácido cítrico, cuya concentración se mantuvo constante, a los que se les añadió gotas de solución de NaOH 0,5 M (durante la preparación de la solución de manera que la concentración molar de las soluciones resultantes fueron 17 mM), obteniendo diferentes valores de pH (tomados de manera arbitraria y medidos con un potenciómetro digital previamente calibrado) que van desde el medio ácido hasta el alcalino (2,55 - 5,0 - 7,23 - 10,82 y 12,80). Se colocó cinco matraces conteniendo cada uno 20 mL de soluciones de H[AuCl<sub>4</sub>] de concentración constante 0,25 mM y llevados a ebullición,

momento en que se les añadió, bajo inyección rápida, 1 mL de las soluciones de citrato de diferentes valores de pH a cada matraz. La ebullición se mantuvo constante durante un lapso de 20 minutos a fin de completar la reacción. Después del tiempo establecido se procedió a enfriar los matraces en agua hasta alcanzar la temperatura ambiente de 27°C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Influencia del tipo de agente reductor y la concentración de $H[AuCl_4]$ en el tamaño de partícula y la dispersión.

La longitud de onda del laser monocromático del analizador de partículas fue constante, registrando un valor de 658 nm.

Adicionalmente, se hizo una prueba en la que el  $Na_3Ct$  fue añadido bajo inyección rápida para observar el efecto que tendría en el tamaño de partícula\*, así como también otro ensayo con glucosa como agente reductor a pH=10 (tabla 4).

Los resultados se registran a continuación en las tablas 1, 2 y 3:

**Tabla 1.** Influencia de la concentración de  $H[AuCl_4]$  con  $Na_3Ct$  en el tamaño de partícula.

$[HAuCl_4]$ (mM)	Tamaño (nm)	Dispersión (%)	Reductor
0,125	36,4	30,5	$Na_3Ct$
0,25	27,4	18,3	$Na_3Ct$
0,5	29,6 <sup>+</sup>	35,9	$Na_3Ct$
0,5	29,4 <sup>*</sup>	16,1	$Na_3Ct$

\* Reductor añadido bajo inyección rápida.

<sup>+</sup> La solución resultante con las NPs fue centrifugada a 7000 r.p.m. durante 20 min. para uniformizar las NPs en la solución.

Cuando el citrato se agregó lentamente se produjo un precipitado; luego de separarlo por centrifugación se obtuvo NPs de tamaño muy similar al obtenido por inyección rápida de citrato.

Cuando el citrato se añadió rápidamente (inyección rápida), se observa una dispersión menor que cuando se añade lentamente, debido a que la velocidad de reacción redox se ve favorecida, estabilizando la mayor cantidad de NPs debido a su capacidad quelante, lo que influye directamente en la dispersión observada.

**Tabla 2.** Influencia de la concentración de  $H[AuCl_4]$  con  $KNaTrt$  en el tamaño de partícula

$[HAuCl_4]$ (mM)	Tamaño (nm)	Dispersión (%)	Reductor
0,125	44,1	27,5	$KNaTrt$
0,25	33,4	25,2	$KNaTrt$
0,5	43,0	34,8	$KNaTrt$
0,5	33,7 <sup>+</sup>	35,0	$KNaTrt$

<sup>+</sup> La solución resultante con las NPs fue centrifugada a 7000 r.p.m. durante 20 min. para uniformizar las NPs en la solución.

Cuando la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>] fue de 0,5 mM y el tartrato se añadió lentamente, se observó una mayor dispersión, muy similar al primer caso (citrato); esto debido a que la velocidad de reacción redox es relativamente lenta, produciendo con cada gota que cae a la solución que contiene el precursor, núcleos con velocidad de crecimiento también relativamente lenta, formando NPs de diferentes tamaños, lo que produce la dispersión mostrada.

**Tabla 3.** Influencia de la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>] con NaBH<sub>4</sub> en el tamaño de partícula.

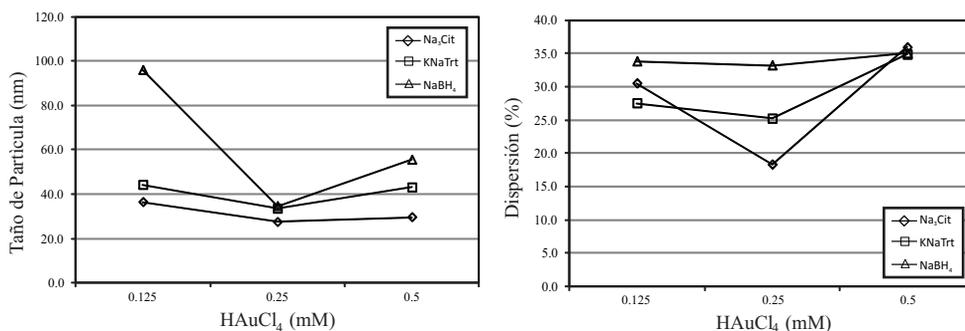
[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	Tamaño (nm)	Dispersión (%)	Reductor
0,125	95,9	33,8	NaBH <sub>4</sub>
0,25	34,6	33,2	NaBH <sub>4</sub>
0,5	55,5	35,0	NaBH <sub>4</sub>

Las tres muestras se dejaron en reposo durante dos horas para eliminar el H<sub>2</sub> generado, producto de la reducción del H del agua de la solución.

En el caso del reductor NaBH<sub>4</sub> no tiene capacidad quelante como los dos primeros reductores, lo que repercute en la dispersión mostrada, la cual permanece prácticamente invariable al modificar significativamente la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>].

Se puede deducir que al disminuir la concentración de la solución precursora de H[AuCl<sub>4</sub>], pero manteniendo la concentración del reductor constante y en exceso, el tamaño de partícula aumenta; esto es debido a que muy rápidamente el agente reductor rodea al soluto en menor concentración, obteniendo núcleos o conglomerados más grandes que se ven favorecidos con un crecimiento cristalino apropiado. De manera semejante, cuando se cuadruplica la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>] manteniendo constante la concentración del reductor, se obtienen núcleos cristalinos, probablemente en un primer momento muy pequeños, los que tienden a aglomerarse y formar núcleos mayores similares a los obtenidos a muy bajas concentraciones de soluto precursor.

En las siguientes gráficas de la figura 1 se muestra una comparación entre los agentes reductores empleados. Se evidencia que para todo el rango de concentraciones de la solución precursora empleada, el Na<sub>3</sub>Cit es el más eficiente obteniéndose tamaños de NPs que van de 27,4 a 36,4 nm y porcentajes de dispersión de 18,3 a 35,9 %.



**Figura 1.** Influencia de la concentración de H[AuCl<sub>4</sub>] vs. el agente reductor sobre el tamaño de NP y la dispersión.

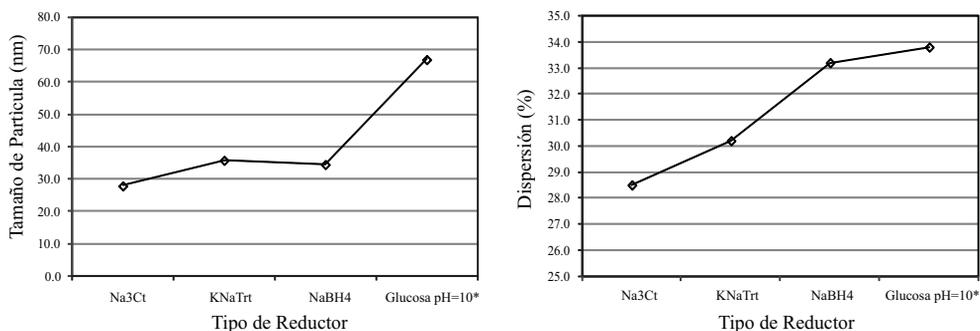
Con el objeto de realizar un contraste entre los agentes reductores y compararlos frente a un cuarto agente reductor como la glucosa, (a pH=10), se mantuvo constante la concentración de  $H[AuCl_4]$  a 0,25 mM al igual que las concentraciones de los agentes reductores de 17 mM al igual que el tiempo de reacción a 100 °C durante 20 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente a (27 °C) en baño de agua. Los resultados se observan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Contraste de agentes reductores con el tamaño de la NP.

[ $H[AuCl_4]$ ] (mM)	Tamaño (nm)	Dispersión (%)	Reductor
0,25	28,0	28,5	$Na_3Ct$
0,25	35,9	30,2	$KNaTrt$
0,25	34,4	30,6	$NaBH_4$
0,25	67,0	33,8	Glucosa pH=10*

\* La muestra fue dejada en reposo a temperatura ambiente por 20 horas, debido a que la ebullición precipitó el Au como micropartículas distinguibles a simple vista.

Las siguientes gráficas de la figura 2 muestran el tamaño de NP y la dispersión de las mismas frente al tipo de agente reductor.



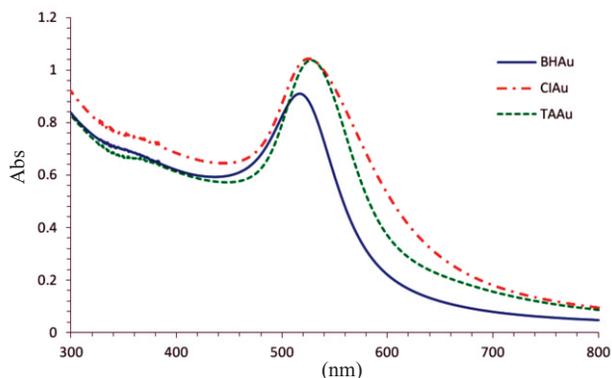
**Figura 2.** Efecto del tipo de reductor sobre el tamaño de la NP y la dispersión.

El tamaño y distribución de las partículas varía con los reactivos reductores utilizados. Para este caso experimental el  $Na_3Ct$  promueve una reacción de reducción lo suficientemente rápida como para favorecer la formación de NPs más pequeñas. Si la reacción es lenta sucede una formación continua de nuevos núcleos o nucleación secundaria obteniéndose una amplia distribución de tamaños de partículas<sup>11</sup>.

### **Espectros UV-vis.**

En la figura 3 se muestra algunas gráficas de los barridos espectrales por espectroscopía UV-visible donde se observa las oscilaciones de la densidad de la atmósfera de electrones libres existente en la superficie de las NPs obtenidas (plasmones).

Las gráficas corresponden a los tres tipos de agentes reductores de la tabla 4 (todos a pH=5,0) (excepto el de glucosa por tener el pH diferente, esto con fines comparativos entre los tres reductores con el mismo pH).

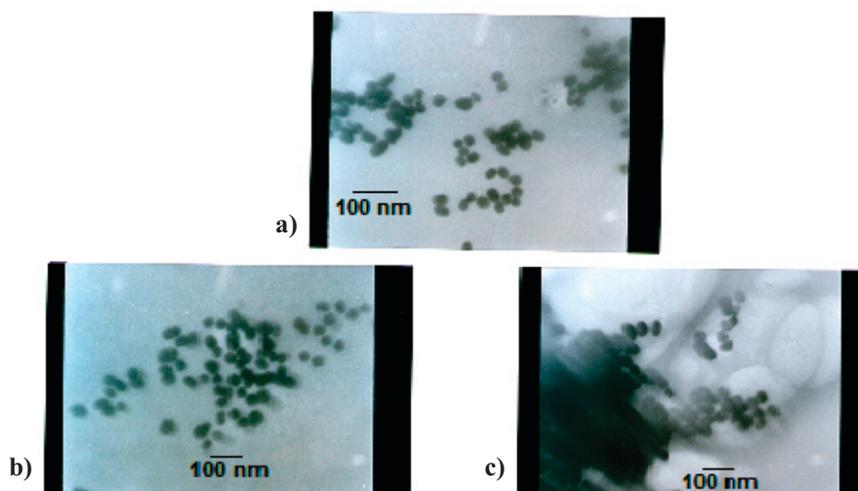


**Figura 3.** Gráfica de absorción vs. longitud de onda de las NPs de Au obtenidas por reducción.

Se observa un corrimiento de los picos de absorción máximos con los reductores citrato y tartrato; esto se debe a que además de actuar como agentes reductores, también actúan como protectores de la NP debido a su actividad quelante. El NaBH<sub>4</sub> no tiene dicha capacidad; pero sí es un excelente agente reductor.

#### Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para efecto de confirmar el tamaño de partícula promedio, las muestras de la tabla 4 (excepto el de glucosa a pH=10), fueron observadas por TEM. Se puede notar que el tamaño de la partícula es confirmado por el analizador de partículas (figura 4).



**Figura 4.** Fotografías de las NPs de Au obtenidas de una solución precursora 20 mL 0,25 mM de H[AuCl<sub>4</sub>] y 1 mL 17 mM de los agentes reductores de la tabla 4 (excepto glucosa a pH=10). Donde a) corresponde a Na<sub>3</sub>Ct, b) corresponde a KNaTrt y c) corresponde a NaBH<sub>4</sub>.

### Efecto del pH sobre el tamaño de la nanopartícula.

El efecto del pH descrito en la parte experimental, pudo comprobarse en la medición del tamaño de partícula haciendo uso del analizador de partículas.

En una segunda medición del pH se observó que el pH resultante o final del enfriamiento de los matraces fueron los siguientes, respectivamente a los iniciales: 2,84 - 4,10 - 5,60 - 5,80 - 11,0, esto debido a que la solución de  $H[AuCl_4]$  es ligeramente ácida, produciendo iones  $H_3O^+$  que neutralizan parcialmente los iones OH producidos por la hidrólisis de las bases conjugadas provenientes del ácido cítrico, lo cual se ve reflejado en el pH.

Manteniendo la concentración de  $H[AuCl_4]$  constante de 0,25 mM, al igual que el agente reductor como 17 mM, los resultados se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5.** Efecto del pH en el tamaño de la NP.

pH	Tamaño (nm)	Dispersión (%)	Reductor
2,84	88,1	36,2	H <sub>3</sub> Ct
4,10	29,4	35,9	H <sub>3</sub> Ct
5,60	40,1	29,9	H <sub>3</sub> Ct
5,80	35,7	24,0	H <sub>3</sub> Ct
11,0	74,2	29,7	H <sub>3</sub> Ct

A continuación se muestra las gráficas de tamaño de partícula y polidispersión de datos obtenidos en el analizador de partículas (figuras 5, 6, 7 y 8).

#### pH=2,55

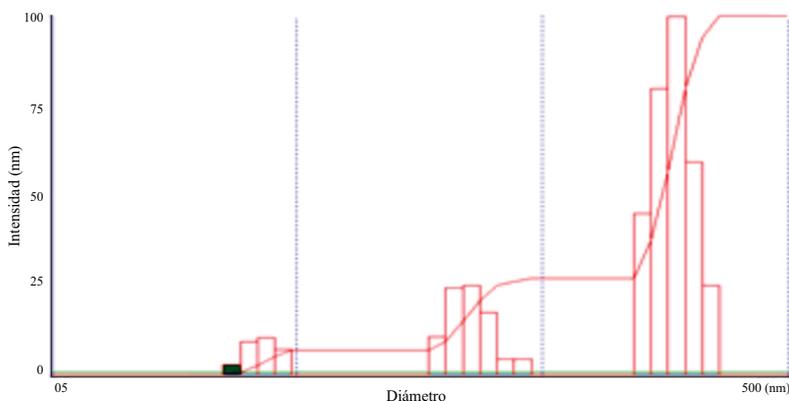
Effective Diameter: 88,1

Polydispersity: 0,362

Baseline Index: 8,3/100,00%

Elapsed Time = 00:02:00

Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	87,7	50,9	0,337	8,5/100,00%
2	91,8	54,7	0,356	8,3/100,00%
3	87,8	54,1	0,379	7,4/100,00%
4	86,4	52,0	0,361	9,5/100,00%

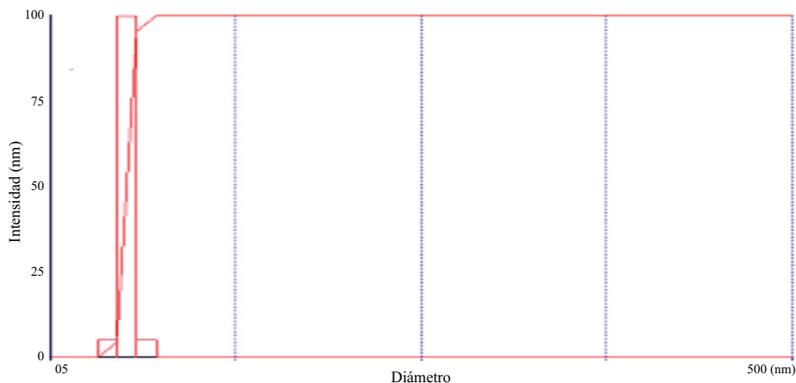


**Figura 5.** Representación del tamaño de NP y polidispersión de datos obtenidos en el analizador de partículas (Light Scattering) a un pH = 2,55.

**pH=7,23**

Effective Diameter: 40,1  
 Polydispersity: 0,299  
 Baseline Index: 5,1/ 97,13%  
 Elapsed Time = 00:02:00

Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	40,0	21,9	0,299	5,5/ 97,35%
2	40,3	22,4	0,310	4,9/ 95,58%
3	40,3	22,3	0,308	5,3/ 95,58%
4	39,7	21,2	0,285	4,4/100,00%

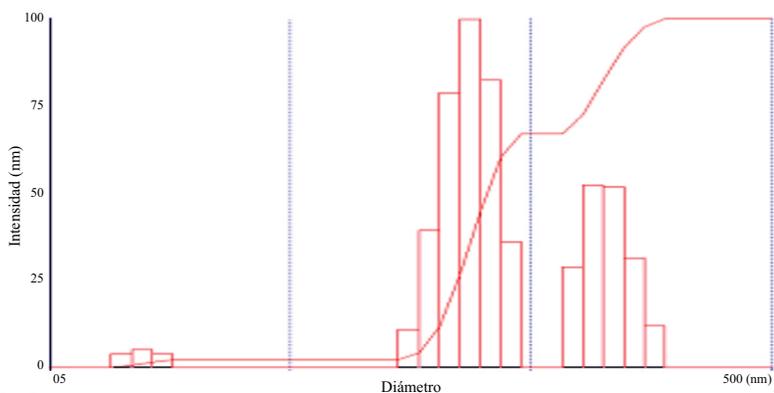


**Figura 6.** Representación del tamaño de NP y polidispersión de datos obtenidos en el analizador de partículas (Light Scattering) a un pH = 7,23.

**pH=10,23**

Effective Diameter: 35,7  
 Polydispersity: 0,240  
 Baseline Index: 6,4/ 93,36%  
 Elapsed Time = 00:02:00

Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	35,9	17,9	0,249	7,0/ 95,58%
2	35,4	17,0	0,232	6,1/100,00%
3	35,7	18,3	0,261	4,6/ 95,58%
4	35,6	16,6	0,218	7,2/ 82,30%



**Figura 7.** Representación del tamaño de NP y polidispersión de datos obtenidos en el analizador de partículas (Light Scattering) a un pH = 10,23.

**pH=12,80**

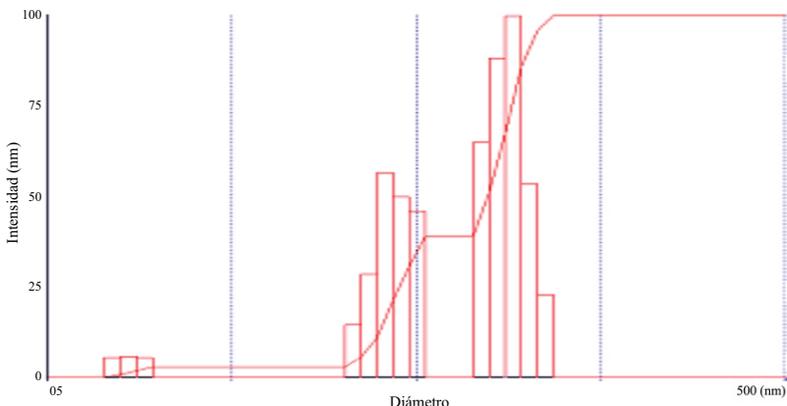
Effective Diameter: 74,2

Polydispersity: 0,297

Baseline Index: 0,0/ 97,00%

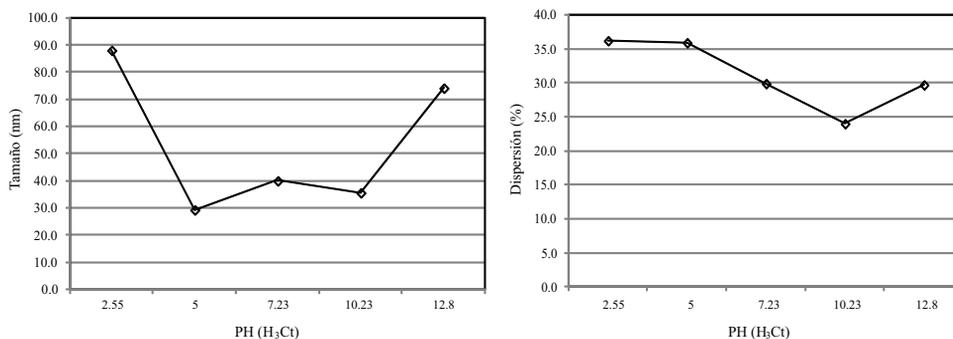
Elapsed Time = 00:02:00

Run	Eff. Diam. (nm)	Half Width (nm)	Polydispersity	Baseline Index
1	72,8	37,9	0,270	0,0/ 95,74%
2	73,2	41,1	0,316	0,0/100,00%
3	75,1	41,2	0,301	1,3/100,00%
4	75,2	41,5	0,304	1,5/ 92,20%



**Figura 8.** Representación del tamaño de NP y polidispersión de datos obtenidos en el analizador de partículas (Light Scattering) a un pH = 12,80.

Las siguientes gráficas muestran, en resumen, el efecto del pH sobre el tamaño de la nanopartícula de Au y la dispersión (figura 9).



**Figura 9.** Efecto del pH sobre el tamaño de la NP y la dispersión.

El efecto del pH es un factor sumamente importante en la nucleación y crecimiento cristalino en razón de que el citrato se comporta como un agente estabilizante, debido a que es un ligando polidentado, quelando la NP de Au formada. La capacidad quelante está en función al pH.

A pH=2,84 el reductor predomina bajo la forma ácida (abreviada como H<sub>3</sub>Ct) y el precursor bajo forma también ácida H[AuCl<sub>4</sub>], siendo una reacción rédox, relativamente lenta por encontrarse ambas especies en forma molecular, favoreciendo que las nanopartículas obtenidas tengan un crecimiento moderado y sean de mayor tamaño.

A pH=11,0 el reductor se encuentra ionizado al igual que el precursor; pero la capacidad quelante como ligando es mucho mayor en el reductor ionizado bajo la forma de Ct<sup>3-</sup>, lo cual favorece un crecimiento del tamaño de las NPs.

A pH comprendido entre 4,1 y 5,8 se observa que el citrato predomina bajo la forma de H<sub>2</sub>Ct y HCT<sup>2-</sup>, respectivamente, (según los valores de pK<sub>a</sub> del ácido cítrico) moderando la velocidad de reacción por encontrarse parcialmente ionizado y equilibrando su acción quelante con la velocidad de reducción, lo cual muestra un tamaño de partícula intermedio, encontrando que el menor tamaño de partícula se obtuvo a pH=4,1 (cercano al pK<sub>a1</sub> del ácido cítrico) con una relación molar de precursor de H[AuCl<sub>4</sub>] y agente reductor de 1:3,4.

Se observa que la formación del tamaño de NP de Au se da a través del mecanismo de nucleación - agregación<sup>10</sup>.

### CONCLUSIONES

- A una concentración intermedia (estándar) de H[AuCl<sub>4</sub>] (0,25 mM) se tienen menores tamaños de nanopartícula y un bajo porcentaje de dispersión debido a la formación de un gran número de núcleos que resultaría en un tamaño de grano pequeño.
- La capacidad quelante del citrato y tartrato producen que la dispersión de las nanopartículas de Au obtenidas sea mayor cuando se trabaja al doble de la concentración estándar de H[AuCl<sub>4</sub>], es decir 0,5 mM
- Para obtener el menor tamaño de nanopartícula usando una relación molar de precursor H[AuCl<sub>4</sub>] y Na<sub>3</sub>Ct, como reductor, de 1:3,4 reacción obtenida en ebullición por un lapso de 20 minutos y enfriado rápido en baño de agua a temperatura ambiental.
- La nanopartícula de Au de menor tamaño obtenida bajo influencia del pH, se obtuvo con reductor de ácido cítrico a pH=4,10 con una relación molar H[AuCl<sub>4</sub>]/H<sub>3</sub>Ct de 1:3,4 a ebullición por 20 minutos y enfriado rápidamente en baño de agua a temperatura ambiente.

### AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Dr. Roberto Candal, del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Argentina por brindar información extensa y actualizada acerca de la síntesis de nanopartículas, así como su tiempo y dedicación en la revisión de la investigación.

A los profesionales Rocío Camargo Conocc y Marcelo Rodríguez Valdivia por la cooperación en la realización de los experimentos.

A los organizadores de SPECTRA - 2012 por la prestación de locales y laboratorios de la Universidad Nacional de Ingeniería; asimismo al Dr. Alcides López por las fotografías tomadas por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM), realizadas en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Guozhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, 1<sup>era</sup> Ed. Imperial College Press. University of Washington, USA, **63** (2004).
2. Z.L. Wang, *Adv. Mater.* **10**, 13 (1998).
3. A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, 1861 (1989).
4. G. Schon and U. Simon, *Colloid Polym Sci.* **273**, 101 (1995).
5. Frens, G. *Nature (London), Phys. Sci.* **21**, 241 (1973).
6. M. Faraday, *Phil. Trans.* **147**, 145 (1857).
7. Goia, D. V.; Matijevic, E. *Colloids Surf., A.* **140**, 146 (1999).
8. Kumar, S.; Gandhi, K. S.; Kumar, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 3128 (2007).
9. Wall, J. F.; Grieser, F.; Zukoski, C. F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 4017 (1997).
10. Xiaohui Ji, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 13945, Vol. 129 N°45 (2007).
11. S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).

## REACTIVIDAD DEL BIS-(2,4-DINITROFENIL)-ÉTER Y DEL ANÁLOGO TIOÉTER FRENTE A ANIONES CARBOXÍLICOS Y TIOCARBOXÍLICOS

Ignacio Martín Gallo<sup>a\*</sup>, Ana María Caresana<sup>a</sup>, Jorge Cappetta<sup>a</sup>,  
Director Dr. César Alfonso Micheli<sup>a</sup>

### RESUMEN

Se busca establecer el orden de reactividad relativa del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter, frente a los aniones acetato, tioacetato, benzoato y tiobenzoato en metanol - acetona (1:1), siguiendo el desarrollo de dichas reacciones por HPLC. Los aniones acetato, tioacetato, benzoato y tiobenzoato actúan como reactivos nucleofílicos frente a ambos sustratos, atacándolos mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica aromática bimolecular o, de manera indirecta, activando la nucleofilia del metanol, componente de la mezcla solvente.

Para la interpretación de los datos obtenidos de los cromatogramas, se construyen gráficos de concentración versus tiempo para los sustratos y los principales productos de reacción, previa interpolación de las áreas de sus correspondientes picos, en curvas de calibración construidas con soluciones de testigos. Los resultados de la investigación indican una mayor reactividad del tioéter respecto al éter, confirmando resultados ya publicados, basados en el seguimiento de las mismas reacciones por TLC; además, hay diferencias en el grupo de reacciones dadas por acetato y tioacetato versus benzoato y tiobenzoato, debidas a diferencias de impedimentos estéricos entre los grupos acetilo y benzoilo.

También aparecen diferencias de reactividad muy significativas cuando actúa el oxígeno de aniones carboxílicos o el azufre de aniones tiocarboxílicos como nucleófilo.

**Palabras clave:** sustitución nucleofílica aromática; reactividad de diaril éteres nitrados; reactividad de diaril tioéteres nitrados; reactividad de aniones carboxílicos y tiocarboxílicos; reacciones de acilación.

## REACTIVITY OF BIS-(2,4-DINITROPHENYL)-ETHER AND ANALOG THIOETHER FROM CARBOXYLIC AND THIOCARBOXYLIC ANIONS

### ABSTRACT

It is pretended to establish the relative order of reactivity of bis-(2,4-dinitrophenyl) ether and bis-(2,4-dinitrophenyl) thioether, towards acetate, thioacetate, benzoate and thiobenzoate anions in methanol – acetone (1:1), by following the development of said reactions by HPLC. Acetate, thioacetate, benzoate and thiobenzoate anions act as nucleophilic reagents towards both substrates, attacking them by means of a bimolecular nucleophilic aromatic substitution

---

<sup>a\*</sup> Instituto de Química Básica y Aplicada (IQBA) – Centro de Investigaciones Científicas y Enseñanza Experimental (CICEE) – Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) - Universidad de Morón. Cabildo 134, Morón (1708) Prov. Buenos Aires, República Argentina. (54-11) 5627-2000. ignaciogallo@yahoo.com.ar

mechanism or, indirectly, activating the nucleophilicity of methanol, solvent mixture component.

For the interpretation of data obtained from chromatograms, concentration vs. time graphs are built for the substrates and the main products of the reactions, after interpolating the corresponding peak areas in calibration curves built with standard solutions. Research results indicate a higher reactivity of the thioether with respect to ether, confirming results already published; also there are differences in the acetate and thioacetate vs. benzoate and thiobenzoate reactions group due to differences of steric impediments between these groups.

There are also very significant reactivity differences when the carboxylic oxygen anion acts or thiocarboxylic sulfur anion as nucleophile.

**Key words:** nucleophilic aromatic substitution; reactivity of diaryl ethers nitrated; reactivity of diaryl thioether nitrated; reactivity of carboxylic anions and thiocarboxylic; acylation reactions.

### INTRODUCCIÓN

La investigación sobre la química comparada del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter surgió a partir de una serie de estudios acerca de la reactividad de aniones tiocarboxílicos frente al 1-flúor-2,4-dinitrobenceno y su análogo clorado. Los resultados publicados a este respecto<sup>1, 2, 3</sup> permitieron proponer la siguiente secuencia de reacciones (confirmada por TLC y HPLC contra testigos):



Esta secuencia se produce de manera análoga con el anión tiobenzoato (confirmado por TLC). Las distintas etapas pueden ser controladas y adaptadas para el aislamiento y posterior caracterización del tioéster y del tioéter formados, de acuerdo al nucleófilo empleado, el pH y el solvente de reacción; en metanol, el uso de ácido tiobenzoico como nucleófilo conlleva la precipitación del tiobenzoato de 2,4-dinitrofenilo, mientras que el uso de tiobenzoato, ácido tioacético o tioacetato provocan la precipitación del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter; en acetona, no se observa precipitado alguno, pero pueden detectarse las mismas sustancias en las aguas madres.

De acuerdo a lo esperado, el uso de 1-cloro-2,4-dinitrobenceno como sustrato retarda las reacciones (I) y (III).

Una vez determinada esta secuencia de reacciones, se marcó el objetivo de estudiar de manera comparada el comportamiento del tioéter y su éter análogo, en lo que hace a su facilidad de formación y su estabilidad en las condiciones de reacción ensayadas. Para el estudio comparado de su formación, se buscó llevar a cabo aisladamente la reacción (III) para formar el bis-(2,4-dinitrofenil)-tioéter, y su reacción análoga para la formación del bis-(2,4-dinitrofenil)-éter (empleando 2,4-dinitrofenóxido como nucleófilo). Para el estudio de su estabilidad, se buscó comparar la facilidad de su descomposición por el ataque del anión metóxido.

Resultados ya publicados en cuanto a esta comparación<sup>3</sup> indican que el bis-(2,4-dinitrofenil) éter se forma con mayor dificultad que el tioéter análogo; de hecho, se ha determinado que la reacción análoga de (III) no se produce en solución acetónica, y debe emplearse el método por

fusión, descrito en la bibliografía, para su síntesis. Mientras tanto, el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter sí se forma mediante la reacción (III) en solución acetónica. Además, se confirmó por TLC y por HPLC contra testigos, la menor reactividad del éter respecto del tioéter frente al ataque del ion metóxido en acetona<sup>5</sup>.

En base a lo anteriormente expuesto, se considera de interés comparar los resultados mencionados con los que pudieran obtenerse haciendo uso de nucleófilos carboxílicos y tiocarboxílicos sobre los mismos sustratos.

A tales efectos se ensayaron las ocho combinaciones posibles:

- Bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con tioacetato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con tioacetato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con tiobenzoato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con tiobenzoato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con acetato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con acetato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con benzoato
- Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con benzoato

para evidenciar eventuales diferencias de comportamiento de los nucleófilos elegidos, en base a las diferencias de impedimento estérico entre acetilo y benzoilo y las diferencias características de los átomos de azufre y oxígeno.

Es decir, se trata de determinar:

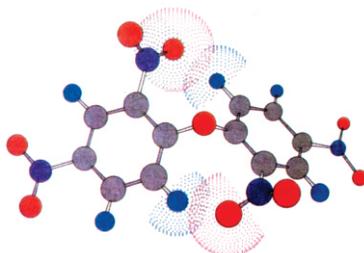
- Los efectos del impedimento estérico no solamente aportado por la estructura de uno o ambos sustratos (figuras 1 y 2) sino también por la estructura de los nucleófilos benzoílicos y acetílicos involucrados.
- Los efectos de la distinta densidad electrónica de los átomos de oxígeno y de azufre en su acción nucleofílica.

Se espera así poder establecer una escala del factor reactividad/selectividad de los cuatro aniones frente a ambos éteres (oxigenado y sulfurado).

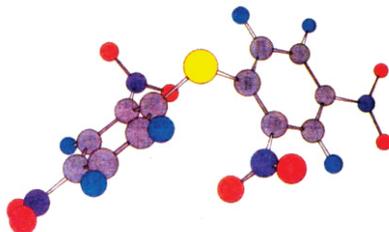
Luego, de aquellas reacciones que ocurran en fase homogénea, podrán compararse sus reactividades por seguimiento contra testigos de reactivos intermedios y productos, en lo que hacen a sus variaciones de concentración en función del tiempo, previa realización de las curvas de calibración correspondientes; a los efectos se tomarán de las aguas de reacción alícuotas iguales a tiempos progresivos, que una vez diluidas oportunamente para congelar la reacción, serán procesadas por HPLC para determinar las correspondientes concentraciones de las sustancias presentes en cada una de las mencionadas alícuotas.

Mediante la comparación de los gráficos concentración versus tiempo, a continuación obtenidas, se intentará establecer en qué grado influyen las nucleofilias de oxígeno y azufre de los grupos carboxílicos y tiocarboxílicos en el desarrollo de las mencionadas reacciones, como así también hasta dónde las diferencias de impedimento estérico del fenilo (benzoato y tiobenzoato) respecto del metilo (acetato y tioacetato) pueden intervenir en la diferencia de reactividad prevista allí donde se manifieste.

A modo ilustrativo, se muestran los modelos moleculares, donde se pone en evidencia la diferencia, debida al impedimento estérico, en los carbonos electrofílicos de ambos sustratos:



**Figura 1.** Modelo molecular del bis-(2,4-dinitrofenil)-éter.



**Figura 2.** Modelo molecular del bis-(2,4-dinitrofenil)-tioéter.

**Tabla 1.** Constantes físicas (PF) y datos espectrales (IR).

		<b>Aromático</b>	<b>Anillo</b>	<b>Nitro</b>
Bis-(2,4-dinitrofenil)-tioéter		3110 d/1,2,4 sust. 920 d y 840 m	1600 f, 1530 f (sup. -NO <sub>2</sub> )	1530 (sup. Arom.), 1350 f
PF: 198°C				
Bis-(2,4-dinitrofenil)-éter	Ar-O-Ar	3110 d/1,2,4 sust. 920 d y 840 m	1600 f, 1530 f (sup. -NO <sub>2</sub> )	1530 (sup. Arom.), 1350 f
PF: 194 - 195°C	1275 y 1075 d			

## PARTE EXPERIMENTAL

### Diseño del trabajo

#### Resumen metodológico

Teniendo en cuenta experiencias anteriores referentes a los trabajos ya mencionados, se eligió como solvente de reacción la mezcla metanol - acetona (1:1), la misma ha sido elegida para obtener una buena solubilidad de reactivos y productos de reacción y a la vez un efecto de solvatación sobre los nucleófilos no demasiado intenso, pero suficiente como para que las

reacciones no se desarrollen con excesiva rapidez; además, la mezcla elegida no produciría un efecto nivelador significativo ante las diferencias que se pretenden evidenciar a nivel comparativo.

Las reacciones en estudio se llevaron a cabo en igualdad de condiciones experimentales y repetidamente, pero debido a la diferencia de reactividad de los aniones tiocarboxílicos (tioacetato y tiobenzoato) versus la reactividad de los aniones carboxílicos (acetato y benzoato) frente a los dos éteres, se tuvo que efectuar tomas de muestras a tiempos distintos según fueran aniones carboxílicos o tiocarboxílicos.

Para el caso del anión tioacetato se tomaron muestras a los 0, 23, 155, 240, 340 y 400 minutos; para el anión tiobenzoato se tomaron muestras a los 0, 1, 25, 100 y 155 minutos.

Luego, para el anión acetato y benzoato se tomaron muestras de aguas madres de reacción de distintos días con y sin reflujo de 2 y 4 horas.

En cada caso, el seguimiento de la reacción se realizó extrayendo alícuotas del medio de reacción según el esquema anterior de tiempos, diluyéndolas en fase móvil (buffer pH=3, acetonitrilo 50:50) en proporción 1/10, e inyectándolas en el cromatógrafo de RP-HPLC para su separación y cuantificación.

La dilución cumple la función de detener el progreso de la reacción, evitando así que la reacción prosiga dentro del cromatógrafo, y asegurando que las concentraciones de los compuestos cuantificados sean las correspondientes al momento de la toma de la alícuota. Por otra parte, el buffer de la fase móvil facilita la separación de los compuestos aniónicos, protonándolos (por ejemplo, el 2,4-dinitrotiofenóxido, producto en la descomposición del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter, se protona formando 2,4-dinitrotiofenol).

La cuantificación de los compuestos se logró interpolando las áreas integradas de los picos correspondientes a los sustratos en comparación y a los principales productos de su descomposición (cuyos tiempos de retención fueron verificados previamente empleando soluciones de testigos), en curvas de calibración, realizadas con soluciones de concentraciones conocidas (dentro del rango aproximado de concentraciones de trabajo) de los correspondientes testigos.

Los datos obtenidos permitieron graficar curvas de concentración vs. tiempo para cada compuesto cuantificado. A partir de dichas curvas se procedió a la interpretación y comparación de las reacciones.

### Condiciones cromatográficas

Cromatógrafo: HEWLETT PACKARD Ti-SERIES 1050.

Detector: HP 1050 VARIABLE WAVELENGTH UV/VIS DETECTOR 79853.

Longitud de onda empleada para las mediciones: 254nm.

Integrador: HEWLETT PACKARD HP3396 SERIES II INTEGRATOR

Fase fija: HyChrom Ace C<sub>18</sub>; L=10cm; DY= 4,6mm; dp= 3µm.

Fase móvil (cromatografía isocrática): Buffer pH=3: acetonitrilo 50:50 (filtrada por membrana de 0,45 µm y desgasificada con vacío).

Caudal: 1,3mL/min.

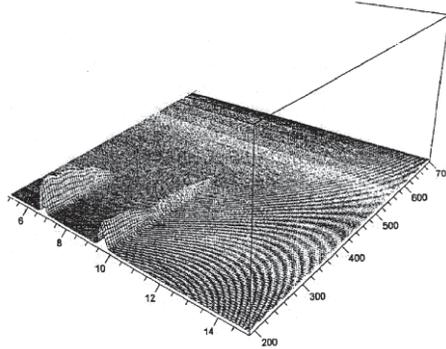
Volumen de inyección: 20 µL.

### Compuestos

Los compuestos, cuyo seguimiento se efectuó por HPLC a lo largo de las reacciones, son los reactivos y productos más importantes de las mismas, cuyos tiempos de retención (Rt) se determinaron a partir de soluciones de testigos: bis-(2,4-dinitrofenil) éter (Rt ~ 5,58min.); bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter (Rt ~ 7,23min.); 2,4-dinitroanisol (Rt ~ 2,50 min.); 2,4-dinitrotiofenol (Rt ~ 1,80 min.); 2,4-dinitrofenol (Rt ~ 1,70 min.); acetato de 2,4-dinitrofenilo (Rt ~ 2,87 min.); benzoato de 2,4-dinitrofenilo (Rt ~ 6,71 min.); benzoato de

potasio ( $R_t \sim 1,54$  min.); tioacetato de 2,4-dinitrofenilo ( $R_t \sim 3,58$  min.); tiobenzoato de 2,4-dinitrofenilo ( $R_t \sim 9,14$  min.); tiobenzoato de potasio ( $R_t \sim 2,87$  min.).

La longitud de onda de 254nm fue elegida para el detector por corresponder a un máximo en el espectro de absorción de los dos sustratos, permitiendo la mayor precisión posible en su medición (figura 3.).



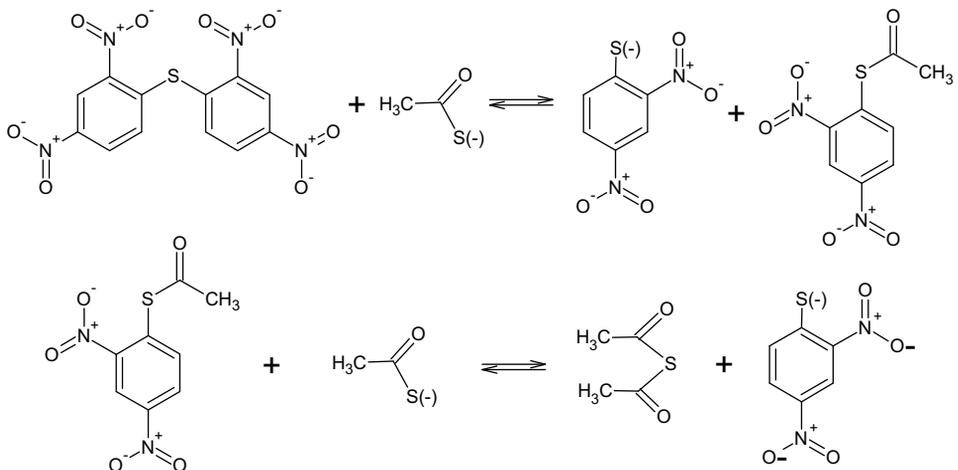
**Figura 3.** Espectros UV/VIS del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter. Se presenta un cromatograma en tres dimensiones de ambos sustratos en estudio: El bis-(2,4-dinitrofenil) éter (tiempo de retención 6,84min) y el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter (tiempo de retención 9,68min), que muestra sus respectivos perfiles de absorción en el rango de longitud de onda del detector (200-700nm).

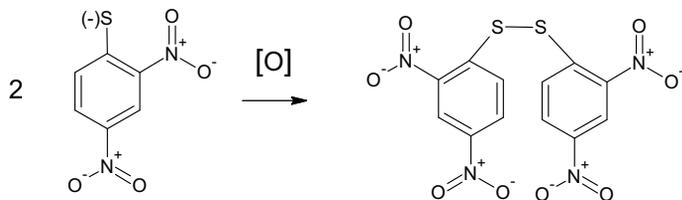
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Formulación de la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con anión tioacetato.

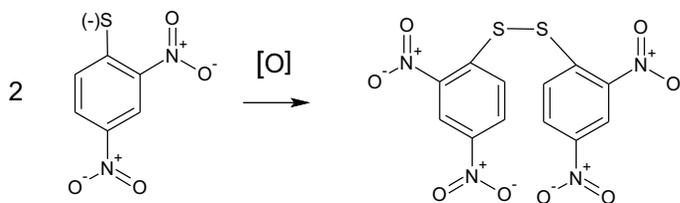
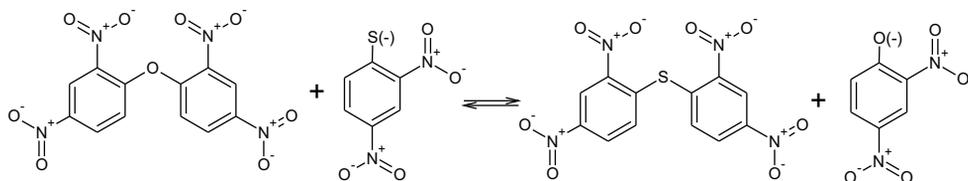
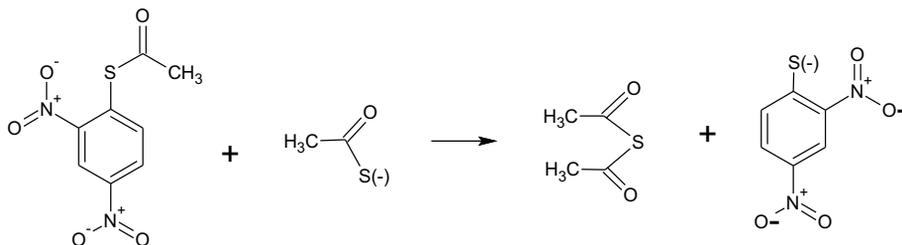
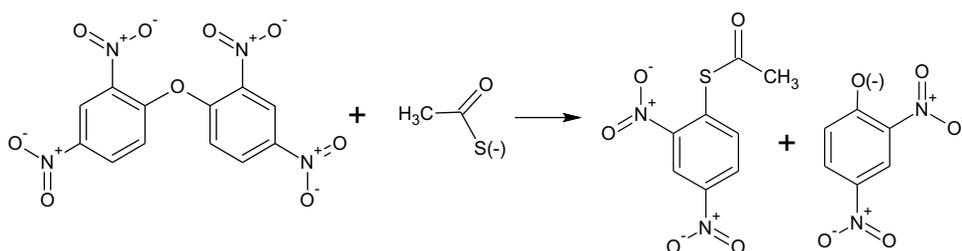
Se desarrolló las reacciones completas del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4 dinitrofenil) tioéter con el anión tioacetato para mayor comprensión de lo que después se observa cualitativamente en las cromatografías TLC y cuantitativamente en la cromatografía HPLC.

#### Bis-(2,4-dinitrofenil) sulfuro con anión tioacetato





Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con anión tioacetato

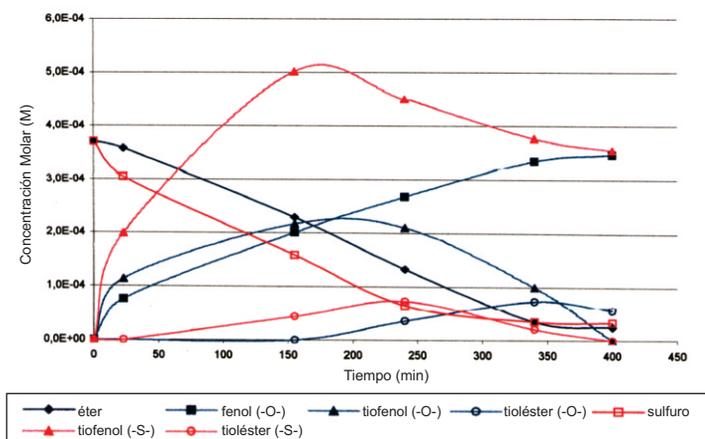


**Tabla 2.** Reacción del éter (-O-) y sulfuro (-S-) tetranitrados con anión tioacetato. Se reportan los tiempos de retención (Rt) y las áreas de los testigos correspondientes al estudio de la reacción; además, se reportan las áreas y concentraciones molares de los compuestos al inicio y durante la reacción.

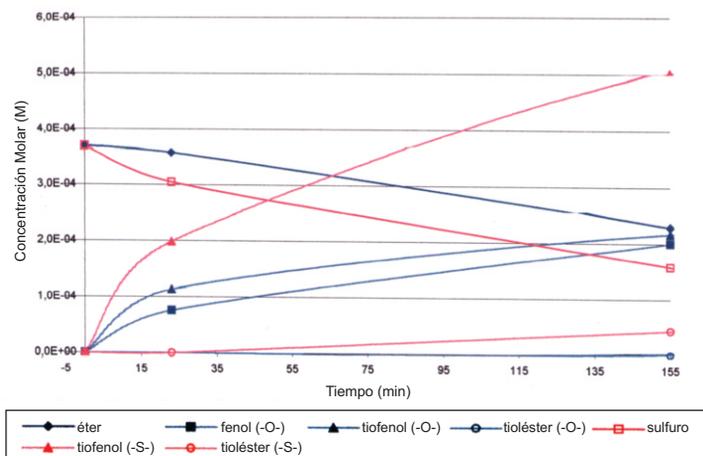
	Análito	Tiempo retención (Rt)	Unidades de área
Testigo 1	éter	5,380	1922893
Testigo 1	sulfuro	7,389	1612331
Testigo	tioléster	3,527	713965
Testigo	fenol	1,850	844416
Testigo	tiofenol	2,086	510299
Testigo 2	éter	5,295	1773811
Testigo 2	sulfuro	7,271	1515379
Testigo 3	éter	5,317	1540894
Testigo 3	sulfuro	7,258	1553173

Avance de la reacción (min.)	Reacción del éter tetranitrado (-O-)				Reacción del sulfuro tetranitrado (-S-)			
	(unidades de área)				(unidades de área)			
	éter	fenol	tiofenol	tioléster	sulfuro	fenol	tiofenol	tioléster
23	1525709	139444	89207	0	1207185		186973	0
155	980702	384833	208202	0	653602		534948	88825
240	572579	516364	201073	72516	296487		474805	144635
340	160102	647879	73491	145738	187293		392002	42387
400	118101	672624	0	112441	182058		367223	0

Avance de la reacción (min.)	Reacción del éter tetranitrado				Reacción del sulfuro tetranitrado			
	(concentración molar)				(concentración molar)			
	éter	fenol	tiofenol	tioléster	sulfuro	fenol	tiofenol	tioléster
0	0,00037	0	0	0	0,00037	0	0	0
23	0,00036	0,000075	0,00011	0	0,00030	0,00020	0	0
155	0,00023	0,00020	0,00022	0	0,00016	0,00050	0,000044	0,000044
240	0,00013	0,00027	0,00021	0,000036	0,000065	0,00045	0,000072	0,000072
340	0,000035	0,00034	0,00010	0,000073	0,000035	0,00038	0,000021	0,000021
400	0,000025	0,00035	0	0,000056	0,000034	0,00036	0	0



**Figura 4.** Las curvas corresponden a los gráficos concentración versus tiempo (400 minutos), para la reacción de éter y sulfuro tetranitrados con anión tioacetato, construidos a partir de los datos tabulados en la tabla 2.



**Figura 5.** Las curvas corresponden a los gráficos concentración versus tiempo (155 minutos), para la reacción de éter y sulfuro tetranitrados con anión tioacetato, construidos a partir de los datos tabulados en la tabla 2.

### Interpretación de la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con anión tioacetato.

La variación de concentración del 2,4-dinitrotiofenol proveniente de la reacción con bis-(2,4-dinitrofenil) éter (aprox. a los 100 min.), indica a paridad de tiempo una concentración de 2,4-dinitrotiofenol, que es aproximadamente la mitad de la presentada por el 2,4-dinitrotiofenol proveniente de la reacción con el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter.

Esto se justifica teniendo en cuenta que el 2,4-dinitrotiofenol en la reacción con el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter se forma por descomposición del tioéster intermediario (tioacetato de 2,4-dinitrofenilo), por el ataque nucleofílico que el mismo tioacetato conduce sobre el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter.

En el caso de la reacción con bis-(2,4-dinitrofenil) éter, el 2,4-dinitrotiofenol se forma sólo como consecuencia de la descomposición del tioéster intermediario. Por otra parte, el 2,4-dinitrofenol y el 2,4-dinitrotiofenol provenientes de la reacción con el bis-(2,4-dinitrofenil) éter, presentan una variación de la concentración prácticamente coincidente.

Cabe resaltar que, después de los primeros 150 minutos, la oxidación del 2,4-dinitrotiofenol a bis-(2,4-dinitrofenil) disulfuro formado en las dos reacciones, hace decrecer sus respectivas concentraciones (gráfico con tiempos largos) haciéndose prevalente el proceso oxidativo respecto a la formación de tiofenol.

La presencia del bis-(2,4-dinitrofenil) disulfuro es claramente evidenciado en las TLC presentadas que se discuten por separado.

Las curvas correspondientes al tioéster decrecen en ambas reacciones; presentan el comportamiento acampanado característico de los intermedios, y su aparición algo tardía se atribuye a su inestabilidad que requiere un tiempo (parcial agotamiento del nucleófilo) para poder presentar una acumulación algo significativa.

Teniendo en cuenta, además, que este tipo de tioéster es bastante lábil, su acumulación resulta escasa respecto al máximo alcanzable si no hubiera descomposición. Por tal razón, ambas curvas acampanadas expresan concentraciones bajas; además, indican que se forma antes el

tioléster proveniente del bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter (más reactivo) que el tioléster proveniente del bis-(2,4-dinitrofenil) éter (menos reactivo).

Aunque no se ha podido detectar la presencia de tioanhídrido acético ni por TLC, ni por HPLC, hay motivos justificados de su presencia como intermedio muy reactivo<sup>6</sup>.

### Interpretación de la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con anión tiobenzoato.

Correspondería una formulación análoga para la reacción de ambos éteres con anión tiobenzoato.

El comportamiento de ambas curvas (tabla 3 y figura 6) es, en general, semejante al presentado en la comparación anterior (mismas reacciones, mismos mecanismos), pero todo ocurre con mayor lentitud.

El impedimento estérico diferente que presentan las moléculas de bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter, es la causa de esto, que mayormente se evidencia usando anión tiobenzoato como nucleófilo.

Por otra parte, la diferencia relativa de reactividad que presentan bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con el anión tioacetato, es más acentuada que la diferencia relativa correspondiente cuando se atacan bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con anión tiobenzoato. Esto sería consecuencia del diferente impedimento estérico que presenta el anión tiobenzoato respecto al anión tioacetato y que dificultaría también la interacción tiobenzoato con bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter.

En cuanto al tioléster (tiobenzoato de 2,4-dinitrofenilo), éste se comporta también de manera análoga, pero apareciendo parcialmente por acumulación (por agotamiento del nucleófilo) sólo hacia el final y sólo en la reacción con el bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter.

Aunque no se ha podido detectar la presencia de tioanhídrido benzoico ni por TLC, ni por HPLC, en nuestro trabajo, hay referencias en trabajos anteriores de su presencia en la reacción del tiobenzoato de 2,4-dinitrofenilo con tiobenzoato de potasio (ambos a una concentración inicial  $1 \times 10^{-2}$  M), detectado por HPLC<sup>6</sup>.

**Tabla 3.** Reacción del éter (-O-) y sulfuro (-S-) tetranitrados con tiobenzoato de potasio (TBK). Se reportan los tiempos de retención (Rt) y las áreas de los testigos correspondientes al estudio de la reacción; además, se reportan las áreas y concentraciones molares de los compuestos al inicio y durante la reacción.

Testigos	Tiempo de retención (Rt)			Unidades de área				Concentración molar
éter	5,372			1496973				0,0003506
sulfuro	7,394			1366758				0,0003461
fenol	1,740			935776				0,0004821
tiofenol	1,965			560358				0,0005237
éster	8,903			1895313				
tiobenzoato de potasio	1,479			120990				

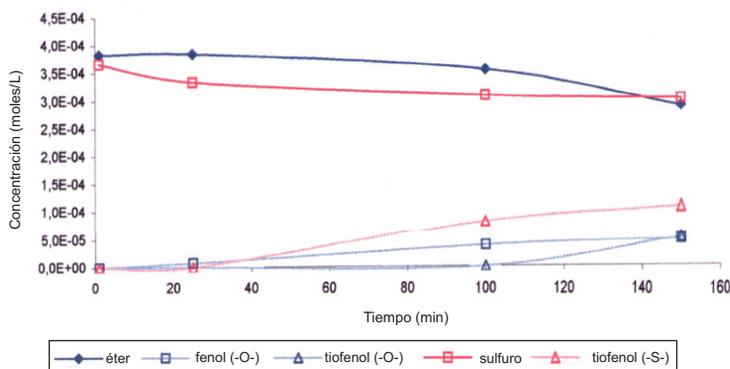
  

Avance de la reacción (min.)	Reacción del éter tetranitrado (-O-) (unidades de área)				Reacción del sulfuro tetranitrado (-S-) (unidades de área)			
	éter	fenol	tiofenol	éster	sulfuro	fenol	tiofenol	éster
0	1496973	0	0	0	1500750	0	0	0
1	1632000	0	0	0	1443802	0	0	0
25	1637201	7650	0	0	1319159	0	0	0
100	1510605	67029	0	0	1220113		55592	0
150	1231194	85485	16962	0	1195784		84869	aparece

*sigue ...*

... viene

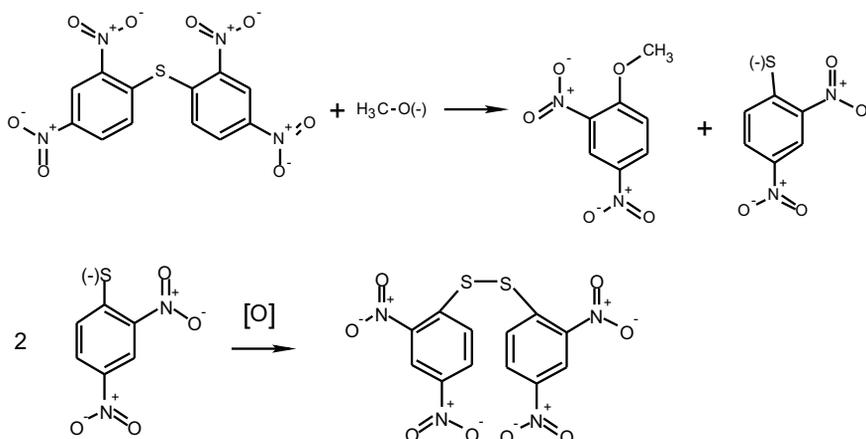
Avance de la reacción (min.)	Reacción del éter tetranitrado (concentración molar)				Reacción del sulfuro tetranitrado (concentración molar)			
	éter	fenol	tiofenol	éster	sulfuro	fenol	tiofenol	éster
0	0,00035	0	0	0	0,00035	0	0	
1	0,00038	0	0	0	0,00037	0	0	
25	0,00038	0,0000078	0	0	0,00033	0	0	
100	0,00035	0,000038	0	0	0,00031	0,000084	0	
150	0,00029	0,000048	0,000050	0	0,00030	0,00011	aparece	



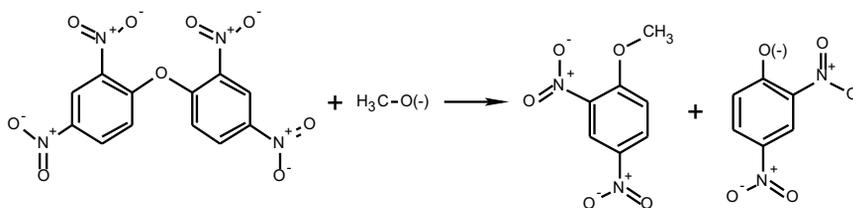
**Figura 6.** Las curvas corresponden a los gráficos concentración versus tiempo para la reacción de éter y sulfuro tetranitrados con tiobencato de potasio (TBK), construidos a partir de los datos tabulados en la tabla 3.

**Formulación de la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter en presencia de aniones acetato y benzoato.**

Bis-(2,4-dinitrofenil) sulfuro con acetato presente



### Bis-(2,4-dinitrofenil) éter con acetato presente



### Interpretación de la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter y bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con aniones acetato y benzoato.

Del simple análisis de las áreas tabuladas (tabla 4), sin recurrir a las concentraciones correspondientes, surge evidente una reactividad nula para las cuatro reacciones hasta 5 días de seguimiento. Debí recurrirse al reflujo para observar dicha reacción.

La menor nucleofilidad del oxígeno, respecto al azufre, deja en segundo plano sea la diferencia en el impedimento estérico entre ambos éteres, sea la diferencia en el impedimento estérico que pueden proporcionar los radicales benzoilo y acetilo.

De las reacciones puestas a reflujo, a paridad de tiempo, se registra presencia de 2,4-dinitroanisol que es mayor en el caso de la reacción con bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter y anión acetato, menos en la reacción de bis-(2,4-dinitrofenil) éter con anión acetato, aun menos en la reacción de bis-(2,4-dinitrofenil) tioéter con el anión benzoato y todavía menos en la reacción del bis-(2,4-dinitrofenil) éter con el mismo anión.

El comportamiento del 2,4-dinitrofenol es análogo a las diferencias presentadas con el 2,4-dinitroanisol.

El seguimiento del 2,4-dinitrotiofenol no es atendible en estas condiciones por la violenta oxidación que sufre con el reflujo.

Para interpretar la aparición del anisol nos remitimos al estudio<sup>5</sup> donde ambos éteres se analizaron frente al ataque del anión  $\text{CH}_3\text{O}^-$  y también nos referimos<sup>6</sup> a cuando el anión  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , o el mismo metanol supuestamente ayudado por los aniones carboxílicos y tiocarboxílicos, pueden atacar sustratos activados para la  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  y para la  $\text{S}_{\text{N}}$  sobre carbono acílico y carbono benzoílico.

**Tabla 4.** Reacción comparada de éter (-O-) y sulfuro (-S-) tetranitrados con acetato y benzoato de potasio. Se reportan sólo las áreas de los compuestos estudiados en las aguas madres de reacción; del mismo modo, se registra lo observado al trabajar en condiciones más drásticas, como el reflujo.

Reacción de éter y sulfuro tetranitrados con anión acetato						
Aguas madres	éter	sulfuro	fenol	tiofenol	anisol (-O-)	anisol (-S-)
1 día	1907464	1762475	0	0	0	0
5 días	1680977	1627981	0	0	0	0
2 hs reflujo	1158255	1107195	94912	68789	62939	104960
4 hs reflujo	1149871	1249886	174515	77843	115133	211982
(Todos los valores expresados en unidades de área)						
Reacción de éter y sulfuro tetranitrados con anión benzoato						
Aguas madres	éter	sulfuro	fenol	tiofenol	anisol (-O-)	anisol (-S-)
1 día	1588830	1535927	0	0	0	0
5 días	1438507	1500646	0	0	0	0
2 hs reflujo	1037521	1074257	37669	0	14039	27607
4 hs reflujo	1111680	1174238	74326	18005	38984	47618
(Todos los valores expresados en unidades de área)						

### CONCLUSIONES

- En general, éter y sulfuro reaccionan directamente con los aniones tiocarboxílicos, mientras no lo hacen con los carboxílicos. En este último caso, el impedimento estérico de los aniones carboxílicos se suma al escaso carácter nucleofílico de ambos respecto a los tiocarboxílicos.
- En las reacciones conducidas con los aniones tiocarboxílicos se observa una mayor reactividad del tioéter respecto al éter (impedimento estérico que presentan ambos éteres). Cuantitativamente esto se puede apreciar al analizar las concentraciones de los éteres a los 20-25 minutos de reacción en ambas reacciones:

	[éter]	[sulfuro]
Reacción con anión tioacetato	$3,6 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3,0 \times 10^{-4} \text{ M}$
Reacción con anión tiobenzoato	$3,7 \times 10^{-4} \text{ M}$	$3,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

- Cuando se usa anión tioacetato, la diferencia de reactividad entre ambos éteres es más marcada que cuando se usa anión tiobenzoato (diferencia de impedimento estérico presentada por el acetilo y benzoilo, respectivamente), como se aprecia en el cuadro anterior.
- El ataque nucleofílico que sufren éter y tioéter en presencia de aniones carboxílicos es debido al metanol de la mezcla solvente (formación de 2,4-dinitroanisol) con la ayuda que le otorgan ambos aniones (acetato en mayor grado que el benzoato). La diferencia de concentración que el 2,4-dinitroanisol alcanza en las cuatro reacciones corrobora la diferencia de reactividad de ambos éteres como fuera determinada haciendo uso del anión metóxido<sup>5</sup>. En ese caso el impedimento estérico del anión metóxido frente a los sustratos, resultaba relativamente pequeño y su carga más intensamente concentrada que en los oxígenos de los aniones carboxílicos que estudiamos aquí.
- En cambio, la diferencia en las reactividades y en los productos formados detectada en este trabajo, cuando se usan aniones carboxílicos, podría ser debida: 1) en cuanto hace a la diferencia en las reactividades: por el diferente impedimento estérico presentado por éter y tioéter frente a los aniones carboxílicos; 2) en cuanto hace a los productos formados detectados: por la diferente ayuda que ambos aniones aportan, más el acetato y menos el benzoato, para incrementar la fuerza nucleofílica del metanol.

### AGRADECIMIENTOS

A los Sres. Decano, Dr. Aquiles Ferranti, y Vicedecano, Dr. Néstor Boschetti, y demás autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad de Morón (UM) por el constante apoyo que nos han brindado durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Micheli, C. y Foligno, L. “Estudio de la reactividad del anión tioacetato hacia sustratos monohalogenados (1F, 1Cl) 2,4-dinitrados del benceno en metanol y en acetona”. Anuario Latinoamericano de Educación en Química; San Luis, Argentina, volumen IV, pp. 5–9; 1990.
2. Micheli, C. y Foligno, L. “Estudio de la reactividad del anión tioacetato hacia sustratos monohalogenados (1F,1Cl) 2,4-dinitrados del benceno en metanol y en acetona, IIª parte”. Anuario Latinoamericano de Educación en Química; San Luis, Argentina, volumen IV, pp. 195–209; 1991.
3. Micheli, C. y Foligno, L. “Aniones tiocarboxílicos con sustratos aromáticos activados: una reacción versátil”. Anuario Latinoamericano de Educación en Química; San Luis, Argentina, volumen X, pp. 242-246; 1998.
4. Micheli, C., Wright, V., Goicochea, D. y Fasoli, H. “Síntesis y descomposición por vía nucleofílica de feniléter y feniltioéter tetranitrados”, *Revista de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales*, 2007; (5):65 - 68.
5. Micheli, C., Wright V., Gallo, I., González P. y Sciarrotta E. “Introducción al estudio de la reactividad del bis (2,4-dinitrofenil)-éter y del bis (2,4-dinitrofenil)-tioéter frente al anión metóxido en acetona”. *Revista de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales*, 2010; (8):35 - 50.
6. Micheli, C. y colaboradores. “Reactividad comparada de aniones carboxílicos y tiocarboxílicos con sustratos aromáticos activados”. Presentado en la Secretaría de Ciencia y Técnica (SeCyT) de la Universidad de Morón (UM) (código de Proyecto A09-008/08), aprobado con evaluación externa, aún no publicado.

## RECICLAJE QUÍMICO DE DESECHOS PLÁSTICOS

Mariela Elgegren<sup>a</sup>, Giulliana J. Tiravanti<sup>a</sup>, Bruno A. Ortiz<sup>a</sup>, Manuel E. Otero<sup>a</sup>,  
Florian Wagner<sup>b</sup>, Daniel A. Cerrón<sup>a</sup>, Javier Nakamatsu<sup>a\*</sup>

### RESUMEN

Mediante el reciclaje químico, los desechos plásticos son una potencial fuente de materia prima de compuestos orgánicos valiosos. En este trabajo se ha estudiado la despolimerización de tres plásticos comúnmente presentes en desechos domésticos: el poli(tereftalato de etileno), el policarbonato y la poliamida Nylon-6. Para cada tipo de polímero se estudió las condiciones para su despolimerización y se cuantificó e identificó el monómero formado utilizando técnicas espectroscópicas. En el caso del PET, se obtuvo el tereftalato de bis(2-hidroxietileno), utilizando el calentamiento convencional o microondas. Del policarbonato se obtuvo el bisfenol-A con un rendimiento del 90% y la  $\epsilon$ -caprolactama se obtuvo del nylon-6 con un 80% de rendimiento. Los resultados obtenidos demuestran que los desechos plásticos son una potencial fuente de materia prima.

**Palabras clave:** poli(tereftalato de etileno), policarbonato, poliamida, nylon-6, despolimerización, reciclaje químico.

## CHEMICAL RECYCLING OF PLASTIC WASTES

### ABSTRACT

Chemical recycling can turn plastic wastes into a potential source of valuable organic chemicals. This work studied the depolymerization of three plastics commonly found in plastic waste: poly(ethylene terephthalate), polycarbonate and Nylon-6, a polyamide. Different reaction conditions were evaluated for each type of polymer. For each plastic, the yield was determined and the product was characterized by spectroscopic techniques. Good yields of bis(2-hydroxyethylene) terephthalate were obtained after treating PET with conventional and microwave heating. 90% of bisphenol-A was obtained from polycarbonate waste, while 80% of  $\epsilon$ -caprolactam was formed from Nylon-6. These results show that plastic wastes can become an interesting source of chemicals.

**Key words:** poly(ethylene terephthalate), polycarbonate, polyamide, Nylon-6, depolymerization, chemical recycling.

### INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial del último siglo ha tenido un rol determinante en el estilo de vida moderno, generando un crecimiento vertiginoso de los niveles de consumo, en general. Este mayor desarrollo conlleva, a su vez, un incremento exponencial en la generación de desechos que constituyen un problema medioambiental que se agrava cada vez más. Una porción importante de los residuos que genera nuestro estilo de vida moderno, está constituida por desechos plásticos provenientes principalmente de envases y empaques, y que, en muchos

---

<sup>a\*</sup> Pontificia Universidad Católica del Perú, Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú.  
javier.nakamatsu@pucp.pe

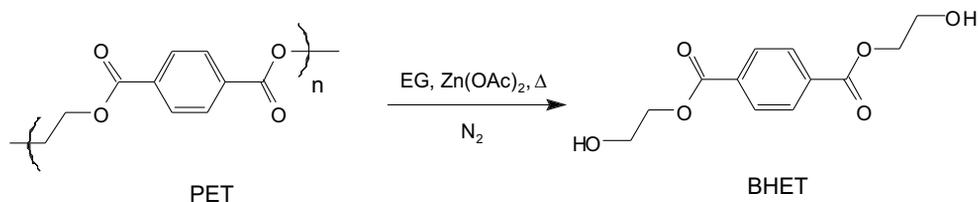
<sup>b</sup> Universidad de Leoben, Franz-Josef-Straße 18, A-8700 Leoben, Austria

casos, son desechados luego de ser utilizados una sola vez. Como se sabe, estos plásticos provienen casi en su totalidad del petróleo, un recurso natural no renovable. Así pues, el aprovechamiento de estos desechos para la fabricación de nuevos plásticos u otros fines por medio del reciclaje químico, no sólo contribuye a solucionar el problema de residuos sino que puede convertirse en una fuente renovable de recursos. Este trabajo presenta estudios de despolimerización del PET (poli(tereftalato de etileno)), PC (policarbonato) y Nylon-6 (poli( $\epsilon$ -caprolactama)) para recuperar los monómeros respectivos.

### Poli(terftalato de etileno)

Uno de los materiales plásticos que se encuentra con más frecuencia en los desechos domésticos es el poli(tereftalato de etileno), PET. El PET es un termoplástico semicristalino que, gracias a sus propiedades, posee una amplia variedad de aplicaciones; entre ellas: la manufactura de fibras, películas fotográficas, contenedores de cosméticos, detergentes y, principalmente, botellas descartables de bebidas. La producción de botellas de PET se ha venido incrementando considerablemente debido a su poco peso, resistencia, transparencia y facilidad de almacenamiento. Estudios realizados en el año 2005 indicaron que el consumo mundial anual de PET orientado a la fabricación de botellas fue de aproximadamente 10 millones de toneladas, y se estimó un crecimiento de 15% cada año<sup>1</sup>.

Se ha realizado numerosos estudios sobre la glicólisis del PET con diversos glicoles, principalmente etilenglicol. Por ejemplo, Xi *et al.* lograron obtener el monómero tereftalato de bis(2-hidroxietileno), BHET, con alto grado de pureza, al variar condiciones como el tiempo de reacción, relación EG:PET y porcentaje de catalizador empleado<sup>2</sup>. Determinaron que las condiciones óptimas para esta reacción consisten en una relación en peso de EG:PET de 5, un tiempo de reacción de tres horas y 1% en peso de catalizador, bajo las cuales lograron obtener un rendimiento de 86%. La figura 1 muestra la reacción de despolimerización del PET a BHET por glicólisis. En otro estudio, López-Fonseca *et al.* lograron obtener un rendimiento del 70% a 196°C, con una relación molar de 7,6:1 de EG:PET y 1:380 de acetato de zinc:PET<sup>3</sup>. Además, estudiaron el efecto de otras sales como catalizadores: bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de sodio y sulfato de potasio, que son ambientalmente más amigables que el acetato de zinc, que es el que se utiliza normalmente.



**Figura 1.** Despolimerización del PET por glicólisis con etilenglicol.

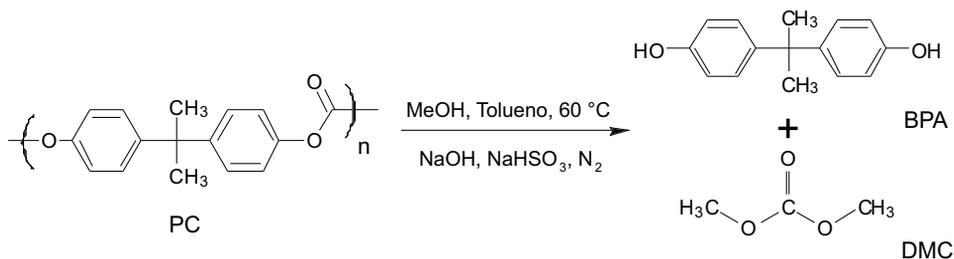
### Policarbonato

El policarbonato es un polímero termoplástico transparente, muy liviano y dúctil con una alta dureza y gran resistencia al impacto. Estas propiedades permiten que sea utilizado para una gran variedad de aplicaciones, como en partes de automóviles, computadoras y celulares, en la producción de discos compactos (CD, DVD, blu-ray), en lentes de seguridad como equipo de

protección personal y como blindaje para lunas de automóviles. Además, se le utiliza para la fabricación de botellas reusables, biberones y contenedores de alimentos. Otras aplicaciones del policarbonato incluyen ventanas de invernaderos, bandejas de cafeterías, tableros de canastas de básquet, techos ligeros transparentes para terrazas, entre otros. Debido a la gran variedad de aplicaciones, en el 2005 se produjo 3,2 millones de toneladas a nivel mundial<sup>4</sup>.

Ya se han estudiado diversos métodos de despolimerización del policarbonato virgen. Entre éstos se encuentran propuestas que utilizan solventes en estado supercrítico, como la despolimerización en tolueno o en etanol supercríticos, propuestas por Pan *et al.*<sup>5</sup> y Jie *et al.*<sup>6</sup>, respectivamente. Otro método involucra el uso de etilenglicol y propilenglicol con un carbonato de sodio como catalizador (Lin *et al.*)<sup>7</sup>. Mormann *et al.*<sup>8</sup> estudiaron la aminólisis del policarbonato a alta presión y temperatura ambiente mientras que Liu *et al.*<sup>4</sup>, Piñero *et al.*<sup>9</sup> y Hu *et al.*<sup>10</sup> estudiaron la metanólisis del policarbonato. El primero, en solventes iónicos; el segundo, a alta presión con catalizador de hidróxido de sodio, y el último, con catalizador de hidróxido de sodio y tolueno como solvente. Los tres estudios reportaron rendimientos de BPA superiores a 95%.

La figura 2 muestra la reacción de despolimerización del policarbonato (PC) a bisfenol-A (BPA) y carbonato de dimetilo (DMC) según el método reportado por Hu *et al.*<sup>10</sup>.

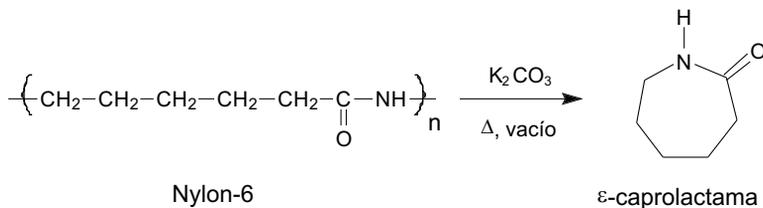


**Figura 2.** Despolimerización del PC por metanólisis.

### Poliamidas

El Nylon-6 y el Nylon-6,6 son las poliamidas más importantes comercialmente. Sus excelentes propiedades permiten su aplicación como termoplástico y fibra (fibras cortas e hilos). Ejemplos de aplicación del Nylon-6, además de hilos, telas, sogas y filamentos son las cerdas de cepillos dentales, suturas quirúrgicas y cuerdas para instrumentos musicales. Estas fibras también se utilizan como refuerzo en materiales compuestos ya sea en forma de hilos o mallas. La producción mundial de fibras de Nylon en el 2010 fue de 3,6 millones de toneladas, y se espera un crecimiento anual de 2,5% para los próximos años<sup>11</sup>.

Si bien se ha publicado estudios sobre reciclaje de poliamidas, la mayoría están relacionadas al reciclaje mecánico, es decir, al reprocesamiento, por fusión, de fibras de poliamidas<sup>12</sup>. Los estudios sobre despolimerización involucran, por lo general, reacciones a altas presiones, hidrólisis y amonólisis<sup>13-18</sup>. La figura 3 muestra la reacción de despolimerización del nylon-6 a  $\epsilon$ -caprolactama.



**Figura 3.** Despolimerización del Nylon-6.

En los últimos años, el uso de equipos y tecnología de microondas ha mostrado un desarrollo impresionante en laboratorios y procesos de producción, debido a las múltiples ventajas y particularidades que presenta frente a los sistemas de reacción usuales, especialmente en términos de selectividad y cinética, además de ser más económicos y menos contaminantes<sup>19,20</sup>. En el área de despolimerización de plásticos, los estudios de calentamiento por microondas muestran rendimientos comparables a los obtenidos por métodos convencionales y gran disminución del tiempo de reacción para diferentes tipos de polímeros como PET<sup>21</sup> y poliamidas<sup>22</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Muestras

La muestra de PET provino de desechos plásticos de botellas descartables, que fueron lavadas y cortadas en dimensiones entre 0,4 y 0,8 cm de lado. El policarbonato se obtuvo de un bidón de agua cortado en trozos de tamaño promedio de 7 mm x 7 mm x 1,38 mm. El Nylon-6 provino de hilo de pesca de 0,50 mm de diámetro y fue cortado en trozos de 0,5-2,0 mm de longitud.

### Equipos

Se utilizó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker de 300 MHz, con un magneto superconductor Ultrashield de 7,05 T, una sonda de banda ancha de 5 mm capaz de observar núcleos de protón (<sup>1</sup>H) y carbono (<sup>13</sup>C), una unidad de temperatura variable Eurotherm B-VT200 (20-200°C) y una consola Avance<sup>III</sup> 300. Los espectros infrarrojo fueron obtenidos con un equipo Perkin-Elmer FT-IR 1600, con una fuente de luz láser de He-Ne, detector DGTS (sulfato de triglicina deuterado) y un filamento enrollado de nicromo (Ni+Cr) como fuente de radiación. El análisis de masas se realizó con un espectrómetro de masas Bruker-Esquire 6000, con una fuente de ionización por electrovaporización y analizador de trampa de iones. El análisis térmico se realizó con un equipo de punto de fusión, Fisher-Johns que alcanza una temperatura máxima de 300°C y un calorímetro diferencial de barrido, Perkin-Elmer DSC 4000.

### Despolimerización del PET. Calentamiento convencional

En la glicólisis con calentamiento convencional se utilizó 18 g de PET, 84 mL de etilenglicol, EG (relación en peso EG:PET de 5:1), y entre 0,4 y 1,0% (w/w) de catalizador (con respecto a la masa del PET). La reacción se llevó a cabo en un balón conectado a un sistema de reflujo y se calentó con una manta de calentamiento a una temperatura de 190°C con agitación constante y atmósfera de N<sub>2</sub>, durante 2,5; 3 y 4 horas. El producto de glicólisis se dejó enfriar hasta la formación de un precipitado. Luego, se filtró al vacío para retirar el EG en exceso y el precipitado se recrystalizó con agua a 60°C. Los cristales formados fueron filtrados al vacío y

secados. Se hizo pruebas con acetato de zinc y bicarbonato de sodio como catalizadores. Se analizó la pureza del producto por cromatografía de capa delgada utilizando cloroformo-etanol (10:1) como fase móvil. Finalmente, la caracterización del producto se realizó por medición del punto de fusión y por espectroscopía infrarroja (pastilla de KBr), de  $^1\text{H-RMN}$  (en acetona- $d_6$ ) y de masas (en metanol).

### Despolimerización del PET. Calentamiento por microondas

Se utilizó un horno microondas convencional marca Miray, modelo HMM-2590DD, de 2450 MHz de frecuencia y 900 watts de potencia máxima. La reacción se realizó en un reactor Savillex®, de perfluoroalcoxido (PFA), en el cual se colocó 2,23 g de PET, 10 mL de EG (relación 5:1 de EG:PET, en masa) y 0,02 g de acetato de zinc como catalizador (0,7%, w/w, respecto de la masa de PET). La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno; la mezcla se calentó al 100% de potencia del horno (900 W) dos veces por 3 minutos, con un periodo de reposo de 5 minutos entre los calentamientos (ensayo PETM-1, tabla 1). Similarmente a lo realizado en el método convencional, la mezcla de reacción se dejó enfriar y luego fue filtrada al vacío para retirar el exceso de EG. El producto fue purificado e identificado como se mencionó antes. Se realizaron experimentos variando la proporción de EG:PET, secuencias de calentamiento y potencia del horno, manteniendo constante el porcentaje de catalizador. Las condiciones y resultados se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Rendimientos del BHET obtenidos por glicólisis con microondas.

Ensayo	EG:PET	Calentamiento (min)	Potencia (%)	Rendimiento (%)
PETM-1	5	2 x 3' / 5' (reposo)	100	67,06
PETM-2	2,5	2 x 3' / 5' (reposo)	50	26,20
PETM-3	20	2 x 3' / 5' (reposo)	100	63,41
PETM-4	2,5	2 x 3' / 5' (reposo)	100	55,71
PETM-5	5	2 x 10' / 5' (reposo)	100	46,69
PETM-6	5	2 x 15' / 10' (reposo)	100	51,48
PETM-7	5	1 x 3'	100	despreciable

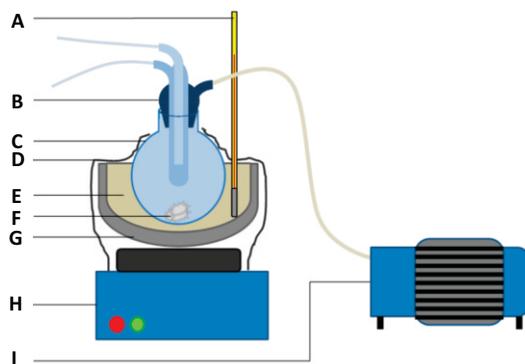
### Despolimerización del policarbonato

En un balón de dos bocas se colocó 0,19 g de NaOH (catalizador) y 0,025 g de bisulfito de sodio (agente reductor). Se agregó 10 mL de una mezcla de metanol:tolueno (1:1). Luego, se generó una atmósfera de nitrógeno y se mantuvo la mezcla bajo agitación, reflujo y calentamiento (baño a 60 °C). Una vez disueltos los sólidos (o la mayoría de éstos), se procedió a agregar 6,35 g de policarbonato para iniciar la despolimerización. Durante las tres horas de reacción se mantuvo la atmósfera de nitrógeno, cerrando la salida del condensador de reflujo con un globo. Concluido el tiempo de reacción, se retiró el balón del baño de agua y se mantuvo la agitación por 10 minutos más. Luego, se filtró a vacío el contenido del balón sobre

200 mL de agua destilada fría ( $\approx 5^\circ\text{C}$ ) bajo agitación. Se mantuvo la agitación por 30 minutos y luego se dejó reposar bajo refrigeración por 30 minutos más. El precipitado obtenido fue filtrado al vacío para recuperarlo, luego, fue purificado por recristalización en tolueno. El producto es un sólido blanco en forma de agujas. La reacción fue repetida aumentando el tiempo de reacción hasta 5 horas y eliminando la atmósfera de nitrógeno o el agente reductor para evaluar la influencia de estos factores. El producto obtenido, antes y después de su purificación fue caracterizado por  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{DMSO-}d_6$  y medición de punto de fusión.

### Despolimerización del Nylon-6

Se utilizó hilo de pesca YA-FO Rhinoceros, con diámetro de 0,5 cm, de la empresa Lanyard S.A.C. ([www.lanyard.com.pe](http://www.lanyard.com.pe)) como muestra a despolimerizar. El hilo de pesca fue cortado en trozos de 0,5 a 2 cm de longitud. A 1,0 g de muestra se le añadió carbonato de potasio como catalizador, en cantidades entre 0,5 y 8,15% en peso, respecto al polímero. Se probó también con acetato de zinc. El catalizador, previamente disuelto en 3,0 mL de agua, fue añadido al reactor junto con el Nylon-6. La mezcla fue calentada para evaporar el agua y lograr que el catalizador se impregne al plástico. Se diseñó un reactor al que se le adaptó un dedo frío para circulación de agua y conexión a una bomba de vacío (figura 4). El reactor fue calentado en un baño de arena a  $270\text{--}300^\circ\text{C}$ . Se realizaron ensayos a estas condiciones por tiempos de 1 a 3 horas. Al final de cada reacción se detuvo el calentamiento y se cerró la válvula del vacío. Una vez que el producto alcanzó temperatura ambiente, fue raspado con una espátula, tanto de las paredes del reactor como del dedo frío. El producto es un sólido blanco que fue caracterizado por espectroscopía de RMN en  $\text{DMSO-}d_6$  y calorimetría diferencial de barrido, con calentamiento de  $20$  a  $450^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .



**Figura 4.** Sistema de reacción para la despolimerización del Nylon-6: termómetro (A), dedo frío con acople esmerilado y válvula de vidrio (B), tubo de vidrio con esmerilado (C), papel de aluminio (D), arena de cuarzo (E), mezcla de reacción (F), envase metálico (G), plancha de calentamiento (H) y bomba de vacío (I).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Despolimerización del PET. Calentamiento convencional

En la tabla 2 se muestra los rendimientos obtenidos para la glicólisis del PET según el catalizador y el tiempo de reacción. Se encontró que el tipo y cantidad de catalizador influyen sobre el rendimiento de la reacción, y éste fue máximo cuando se utilizó 0,7% de acetato de

zinc. Los resultados son comparables con los reportados por Xi *et al.*<sup>2</sup>, quienes reportan 85,6% de rendimiento. También se comparó los rendimientos de la formación del monómero al variar los tiempos de reacción entre 2 horas con 30 minutos y 4 horas. Se observó que para 0,7% de acetato de zinc, el rendimiento aumentó hasta alcanzar 3 horas y decae al aumentar el tiempo (4 horas); esto podría deberse a la mayor formación de oligómeros en vez del monómero, pues la reacción de despolimerización, en realidad, está en equilibrio con la de polimerización.

**Tabla 2.** Glicólisis del PET con calentamiento convencional.

Ensayo	Catalizador (% w/w)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
PET-1	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,4%)	2,5	62,80
PET-2	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,5%)	2,5	73,97
PET-3	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,5%)	3	73,90
PET-4	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,7%)	2,5	74,78
PET-5	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,7%)	3	81,62
PET-6	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (0,7%)	4	64,58
PET-7	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1,0%)	2,5	68,41
PET-8	Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1,0%)	3	64,00
PET-9	NaHCO <sub>3</sub> (0,7%)	4	65,14
PET-10	NaHCO <sub>3</sub> (1,0%)	4	52,97

Por otro lado, no se obtuvo los mismos rendimientos utilizando bicarbonato de sodio como catalizador en proporción de 0,7 y 1,0%. Es más, se observó una notoria disminución del rendimiento a mayor porcentaje de catalizador. El tiempo de reacción para este catalizador fue de 4 horas pues los residuos del polímero tomaron más tiempo en desaparecer que con acetato de zinc.

El punto de fusión de los cristales obtenidos fue de 108-109°C, que coincide con el valor de 109-110°C<sup>23</sup> reportado en la literatura para cristales del monómero BHET. La cromatografía de capa delgada (TLC) del producto mostró dos compuestos, el primero con un  $R_f = 0,6$  correspondiente al BHET y el segundo compuesto con un  $R_f = 0,7$ , cuya presencia se observa como una mancha tenue bajo luz UV a 254 nm y que corresponde al dímero del BHET.

El espectro IR del monómero obtenido se presenta en la figura 5. En él se observa un pico ancho a 3296 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los grupos -OH del BHET. Además, el pico a 2954 cm<sup>-1</sup> indica el alargamiento asimétrico de grupos -CH<sub>2</sub>- y los picos a 1724 cm<sup>-1</sup> y 1712 cm<sup>-1</sup> muestran la presencia de un éster aromático. Finalmente, la señal a 1269 cm<sup>-1</sup> y 1244 cm<sup>-1</sup> muestran la vibración asimétrica del éster (C-O) y las absorciones a 1128 cm<sup>-1</sup> y 1068 cm<sup>-1</sup> indican la vibración simétrica del éster (C-O).

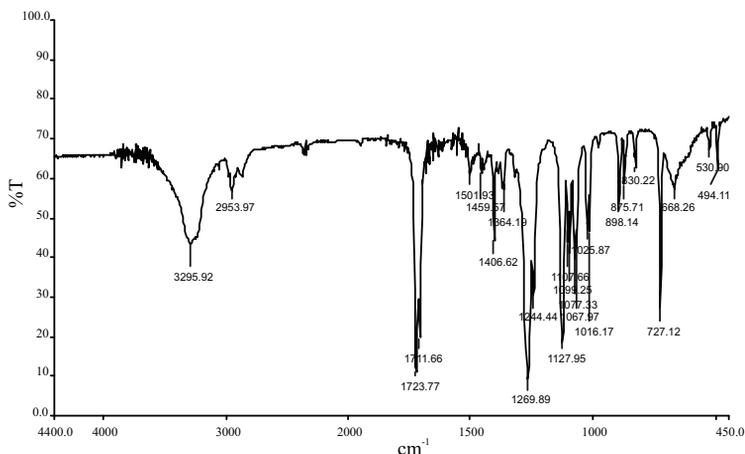


Figura 5. Espectro infrarrojo del BHET obtenido de la glicólisis del PET (pastilla de KBr).

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del BHET se realizó en acetona- $d_6$ , como se muestra en la figura 6. Se observa las señales  $\delta$  ppm: 3,87-3,92 (metilenos cercanos a los hidroxilos), 4,12-4,16 (hidroxilos), 4,40-4,43 (metilenos cercanos a grupos éster) y 8,16 (aromáticos). La señal a 2,89 ppm corresponde al agua presente y la señal de la acetona aparece a 2,05 ppm.

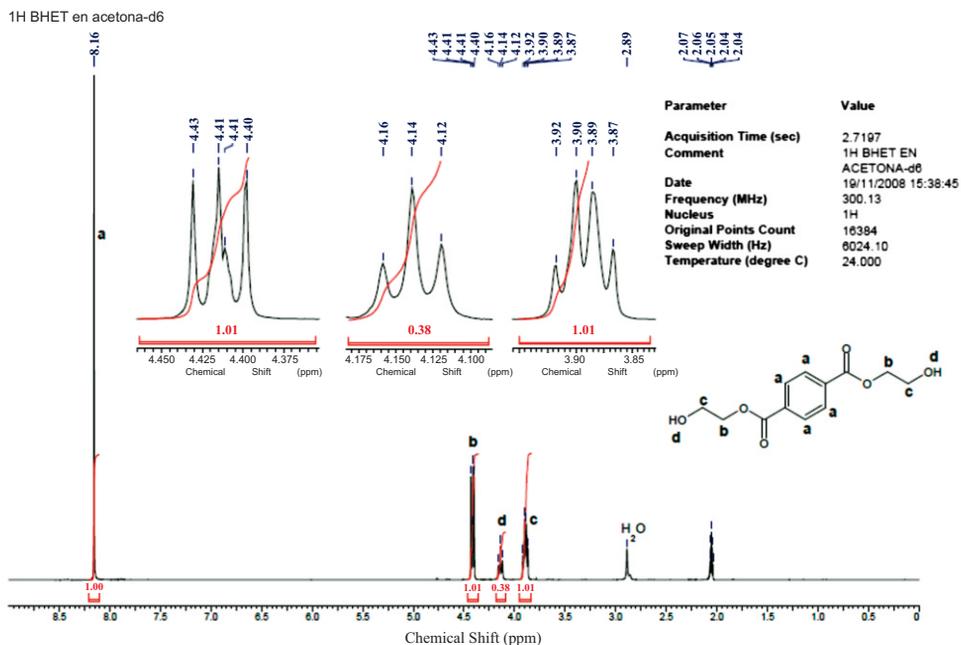


Figura 6. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del BHET obtenido de la glicólisis del PET (acetona- $d_6$ , 300 MHz).

El espectro de masas del BHET se obtuvo en modo positivo y se muestra en la figura 7, junto con una tabla donde se indica los picos  $m/z$  y sus respectivas intensidades. En el espectro se distingue dos picos muy intensos para  $m/z$  277 y 531 que se indica como  $[M+Na]^+$  y  $[2M+Na]^+$ , respectivamente, donde M es la masa molecular del BHET 254 g/mol. Esta técnica permite asegurar que el compuesto analizado es el monómero y no oligómeros superiores.

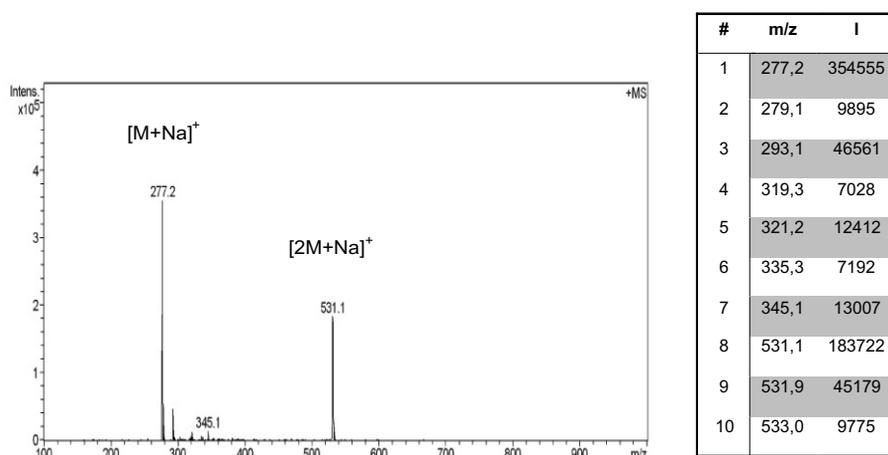


Figura 7. Espectro de masas del BHET obtenido de la glicólisis del PET.

La técnica de electrovaporización como fuente de ionización, como en este caso, favorece la formación de aductos y agregados<sup>24</sup>, como se observa en el espectro. El pico base de 277 corresponde a un aducto producto de la combinación de una molécula de BHET con un átomo de sodio (Na) de masa 23 g/mol que proviene del recipiente de vidrio (borosilicato de sodio) en donde se preparó la muestra para el análisis. De modo similar, la señal de 531 se debe a un aducto formado entre dos moléculas de BHET con un átomo de sodio.

### Despolimerización del PET. Calentamiento por microondas

Los resultados presentados en la tabla 1 muestran un rendimiento mínimo de 26% al usar 2,5 de proporción en masa de EG:PET, 50% de potencia del equipo (450 Watts) y un calentamiento total de 6 minutos: 2 periodos de 3 minutos con un reposo intermedio de 5 minutos (ensayo PETM-2). Por otro lado, el rendimiento máximo de 67% se obtuvo al utilizar la relación EG:PET de 5, potencia del horno al 100% (900 Watts) e igual secuencia de calentamiento, de 6 minutos en total (ensayo PETM-1). Se observó una disminución del rendimiento al reducir la proporción EG:PET (ensayo PETM-4), la cual se acentuó aún más al disminuir la potencia del equipo (ensayo PETM-2). Por otro lado, se encontró que al aumentar la proporción de EG:PET a 20 (ensayo PETM-3) no se produjo una variación considerable en el rendimiento, en comparación con el ensayo PETM-1 (relación EG:PET = 5). Esta misma observación ha sido encontrada en los estudios de despolimerización con calentamiento convencional<sup>2,3</sup>.

La comparación de los ensayos PETM-1, PETM-5 y PETM-6, con proporción EG:PET de 5, muestran el efecto del tiempo de reacción, obteniendo mejores resultados con el de 6 minutos (ensayo PETM-1). Tiempos de reacción mayores (ensayos PETM-5 y PETM-6) no

presentaron grandes diferencias entre sí en el rendimiento, a pesar de llevarse a cabo también a la máxima potencia. Los ensayos PETM-2 y PETM-4 hicieron evidente la marcada diferencia en rendimiento que produjo la reducción de la potencia del equipo a la mitad, a pesar de mantenerse constante la proporción EG:PET y el tiempo de reacción. Trabajos reportados muestran resultados comparables a los obtenidos en este trabajo<sup>25-27</sup>.

Se realizó un ensayo adicional (PETM-7) con las condiciones del ensayo PETM-1, de mejor rendimiento, pero con la diferencia en el tiempo de reacción: se llevó a cabo un único calentamiento continuo de 3 minutos. Sin embargo, no se logró obtener una cantidad considerable del producto, y la mayor parte del PET quedó sin despolimerizar.

Como se puede notar, las condiciones óptimas para la despolimerización del PET con calentamiento por microondas, guardan cierta similitud con las que se emplean con calentamiento convencional. Además, si bien el rendimiento de BHET al utilizar las microondas es menor (67%) que el obtenido con calentamiento convencional (81,6%), se debe tener en cuenta que el tiempo de reacción se reduce por un factor de más de 16 (180 minutos, en comparación con 11 minutos, incluido los 5 minutos de reposo intermedio sin calentamiento). Esto se traduce en un ahorro sustancial de energía.

### Despolimerización del policarbonato

Al llevar a cabo la reacción de despolimerización por 3 horas a 60 °C se obtuvo el BPA, el monómero, con un rendimiento cercano al 90%. El aumento del tiempo de reacción a 4 y 5 horas no produjo un cambio apreciable. No se realizaron pruebas con tiempos menores a 3 horas ya que la desaparición del policarbonato tardó al menos 2 horas en todos los ensayos. Tanto el bisulfito de sodio como la atmósfera de nitrógeno evitan que ocurra una oxidación durante la reacción. Ensayos sin bisulfito de sodio dieron lugar a una tonalidad rosada en el producto, mientras que la presencia de aire en la reacción produjo un color naranja intenso.

Para mejorar el rendimiento de la reacción y la pureza del producto se probaron distintos métodos de precipitación del BPA. En total, se dejó precipitar el producto por una hora. La tabla 3 muestra el estado de la suspensión durante la precipitación. Los cambios hechos al sistema de precipitación no tuvieron una gran influencia sobre el rendimiento de la reacción por lo que se mantuvo el método 1, que dio un rendimiento levemente mayor.

Tabla 3. Métodos de precipitación del BPA.

Método	Agitación	Reposo a Tamb.	Reposo a 5°C	Rendimiento (%)
1	30	0	30	88,39
2	60	0	0	87,63
3	30	30	0	87,59

La figura 8 muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del BPA obtenido por el método señalado. El espectro es el mismo antes y después de la recristalización, lo cual demuestra que el producto obtenido es bastante puro aún antes de recristalizarlo. La asignación de las señales, así como sus integrales, confirman la identidad del producto. Se observan las señales δ ppm: 1,53 (metilos), 6,62-7,00 (aromáticos) y 9,15 (hidroxilos). Aparecen también las señales del agua y del solvente (DMSO) a 3,40 y 2,50 ppm, respectivamente. Además, el punto de fusión del BPA obtenido (156 °C) se acerca mucho al valor teórico (155 °C)<sup>28</sup>.

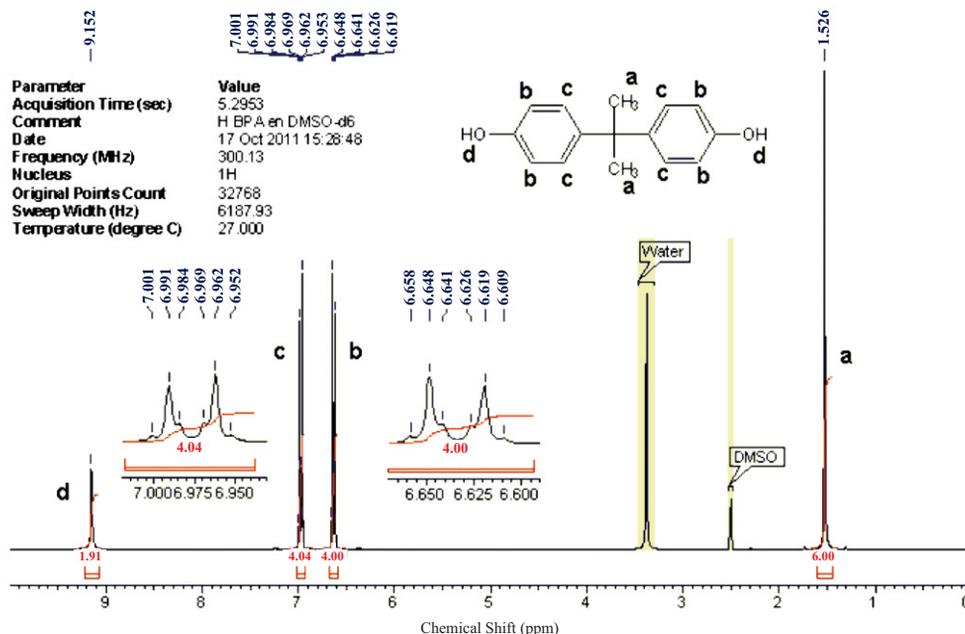


Figura 8. Espectro <sup>1</sup>H-RMN del BPA obtenido de la despolimerización del PC (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz).

### Despolimerización del Nylon-6

La reacción de despolimerización en fase sólida requiere de vacío. Se intentó llevarla a cabo a presión atmosférica, en contacto con aire o con nitrógeno, pero sin éxito. Cuando se utilizó acetato de zinc como catalizador (un catalizador frecuente para esterificaciones e hidrólisis) el producto obtenido fue mínimo. También se llevó a cabo la reacción mezclando el Nylon-6 con el catalizador sin disolver, obteniéndose aun menores rendimientos. Al parecer, es importante que el catalizador esté impregnado homogéneamente sobre el polímero.

Al alcanzarse las condiciones adecuadas, los cristales del monómero empezaron a aparecer en las paredes del dedo frío, lo cual tomó entre de 10 y 20 minutos después de iniciada la reacción. La tabla 4 muestra los resultados de la despolimerización del Nylon-6 con diferentes cantidades de catalizador y tiempos de reacción. Como se puede ver de los ensayos PA-1 y PA-2, el prolongar la reacción de 1 a 3 horas no incrementó el rendimiento significativamente (79% a 81%).

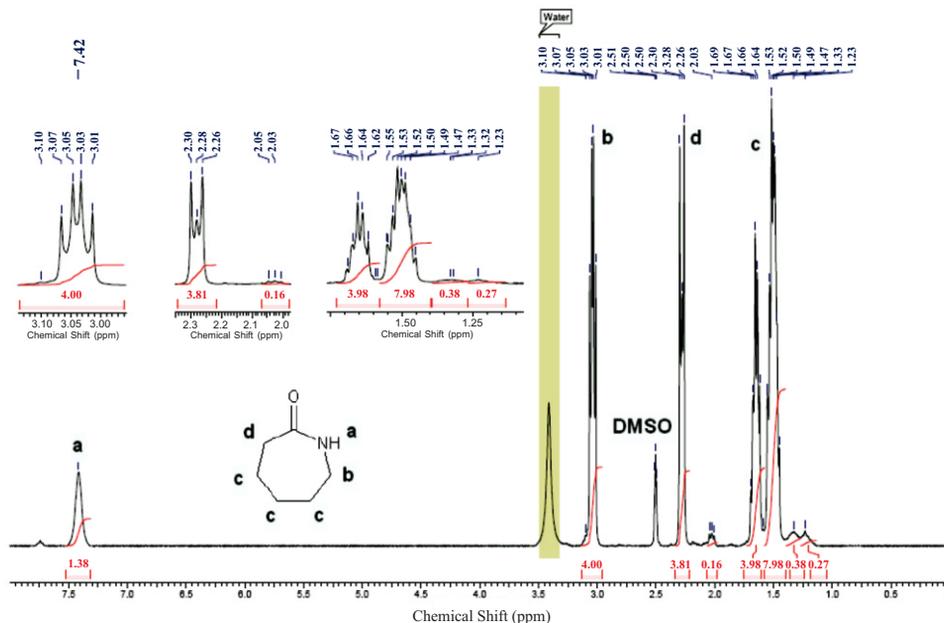
**Tabla 4.** Despolimerización de Nylon-6 a 300°C con diferentes cantidades de catalizador ( $K_2CO_3$ ) y tiempos de reacción.

Ensayo	$K_2CO_3$ (% w/w)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
PA-1	7,74	3	81,47
PA-2	7,50	1	78,51
PA-3	3,55	2	80,63
PA-4	1,85	2	80,05
PA-5	1,15	2	80,19
PA-6	0,47	2	47,18

Los experimentos PA-3 al PA-6 sirvieron para determinar la cantidad adecuada de catalizador para alcanzar el mejor rendimiento de despolimerización. Se observó que con 0,47% (en masa) de  $K_2CO_3$  la despolimerización no se completó, pues se observó que quedó residuo de polímero en el reactor y por lo tanto dio un bajo rendimiento. 1,15% de catalizador es suficiente para alcanzar rendimientos cercanos al 80%.

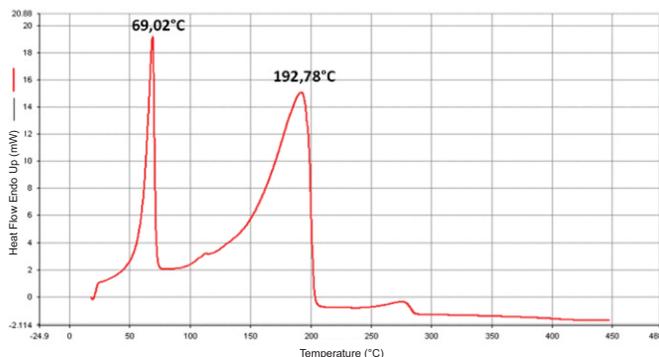
Rendimientos de  $\epsilon$ -caprolactama similares a los obtenidos en este trabajo fueron reportados por Kamimura y Yamamoto (59-86%), al trabajar con líquidos iónicos a presión atmosférica y reducida, y a temperaturas entre 270 y 350°C<sup>29</sup>. Por su lado, Klun y Kržan lograron la despolimerización de Nylon-6 en 15 a 22 minutos con soluciones acuosas ácidas con calentamiento por microondas<sup>22</sup>, sin embargo, el producto de la despolimerización no es solamente  $\epsilon$ -caprolactama.

El espectro en la figura 9, correspondiente al producto obtenido de la despolimerización, muestra señales a 7,42 ppm (NH), 3,01-3,10 ppm (metileno próximo al N), 2,26-2,30 ppm (metileno  $\alpha$ ) y 1,23-1,69 ppm (metilenos restantes), que corresponden a los hidrógenos de la caprolactama. La integración de las señales corresponden también al monómero. La presencia de otras señales de menor intensidad indicaría la presencia de impurezas, o más bien, del ácido 6-aminohexanoico, la forma abierta de la  $\epsilon$ -caprolactama. La señal del DMSO y del agua aparecen a 2,50 y 3,40 ppm, respectivamente.



**Figura 9.** Espectro  $^1H$ -RMN de la  $\epsilon$ -caprolactama obtenida de la despolimerización del Nylon-6 ( $DMSO-d_6$ , 300 MHz)

En el termograma del producto de la despolimerización (figura 10) se pueden identificar las señales correspondientes al punto de fusión de la  $\epsilon$ -caprolactama a  $69,02^\circ C$  y al punto de ebullición (a cerca de  $270^\circ C$ ), que coinciden aproximadamente con lo reportado en la literatura,  $70^\circ C$  para el punto de fusión<sup>30</sup> y  $267^\circ C$  para el punto de ebullición<sup>31</sup>. El pico a  $192,78^\circ C$  correspondería a la forma lineal, el ácido 6-aminohexanoico, cuyo punto de fusión reportado es de  $204-206^\circ C$ <sup>30</sup>.



**Figura 10.** Termograma de la  $\epsilon$ -caprolactama obtenida de la despolimerización del Nylon-6.

### CONCLUSIONES

- La despolimerización de desechos de PET, PC y Nylon-6 produjo los monómeros correspondientes con buenos rendimientos, evidenciando el potencial de los residuos plásticos como fuente alternativa a los productos no renovables derivados del petróleo.
- En el caso del PET, la reacción de despolimerización con mejor rendimiento (81,62%) se dio al reflujar los desechos plásticos con etilenglicol (proporción glicol/PET de 5) con calentamiento convencional por 3 horas, utilizando 0,7% en peso de acetato de zinc como catalizador. El calentamiento por microondas resulta sumamente eficaz: en 11 minutos (con sólo 6 minutos de calentamiento) logra despolimerizar el PET, aunque alcanza un menor rendimiento de formación del monómero (cerca de un 70%). En ambos casos, el monómero obtenido fue el tereftalato de *bis*(2-hidroxi-etileno), el cual fue recristalizado y caracterizado por espectroscopía IR, RMN y de masas.
- Para la despolimerización del PC de desechos de discos compactos o bidones de agua se necesitó 3 horas de reacción a 60°C en una mezcla de tolueno y metanol, con hidróxido de sodio y bisulfito de sodio, en atmósfera de nitrógeno. El rendimiento de la reacción es de alrededor del 90%. El producto formado, el bisfenol-A, fue recristalizado y caracterizado por espectroscopía de RMN.
- La despolimerización de Nylon-6 de hilo de pesca, fue realizada sin solventes, en presencia de carbonato de potasio como catalizador. Se diseñó un sistema para llevar a cabo la reacción de manera eficiente con la incorporación de un dedo frío en el reactor y conexión a vacío. Las condiciones óptimas de la reacción fueron 300°C por 2 horas, con lo que se obtuvo la  $\epsilon$ -caprolactama con un rendimiento del 80%. El análisis por espectroscopía de RMN, y el análisis térmico por DSC confirmaron la identidad del producto.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo pudo ser realizado gracias al apoyo financiero de la Dirección de Gestión de la Investigación de la Pontificia Universidad Católica del Perú.

### BIBLIOGRAFÍA

1. Frigione, M. Recycling of PET. *European Polymer Journal*, 2005; 41, 1453-1477.
2. Xi, G.; Lu, M.; Sun, C. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability* 2005; 287, 117-120.
3. López-Fonseca, R.; Duque, B.; de Rivas, I.; Arnaiz, S.; Gutiérrez-Ortiz, J.I. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95, 1022-1028.
4. Liu, F.; Li, Z.; Yu, S.; Cui, X.; Ge, X. Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials* 2010; 174, 872-875.
5. Pan, Z.Y.; Bao, Z.; Chen, Y.X. Depolymerization of Poly(bisphenol A carbonate) in Subcritical and Supercritical Toluene. *Chinese Chemical Letters* 2006; 17, 545-548.
6. Jie, H.; Ke, H.; Qing, Z.; Lei, C.; Yongqiang, W.; Zhibin, Z. Study on depolymerization of polycarbonate in supercritical ethanol. *Polymer Degradation and Stability* 2006; 91, 2307-2314.
7. Lin, C.H.; Lin, H.Y.; L, W.Z.; Dai, S.A. Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials. *Green Chemistry* 2007; 9, 38-43.
8. Mormann, W.; Spitzer, D. Ammonolysis of polycarbonates with (supercritical) ammonia: An alternative for chemical recycling en "Advances in Polycarbonates", Brunelle, D.J.;

- Korn, M.R. eds. American Chemical Society, ACS Symp. Series No. 898: Washington DC, pp 244-261; 2005.
9. Piñero, R.; García, J.; Cocero, M.J. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with metanol and metanol-water mixtures. *Green Chemistry* 2005; 7, 380-387.
  10. Hu, L.C.; Oku, A.; Yamada, E. Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. A study on recycling of bisphenol A and dimethyl carbonate. *Polymer* 1998; 39, 3841-3845.
  11. Nylon Fibers, Polymers and Fibers, World Petrochemicals, SRI Consulting. <http://chemical.ihs.com/WP/Public/Reports/nylon/> Diciembre 2011.
  12. Fattahi Meyabadi, T.; Mohaddes Mojtahedi, M.R.; Mousavi Shoushtari, S.A. Melt spinning of reused nylon 6: structure and physical properties of as-spun, drawn, and textured filaments. *Journal of the Textile Institute* 2010; 101, 527-537.
  13. Bonfield, J.H.; Hecker, R.C.; Snider, O.E.; Apostle, B.G. "Regeneration of caprolactam from polyamides", U.S. Patent 3,182,055 (1965).
  14. Sifniades, S.; Levy, A.; Hendrix, J. "Process for depolymerizing nylon-containing waste to form caprolactam", U.S. Patent 5,932,724 (1999).
  15. ISASF, International Society for Advancement of Supercritical Fluids. <http://www.isasf.net/fileadmin/files/Docs/Arcachon/oraux/c32-CO54%20Kamimura-Proceedings.pdf>, December 2011.
  16. Braun, M.; Levy, A.B.; Sifniades, S. Recycling Nylon 6 carpet to caprolactam. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1999; 38, 471-484.
  17. McKinney, R. J. "Ammonolysis of Nylon" U.S. Patent 5,302,756 (1994).
  18. Bassler, P.; Kopietz, M. "Process for producing caprolactam through hydrolytic cleavage of molten polycaprolactam" U.S. Patent 5,495,015 (1996).
  19. Salter, M. Out of the Kitchen. *Nature* 2003; 421, 571-572.
  20. Hayes, B. "Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light". CEM Publishing: North Carolina, pp 11-12, 29-36; 2002.
  21. Kržan, A. Poly(ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation. *Polymers for Advanced Technologies* 1999; 10, 603-606.
  22. Klun, U.; Kržan, A. Rapid microwave induced depolymerization of polyamide-6. *Polymer* 2000; 41, 4361-4365.
  23. Chen, J.; Chen, L. The glycolysis of Poly(ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science* 1999; 73, 35-40.
  24. Hoffmann, E; Stroobant, V. "Mass Spectrometry. Principles and applications" Wiley: Londres, pp 43-46, 78-79; 2007.
  25. Achilias, D.; Redhwi, H.; Siddiqui, M.; Nikolaidis, A.; Bikiaris, D.; Karayannis, G. Glycolytic depolymerization of PET waste in a microwave reactor. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 118, 3066-3073.
  26. Li, K.; Song, X.; Zhang, D. Depolymerization of poly(ethylene terephthalate) with catalyst under microwave irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* 2008; 109, 1298-1301.
  27. Pingale, J.; Palekar, V.; Shukla, S. Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; 115, 249-254.
  28. Merck Chemicals: MSDS: Bisphenol-A. [http://www.merck-chemicals.pe/2-2-bis4-hidroxi-fenil-propano/MDA\\_CHEM-803546/p\\_uuid?attachments=MSDS](http://www.merck-chemicals.pe/2-2-bis4-hidroxi-fenil-propano/MDA_CHEM-803546/p_uuid?attachments=MSDS), May 2011.
  29. Kamimura, A.; Yamamoto, S. An efficient method to depolymerize polyamide plastics: A new use of ionic liquids. *Organic Letters* 2007; 9, 2533-2535.
  30. Merck Index, 11a ed., Merck & Co., Inc.: Rahway, 1989.
  31. International Programme on Chemical Safety, INCHEM <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0118.htm>, December 2011.

## EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS EXTRACTOS ACUOSOS DE LA RAÍZ Y LAS HOJAS DE *Smallanthus sonchifolius* (YACÓN)

Arnao, I<sup>a\*</sup>; Suárez, S<sup>a</sup>; Cisneros, R.<sup>a</sup> y Trabucco, J.<sup>a</sup>

### RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue determinar la capacidad antioxidante *in vitro* del extracto acuoso de raíces (ERY) y hojas (EHY) de yacón y de sus mezclas. Se emplearon extractos acuosos al 4% (p/v) de raíces de yacón y al 2% (p/v) de hojas procedentes del departamento de Cajamarca. Se evaluó la capacidad antioxidante *in vitro*, mediante la prueba de DPPH y el contenido total de fenoles totales y flavonoides de ERY y EHY y de sus mezclas en las proporciones 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 y 20/80, respectivamente. El IC<sub>50</sub> del ERY fue mayor que del EHY; el contenido de fenoles totales y flavonoides del ERY (11,1 ± 0,06 mg de EAG/g y 2,7 ± 0,02 mg de EQH/g) fueron menores que el EHY (66,4 ± 1,05 mg de EAG/g y 17,0 ± 0,65 mg de EQH/g). Las mezclas de ERY/EHY dieron valores intermedios para los parámetros evaluados. La mayor capacidad antioxidante de EHY sobre ERY se relaciona directamente con el mayor contenido de fenoles totales y flavonoides y menor IC<sub>50</sub> frente al DPPH. En promedio, el 24% de los fenoles totales son flavonoides, en los ERY, EHY y en las diferentes mezclas empleadas.

**Palabras clave:** *Smallanthus sonchifolius*, capacidad antioxidante, flavonoides, fenoles totales.

## EVALUATION OF ANTIOXIDANT CAPACITY OF AQUEOUS EXTRACTS OF ROOT AND LEAF *Smallanthus sonchifolius* (YACON)

### ABSTRACT

The aim of this study was to determine the antioxidant capacity *in vitro* of aqueous extract of leaves (EHY) and roots (ERY) of yacon and mixtures thereof. Aqueous extracts were used 4% (w/v) of yacon roots and 2% (w/v) of sheets from the department of Cajamarca. We evaluated the antioxidant capacity *in vitro*, by DPPH test and the content of total phenols and flavonoids of ERY and EHY and their mixtures in the proportions 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 and 20/80, respectively. The IC<sub>50</sub> of ERY was greater than the EHY; the content of total phenols and flavonoids of the ERY (11.1 ± 0.06 mg of EAG / g and 2.7 ± 0.02 mg EQH / g) were lower than for the EHY (66.4 ± 1.05 mg of EAG / g and 17.0 ± 0.65 mg EQH / g). Mixtures of ERY / EHY gave intermediate values for the parameters. The highest antioxidant capacity of EHY on ERY is directly related to the higher content of total phenols and flavonoids and lower IC<sub>50</sub> against DPPH. On average, 24% of total phenolics are flavonoids, in the ERY, EHY and different mixtures used.

**Key words:** *Smallanthus sonchifolius*, antioxidants, flavonoids, total phenols.

<sup>a\*</sup> Miembros del C.I. Bioquímica y Nutrición - Facultad de Medicina - UNMSM.  
Avenida Grau 755, Lima 1 - Perú. e-mail: inesarnao@hotmail.com

## INTRODUCCIÓN

Los cultivos andinos, como los granos, tubérculos, raíces, frutales, plantas aromáticas y medicinales, tienen gran potencial de transformación en productos procesados; pero actualmente, en nuestro país, no se les da un uso comercial pudiéndose obtener productos con características excepcionales. La gran variabilidad genética de los cultivos andinos que se traduce en diferentes calidades y cantidades de metabolitos primarios y secundarios (alcaloides, taninos, fenoles totales, carotenos, entre otros), también nos permite diferentes formas de procesarlos<sup>1</sup>.

Uno de estos cultivos es el yacón (*Smallanthus sonchifolius* [Poepp. & Endl.] H. Robinson), recurso nativo usado en medicina tradicional, que crece desde el nivel del mar hasta 3500 msnm, en un rango óptimo de temperatura de 18 a 25°C y no requiere de fertilizantes químicos ni pesticidas.<sup>2</sup>

El yacón es un producto natural con potencial en el tratamiento de la diabetes, ya que tanto en las raíces como en las hojas se ha encontrado una acción hipoglicémica y antioxidante. Además, ha sido descrito su empleo con las propiedades siguientes: prebiótico, antienvjecimiento (para la raíz) y antibacteriano y hepatoprotector (para la hoja).<sup>2-5</sup>

Las propiedades medicinales de algunas plantas, estarían relacionadas a la presencia de antioxidantes, y la acción terapéutica podría deberse, en parte, a su capacidad para captar radicales libres derivados del oxígeno (ROS) que están involucrados en muchas enfermedades.

En términos generales, la raíz tuberosa recién cosechada contiene entre 50 y 70% de fructooligosacáridos (FOS) y acumulan, además, compuestos fenólicos derivados del ácido cafeico. Por otro lado, las hojas contienen sólo trazas de FOS y han sido identificados sesquiterpenos, lactonas y flavonoides<sup>3,5</sup>. Está documentado que las propiedades antioxidantes en hojas y raíces de yacón se relacionan con la presencia de los ácidos clorogénico, ferúlico y cafeico<sup>6</sup>.

Es necesario conocer y difundir las propiedades del yacón ya que es un recurso promisorio como nutraceutico o alimento funcional; es decir, que independientemente de su valor nutritivo, ejerce un efecto benéfico para la salud del consumidor<sup>2</sup>. La mayoría de las publicaciones se refieren a la actividad antioxidante de la raíz tuberosa o de la hoja y son pocos los trabajos que realizan estudios comparativos en una misma especie.

En la presente investigación nos propusimos comparar la capacidad antioxidante de un extracto acuoso de las hojas y de las raíces tuberosas de yacón y de sus mezclas en diferentes proporciones, para revalorar este cultivo y darle un valor agregado como antioxidante.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las hojas y raíces se obtuvieron de los cultivares procedentes del Campo Experimental del Programa de Raíces y Tubérculos Andinos, de la Universidad Nacional de Cajamarca, ubicado a 2536 msnm.

Las hojas y raíces fueron lavadas, secadas en estufa a 37°C por 48 horas y luego molidas.

El extracto acuoso de hojas (EHY) se preparó mediante una decocción al 2% (p/v), por 15 minutos. Luego de enfriado a temperatura ambiente se filtró a través de gasa, se centrifugó a 10 000 gravedades en una Sorvall RC2-B refrigerada y el sobrenadante se filtró en papel Whatman N° 1.

El extracto acuoso de raíz (ERY) fue al 4% (p/v) y se procedió como en el caso anterior. Adicionalmente, se realizó la hidrólisis con una alícuota del filtrado, empleando ácido oxálico al 5%, a 80°C por 30 minutos, para favorecer la liberación de los metabolitos secundarios. A partir de alícuotas de cada filtrado se obtuvo la materia extraíble.

## Métodos

Se evaluó la capacidad antioxidante total de los extractos de raíces y hojas, así como de sus mezclas en las proporciones 80/20, 60/40, 50/50 y 40/60, 20/80, respectivamente. El método empleado fue con la prueba de DPPH (1,1-Difenil-2-picrilhidracilo), según el método de Brand-Willians<sup>7</sup> expresado como  $IC_{50}$  ( $\mu\text{g}$  de materia extraíble/mL). Este valor corresponde a la concentración del extracto que reduce en un 50% la absorbancia de una solución metanólica de DPPH a 517 nm con una absorbancia inicial de 0,600. Se usó como estándar el ácido ascórbico para obtener la capacidad antioxidante equivalente a la vitamina C (VCEAC-DPPH).

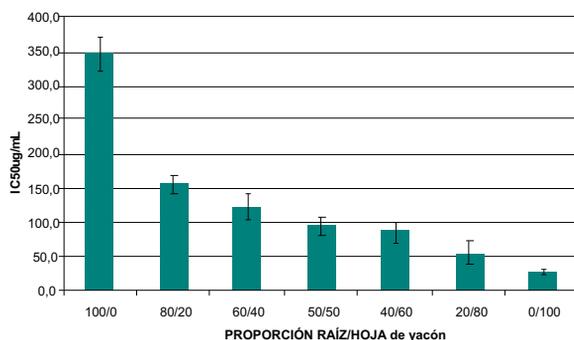
Los metabolitos secundarios determinados fueron:

- Contenido de fenoles totales: se empleó el reactivo de Folin Ciocalteau, según Singleton<sup>8</sup>, expresando los resultados como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/g de materia extraíble.
- Contenido de flavonoides: la determinación se realizó según Geissman<sup>9</sup> y los valores fueron expresados como mg equivalentes de quercetina dihidratada (EQ)/g de materia extraíble.

Estadística: Las muestras por duplicado fueron analizadas en tres determinaciones independientes y los valores se reportan como la media aritmética y su desviación estándar.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presenta los valores de captación del radical libre DPPH\* de hojas y raíces de yacón y sus mezclas, expresados en  $IC_{50}$ . Se observa que los extractos de hojas presentan valores de  $IC_{50}$  menores que las raíces, lo que significa que tienen mayor capacidad para captar los radicales libres. Los  $IC_{50}$ , disminuyen a medida que la proporción de EHY aumenta en la mezcla, alcanzando el valor más bajo ( $26,1 \mu\text{g}/\text{mL} \pm 0,6$ ) en la relación 0/100 raíz/hoja. Empleando ácido ascórbico como referencia obtuvimos un  $IC_{50}$  de  $1,72 \pm 0,046 \mu\text{g}/\text{mL}$ , correspondiendo a un VCEAC de  $6\,590 \text{ mg}/100 \text{ g}$  para el EHY. En el caso del ERY, el  $IC_{50}$  fue de  $346,4 \mu\text{g}/\text{mL}$  y un VCEAC de  $497 \text{ mg}/100 \text{ g}$ .



**Figura 1.** Valores de  $IC_{50}$  ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) de raíz y de hoja secas de yacón en las proporciones que se indican en la abscisa.

Referente al contenido de fenoles totales y flavonoides, los resultados se muestran en la tabla 1 y se observa que las hojas presentan un mayor contenido de fenoles totales y flavonoides (66,4 mg/g y 17,0 mg/g) comparados con los de la raíz (11,1 mg/g y 2,7 mg/g). Sin embargo, la relación porcentual de flavonoides/fenoles se encuentra en el rango de 23,3 a 25,5 siendo el promedio 24%.

**Tabla 1:** Contenido de fenoles totales y flavonoides en mezclas de extracto acuoso de raíces y hojas de yacón

Proporción Raíz/Hoja	Fenoles totales (mg EAG/g)	Flavonoides totales (mg EQ/g)	Flavonoides Fenoles (%)
R100%/H0%	11,1 +/- 0,06	2,7 +/- 0,02	24,7
R80%/H20%	12,0 +/- 0,11	2,9 +/- 0,03	24,1
R60%/H40%	13,7 +/- 0,30	3,2 +/- 0,18	23,3
R50%/H50%	14,7 +/- 0,20	3,5 +/- 0,08	23,6
R40%/H60%	16,0 +/- 0,23	3,9 +/- 0,12	24,3
R20%/H80%	22,1 +/- 0,22	5,2 +/- 0,16	23,5
R0%/H100%	66,4 +/- 1,05	17,0 +/- 0,65	25,5

Los valores de  $IC_{50}$  de 346,4  $\mu\text{g/mL}$  y 26,1  $\mu\text{g/mL}$  para el ERY y el EHY, respectivamente, nos indican que las hojas tienen 13 veces mayor capacidad para captar los radicales libres (RL) con respecto a la raíz. Este resultado es importante porque, además de la acción hipoglicémica del yacón<sup>3</sup>, se agrega el potencial antioxidante. Por otro lado, debe resaltarse que esto permitiría un mayor rendimiento de esta planta porque la cosecha de la hoja se realiza en menor tiempo y con mayor frecuencia que la raíz. Por otro lado, Muñoz y col. reportaron para la raíz de yacón un valor de VCEAC menor al nuestro; pero este dato fue expresado en muestra fresca<sup>10</sup>.

Datos previos publicados para 10 accesiones procedentes de Cajamarca presentan valores de  $IC_{50}$  para la raíz (247,08 - 814,96  $\mu\text{g/mL}$ ) y la hoja de yacón (44,2 - 110,3  $\mu\text{g/mL}$ ) bajo una extracción etanólica<sup>11</sup>. En este caso, el  $IC_{50}$  sólo del ERY está dentro de dicho rango, pero el  $IC_{50}$  del EHY expresa un mejor comportamiento. Al parecer el tratamiento por decocción incrementa la capacidad antioxidante de las hojas. Valentová y col<sup>12</sup>, quienes trabajaron con extractos acuosos de las hojas de yacón cultivadas en la República Checa, encuentran  $IC_{50}$  para DPPH de 16,14 y 33,39  $\mu\text{g/mL}$ , en comparación al 26,1  $\mu\text{g/mL}$  del presente trabajo.

El estudio de Castañeda y col.<sup>13</sup> reportó que con 200  $\mu\text{g/mL}$  de extracto acuoso proveniente de Cañete, obtuvieron un 103% de captación de DPPH, siendo en nuestro caso de 113% con una concentración de 26,1  $\mu\text{g/mL}$ . En ese mismo estudio se reporta valores de 100% de capacidad antioxidante para las hojas de *Minthostachys mollis* "muña", *Alchornea casteneifolia* "hiporuro", *Calophyllum brasiliense* "lagarto", pero a una concentración de 100  $\mu\text{g/mL}$ .

La capacidad para captar RL indica que estas plantas pueden ser usadas como una fuente de antioxidantes y la actividad reportada puede ser atribuida al efecto sinérgico de varios compuestos bioactivos presentes en el extracto.

Con respecto a las mezclas que realizamos en diferentes proporciones de extractos de hojas y raíces de yacón, ninguna de ellas logró tener un valor de  $IC_{50}$  menor al obtenido con la hoja, y observamos que estos aumentan linealmente conforme se incrementan las cantidades de la raíz en estas mezclas (de 115,2 hasta 316,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ).

Los compuestos fenólicos son un grupo de antioxidantes que forman parte importante de la dieta y engloba a más de 8,000 compuestos que tienen como característica estructural un anillo benceno y grupos hidroxilos. Los ácidos protocatehuico, clorogénico, cafeico y ferúlico contribuyen mayoritariamente a la actividad antioxidante de los extractos preparados a partir de hojas, rizomas y la raíz tuberosa de yacón<sup>10, 14, 15</sup>

Cuando evaluamos el contenido de polifenoles y flavonoides en yacón observamos que los valores más altos corresponden al EHY (66,4 mg EAG/g y 17,0 mg EQ/g, respectivamente) comparados con los de la raíz (11,1 mg EAG/g y 2,7 mg EQ/g).

Si expresamos el contenido de fenoles en la raíz por 100 g, tendríamos un valor mayor a los 67,64 mg reportados por Muñoz y col<sup>10</sup>. Esta diferencia se debería al elevado porcentaje de agua presente en la raíz tuberosa fresca, como ya lo hemos mencionado.

Lachman y col<sup>15</sup> determinaron los polifenoles totales en la biomasa de la planta de cinco genotipos de yacón en el rango de 34,94 a 68,49 mg/g y estableció una relación para raíz, hojas y rizomas de 1,0:1,4:3,3. En nuestro caso, los fenoles totales de las hojas de yacón están dentro de los valores descritos; pero la relación para raíz y hojas es diferente (1,0:6,0). Un aspecto a considerar, según Simonovska y col<sup>14</sup>, son las condiciones de la hidrólisis ácida, que incrementa la cantidad de ácidos fenólicos liberados en la raíz de yacón, al parecer en nuestro caso estas condiciones fueron muy suaves, ya que no se logró incrementar el contenido de compuestos fenólicos.

Un tipo de polifenoles son los flavonoides, que son más abundantes en las hojas de yacón (4,62 mg EQ/g) que en la raíz (0,43 mg EQ/g). Establecimos una relación porcentual de los flavonoides/fenoles totales y se observó que ésta fue casi 60% mayor en las hojas con respecto a las raíces.

Finalmente, las proporciones de las diferentes mezclas del EHY y del ERY dieron valores intermedios a los referidos anteriormente y se obtuvo una relación porcentual de flavonoides/fenoles de 24%. Una relación semejante (23%) encontramos en un estudio con 10 accesiones de hojas de yacón procedentes de Cajamarca (datos no publicados). Estos resultados pueden, parcialmente, explicar su potencial antioxidante; sin embargo, se debe mencionar que aún no se han dilucidado todos los metabolitos secundarios del yacón, aunque se están reconociendo nuevos componentes<sup>16</sup>.

Tomando en consideración los resultados mencionados, los EHY presentan mayor capacidad antioxidante que los ERY, y teniendo en cuenta una mayor frecuencia de cosecha de las hojas, puede sugerirse su aplicación preferencial en la elaboración de bebidas hidratantes con antioxidantes para deportistas y diabéticos. El yacón puede ser usado no sólo como alimento sino como fuente de suplementos antioxidantes, siendo este valor agregado el requerido en la prevención de enfermedades crónicas.

## CONCLUSIONES

Por los resultados obtenidos: mayor contenido de fenoles totales y flavonoides, menor  $IC_{50}$  y mayor VCEAC, podemos concluir que la hoja tiene mayor capacidad de captar radicales libres que la raíz y constituye una fuente antioxidante alternativa con gran proyección industrial. Los fenoles totales y flavonoides contribuirían parcialmente con esta actividad.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo agradecen al Vicerrectorado de Investigación - Consejo Superior de Investigación de la UNMSM, por el financiamiento parcial del proyecto 090104261.

Un agradecimiento especial, al Ing Juan Seminario por habernos proporcionado las hojas y raíces de yacón.

### BIBLIOGRAFÍA

- Jacobsen, SE; Mujica, A y Ortiz, R. La Importancia de los Cultivos Andinos. *Fermentum*, 2003; 13(36): 14-24
- Seminario J, Valderrama M, y Manrique I. “El yacón, fundamentos para el aprovechamiento de un recurso promisorio”. Centro Internacional de la Papa (CIP), Universidad Nacional de Cajamarca, Agencia Suiza para el Desarrollo y la Cooperación (COSUDE), Lima, Perú, 60 p, 2003.
- Valentová, K & Ulrichová, J. *Smallanthus sonchifolius* and *Lepidium meyenii* - prospective andean crops for the prevention of chronic diseases. *Biomed. Papers*, 2003; 147(2): 119-130.
- Lachman, J; Fernández, EC; Orsák, M. Yacon [*Smallanthus sonchifolia* (Poepp. et Endl.) H. Robinson] chemical composition and use-a review. *Plant Soil Environ*, 2003; 49 (6): 283–290.
- Lock, O. y Rojas, R. Química y Farmacología de *Smallanthus sonchifolius* (Poepp.) H. Rob. (“Yacón”). *Revista de Química*, 2005; 19(1): 31-35.
- Valentová, K, et al. The biological and chemical variability of yacon. *J. Agric. Food Chem.* 2006; 54: 1347-1352.
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol* 1995; 28 (1): 25-30.
- Singleton, V; Orthofer, R.; Lamuela-Raventós, R. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Method. Enzymol.* 1999; 299: 152-178.
- Geissman, JL. Absorption Spectra of metal complexes of flavonoid compounds. *J Org Chem*, 1956; 21: 1395-1401.
- Muñoz, AM; Ramos-Escudero, Alvarado-Ortiz, C; Castañeda, B. Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios. *Rev Soc Quím Perú.* 2007; 73 (3): 142-149.
- Arnao, I; Seminario, J; Cisneros, R, Trabucco, J. Potencial antioxidante de 10 accesiones de yacón, *Smallanthus sonchifolius* (Poepp. & Endl.) H. Robinson, procedentes de Cajamarca - Perú. *An Fac med.* 2011; 72 (4): 239-43.
- Valentová, K; Sersen, F; Ulrichová, J. Radical scavenging and anti-lipoperoxidative activities of *Smallanthus sonchifolius* leaf extracts. *J. Agric. Food Chem.*, 2005; 53(14): 5577-82.
- Castañeda CB, Ramos LLE, Ibáñez VL. Evaluación de la capacidad antioxidante de siete plantas medicinales peruanas. *Revista Horizonte Médico*, 2008; 8 (1): 56-72.
- Simonovska, B., Vovk, I, Andrenšek, S; Valentová, K & Ulrichová, J. Investigation of phenolic acids in yacon (*Smallanthus sonchifolius*) leaves and tubers. *J. Chromatogr. A* 2003; 1016(1): 89-98.
- Lachman, J, Fernández, EC, Viehmannová, I., Sulc, M & Cepková, P. Total phenolic content of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) rhizomes, leaves, and roots affected by genotype. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 2007; 35: 117-123.
- Dou DQ, Tian F, Qiu YK, Xiang Z, Xu BX, Kang TG, Dong F. Studies on chemical constituents of the leaves of *Smallanthus sonchifolius* (yacon): Structures of two new diterpenes. *Nat Prod Res.* 2010; 24(1): 40-7.

## INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA, HUMEDAD Y TEMPERATURA EN EL GRADO DE GELATINIZACIÓN DURANTE EL PROCESO DE EXTRUSIÓN DE MACA (*Lepidium meyenii* Walp)

Luz M. Vilchez Túpac<sup>a\*</sup>, Américo Guevara Pérez<sup>b</sup>, Christian R. Encina Zelada<sup>c</sup>

### RESUMEN

Se trabajó con maca procedente de la meseta del Bombón – Junín, que al ser evaluada reportó el siguiente contenido químico-proximal (porcentaje en base seca): proteína 14,61, grasa 0,90, fibra 5,85, ceniza 4,97 y carbohidratos 79,53. Fueron 20 los tratamientos sometidos a extrusión, obteniendo mejores resultados al trabajar con un tamaño de partícula comprendido entre 0,17 a 0,20 cm, 12% de humedad, temperatura de inicio de extrusión 100°C, rotación del tornillo 254 r.p.m. (velocidad baja) y un dado de 2 orificios de 3mm de diámetro, obteniéndose un grado de gelatinización del 86,93%. La evaluación estadística indicó la influencia significativa del tamaño de partícula, humedad y temperatura en el grado de gelatinización durante la extrusión. La composición químico-proximal del producto extruido (porcentaje en base seca) fue: proteína 13,43, grasa 0,28, fibra 5,64, ceniza 5,36 y carbohidratos 80,93.

**Palabras clave:** Maca, *Lepidium meyenii* Walp, extrusión, granulometría, gelatinización.

## INFLUENCE OF PARTICLE SIZE, MOISTURE AND TEMPERATURE ON GELATINIZATION DEGREE DURING THE EXTRUSION OF MACA (*Lepidium meyenii* Walp)

### ABSTRACT

The maca collected in La Meseta del Bombon - Junin, was analyzed, so, the physicochemical composition (percentage in dry base) was: protein 14,61; fat 0,9, fiber 5,85, ash 4,97 and carbohydrates 79,53. There have been 20 treatments of maca extruded, and the best result has been obtained when we work with: particle size of maca from 0,17 to 0,20 cm, moisture 12%, extrusion temperature 100°C, maintaining screw rotation speed of 254 r.p.m. (low speed) and a die with 2 holes of 3mm at the end of the extruder, obtaining 86,93% gelatinization degree. The statistical evaluation showed the significance influence of particle size, moisture and temperature in the gelatinization degree along the extrusion process. The physicochemical composition of the maca extruded (percentage in dry base) was: protein 13,43, fat 0,28, fiber 5,64, ash 5,36 and carbohydrates 80,93.

**Key words:** Maca, *Lepidium meyenii* Walp, extrusion, granulometry, gelatinization.

---

<sup>a\*</sup> Ingeniero en Industrias Alimentarias, Jefe de Práctica del Dpto. de Tecnología de Alimentos, Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina.  
luzvilchezt@gmail.com

<sup>b</sup> Profesor Principal del Dpto. de Tecnología de Alimentos, Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú.

<sup>c</sup> Profesor Auxiliar del Dpto. de Tecnología de Alimentos, Facultad de Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima - Perú.

## INTRODUCCIÓN

La maca conocida también como maino, maca-maca, ayak willku, es una planta nativa de la sierra central de los andes peruanos, fue domesticada hace más de 2 000 años atrás en Junín<sup>1</sup> y en la última década ha sido revalorada por sus propiedades tanto funcionales como nutritivas; tal es así, que su producción aumentó significativamente en un 601,98 tn. en el año 2009<sup>2</sup>. Es una planta herbácea anual que crece a más de 3500 m.s.n.m. y tolera factores climáticos muy adversos como fuerte exposición al sol, sequías, granizadas y bajas temperaturas<sup>3</sup>, catalogándola como una planta muy resistente. El interés de esta materia prima radica en los beneficios que se obtiene al consumirla<sup>3,4,5</sup>:

- En forma natural, concentra gran cantidad de nutrientes: proteínas, vitaminas, fósforo y minerales.
- Es un importante suplemento alimenticio y reconstituyente del organismo.
- El alto contenido de calcio ayuda al crecimiento y formación ósea del cuerpo humano.
- La presencia notoria del fósforo coadyuva a la lucidez mental y capacidad intelectual.
- La presencia significativa del hierro evita y combate la anemia.
- Resulta ser un excelente complemento dietético para deportistas de alto rendimiento.
- Es un gran desestresante por su alto contenido de vitaminas del complejo “B”.
- Mejora notoriamente la fertilidad en ambos sexos, resultando ser un regulador hormonal maravilloso, superándose totalmente los efectos negativos de la menopausia y andropausia.
- Es un reservorio de compuestos metabólicos y metabolitos secundarios (alcaloides, flavonoides, antocianinas, terpenoides o esteroides, dextrinas, glucosinatos, etc.) con posible actividad terapéutica.
- Posee en su proteína todos los aminoácidos esenciales para el ser humano, por lo que resulta ser un alimento natural incomparable.

Por lo antes expuesto, se hace impostergable ampliar los estudios tecnológicos condicionados en aumentar la gama de productos que derivan de esta importante materia prima. Justamente, una de estas tecnologías es la extrusión, la cual se ha ido renovando a lo largo de los años, por ser un proceso que mejora la biodisponibilidad de los nutrientes a través de la gelatinización y dextrinización del almidón con la aplicación de altas temperaturas, elevada compresión e intenso esfuerzo cortante (cizalla) durante un tiempo corto resultando ser un método poco agresivo frente a otros tratamientos térmicos que reducen significativamente los contenidos proteicos y vitamínicos<sup>6</sup>.

Teniendo en cuenta las consideraciones antes expuestas se realizó el trabajo de investigación con el objetivo de determinar la influencia del tamaño de partícula, humedad y temperatura en el grado de gelatinización durante el proceso de extrusión de maca (*Lepidium meyenii* Walp).

## PARTE EXPERIMENTAL

### Lugar de ejecución

La investigación se desarrolló en la Planta Piloto de Tecnología de Alimentos y Productos Agropecuarios, laboratorios de Ingeniería, Biotecnología y Físicoquímica, pertenecientes a la Facultad de Industrias Alimentarias, laboratorios de Química de la Facultad de Ciencias y en la Planta Piloto de Cereales y Panificación del Instituto de Desarrollo Agroindustrial (INDDA); pertenecientes a la Universidad Nacional Agraria La Molina.

### Materia prima, materiales y equipos

Se trabajó con maca orgánica seca (mezcla de ecotipos), proveniente de la meseta del

Bombón - Junín. Fue seleccionada, clasificada y luego caracterizada mediante un análisis proximal.

Los principales equipos utilizados fueron:

- Tamizador vibratorio. Marca ROTAP<sup>®</sup>, Ruetschi, El Motoren, tipo KBF/SN, con tamices de acero inoxidable N°7, 10, 12 y 14.
- Espectrofotómetro. Marca UNICO<sup>®</sup>. Modelo UV2100 S/N 080624.
- Extrusor de alimentos de bajo costo. Modelo vietnamita. Tipo: DF5-322-03. Entrada: 1/3 AC 230V; 50/60 Hz; 5,8/3,4 A; Salida: 3AC O/Ue; 2,6 A; 0,5/360 Hz; Motor: 0.37 kw (230v). El equipo se operó de la siguiente manera: se encendió la resistencia eléctrica para calentar el extrusor hasta las temperaturas definidas para el proceso y se habilitó el flujo de agua; paralelo a ello se adicionó el alimento acondicionado al tanque. Una vez que el calentamiento llegó a la temperatura determinada, se apagó la resistencia con la finalidad de que la temperatura se mantuviese sólo por fricción interna. Se accionó la rotación del tornillo del extrusor a una velocidad baja (254,5 r.p.m.) y luego el tornillo de alimentación a una velocidad de 14,3 r.p.m.; se separó los primeros 100 gramos obtenidos y luego se recibieron los extruidos en recipientes de acero inoxidable.
- Molino de martillo fijo de 4 cuchillos giratorios de acero inoxidable. Marca FITZ MILL, código N° DAS 06, serie N° 8.

### Métodos de análisis

**Análisis químico.** Químico proximal: Humedad (método 44-19), proteínas (método 46-13), grasa (método 30-25), ceniza (método 08-01), fibra (método 32-10) y carbohidratos (por diferencia) según la metodología<sup>7</sup>. Grado de gelatinización de almidón<sup>8</sup>.

**Análisis granulométrico.** La determinación del tamaño de partícula se realizó en un tamizador vibratorio (ROTAP<sup>®</sup>), el cual contenía una serie de tamices dispuestos de acuerdo a la abertura de malla de la mayor a la fina de arriba hacia abajo. Se colocó 100 g de muestra y se sometió a vibración durante 7 minutos; al término se pesó las partículas retenidas en cada uno de los tamices.

### Metodología experimental

**Análisis químico proximal:** La materia prima fue caracterizada química y proximalmente.

**Acondicionamiento de la maca:** La maca fue triturada y tamizada en un tamizador vibratorio (ROTAP). Los tamaños de partícula de interés fueron los correspondientes a los tamices N° 14 y N° 12 que equivalen a tamaños de partícula de 0,14 cm - 0,17 cm y 0,17 cm - 0,20 cm, respectivamente; la necesidad del estudio de estos dos tamaños de partícula fueron determinados experimentalmente.

Seguidamente, la humectación de la maca se realizó: primero determinando el porcentaje de humedad en la maca tamizada y luego se hizo un ajuste agregando la suficiente cantidad de agua hasta obtener 12 y 14% de humedad. El balance se realizó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$m_{\text{agua}} = m_1 \times \frac{(h_2 - h_1)}{(100 - h_2)}$$

Donde:

$m_1$ : Masa inicial del producto

$m_{\text{agua}}$ : Masa de agua a añadir

$h_1$ : Humedad inicial del producto

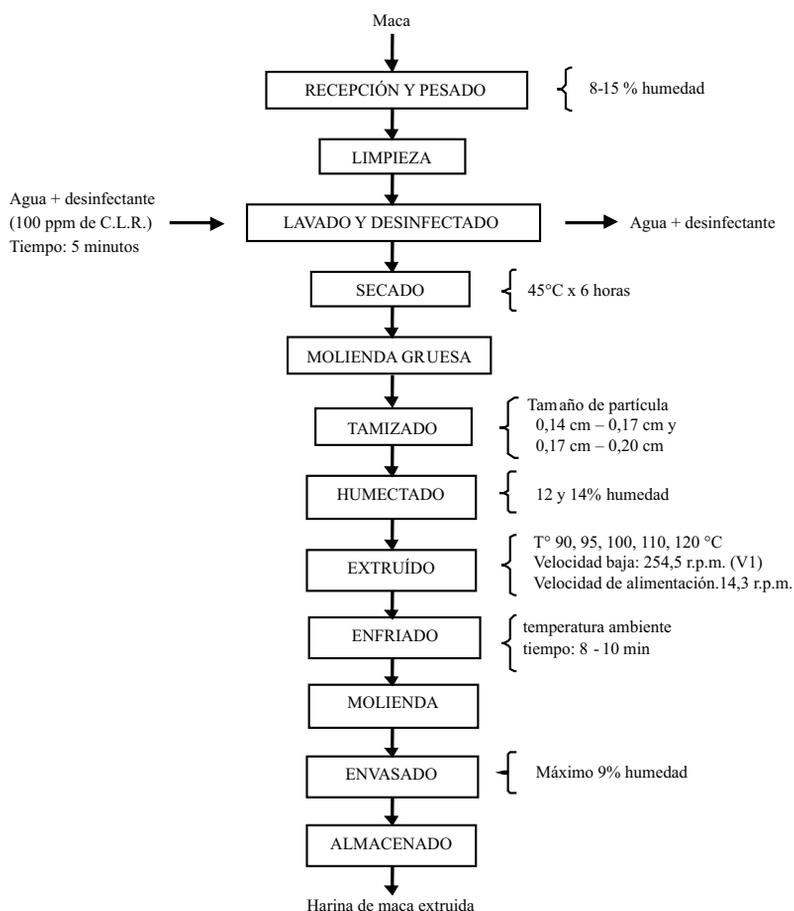
$h_2$ : Humedad final del producto

**Extrusión de la maca:** La maca granulada, tamizada e hidratada fue sometida a cinco temperaturas: 90, 95, 100, 110 y 120°C, teniendo como tamaños de partícula (0,14 cm - 0,17 cm y 0,17 cm - 0,20 cm) y dos humedades: 12 y 14%, resultando 20 tratamientos en total.

El grado de gelatinización fue la variable respuesta a maximizar durante el proceso de cocción - extrusión. La muestra que tuvo el mayor grado de gelatinización fue caracterizada mediante un análisis proximal.

En la figura 1 se presenta el flujo de operaciones para obtener harina de maca extruida.

**Análisis estadístico:** Para determinar la influencia del tamaño de partícula, humedad y temperatura en el grado de gelatinización durante el proceso de extrusión de maca, se utilizó un arreglo factorial con un diseño completamente al azar (DCA). Los factores y sus respectivas variaciones evaluadas fueron: temperatura (90, 95, 100, 110, 120°C), humedad (12 y 14%) y tamaño de partícula (0,14 cm - 0,17 cm y 0,17 cm - 0,20 cm). El paquete estadístico utilizado fue el Statgraphics® 5.1.



**Figura 1.** Flujo de operaciones para obtener harina de maca (*Lepidium meyenii* Walp) extruida.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización fisicoquímica de la maca

En la tabla 1 se muestra la composición fisicoquímica de la maca. Varios autores<sup>9</sup> mencionan que la maca contiene entre 10 y 14% de proteínas en base a materia seca, lo cual es superior a otras raíces y tuberíferas: camote 4%, arracacha 3%, papa 8%, olluco 7%, oca 6% y mashua 12%. Además de contener 78% de carbohidratos, es rico en glucosinolatos, alcaloides y taninos<sup>1</sup>.

**Tabla 1.** Composición fisicoquímica de la maca

Componente (%)	Maca	
	b.h. (X ± S)	b.s.
Humedad	9,64 ± 0,08	---
Proteína (factor x 6,25)	13,20 ± 0,08	14,61
Grasa	0,81 ± 0,05	0,90
Fibra cruda	5,29 ± 0,07	5,85
Cenizas	4,49 ± 0,16	4,97
Carbohidratos	71,86 ± 0,11	79,53
Energía (kcal)	347,54	384,62

b.h.: base húmeda; b.s.: base seca; X: promedio; S: desviación estándar

La maca es un insumo alimenticio con bajos contenidos de grasa (representado por el 40,1% de ácidos grasos saturados y 52,7% de insaturados) y altos niveles de fibra, con un importante contenido de azúcares reductores, lo que confiere a esta planta su sabor dulce<sup>4,10</sup>. Asimismo, desde el punto de vista nutricional, presenta prácticamente todos los aminoácidos en una óptima proporción<sup>4</sup>, que lo diferencia de los tubérculos y raíces, que por lo general son deficientes.

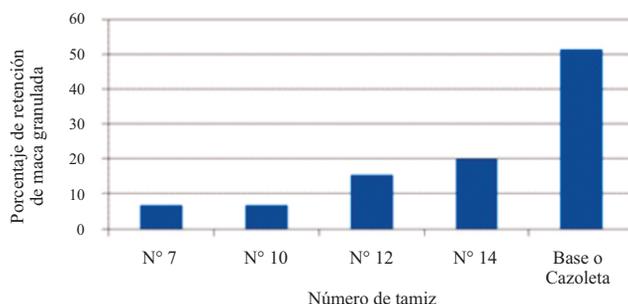
### Granulometría de la maca

El tamizado permitió separar de manera más selectiva los tamaños de partículas de interés. Para la investigación se determinó a nivel experimental que los tamaños de partícula a analizar serían las partículas retenidas en el tamiz N° 12 y 14 (ya que no eran partículas ni muy finas ni muy grandes). En la figura 2, se presenta de manera gráfica los porcentajes retenidos de maca granulada en cada uno de los tamices descritos (tabla 2).

**Tabla 2.** Granulometría de la maca

Número de tamiz	Luz de malla (mm)	Porcentaje de retención (%)
N° 7	2,8 mm	6,80
N° 10	2,0 mm	6,75
N° 12	1,7 mm	15,36
N° 14	1,4 mm	19,80
<b>Base o cazoleta</b>	---	51,29

b.h.: base húmeda; b.s.: base seca; X: promedio; S: desviación estándar



**Figura 2.** Porcentaje de retención versus número de tamiz

El tamaño óptimo de las partículas en la extrusión no es estándar, depende de la configuración del equipo y de la materia prima<sup>6</sup>; por ello es necesario conocer el diseño del extrusor previo al acondicionamiento de las materias primas, ya que el tamaño de partícula del producto a extruir es relevante para el procesamiento<sup>11</sup> y es preferible trabajar con tamaños gruesos (debido a que retrasan la gelatinización hasta justo antes de salir del dado)<sup>6</sup>, siendo no recomendable trabajar con harinas o partículas muy pequeñas ya que éstas se funden rápidamente y no favorecen el transporte del material al interior del extrusor<sup>6,11</sup>.

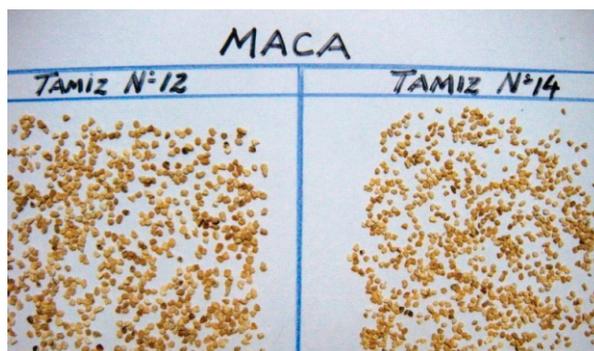
El extrusor usado en la investigación, no permite trabajar con harinas muy finas debido a que causan problemas en la zona de alimentación y se queman en el trayecto, ni con partículas muy gruesas ya que posee un dado con abertura de salida de diámetro aproximado de 3 mm; partículas superiores a éste provocarían la obstrucción del mismo.

### **Extrusión de la maca**

Durante la investigación se evidenció que la maca extruida presentó notables cambios físicos, químicos y sensoriales, tales como: la deshidratación, cocción, aumento del grado de gelatinización del almidón y cambios notables en el sabor, los cuales fueron a consecuencia de las altas temperaturas a que fue sometida. El proceso de extrusión resulta ser un tratamiento efectivo porque permite transformar un producto sin afectar o afectando mínimamente las características nutricionales de los productos; incluso la pérdida de aminoácidos esenciales se ve reducida respecto a una cocción convencional (como: tostado, cocción, etc.)<sup>12</sup>. Algunos investigadores mencionan que los alimentos extruidos pueden también sufrir ciertas modificaciones en su composición como: pérdida de lisina en cereales, gelatinización y dextrinización del almidón y la desnaturalización parcial de las proteínas y en consecuencia mejora su utilización ligada a una mayor digestibilidad<sup>6,13</sup>.

En la figura 3-a se muestra maca acondicionada previa a su extrusión, perteneciente al tamiz N°12 (tamaño de partícula 0,17 cm – 0,20 cm) y tamiz N°14 (tamaño de partícula 0,14 cm – 0,17 cm), caracterizada por un color crema a marrón muy claro; la figura 3-b muestra a la maca extruida, la que se caracterizó por presentar una leve expansión, debido al cambio brusco de presión<sup>6</sup>, un oscurecimiento o pardeamiento debido a la reacción de Maillard, la cual se da siempre que coexistan azúcares reductores y proteínas, especialmente a altas temperaturas, bajas actividades de agua y tiempos de almacenamiento prolongados<sup>14</sup>; la maca presenta entre 6,4 - 8% de azúcares reductores<sup>15</sup>; investigaciones sobre el contenido del

almidón de maca, reportan para la variedad oscura 19,53% y para la clara 20,33%<sup>16</sup>. Las altas temperaturas y baja actividad de agua son condiciones del proceso de extrusión al que ha sido sometida la maca.



(a)



(b)

**Figura 3.** (a) Maca tamizada, (b) Maca extruida

En la tabla 3 se muestra los valores obtenidos para el grado de gelatinización, para los diferentes factores evaluados, mediante una metodología rápida basada en la tinción con yodo del almidón gelatinizado<sup>8</sup>. Destaca el valor promedio del grado de gelatinización obtenido: 86,93%, el cual corresponde al tamaño de partícula retenido en el tamiz N°12, porcentaje de humedad igual al 12% y temperatura de inicio de extrusión igual a 100°C. Asimismo, se encontró valores de grado de gelatinización cercanos, como son: 85,27% (tamiz N°14, humedad 14%, temperatura: 95°C), 84,03% (tamiz N°12, humedad 12%, temperatura: 95°C) y 83,95% (tamiz N°14, humedad 14%, temperatura 100°C), por lo que se puede inferir que en temperaturas de 95 a 100°C se puede obtener altos grados de gelatinización del almidón de la maca.

**Tabla 3.** Grado de gelatinización de maca extruida sometida a distintos tratamientos

Número de tamiz	Humedad (%)	Temperatura (°C)	Grado de gelatinización (%)
			X ± S
12	12	120	74,73 ± 4,31
12	12	110	71,21 ± 0,82
12	12	100	86,93 ± 0,69
12	12	95	84,03 ± 6,77
12	12	90	74,13 ± 3,31
12	14	120	46,45 ± 1,36
12	14	110	64,44 ± 3,16
12	14	100	64,86 ± 5,76
12	14	95	37,01 ± 1,12
12	14	90	52,75 ± 0,35
14	12	120	70,91 ± 1,20
14	12	110	78,78 ± 0,39
14	12	100	51,20 ± 1,12
14	12	95	48,31 ± 5,76
14	12	90	53,47 ± 6,88
14	14	120	68,15 ± 2,09
14	14	110	71,99 ± 1,17
14	14	100	83,95 ± 0,68
14	14	95	85,27 ± 1,49
14	14	90	60,28 ± 1,98

X: promedio; S: desviación estándar

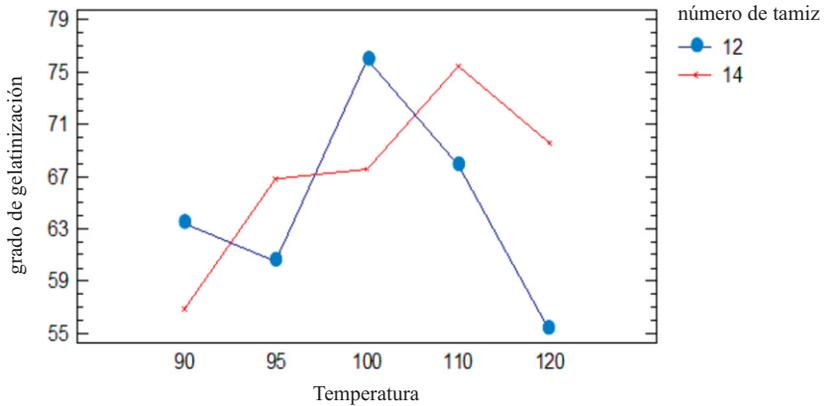
Para conocer la significancia de los distintos tratamientos se realizó el análisis estadístico (tabla 4), donde se evidencia que los tres tratamientos: número de tamiz (tamaño de partícula), humedad y temperatura presentan diferencias estadísticas significativas sobre el grado de gelatinización de almidón en maca

**Tabla 4.** Análisis de varianza para el grado de gelatinización de maca extruida sometida a tres tratamientos: Número de tamiz, humedad y temperatura.

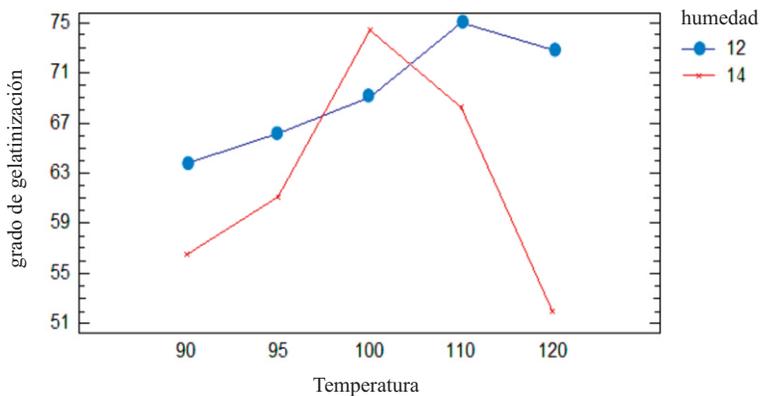
Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P	Significancia
<b>Efectos principales</b>						
A:humedad	478,864	1	478,864	41,28	0,0000	*
B:número de tamiz	69,6432	1	69,6432	6,00	0,0236	*
C:temperatura	934,948	4	233,737	20,15	0,0000	*
<b>Interacciones</b>						
AB	4127,4	1	4127,4	355,82	0,0000	*
AC	695,073	4	173,768	14,98	0,0000	*
BC	754,005	4	188,501	16,25	0,0000	*
ABC	1953,44	4	488,361	42,10	0,0000	*
<b>Residuos</b>	231,993	20	11,5997			
<b>Total (corregido)</b>	9245,37	39				

n.s. = no significativo; \* = significativo

Del análisis de comparación de medias (Tukey), se concluye que existe diferencias entre las partículas procedentes de los tamices N° 12 y 14, porcentajes de humedad 12 y 14%, asimismo una diferencia significativa entre los grupos de temperatura de: 90, 95, 120°C y 100, 110°C, respectivamente. En las figuras 4 y 5 se muestran las representaciones gráficas sobre la variación del grado de gelatinización en función de las variables estudiadas.



**Figura 4.** Variación del grado de gelatinización en función a las temperaturas de trabajo para los dos números de tamiz.



**Figura 5.** Variación del grado de gelatinización en función a las temperaturas de trabajo para los dos porcentajes de humedad.

En dichas figuras se aprecia que el incremento del grado de gelatinización fue favorable a medida que se fue elevando la temperatura de extrusión, hasta llegar a un punto máximo; luego, a partir de éste, se produjo un descenso en el grado de gelatinización; por ello el

incremento del grado de gelatinización no es continuo ni directamente proporcional con la temperatura de extrusión.

Las partículas de mayor tamaño retardan la gelatinización hasta antes de la descarga del dado de salida, mientras que las partículas finas dan una pronta gelatinización y baja viscosidad del fluido, lo cual no es conveniente, debido a que podría quemarse el producto durante su paso por el barril<sup>6</sup>; durante la evaluación se determinó que con tamaños de partícula grande (tamiz N°12) se logra una mayor gelatinización que si se trabajase con partículas pequeñas (tamiz N°14).

A humedades de alimentación altas no se logra la fuerza de cizalla requerida para el grado de gelatinización<sup>6</sup>. En la figura 4 se aprecia que se logró mayores grados de gelatinización a porcentajes de humedades bajas (12%) respecto a la humedad alta (14%), a excepción de la temperatura de 100°C.

Una mayor temperatura de gelatinización en almidones nativos refleja una mayor estabilidad interna del gránulo de almidón; este fenómeno está asociado a una menor presencia de amilosa y a una mayor presencia de regiones cristalinas dentro del gránulo que requieren menos temperatura de calentamiento<sup>17</sup>. En la investigación, la temperatura a la cual se logró un mayor grado de gelatinización en la maca fue de 100°C.

### Caracterización fisicoquímica de la maca extruida

En la tabla 5 se presenta la composición fisicoquímica del mejor tratamiento antes y después de la extrusión de la maca.

**Tabla 5.** Composición fisicoquímica de maca (antes y después de ser extruida)

Componente (%)	Maca		Maca extruida	
	b.h. (X + S)	b.s.	b.h. (X + S)	b.s.
Humedad (%)	9,64 ± 0,08	---	5,57 ± 0,05	---
Proteína (f=6,25)	13,20 ± 0,08	14,61	12,68 ± 0,01	13,43
Grasa	0,81 ± 0,05	0,90	0,26 ± 0,03	0,28
Fibra cruda	5,29 ± 0,07	5,85	5,33 ± 0,06	5,64
Cenizas	4,49 ± 0,16	4,97	5,06 ± 0,01	5,36
Carbohidratos	71,86 ± 0,11	79,53	76,42 ± 0,12	80,93
Energía (kcal)	347,54	384,62	358,78	379,94
Grado de gelatinización	---	---	---	<b>86,93 %</b>

b.h.: base húmeda; b.s.: base seca; X: promedio; S: desviación estándar

La extrusión está caracterizada por trabajar a altas presiones y temperaturas, lo cual genera que el agua contenida en los alimentos que se encuentran dentro del barril se sobrecaliente e inmediatamente después de salir del extrusor, se evapore. Tal como se aprecia en la tabla 5, la maca extruida sufrió una reducción significativa en el contenido de humedad, disminuyendo ésta de 9,6 a 5,5%.

Es importante conocer el porcentaje de proteínas de la materia prima puesto que las proteínas también juegan un papel importante en el grado de gelatinización, ya que al competir por el agua con el almidón, puede hacer que ésta se reduzca<sup>18</sup>. En la tabla 5 se puede notar que la maca extruida tuvo una reducción de 1,18% de proteína (base seca).

La fibra sufrió una ligera disminución de 0,21% (b.s.); el contenido de fibra es importante porque afecta algunas propiedades físicas y sensoriales de los extruidos. Un aumento en el

contenido de fibra produce extruidos más densos, orificios más grandes, un color más oscuro y puede también conferir sabor amargo<sup>19</sup>. En el caso de la maca extruida, se evidenció que adquirió un color más oscuro y un sabor más amargo de lo característico.

### CONCLUSIONES

- El tamaño de partícula, humedad y temperatura de extrusión influyeron significativamente sobre el grado de gelatinización durante el proceso de extrusión de la maca.
- Se logró un mayor grado (86,93%) de gelatinización en maca extruida con: tamaño de partícula de 0,17 a 0,20 cm, humedad 12%, temperatura de inicio de extrusión 100°C, velocidad de alimentación 14,3 r.p.m.; dado con dos orificios de salida y 254,5 r.p.m. de velocidad de tornillo.
- El incremento en el grado de gelatinización no es continuo ni directamente proporcional al incremento de la temperatura de extrusión de la maca.
- La maca, como materia prima y extruida reporta un contenido químico-proximal porcentual en base seca: proteína 14,61 y 13,43; grasa 0,90 y 0,28; fibra 5,85 y 5,62; ceniza 4,97 y 5,36 y carbohidratos 79,53 y 80,93, respectivamente.

### AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Industrias Alimentarias de la Universidad Nacional Agraria La Molina.

### BIBLIOGRAFÍA

1. H. Bermejo y J. León. 1994. Andean roots. Neglected Crops: 1492 from a Different Perspective Plant Production and Protection Series N°26. FAO. Rome, Italy. Disponible en: <http://www.hort.purdue.edu/newcrop/1492/roots.html#Maca>. Acceso el 8 de mayo del 2010.
2. DRA-Junín. Portal Agrojunin, Estadística Regional. Disponible en: [http://www.agrojunin.gob.pe/agrojunin/servicios/estadistica/est\\_agricola\\_regional.shtml](http://www.agrojunin.gob.pe/agrojunin/servicios/estadistica/est_agricola_regional.shtml). Acceso el 25 de marzo del 2011
3. PERX. “Plan Estratégico de Exportación: Planes Operativos de Productos Seleccionados de la Región Pasco”. Informe elaborado por el Ministerio de Comercio Exterior y Turismo (MINCETUR) y United States Agency International Development (USAID). 2005.
4. A. Dini; G. Migliolo; L. Rastrelli; P. Saturnino y O. Schettino, Chemical composition of *Lepidium meyenii*. *Food Chemistry*. 1994; 49: 347-349.
5. R. Solís, R. Producción de maca en la meseta de Bombón”, primera edición, Imprenta Ríos. Huancayo, Perú. 168p, 1997.
6. J. Harper, Extrusion of Foods. Volume I and II. CRC Press, Inc. Florida–USA. 1981.
7. AACC. American Association of Cereal Chemists. “Approved Methods of the AACC”, décima edición, The American Association of Cereal Chemist. St. Paul, MN, EE.UU. 2000.
8. M. Wooton, D. Weeden y N. Munk, A rapid method for the estimation of starch processed food, *Food Technology*, 1971; 612-615.
9. J. Tello; M. Hermann y A. Calderón. “La maca (*Lepidium meyenii* Walp): cultivo alimenticio potencial para las zonas alto andinas”. Boletín de Lima. N°81. Perú. 1992.
10. L. Ramos, “Aspectos tecnológicos para la extrusión de cereales andinos”, monografía para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú, 2002.

11. C. Mercier; P. Linko y J. Harper. Extrusion Cooking. American Association of Cereal Chemists, Inc. Minnesota. USA. 1998.
12. G. Rojas. 2002. "Efecto del tratamiento térmico de la extrusión sobre la calidad proteica en el frijol (*Phaseolus vulgaris* L.) del tipo panamito", tesis para optar el título de Mg. Sc. en Nutrición, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú, 2002
13. S. Sathe, S. Deshpande and D. Salunkhe, Functional properties of lupin seed (*Lupinus mutabilis*) proteins and protein concentrates, *J. Food Science*, 1982; 47: 491-497.
14. J. Kameko. "Determinación de los parámetros de extrusión en un extrusor de bajo costo para la obtención de una mezcla base para desayuno a partir de oca (*Oxalis tuberosa* Mol.), olluco (*Ullucus tuberosum* Loz.) y quinua (*Chenopodium quinoa* Willd.)", tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina. Lima, Perú. 2005.
15. L. Obregón, "Maca planta medicinal y nutritiva del Perú", primera edición, Instituto de Diterapia Americana, Lima, Perú, 1998.
16. R. Torres. "Estudio nutricional de la Maca (*Lepidium meyenii* Walp) y su aplicación en la elaboración de una bebida base", tesis para optar el título de Ingeniero en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional Agraria La Molina, Lima, Perú, 1984; 105.
17. A. Alvis; C. Vélez; H. Villada y M. Rada-Mendoza. "Análisis físico-químico y morfológico de almidones de ñame, yuca y papa y determinación de la viscosidad de las pastas". *Información Tecnológica*. 2008; 19(1), 19-28.
18. J. Kokini.; H. Chi-Tang; V. Mukund; Karwe. "Food Extrusion Science and Technology". The State University of New Jersey. New Jersey, USA. 1992.

## ESTUDIO QUÍMICO ANALÍTICO DE LA FRACCIÓN ALCALÓIDICA DEL EXTRACTO METANÓLICO DE LAS HOJAS DE *Croton baillonianus* (AUBL)

César M. Fuertes R.<sup>a\*</sup>, Angelyne Benavides<sup>b</sup>, Cosimo Pizza<sup>b</sup>, Asunta Napolitano<sup>b</sup>,  
Carla Basarello<sup>b</sup>, Sonia Piacente<sup>b</sup>, Virginia Carbone<sup>c</sup>

### RESUMEN

El objetivo del presente estudio ha sido extraer y aislar los alcaloides de las hojas de *Croton baillonianus*, desde el extracto metanólico, mediante cromatografía de exclusión, con Sephadex LH-20 seguida de una purificación en cromatografía líquida de alta performance (HPLC); se aislaron no menos de seis alcaloides. Dos alcaloides de baja polaridad y dos alcaloides en la forma de glicósidos fueron analizados por espectrometría de masa de impacto electrónico (ESI-MS); estos alcaloides pertenecen al tipo bencilisoquinolínico. El estudio tiene conexión con la determinación de sus propiedades como antioxidante, antiulcerosa y citotóxica.

**Palabras clave:** Sephadex, alcaloides, cromatografía de exclusión, espectrometría de masa, impacto electrónico.

## ANALYTICAL CHEMICAL STUDY OF ALKALOYD FRACTION OF METHANOLIC EXTRACT OF *Croton baillonianus* (AUBL) LEAVES

### SUMMARY

The objective of the present study has been to extract and isolate the alkaloids from leaves of *Croton baillonianus*, corresponding to the methanolic extract by exclusion chromatography with Sephadex LH-20 followed by a purification by high performance liquid chromatography, obtaining six alkaloids. Two low polarity alkaloid and two glycoside alkaloids were analyzed by Electronic System impact mass spectrometry; these alkaloids belong to bencylisoquinolinic type; the study has connection to the determination of its antioxidant, antiulcerose and citotoxic properties.

**Key words:** Sephadex, alkaloids, exclusion chromatography, mass spectrometry, electron system impact.

### INTRODUCCIÓN

*Croton baillonianus* (Aubl) es una especie endémica de la selva amazónica peruana; junto con otras especies del género *Croton* son utilizadas en la medicina tradicional; y las más importantes, son: *C. lechleri*, *C. draconoides*, *C. palanostigma*, *C. collinus*, *C. cuneatus* *C. erythrochilus*<sup>1</sup>.

---

<sup>a\*</sup> Instituto de Ciencias Farmacéuticas y Recursos Naturales Juan de Dios Guevara, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Jirón Puno - Lima 1. cfuertesr@unmsm.edu.pe

<sup>b</sup> Departamenti di Scienze Farmaceutiche, Università di Salerno (Italy).

<sup>c</sup> Centro di Spettrometria di Massa Proteomica e Bio molecolare, Istituto di Scienze dell'Alimentazione Consiglio Nazionale delle Ricerche.

En particular esta especie es comúnmente utilizada por su capacidad cicatrizante y antiulcerosa, junto a *C. lechleri*; es conocida con el nombre de sangre de drago<sup>2</sup>.

Quimiotaxinómicamente las plantas de la familia Euphorbiaceae, especialmente del género *Croton*, biosintetizan alcaloides provenientes de la L-tirosina, destacando los alcaloides del tipo bencilisoquinolínico<sup>3,4</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales y reactivos

Las plantas de *Croton baillonianus* fueron colectadas en Santa Cruz (Cajamarca) por el biólogo José Campos de la Cruz; la clasificación taxonómica se realizó en el Museo de Historia Natural de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Las hojas fueron estabilizadas por desecación a 35°C.

Todos los reactivos y solventes utilizados en el laboratorio fueron de grado analítico.

### Extracción y aislamiento de alcaloides

Las hojas, en polvo, se sometieron a maceración en metanol; el solvente fue eliminado por evaporación en el evaporador rotatorio.

El aislamiento de las fracciones fue monitoreado por cromatografía en capa fina analítica en fase directa, realizada con cromatofolios de aluminio de sílica gel 60 F254. El revelado se efectuó con detector de luz UV de 224 y 366 nm de longitud de onda y con sulfato de cerio en ácido sulfúrico al 65% seguido por un calentamiento a 120° C. por 15 minutos. Asimismo, se usó el reactivo de Dragendorff para alcaloides.

Para aislar los alcaloides se usó la cromatografía de exclusión molecular, para lo cual la columna de vidrio (70 x 25 cm) fue cargada con Sephadex LH-20 (25 - 100 mm Pharmacia, Fine Chemicals) suspendida en metanol con un flujo constante de 1,2 mL por minuto.

El proceso de extracción, aislamiento y estudio químico analítico de alcaloides de *Croton baillonianus* se llevó a cabo en la Facultad de Farmacia de la Universidad de Salerno de Italia.

### Perfil cromatográfico

La fracción alcaloídica del extracto metanólico fue analizada por HPLC-ESI/TMS; previamente esta fracción fue tratada con cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), con un equipo Waters, constituido por una bomba Waters 590, con un inyector UGK y revelador de índice de refracción Waters R 401 provisto de una columna C-18 $\mu$  - Bondapack (30 cm x 7,8 mm).

### Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para los espectros RMN se utilizó un espectrómetro Bruker DRX 600 (Software UXMNR) operado a 599.19 MHz para <sup>1</sup>H.

### ESI-MS (Electrospray-Ionisation-Mass-Spectrometry)

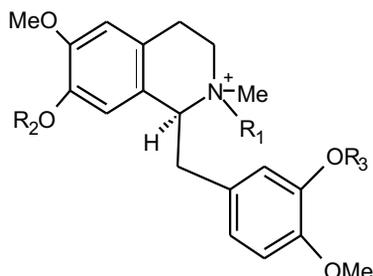
#### (Espectrometría de masa de impacto electrónico)

El análisis ESI-MS en modalidad iones positivos y iones negativos han sido realizados en un instrumento Finnigan LCQ Deca ion trap, marca thermo Finnigan (San José, CA, USA).

Los compuestos fueron disueltos en metanol e introducidos directamente en la corriente electrospray, utilizando una bomba de inyección, con flujo constante a 5  $\mu$ l/min. El capilar se sometió a una temperatura de 220° C.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los alcaloides del núcleo bencilisoquinolínico del extracto metanólico de *Croton baillonianus* se presenta en la figura 1.



	R1	R2	R3
Reticulina	H	H	H
Tembetarina	Me	H	H
Reticulina glicósido	H	Hexósido	H
	H	H	Hexósido
Tembetarina glicósido	Me	Hexósido	H
	Me	H	Hexósido

**Figura 1.** Alcaloides encontrados en el extracto metanólico de las hojas de *C. baillonianus*

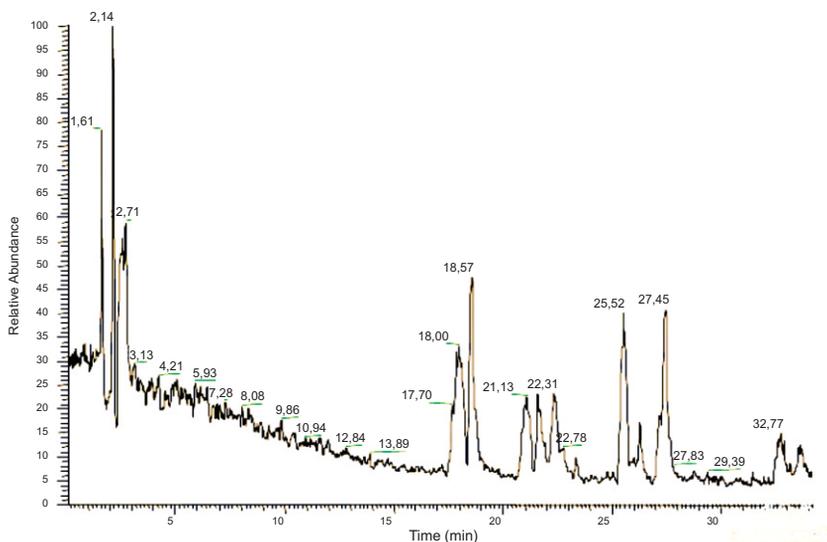
Estos alcaloides, provenientes del extracto metanólico de las hojas de *Croton baillonianus*, están acompañados por otros alcaloides derivados del núcleo bencilisoquinolínico como aporfina, morfinanodienona y protoberberina.

Bittner y col.<sup>5</sup> han aislado alcaloides derivados del tipo morfinanodienona y un alcaloide aporfínico.

Payo y col.<sup>6</sup> realizaron el tamizaje fitoquímico en 14 especies del género *Croton*, con excepción de *C. myricifolius* y *C. rosmarinoides*; la mayoría de las especies mostró la presencia de alcaloides, especialmente en las hojas; estos resultados apoyan la distribución quimiotaxonómica de los alcaloides bencilisoquinolínico en las especies del género *Croton*.

Además de reticulina y tembetarina, de acuerdo a los resultados, también se encuentran en la forma de glicósido en R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> (figura 1)

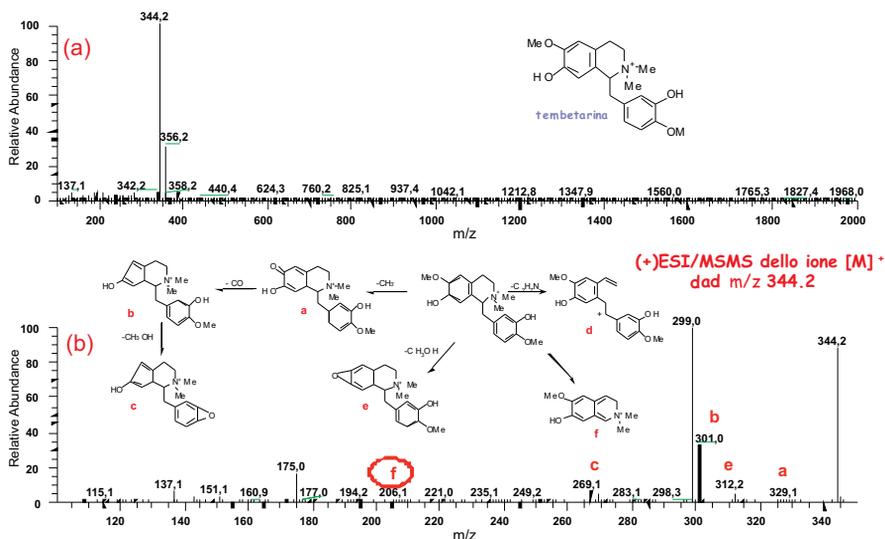
La figura 2 muestra el perfil cromatográfico después del análisis HPLC-ESI/MS de la fracción alcaloídica del extracto metanólico.



**Figura 2.** Perfil cromatográfico después del análisis HPLC-ESI/MS de la fracción alcaloídica proveniente del extracto metanólico de las hojas de *C. baillonianus*

En la figura 3 se presenta el espectro MS de tembetarina, y en la figura 4 el espectro MS del glucósido correspondiente.

**Alcaloide benzilisoquinolínico tembetarina**



**Figura 3.** Espectro MS de tembetarina; éste exhibe los iones producto del impacto electrónico

## Alcaloide benzisochinolinico tembetarina-glicoside

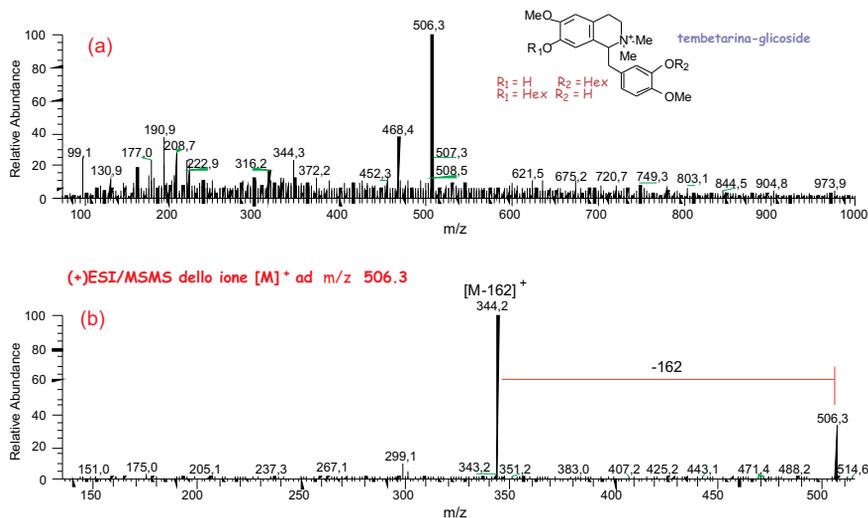


Figura 4. Espectro MS del glicosido de tembetarina; las hexosas se unen en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>

Los datos espectroscópicos RMN <sup>1</sup>H concuerdan con el típico sistema del núcleo alcaloidal benzisochinolinico (figura. 5)

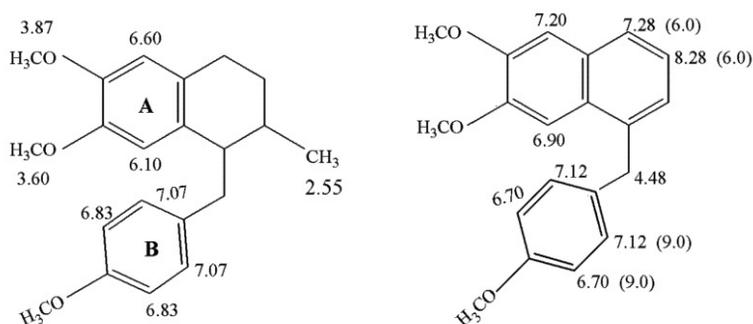


Figura 5. Valores espectrales RMN <sup>1</sup>H, característico del sistema benzisochinolinico. La estructura corresponde al alcaloide arneparina completamente metilada en su forma original y en su estructura aromatizada.

La información espectral coincide al determinar el espectro RMN (H) del alcaloide annonaliptina aislada de *Annona elliptica*<sup>7</sup>; en el caso de los alcaloides y tembetarina también presenta las señales 9.06 y 8.90 correspondiente a los oxhidrilos fenólicos de los núcleos aromáticos A y B.

El análisis ESI-MS exhibe la señal correspondiente al peso molecular del alcaloide tembetarina; dos señales importantes están constituidas por la pérdida del anillo aromático B ( $m/z$  / 206.1) y la epoxidación en el anillo aromático A ( $m/z$  / 312.2)

El glicósido de tembetarina presenta un espectro ESI-MS donde es nítida la señal  $m/z$  506.3, que resulta de la sustitución de una hexosa en la molécula de tembetarina.

### CONCLUSIONES

- El extracto metanólico de las hojas de *Croton baillonianus* (Aubl) contiene alcaloides del tipo bencilisoquinolina distribuidos en los subgrupos tetrahydro bencilisoquinolinas, aporfinas y protoberberinas.
- El estudio químico - analítico de los alcaloides mediante espectrometría de masa de impacto electrónico, ha determinado dos alcaloides de baja polaridad; reticulina y tembetarina, así como sus correspondientes estructuras glicosídicas.

### AGRADECIMIENTOS

A los profesores de espectroscopía y espectrometría del Dipartimento di Science Farmaceutiche de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Salerno (Italia), por su apoyo en el desarrollo del presente estudio.

A la Universidad de Salerno, que a través de una pasantía en sus laboratorios, se hizo posible el desarrollo del proyecto

### BIBLIOGRAFÍA

1. Brack A. Diccionario Enciclopédico de plantas útiles del Perú. PNUD, Cuzco, 1999
2. Desmarchelier C., Witting J., Schaus F., Coussio J., Cicca G. Effects of Sangre de Drago from *Croton lechleri* Muell. Arg on the production of active oxygen radicals *J. Ethnopharmacole.* 1997; 58: 103 – 108.
3. Bittner M., Alarcón J., Aqueveque P., Becerra J., Hernández V. Hoeneisen M. y Silva M. Estudio químico de las especies de la familia Euphorbiaceae en Chile. *Bol Soc. Chil. Quim.* 2001; 46(4) Versión electrónica.
4. Sánchez V., Sandoval D., Herrera P., Oquendo M. Alcaloides en especies cubanas del género *Croton* I. Estudio químico preliminar *Rev. Cubana Farm.* 1982; 16: 39-44.
5. Bittner M., Silva M. Aqueveque P., Kufer J., Jakpovic J. y Murillo R. Alkaloids and other constituents from *Croton chilensis*. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 1997; 42: 223-228.
6. Payo A., Dominici M.E., Mayor J., Oquendo M., y Sarduy R., Tamizaje fitoquímico preliminar de especies del género *Croton* L. *Rev. Cubana Farm.* 2001; 35(3): 203-206.
7. Sandoval D., Preiss A., Schreiber K., Ripperger H. *Phytochem.* 1985; 24: 375-376.

## Historia de la Química

### PERÚ, EL PAÍS DE LAS OPORTUNIDADES PERDIDAS EN CIENCIA: EL CASO DE LOS FERTILIZANTES

Mario Ceroni Galloso<sup>a\*</sup>

#### RESUMEN

Latinoamérica y en especial nuestro país han sido y siguen siendo ricos en recursos naturales; sin embargo, cuando los tuvimos no supimos explotarlos de manera sostenida; tampoco les dimos valor agregado ni hemos previsto qué hacer cuando ese recurso se agote. El caso de los fertilizantes naturales: salitre y guano de islas, marca un hito y es una lección todavía no aprendida por nosotros. Aquí se presenta una breve revisión histórica de la explotación de estos recursos por el estado peruano y, por otro lado, se muestra las investigaciones e innovaciones realizadas en Europa para buscar una alternativa a los fertilizantes naturales provenientes de Latinoamérica.

**Palabras clave:** fertilizante, guano, salitre, amoniaco.

### PERU, THE COUNTRY OF MISSED OPPORTUNITIES IN SCIENCE: THE CASE OF FERTILIZERS

#### ABSTRACT

Latin America and especially our country have been and are rich in natural resources; but we did not know exploited sustainably; we gave no value added or anticipate what to do when that resource is depleted. The case of natural fertilizers: Saltpeter and guano islands, is a landmark and a lesson learned for us yet. Here is a brief historical review of the exploitation of these resources by the peruvian state, and on the other hand, shows the search and innovations in Europe made to seek an alternative to natural fertilizers from Latin America.

**Key words:** fertilizer, guano, saltpeter, ammonia.

#### INTRODUCCIÓN

El recurso salitre, que fue explotado por Perú y Chile pasados algunos años de independizarse de España, es una mezcla de nitrato de sodio (mayoritario) y nitrato de potasio. El salitre fue usado como fertilizante y en la fabricación de explosivos. Alrededor de 1850 los países europeos importan toneladas de guano de islas y de salitre de Sudamérica para ser utilizados como fertilizante y mejorar la producción agrícola.

La historia comenzó en 1804 cuando Alexander von Humboldt llevó a Europa unas muestras de guano peruano para ser analizadas. El resultado: altas proporciones de nitrógeno y fósforo.<sup>1a</sup> Los antiguos peruanos ya usaban el guano, práctica que continuó en la colonia, pero su uso no se difundió en Europa. Décadas después, por 1840, se comenzó a explotar este recurso que también se encontraba en otras partes del mundo. Pero lo que le tomó a la naturaleza miles de años crear montañas de guano, éstas, según los cálculos de ese entonces, se

---

<sup>a\*</sup> Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Química e Ing. Química, UNMSM, Ciudad Universitaria, Av. Venezuela s/n, Lima 01, Perú, mceronig@gmail.com

acabarían en tan solo unos 50 años de explotación. Los países de Latinoamérica sólo se dedicaron a explotar este recurso natural, pero en Europa por medio de la ciencia y tecnología comenzaron a buscar fuentes alternativas y la búsqueda se centró en la síntesis química.

Justus von Liebig (1803-1873), químico alemán famoso por el condensador que lleva su nombre y también por su libro “Química orgánica y su aplicación a la agricultura y a la fisiología”, se doctoró en la Universidad de Erlangen en 1822. Por recomendación de Alexander von Humboldt trabajó en el laboratorio de Joseph Louis Gay Lussac. Von Liebig fue quien demostró la necesidad de compuestos nitrogenados, del dióxido de carbono y de los minerales presentes en el suelo para la agricultura y el inventor de fertilizantes basados en nitrógeno. En la primera edición de su libro (1840) le dio un valor preponderante e importante al amoníaco, pero en la edición inglesa (1856) se retractó.<sup>2</sup> Décadas después Hermann Hellriegel, químico alemán, descubrió (1886) que algunas leguminosas tenían nódulos en sus raíces, donde unas bacterias fijaban el nitrógeno.

### LA HISTORIA EN LATINOAMÉRICA

Antes de 1840 los fertilizantes usados en Europa eran huesos, sales y yeso. Luego de esa fecha se produjo un cambio que revolucionó la agricultura en todo el mundo: el uso del guano y de los llamados coprolitos (según Raymondi el guano no era un coprolito), ambos curiosamente llamados en esa época fertilizantes artificiales. Pero el guano peruano de las islas de Chincha (habían otros guanos llamados: de Angamos, Chile, Bolivia, de Saldanha Bay, el australiano, entre otros).<sup>3a</sup> El peruano sobresalía ya que no sólo era el adecuado para una gran variedad de cultivos, sino que tenía nitrógeno, fósforo, potasio, magnesio y otros elementos en cantidades mayores a otros fertilizantes.<sup>3b</sup>

John Bennet Lawes patentó en 1842 el abono que denominó superfosfato, resultado de tratar fosfatos con ácido sulfúrico (como se muestra en la reacción química siguiente); al año siguiente ya había construido su fábrica en Deptford, Inglaterra; este inglés fue el pionero de la industria de los fertilizantes químicos.



Por cuestiones de intereses comerciales hubo una competencia entre el guano y el superfosfato.<sup>4</sup> Unos decían que el guano era mejor, otros que el superfosfato, controversia en la cual participó activamente Antonio Raymondi.

La industria del salitre es antigua. En 1830 el Perú exportaba cerca de 700 toneladas de salitre de la entonces provincia peruana de Tarapacá. Pero como se ganaba más con el guano, al gobierno peruano casi no le importaba mucho el salitre. Terrible error. En el caso de Antofagasta (antes de Bolivia) el salitre era explotado por empresas chilenas, que fueron dadas en concesión con capitales británicos. En estos escenarios, el gobierno peruano manejaba el guano y el chileno, el salitre.

En los años 40 del siglo XIX la firma británica Antony Gibbs & Sons tuvo el monopolio del guano. Pagaba cerca de 15 dólares por tonelada de guano que luego era vendido en Europa a 50 dólares.

En 1845 el Congreso eligió al Gran Mariscal Ramón Castilla y Marquesado presidente de la República y siguieron 6 años de paz interna y de incremento de la riqueza nacional, según cuenta Basadre. Durante ese periodo se desarrollaron exitosamente nuestras grandes fuentes de riqueza: el guano que se encontraba en las desiertas islas costeñas y el salitre, en los desiertos de Tarapacá. El guano ya era conocido por los Incas y en Europa hubo una gran demanda por ser un excelente fertilizante. Se explotaron las tres islas de Chincha. Centenares de barcos cargaban guano, cerca de 400 mil toneladas por año, produciendo un ingreso anual de 14'850,000 pesos.<sup>5</sup>

En 1868 José Balta asume el gobierno peruano, justo cuando el precio de guano había bajado y la deuda peruana era enorme. Balta ordenó a Nicolás de Piérola, entonces Ministro de Hacienda, tratar de remediar el problema financiero causado mayormente por el despilfarro y la corrupción. Piérola firmaría luego el famoso contrato Dreyfus que otorgó a esa institución parisina el monopolio de las ventas de guano en toda Europa quitando del camino a los consignatarios peruanos.

El salitre de Tarapacá era aparentemente inagotable; lo usaron los españoles en la fabricación de pólvora. En 1826 el francés Héctor Bacque y otros, como Zavala, Smith, Gildemeister establecieron sendas oficinas para comercializarlo.

En la década de 1870 hubo una crisis en la deuda de los países latinoamericanos; entre otros efectos se puede mencionar que los precios de las materias primas, como el cobre, bajaron mucho. En 1875 disminuyó tanto las reservas de guano que el Perú comenzó la nacionalización de las empresas salitreras durante el gobierno de Manuel Pardo. En 1878 Bolivia impuso unos impuestos muy altos a las empresas chilenas que explotaban el guano en Antofagasta. Entre otras causas esto condujo a la guerra del Pacífico, Perú y Bolivia aliados frente a Chile. Poco antes de la guerra el salitre era el recurso que más se exportaba en el Perú, en segundo lugar venía el azúcar.

En 1883 el tratado de Ancón estableció que cederíamos Tarapacá, Arica y Tacna. En 1929 Tacna regresó al Perú. Bolivia perdió Antofagasta y su salida al mar. Las tierras ganadas por Chile, ricas en salitre, fueron inmediatamente explotadas por ese país, por medio de capitales británicos, en 1880 se explotaron 224 000 toneladas y llegó a su máximo en 1920 con 2 794 000 toneladas.

Mariátegui resumió la importancia del guano y el salitre, así como el resultado de su explotación<sup>6</sup>: *“La fácil explotación de este recurso natural dominó todas las otras manifestaciones de la vida económica del país. El guano y el salitre ocuparon un puesto desmesurado en la economía peruana. Sus rendimientos se convirtieron en la principal renta fiscal. El país se sintió rico. El Estado usó sin medida de su crédito. Vivió en el derroche, hipotecando su porvenir a la finanza inglesa.”*

Pero ya por 1908 el proceso de obtención industrial de amoniaco y, posteriormente nitratos, produjeron los fertilizantes sintéticos, que comenzaron a competir con el salitre. Por los años de 1930 los fertilizantes sintéticos eran más baratos y la agricultura perdió interés por el salitre cuya explotación fue languideciendo hasta extinguirse años después.

Perú, Bolivia y Chile seguíamos siendo tan pobres, después como antes de la explotación de esos recursos. Por el contrario, USA y Europa son más ricos y prósperos. Antes, los europeos eran dependientes de nuestros fertilizantes; después de unas décadas, ya no. ¿Qué hicieron ellos y qué nosotros? ¿En qué nos diferenciamos? Ellos investigaron; nosotros no.

Nosotros nos dedicamos a despilfarrar y en muchos casos a robar el dinero recaudado por la explotación de los recursos. Esto sumado a guerras civiles y a la falta de una política en ciencia y tecnología, nos llevó a una pobreza, como país, desoladora.

### LA HISTORIA EN EUROPA

Thomas Malthus (1766-1834) había predicho en su "Ensayo sobre los principios de la población", que el crecimiento poblacional en las ciudades europeas sobrepasaría la oferta de alimentos (1798) y que en unos años, la hambruna sería el peligro a enfrentar. Malthus no acertó porque la industrialización elevó la producción de alimentos en los países europeos y, además, se redujo en ellos la tasa de fertilidad. La ciencia y tecnología salvó a la humanidad de la hambruna en las principales ciudades europeas; pero sólo por un tiempo.

En el siglo siguiente, Sir William Crookes, en un discurso dado en 1898, en la Asociación Británica por el Avance de la Ciencia, señaló que había un déficit de fertilizantes nitrogenados que no se adecuaba al ritmo de producción de alimentos mundial e invocó a los químicos a salvar al mundo de la hambruna. Los depósitos de guano y de salitre de Latinoamérica estaban por agotarse. El salitre, por su contenido de nitrógeno era vital para ser utilizado como fertilizante y como explosivo necesario para la industria minera y la bélica. Durante la década de 1890 a 1900 el mundo se proveía de nitrógeno de los depósitos de nitrato chilenos.

En los años siguientes los químicos respondieron. De hecho Crookes fundó una compañía para procesar restos de animales, en especial de pescados para producir fertilizantes nitrogenados. En 1871 Crookes fue director de la Native Guano Company donde transformaban también los residuos de alcantarillas en estiércol comerciable.

A finales del siglo XIX, tanto en Europa como en Estados Unidos, se formaron varios grupos de investigación para obtener compuestos nitrogenados útiles. Seis fueron los procesos industriales más significantes que resolvieron el problema:

1. El proceso de arco noruego, donde la oxidación directa del nitrógeno con oxígeno produce óxidos de nitrógeno.
2. El método de la cianamida.
3. El proceso Haber-Bosch.
4. La obtención de nitruros metálicos (por reacción de nitrógeno con metales) y su reacción posterior con agua.
5. La reacción del nitrógeno con carbón para dar cianuros.
6. La oxidación del nitrógeno por combustión con gas natural o carbón.

Sin embargo, la búsqueda de un fertilizante para la agricultura comenzó antes que se supiera que el nitrógeno y el fósforo eran necesarios para las plantas, así lo demuestra una patente británica de 1636; investigaciones químicas realizadas entre 1750 y 1789 permitieron que en 1800 se conocieran las siguientes reacciones (figura 1), lo que podría considerarse como una investigación básica.

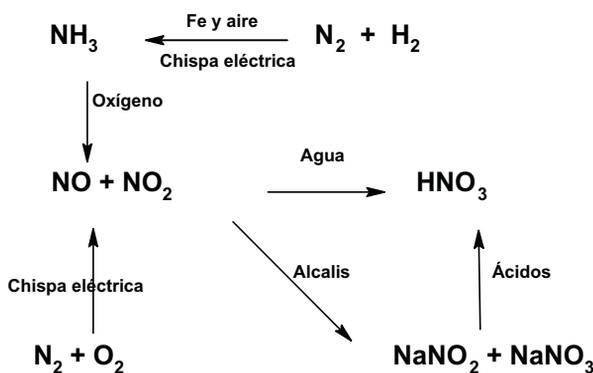


Figura 1. Reacciones químicas conocidas cerca de 1800.

### El proceso de arco noruego

Consiste en la oxidación directa del nitrógeno con el oxígeno que produce óxidos de nitrógeno. Tras una reacción posterior con agua, el dióxido de nitrógeno produce ácido nítrico (figura 2).

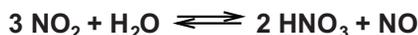


Figura 2. Reacciones de los óxidos de nitrógeno.

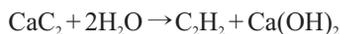
La historia se remonta al año 1775, cuando Joseph Priestley hizo saltar una chispa eléctrica en un recipiente que contenía aire (que está compuesto de cerca 77,8% de nitrógeno), tras lo cual, seguramente, obtuvo los óxidos de nitrógeno y luego con agua, los ácidos nitroso y nítrico. Estas reacciones fueron demostradas y explicadas por Henry Cavendish. Las reacciones con chispa eléctrica se volvió, con los años, un método más frecuente para descomponer o sintetizar nuevos compuestos químicos. Madame Lefebure, la primera ingeniera química reconocida, patentó en 1859 el proceso para fabricar ácido nítrico por medio de una descarga eléctrica en un gran globo conteniendo aire y absorbiendo los productos en medio alcalino. Sin embargo, el proceso no era eficiente ya que las cantidades producidas eran muy pequeñas; esta patente y otras similares nunca fueron explotadas comercialmente.

Con el tiempo, finales del siglo XIX, la tecnología del método sintético con arco eléctrico mejoró a tal punto, que se podría construir equipos eficientes con una descarga continua de arco eléctrico, pero desde el punto de vista económico el proceso no era rentable por el alto costo de la electricidad.

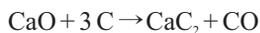
Con los años se logró mejorar la tecnología, así como generar electricidad barata, de tal forma que ello permitió construir la primera fábrica industrial para producir ácido nítrico en Noruega, en 1903. La historia cuenta que el profesor Kristiam Birkeland, que trabajaba en la mejora de armas (cañones o torpedos), se le ocurrió que podría lograr una rápida expansión de los gases si incrementaba la temperatura a niveles muy altos, para lo cual ideó un dispositivo que funcionaba con una gran cantidad de corriente eléctrica que produciría una chispa. Pero el experimento fracasó. Pocos días después durante una cena de Birkeland con Sam Eyde, un ingeniero estructural y Gunnar Knudsen, conversaron sobre asuntos de sus trabajos. Eyde se dio cuenta que el proceso de descarga eléctrica desarrollado por Birkeland podría ser utilizado para hacer reaccionar el nitrógeno con el oxígeno aprovechando el enorme potencial eléctrico de Noruega que podría producir un arco eléctrico estable a 2 000 °C. El 20 de febrero de 1903 Birkeland y Eyde presentaron una patente para obtener compuestos nitrogenados basados en las reacciones en un arco eléctrico.<sup>16</sup>

### El método de la cianamida

El carburo de calcio había sido obtenido por Friedrich Wöhler en 1862, al calentar una mezcla de calcio y zinc con carbón. La reacción del carburo de calcio con agua da lugar a la obtención del acetileno: un combustible.



Luego, en 1892, Henri Moissan en Francia y de manera independiente, Thomas Leopold Willson y J. T. Morehead en USA, desarrollaron un método para obtener el carburo de calcio de manera económica, al calentar óxido de calcio (obtenido de piedra caliza) y coque a temperaturas entre 2 000 a 2 500 °C en un horno eléctrico.



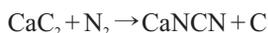
Este proceso es económicamente rentable donde la energía eléctrica sea barata.

Al presente, nosotros nos iluminamos con energía eléctrica, pero antes era con kerosene, petróleo y gas de agua. Pero mucho antes, finales del siglo XIX e inicios del siglo XX, se usaba acetileno. El acetileno se usó como combustible para iluminar las ciudades europeas y su demanda aumentó. Por ello, desde entonces muchos inversionistas pusieron su dinero en la industria del carburo de calcio.

Tras la industria del carburo de calcio apareció el gas natural como fuente energética más barata y el combustible acetileno, generado por hidrólisis de carburo de calcio, llegó a su fin.

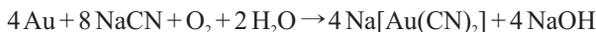
Los inversionistas se preguntaron ¿qué hacer con las toneladas de carburo acumuladas que nadie va a comprar? La respuesta, hacer investigación. Allí entraron a tallar los científicos.

Pocos años después los científicos descubrieron que calentando el carburo de calcio con nitrógeno a 1300 K se obtenía cianamida de calcio y éste era un fertilizante. Problema resuelto.

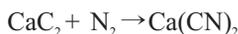


Pero no fue tan fácil. A los científicos a veces les pasa que buscan una cosa y se encuentran otra más interesante. Este es el caso.<sup>1c</sup>

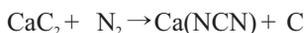
En 1887 John Stewart MacArthur y los hermanos Robert y William Forrest, cuando desarrollaron el proceso de cianuro para extraer el oro y la plata en Glasgow (Reino Unido), que es muy útil para extraer esos metales en menas de baja ley, especialmente en Alaska, Australia y Sudáfrica. La industria minera de esos metales se expandió grandemente y la demanda por el cianuro se incrementó exponencialmente.



Es de resaltar que hasta el presente este proceso es importante para la extracción del oro. En Alemania Adolph Frank y Nikodem Caro diseñaron varios métodos sintéticos para obtener el cianuro. Uno de ellos fue mediante la reacción de carburo de calcio con nitrógeno a temperaturas superiores a 1 000 °C. Tras muchos experimentos reportaron que lo habían logrado (1895).



Sin embargo, en 1898 uno de sus colaboradores señaló que a esas altas temperaturas no se había obtenido el cianuro de calcio, sino más bien cianamida de calcio  $\text{CaNCN}$ . Desde entonces a este compuesto se le llama cianuro negro. Por ello la reacción se corrigió a:



El  $\text{NaCN}$  fue obtenido por las empresas: American Hamilton Castner (USA) en 1894 y Scheideanstalt (Alemania) por reacción de sodio, amoníaco y carbón.

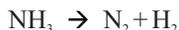


Unos años después (1901), el hijo de Adolph Frank, Albert, reconoció el potencial uso de la cianamida de calcio como fertilizante de aplicación directa, que de manera industrial posteriormente se produjo en 1908 en Trostberg (Alemania) por la empresa Bayerische Stickstoff-Werke AG.

La cianamida de calcio comercial tiene un color gris oscuro que se presentaba en forma de terrones o en polvo y contenía algo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  y carbón. La forma pura son cristales relucientes hexagonales que se descomponen en agua. Se usó como fertilizante, para fabricar amoníaco, en la industria del acero y en síntesis orgánica. En el suelo la cianamida de calcio se descompone en urea y carbonato de amonio, dos potentes fertilizantes. La producción mundial de  $\text{CaNCN}$  en 1907 fue de 1 700 toneladas.

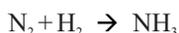
### El proceso Haber-Bosch

En realidad la idea de obtener amoníaco a partir de hidrógeno y nitrógeno no es original de Haber. Más de un siglo antes, otros investigadores ya habían diseñado experimentos para obtener el amoníaco a partir de sus elementos. Priestley, en 1790, había observado la descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno:



Para 1750 ya se comercializaba cloruro de amonio y se conocía al amoníaco en solución acuosa. I. Milner reportó en 1789 que el amoníaco puede ser oxidado en presencia de dióxido de manganeso para dar una mezcla de ácidos nitroso y nítrico.

El hecho de que el amoníaco podía ser obtenido por reacción de hidrógeno y nitrógeno fue realizado por Claude Louis Berthollet en 1785:



quien hizo pasar una chispa eléctrica en una mezcla de nitrógeno con hidrógeno y obtuvo el amoníaco aunque con rendimientos muy bajos.

Hay patentes británicas de 1860 y 1880 que usaban la electricidad para obtener el amoníaco, pero sin resultados prácticos. Se ha encontrado una patente de 1881 donde se obtiene el amoníaco a partir del aire (que tiene el nitrógeno) e hidrógeno, usando hierro o platino como catalizador.<sup>6</sup>

En 1884 William Ramsay y S. Young realizaron experimentos mezclando nitrógeno y hidrógeno con un catalizador de limaduras de hierro, pero los resultados no eran muy concluyentes; sin embargo, notaron que debería existir algún tipo de equilibrio (figura 3), tal como se conoce en la actualidad.



$$\Delta H^\circ (298 \text{ K}) = -92 \text{ kJ / mol}$$

$$\Delta G^\circ (298 \text{ K}) = -33 \text{ kJ / mol}$$

$$S^\circ (298 \text{ K}) = 386 \text{ J / mol K}$$

**Figura 3.** Datos termodinámicos para la obtención del amoníaco.

Estos son los antecedentes antes de que Fritz Haber y su colaborador Alois Mittasch realizaran sus experimentos en el laboratorio a inicios del siglo XX.

Fritz Haber, cuya especialidad era la fisicoquímica, fue el más brillante químico de su generación y abordó el problema de la obtención de compuestos nitrogenados desde varios ángulos. Estudió la reacción del nitrógeno con oxígeno, la reacción explosiva de acetileno con el aire (que producía óxidos de nitrógeno), entre otras. Haber pensó que la mejor opción era la reacción directa entre el hidrógeno y nitrógeno e intensificó sus experimentos con la finalidad de obtener un proceso industrial. Se presentaron varios obstáculos: no había una fuente confiable a nivel industrial de hidrógeno, había que separar el nitrógeno del oxígeno a partir del aire, no había un catalizador efectivo y, para colmo, su enemigo, el famoso Walther Nernst, luego de estudiar el equilibrio amoníaco-hidrógeno-nitrógeno, había declarado que no servía para obtener amoníaco industrialmente.<sup>7</sup>

G. van Oordt, asistente de Fritz Haber, en 1904, realizó varios experimentos tras los cuales obtuvo el amoníaco con un rendimiento de 1% usando un catalizador de hierro a 1 000 °C. Pero por más presión que hacían, el rendimiento no mejoraba mucho. En 1905 los avances

eran mínimos y Haber tenía pensado abandonar este método. Nernst publicó en 1906 el resultado de su investigación sobre el equilibrio amoníaco-nitrógeno-hidrógeno, que eran diferentes a los datos que había obtenido Haber. De hecho, Nernst, al realizar ese experimento, sintetizó el amoníaco a presión alta (30 a 75 atm).<sup>8</sup> Fritz Haber, herido en su ego inmediatamente puso a su otro asistente Robert Le Rossignol a revisar los datos y concluyeron que un incremento de presión (200 atm) y temperatura (cerca de 600 °C), con el catalizador de osmio, mejoraba la transferencia de calor y recirculando el hidrógeno y el nitrógeno sin reaccionar se obtenía un rendimiento cercano al 5%. Sin embargo, estas altas condiciones de presión y temperatura, en esa época, eran sólo posibles a una escala de laboratorio.

En el año 1909 Carl Bosch de la BASF y Alois Mittasch visitaron el laboratorio de Haber y se involucraron en mejorar el proceso para llevarlo a nivel de planta. Mittasch abordó el problema del catalizador, ya que el osmio era escaso y caro. Probó con unos 2 500 catalizadores durante un año de intenso trabajo, tras lo cual obtuvo uno con hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), el cual era muy barato. En la actualidad se sabe que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mezclado con  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en las condiciones de reacción, se reduce a hierro  $\alpha$ , el cual es catalizador. El trabajo de Bosch consistía en trasladar el proceso a nivel industrial que traía grandes retos como el construir un equipo que funcionase a altas temperaturas y presiones. Otra contribución fue conseguir una fuente accesible de hidrógeno por medio de la reacción de gas de agua, al pasar vapor sobre carbón al rojo. Pocos años después los esfuerzos de estos científicos rindieron sus frutos. En 1913 se construyó la primera planta industrial de amoníaco con una producción de 11 000 toneladas, en la ciudad de Oppau, Alemania, usando osmio como catalizador. Años después en 1918 Haber recibió el Premio Nobel de Química.<sup>9</sup> La revista alemana *Zeitschrift für anorganische Chemie*, conmemorando sus 120 años, ha puesto a disposición de todos el artículo histórico de Fritz Haber y G. van Oordt publicado en 1905.<sup>10</sup>

### CONCLUSIONES

Los peruanos hemos tenido muchos y variados recursos naturales; dos de ellos fueron el guano de isla y el salitre, que tuvieron una gran importancia en nuestra economía. La explotación de estos recursos no fue realizada de la mejor forma; se despilfarró y no se invirtió nada en investigación. Nunca tuvimos una política de estado en ciencia, tecnología e innovación.

Los países europeos que realizaron investigaciones e innovaciones pudieron, con el tiempo, independizarse de estos fertilizantes naturales, produciéndolos sintéticamente como: amoníaco, ácido nítrico, cianamida de calcio y nitratos; primero en el laboratorio y luego, industrialmente.

El caso de los fertilizantes es una lección no aprendida en muchos países de Latinoamérica y muy especialmente en el nuestro. ¿Qué está pasando con otros de nuestros recursos: el gas natural, los minerales y las plantas medicinales?

Necesitamos con urgencia una política de estado en ciencia, tecnología e innovación para el mejor aprovechamiento de nuestros recursos naturales, donde participen el estado a través de los ministerios, las universidades, las empresas y la sociedad civil organizada.

Este artículo no pretende ser negativo ni desalentador. Jóvenes universitarios y algunos no tan jóvenes pueden hacer grandes cambios; muchos de ellos tienen la creatividad, el espíritu científico e innovador, el entusiasmo y dedicación para realizar grandes proyectos. Ello, sumado al trabajo del estado peruano y de las empresas, así como de los promotores de la ciencia química, nos da grandes esperanzas para el futuro de nuestro país, donde sólo la ciencia y tecnología nos sacarán de la pobreza en la que nos encontramos desde nuestra independencia.

### BIBLIOGRAFÍA

1. **a)** Leigh G. J. *The World's Greatest Fix: A History of Nitrogen and Agriculture*. New York: Oxford University Press; 2004 p. 80. **b)** *Ibid* p. 122. **c)** *Ibid* p. 125 **d)** *Ibid* p. 129
2. Justus von Liebig. *On some points in agricultural chemistry*. Londres: 1856. [Citado 31 marzo 2012]; p. 79. Disponible en:
3. a) Nesbit J. C. *On agricultural chemistry, and the nature and properties of Peruvian guano*. [Citado 31 marzo 2012]; p. 104. Disponible en: [http://books.google.com.pe/books?id=a0wDAAAAQAAJ&pg=PA83&lpg=PA83&dq=nesbit+peruvian+guano&source=bl&ots=pvA4VYx0ws&sig=8RhhfebTk9bp407bN8LLjmJlloc&hl=es&ei=hYykTtHYNsLbgQfT06ioBQ&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1&sqi=2&ved=0CB4Q6AEwAA#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.pe/books?id=a0wDAAAAQAAJ&pg=PA83&lpg=PA83&dq=nesbit+peruvian+guano&source=bl&ots=pvA4VYx0ws&sig=8RhhfebTk9bp407bN8LLjmJlloc&hl=es&ei=hYykTtHYNsLbgQfT06ioBQ&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1&sqi=2&ved=0CB4Q6AEwAA#v=onepage&q&f=false) **3b)** *Ibid*, p. 83.
4. Raimondi A. *Informes y polémicas sobre el guano y el salitre*. Perú 1854 - 1877, [citado 31 marzo 2012]. Disponible en:
5. Valcárcel C.D. *et al.* *Historia General de los Peruanos*. Tomo 3. Lima: Ediciones Peisa; p. 144 (1988).
6. Mariátegui J. C. *7 Ensayos de Interpretación de la Realidad Peruana*. Lima: Empresa editora El Comercio; p. 25 (2005).
7. Coffey P. *Cathedrals of Science, The Personalities and Rivalries That Made Modern Chemistry*. New York: Oxford University Press; p. 151 (2008).
8. Dronsfield A. T. and Morris P. Who really discovered the Haber process? *Education in Chemistry* [Internet]. Mayo 2007 [citado 31 marzo 2012]. Disponible en: <http://www.rsc.org/Education/EiC/issues/2007May/WhoReallyDiscoveredHaberProcess.asp>
9. *Hitos de la Química*. Foro Permanente Química y Sociedad, p 25 [citado 31 marzo 2012]. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/2625662/Hitos-de-la-Química>.
10. Haber F., van Oordt G. *Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen*. *Zeitschrift für anorganische Chemie* [Internet]. Abril 1905 [citado 31 marzo 2012]; 44 (1): 341-378. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zaac.19050440122/pdf>

## INFORMACIONES

### A. De la Sociedad Química del Perú

#### **XXVI Congreso Peruano de Química**

Evento organizado por la Sociedad Química del Perú y la Escuela Profesional de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, a realizarse del 17 al 19 de octubre del presente año.

Se ha programado conferencias, mesas redondas, exposición de trabajos de investigación y cursos, a cargo de especialistas de diferentes países, los que versarán sobre temas de gran importancia científica y tecnológica.

#### **Objetivos:**

- Estimular la investigación científica y tecnológica en el campo de la Química en el Perú.
- Conocer, analizar y difundir los resultados de las investigaciones y estudios realizados en este campo.
- Reunir a las personas, instituciones y empresas vinculadas a la Química con el propósito de intercambiar ideas y conocimientos.
- Establecer una cooperación más estrecha entre los investigadores que permita un mejor intercambio, divulgación y actualización de conocimientos.
- Promover el mejoramiento de los sistemas de aprendizaje-enseñanza de las Ciencias Químicas.
- Promover el desarrollo de la industria química del Perú.

#### **Secciones:**

- Educación Química.
- Físicoquímica.
- Química Inorgánica.
- Química Verde.
- Ingeniería Química.
- Química Analítica.
- Química Orgánica y Productos Naturales.
- Ciencia de los Materiales.
- Nanotecnología
- Química para la Vida.

**Cursos:** Se ha previsto cuatro cursos en los tres días del congreso, en los temas: Productos Naturales, Tecnologías Limpias, Educación Química y Química Computacional.

**Mesas Redondas:** Se ha programado cuatro mesas redondas sobre Bioinorgánica, Educación Química, Nanotecnología y Química Biológica.

**Conferencias Magistrales:** Se tiene confirmada la presencia de 17 profesores procedentes de Brasil, Italia, España, Francia, Estados Unidos, Argentina, Chile y Austria para dictar conferencias magistrales sobre una diversidad de temas como: nanotecnología, productos naturales, bioquímica, biotecnología y otros.

**Trabajos de Investigación:** El 31 de julio es la fecha límite para la recepción de los Resúmenes de los trabajos de investigación. El formato se puede bajar de [www.sqperu.org.pe](http://www.sqperu.org.pe) o solicitarlo al correo [copequim2012@gmail.com](mailto:copequim2012@gmail.com) y reenviarlo al correo indicado.

Los autores de los trabajos que deseen publicarlo en la Revista de la Sociedad Química del Perú, deben ser presentados con el formato exigido por la Revista.

### **I Simposio Peruano de Nanotecnología**

A realizarse del 27 al 29 de junio del 2012, en el Auditorio del Instituto Peruano de Energía Nuclear - IPEN, sito en Av. Canadá 1470 - San Borja.

Se ha programado las siguientes actividades académicas durante el mismo:

#### **Cursos:**

1. "Síntesis, caracterización y aplicación de nanomateriales", Dra. Marie-Louise Sabouinge (Francia).
2. "Reología", Dr. Roberto Vega Baudrit (Costa Rica).

#### **Conferenciales Magistrales:**

1. "Estudio de nanopartículas de Cu y sus aplicaciones", Dr. Juan Arroyo Cuyubamba.
2. "Los mecanismos de resistencia a pirazinamida en *Mycobacterium tuberculosis* y la participación de las metalochaperonas", Dr. Mirko Zimic.
3. "NPs de ZnO aplicadas a Celdas Graetzel", Dr. Walter Estrada López.
4. "Nanoandes: Oportunidades de desarrollo de la Nanotecnología en el Perú", Dr. Juan Rodríguez Rodríguez.
5. "Espectroscopía Mosbauer aplicada a la Nanotecnología", Dr. Angel Bustamente D.
6. "Encapsulamiento de NPs de Ag en biomateriales", Dr. Julio Santiago Contreras.
7. "Cuasicristales, el Premio Nóbel de Química 2011 y la Nanociencia", Dr. Carlos Landauro.
8. "Caracterización de fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> por Microscopía Electrónica", Dr. Alcides López Milla.
9. "Caracterización de nanomateriales por medio de difracción de rayos X", Dr. José Solís Veliz.
10. "Una visión de la nanotecnología en Francia", Dra. Marie-Louise Sabouinge.
11. "El Rol que cumple el Laboratorio Nacional de Nanotecnología en Costa Rica", Dr. Roberto Vega Baudrit.
12. "Nanomateriales para la purificación fotoquímica del agua", Dr. Juan Rodríguez Rodríguez.

#### **Miembros del Comité Organizador**

Presidente	: Ing. Ana María Osorio Anaya (SQP-UNMSM)
Directora de Organización	: Dra. María Quintana Cáceda (UNI)
Director Ejecutivo	: Dr. Alcides López Milla (IPEN)
Director de Logística	: Dr. Américo Cjuno Huanca (UNMSM)
Director Científico	: Dr. Juan Rodríguez Rodríguez (IGI-UNI)
Director de Publicaciones	: Dr. Julio Santiago Contreras (UNMSM)
Directora de Relaciones Públicas	: Lic. Miriam Palomino Pacheco (UNMSM)
Director de Protocolo	: Mg. Alberto Corzo Lucioni (UNI-UAP)

### Conferencias de los “Jueves Científicos”

- “Ecodiseño en el Perú: Situación actual y tendencias futuras”, dictada por el M.Sc. Ing. Martha Kelly Avilés Pavón, el día jueves 15 de marzo del 2012.
- “El trabajo del químico en las aduanas”, dictada por la Lic. Tania Sánchez Ramírez, el día jueves 22 de marzo del 2012.
- “Medicamentos genéricos vs medicamentos de marca. Bioequivalencia”, dictada por la Dra. María Salas Arruz, el día jueves 29 de marzo del 2012.
- “Grafeno y multilayers de grafeno”, dictada por el Dr. Juan Carlos Medina Pantoja, el día jueves 12 de abril del 2012.
- “El entorno ambiental y la salud. La relación del hombre con la naturaleza”, dictada por la Mg. Ana María Vásquez Martínez, el día viernes 20 de abril del 2012.
- “Mercurio y minería”, dictada por la Dra. Jasmín Hurtado Custodio, el día jueves 26 de abril del 2012.
- “Química de coordinación: síntesis y estructura cristalina de dos complejos de coordinación de plomo y cadmio”, dictada por la Lic. Fiorella Lisett Olivera Venturo, el día jueves 3 de mayo del 2012.
- “Tecnología de las fermentaciones: producción de cerveza”, dictada por el Ing. Quím. Carlos Alberto Altamirano Cahuancama, el día viernes 18 de mayo del 2012.
- “Alternativas para producción de energía en el Perú”, dictada por el MSc. Jaime Languasco Bambarén, el día jueves 31 de mayo del 2012.
- “Modelo educativo innovador en la enseñanza de la Química Orgánica en el nivel básico”, dictada por el Quím. Francisco Román Ferreyra, el día jueves 7 de junio del 2012.

### Obituario

† Santiago Erik Antúnez de Mayolo Rynning (1913-2012) hijo del sabio Santiago Antúnez de Mayolo Gomero, nació en Aija, Ancash.

Se recibió de abogado en la Universidad de San Marcos, donde también se doctoró en Historia. En Estados Unidos hizo estudios en diversas especialidades. Como Profesor Universitario fue siempre exigente consigo y con sus estudiantes.

Dedicó su vida a investigar y difundir el pasado prehispánico de la cultura peruana. Entre sus muchas obras destaca “La nutrición en el antiguo Perú”. Fue un pionero en el estudio de las plantas nativas con propiedades nutritivas y medicinales, como la quinua, variedades de tubérculos, la ña de gato...

Aprovechaba las reuniones a las que era invitado y los numerosos homenajes que recibía, para hablar de sus temas favoritos: La nutrición y la educación en el Perú.

Sus profundos valores cívicos le llevaron a participar activamente, en algún momento de su vida, en la política del país. Fue diputado del Congreso en dos periodos.

Su labor profesional la ejerció básicamente a través de la Sociedad Geográfica de Lima, a la que perteneció durante más de setenta años y de la que fue Presidente por cuatro periodos.

La Sociedad Química del Perú tuvo el privilegio de contarle entre sus socios a partir de 1976. El Consejo Directivo de la misma, expresa sus condolencias a la familia y amigos del Dr. Santiago Erik Antúnez de Mayolo, fallecido recientemente. ¡Que descanse en Paz!.

## B. Otras informaciones

### **Feria Internacional de Educación, Ciencia y Tecnología - CIENTEC 2012**

Evento organizado por MILSET America Latina, a realizarse en Lima, del 19 al 23 de Noviembre 2012, en el Club de la Unión – Plaza de Armas de Lima. Tiene como objetivo los siguientes temas: Contribución y promoción de la educación, la ciencia y la tecnología para y por los jóvenes; valorización de jerarquías profesionales científicas y métodos de investigación; sensibilización a la cultura científica y tecnológica; participación activa en la protección del ambiente y el desarrollo sostenible; incitación al uso juicioso del progreso científico en un espíritu humanista y pacífico; desarrollo de intercambios internacionales para una mejor comprensión recíproca y de colaboraciones interculturales y la estimulación de los jóvenes para la valoración de sus realizaciones. Se tiene programado realizar actividades previas a este evento internacional.

### **30° Congreso Latinoamericano de Química 2012, Organizado por la FLAQ**

Evento que se realizará conjuntamente con el 47° Congreso Mexicano de Química y el 31° Congreso Nacional de Educación Química, en el Hotel Casa Magna Marriott Cancún Resort, en Cancún, Quintana Roo, del 27 al 31 de octubre del presente. Los interesados pueden visitar las páginas: <http://www.sqm.org.mx/>; [http://www.sqm.org.mx/Archivos/CONVOCATORIA\\_CLAQ2012.pdf](http://www.sqm.org.mx/Archivos/CONVOCATORIA_CLAQ2012.pdf); <http://www.sqm.org.mx/sqmeventos.html>

La Sociedad Química del Perú, va a presentar en este evento, el Simposio: “Ciencia de los Materiales: Nanotecnología”.

### **Creación del Colegio de Físicos del Perú**

La Comisión de Ciencia, Innovación y Tecnología del Congreso de la República y de la Comisión Especial del Colegio de Físicos del Perú, invitaron a nuestra Institución a la “Exposición sobre los alcances de la Ley 29692 (Ley de Creación del Colegio de Físicos del Perú) y juramentación del Primer Consejo Nacional del Colegio de Físicos del Perú, periodo 2012-2014, realizado el pasado martes 3 de abril del presente. Felicitamos al Doctor Oswaldo Luízar Obregón, por su reciente elección como Decano Nacional del Colegio de Físicos del Perú.

### **6ta Edición del Premio Adulto Mayor**

Por sexto año consecutivo, Prima AFP lanzó la convocatoria del Concurso Premio Adulto Mayor Prima AFP. A través de este concurso, se busca revalorar la imagen del Adulto Mayor, reconociendo el esfuerzo de quienes sobresalen por su trayectoria de vida y de quienes demuestran que la edad no es obstáculo para emprender nuevos retos.

El concurso considera dos categorías: **Premio Reconocimiento Adulto Mayor Destacado**(para quien sobresale por una trayectoria de vida brindando valiosos aportes a la sociedad), los candidatos deben ser personas mayores de 60 años que hayan destacado en el ámbito empresarial, intelectual, artístico o de servicio social y el **Premio Adulto Mayor Emprendedor** (para quien se atrevió a emprender un nuevo proyecto empresarial demostrando que forma parte del capital humano y productivo de nuestro país), los candidatos deben ser personas mayores de 60 años que hayan constituido un negocio o empresa después de los 50 años de edad.

**IX Congreso Mundial de Ingeniería Química**

Nuestra Institución, ha recibido la invitación del Comité Organizador del IX Congreso Mundial de Ingeniería Química, para participar como asesor internacional del Congreso, a realizarse en Seúl - Corea, del 18-23 de agosto de 2013.

**Academia Nacional de Ciencias****Ceremonia de Incorporación de Nuevos Académicos**

El pasado viernes 20 de abril de 2012, se llevó a cabo en el Auditorio “Alberto Hurtado” del Campus Sur de la UPCH, la Ceremonia de Incorporación de Nuevos Académicos. La SQP felicita a sus distinguidos socios por este importante reconocimiento por su contribución a la ciencia.

**Académicos Titulares**

**Ciencias de Materiales:** Dr. Mario Ceroni Galloso (Past President de la Comisión de Publicaciones), Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez (Socio), Dr. Julio César Santiago Contreras (Miembro de la Comisión de Publicaciones) y Dra. María del Rosario Sun Kou (actual Miembro del Consejo Directivo).

**Académicos Asociados**

**Ciencias de Materiales:** M.Sc. Graciela Silvia Untiveros Bermúdez (actual Miembro del Consejo Directivo)

Edición gráfica:  
**ESERGRAF**  
Jr. Tarma 115 - Lima  
Telf.: 998-513-545 / 433-1908  
[mig5548@yahoo.com](mailto:mig5548@yahoo.com)

# **SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ**

## **SOCIOS HONORARIOS**

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. 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)



# **XXVI**

## **Congreso Peruano de Química**

**17, 18 y 19 de octubre del 2012**  
**Organizado por la Soc. Quím. del Perú**

Lugar:  
Universidad Nacional  
San Agustín, Arequipa