

ISSN 1810-634X

REVISTA de la SOCIEDAD QUÍMICA DEL PERÚ

REVISTA TRIMESTRAL

VOLUMEN 81 N° 4
OCTUBRE - DICIEMBRE - 2015



INSTITUCIÓN CIENTÍFICA FUNDADA EN 1933

LIMA, PERÚ

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

Comité Editor

Presidenta : 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	Picasso, Gino Universidad Nacional de Ingeniería - Perú
Calvo Buendía, Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	Rueda Sánchez, Juan Carlos Pontificia Universidad Católica del Perú
Guija Poma, Emilio Universidad Científica del Sur - Perú	Rabinovich Jaitín, Daniel University of N. Carolina, USA
Muñoz Jáuregui, Ana Universidad San Martín de Porres	María del Rosario Sun Kou Dpto. Ciencias, Sec. Química, PUCP
Lock Sing, Olga Pontificia Universidad Católica del Perú	Gutiérrez Correa, Marcel Universidad Nacional Agraria La Molina - Perú
Santiago Contreras, Julio Facultad de Quím. e Ing. Quím.	Guzmán Duxtan, Aldo Facultad de Quím. e Ing. Quím. UNMSM - Perú
UNMSM - Perú	Alarcón Cavero, Hugo Arturo Facultad de Ciencias. UNI - Perú
Valderrama Negrón, Ana Univ. Nac. de Ingeniería, Perú	Cjuno Huanca, Jesús UNMSM - Perú
Angulo Cornejo, Jorge Univ. Nac. Mayor de San Marcos - Perú	

Revista indizada en el Chemical Abstracts, SciELO y Latindex

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

Casilla Postal 14-0576 – Lima 14 Perú

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

e-mail: revsqp@gmail.com / sqperu@gmail.com

Portal web: www.sqperu.org.pe

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

Certificado N° 95-1567

Vol 81

OCTUBRE - DICIEMBRE 2015

N°4

En el Perú: N° suelto S/.15

Suscripción anual: S/. 60.00

En el extranjero: Suscripción anual: \$50.00

CONTENIDO
(Vol. 81 – N° 4 – 2015)

Editorial	295
Trabajos Originales	
- Síntesis de nuevos copolímeros en bloque a partir de polietilenglicol y 2-oxazolininas; por Juan C. Rueda, Miguel Asmad, Marisol Sedano, Stefan Zschoche, Brigitte Voit.	299
- Composición fitoquímica del aceite de las semillas del fruto del aguaymanto (<i>Physalis peruviana L.</i>); por Nancy Chasquibol Silva, Juan Carlos Yácono Llanos.	311
- Evaluación de los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante de tres colores de pétalos de mastuerzo (<i>Tropaeolum majus L.</i>); por Ketty Arellano Lino, Jaqueline Herrera Rodríguez, Miguel Quispe Solano, Clara Espinoza Silva, Nora Veliz Sedano, Wagner Orihuela Vásquez.	319
- Películas conductoras de almidón de yuca (cassava) como material para un acumulador electroquímico de carga (batería); por Álvaro Arrieta Almario, Andrés Jaramillo Muñoz, Manuel Palencia Luna.	328
- Análisis estructural RMN 1D y 2D del 1 – fenil – 3 – metil - 2- pirazolin – 5 – ona – 4 – etoxicarbonil. Cálculo de la constante de fuerza y longitud de enlace del par U – O en el complejo de uranilo; por Sergio Zamorano, Juan Camus, Esteban Pizarro.	339
- Correlación de la deformación de los planos superconductores de CuO ₂ con la temperatura crítica superconductor; por J.C. González, J.W. Flores, L. De Los Santos V., y A. Bustamante.	350
- Síntesis de membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM) con el indicador amarillo brillante para detección de pH, por Andrea G. Yipmantín Ojeda, Enrique Plaza Villanueva, Víctor R. García Villegas, Holger J. Maldonado García.	360
- Síntesis de catalizadores basados en Co-Mn para la combustión de n-hexano” por Gino Picasso, José Quijano y Rosario Sun-Kou.	369
- Fe de erratas.	381
- Informaciones.	382
- Índice autores.	384
- Índice materias.	386

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) a la Comisión de Publicaciones, junto con una carta dirigida al editor y abonarán 30 soles 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/. 120,00

Cuando todos los autores no son socios: S/. 200,00

Si entre los autores hay socios y no socios: S/. 150,00

Si los autores residen en el extranjero US \$ 110,00

Cuando el número de autores es superior a 3 se añadirá, además, S/. 30,00 por cada autor en exceso.

Si el trabajo es enviado del extranjero, será US \$ 15,00 más por cada autor en exceso.

Por exceso de correcciones de estilo se cobrará después de la segunda, un mínimo de S/. 30,00.

Si alguna parte del trabajo, y a pedido de los autores, necesitara ser impreso a color, asumirán el 100 % del exceso del costo señalado por la imprenta.

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/. 120,00

When all the authors are not partners: S/. 200,00

If among the authors there are partners and non partners: S/. 150,00

If the authors reside abroad US \$ 110,00

When the number of authors is superior at 3 it will be paid, also, US \$ 15,00 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

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

Presentamos un resumen de la Segunda parte del trabajo “La gestión en la investigación científica” del Dr. Antonio Monge. La primera parte se publicó en el N° 3 - 2015

“Un proyecto de investigación, se define como algo dinámico que tiene comienzo, desarrollo y fin. Las tres etapas, que son comunes a toda actividad humana, tienen que ser consideradas igualmente en la investigación científica.

Asunto fundamental en la planificación de un proyecto de investigación, supone la participación de personas que están dispuestas a interesarse decididamente por el proyecto. En caso contrario, cualquier previsión queda sin sentido alguno; solamente en base a las personas puede planificarse la acción.

El orden de intereses en base a los cuales va a planificarse la acción que se va a desarrollar en el proyecto de investigación, puede ser distinto según el contexto en que se desarrolle la investigación; pero en general, debe admitirse una secuencia que debe empezar por la definición de:

- Metas y objetivos
- Estrategias
- Evaluación

Metas y objetivos

Si bien es cierto que los recursos son necesarios para cualquier actividad, creemos que no debe ser, en el caso de la investigación científica, el argumento desencadenante. Es preferible considerar la idea y que sean después los medios los que determinen la forma en que podemos aproximarnos a los objetivos propuestos. Así se dispone de libertad de pensamiento para trabajar en el planteamiento del proyecto, sin descartar, a priori, ninguna posibilidad. El énfasis se pone de esta manera en las metas en lugar de en los medios. Y es que los medios, en muchas ocasiones, aparecen en función del interés de los objetivos que se proponen”.

.....

“Considérese, por tanto, en la elaboración de un programa de investigación, en primer lugar las metas y objetivos que se quiere conseguir. En alguna ocasión se puede confundir unas con otros. Por esto alguna consideración referente al sentido que queremos darle en este trabajo, parece pertinente. Así en las **metas** de la investigación científica, se contesta fundamentalmente a la cuestión de por qué se está en la actividad que ocupa al investigador, cuál es el fin último que se propone. La definición de la meta, es el resultado de una valoración individual de razones, por las cuales se decide afrontar un trabajo, que va a ocupar la actividad investigadora durante un tiempo”.

.....

“Entendida la investigación como un bien social que afecta al hombre individualmente y por extensión a toda la sociedad, se comprende que contestar a las metas que se proponen en

un trabajo de investigación, puede tener perfiles diferentes. Así, plantearse la contribución al aumento del PIB, o a obtener alimentos para sociedades deprimidas, pasa a tener una especial validez. Nada es rechazable de entrada a la hora de proponer las metas. Corresponde al investigador, determinar la importancia de las mismas.

La definición del **objetivo** implica contestar a preguntas más directas en el planteamiento de la acción. Fundamentalmente se trata de concretar la acción que se propone realizar, de forma que pueda contestarse, dónde está la diana”.

.....

Estrategias

“El segundo bloque, para aproximar un trabajo de investigación, precisa contestar a una serie de preguntas más próximas. En primer lugar, parece necesario **definir las estrategias** que permitan seleccionar el camino por el cual se piensa llegar al objetivo propuesto”.

.....

“Es evidente que la forma en que se pretenda resolver un problema, puede ser muy variada. Y aunque la importancia del problema ha quedado determinada en el primer bloque, el esfuerzo y camino que se desea poner para su resolución, no”.

.....

“Se trata de definir caminos y medios. También es el momento de considerar equipos e instalaciones”.

.....

“La siguiente cuestión que debe quedar incluida dentro de este bloque, se corresponde con el **equipo humano** que va a realizar el trabajo. Se trata de saber la fuerza en personas, que se dispone. Creemos que en un orden de prioridades, los investigadores y colaboradores, en general, de que se dispone para la realización del trabajo, debe ser la cuestión fundamental a considerar. Se dice que lo más importante de una empresa son las personas. En el trabajo de investigación, también. Sin personas de excelencia que sientan el trabajo que se proyecta, no es posible sacar ningún buen partido. Rodearse de personas que estén bien formadas, dispuestas a trabajar bien, a trabajar mucho y con las que sea fácil la comunicación, es imprescindible para un trabajo estimulante y de resultados”.

“El tercer bloque de este apartado corresponde a la consideración de los bienes disponibles para la realización del trabajo propuesto. Estamos refiriéndonos a cuestiones relativas a **locales, instalaciones, material inventariable y presupuesto.**”

.....

“Considerada la carestía de la investigación científica moderna, la circunstancia de compartir debe ser atendida con mucha atención. Aspectos como costos de mantenimiento, mejor utilización del instrumental,... son de gran importancia y pueden reducir considerablemente los costos. Además de hacer más fácil, y en algunos casos posible, la investigación científica.”

Evaluación

“Cualquier actividad humana debe estar sometida a evaluación. En unos casos se

realiza mediante una acción personal. En otros, esta acción se encomienda a terceros; en muchos casos, personas ajenas al equipo investigador.”

“Sea de la forma que sea, la acción es imprescindible. Nosotros opinamos que la primera evaluación, la más importante, es la que corresponde al investigador; pero es insuficiente. La evaluación por terceros es irremediamente más objetiva, y en este punto radica su innegable valor.”

.....
 “La primera evaluación se plantea en el momento de presentar el proyecto. En este momento se produce dos tipos de evaluaciones: La interna que le corresponde con el grupo investigador y la externa que se identifica con el promotor. Las dos son necesarias y de las dos se pueden sacar lecciones de utilidad para el trabajo que se desea realizar.”

.....
 “En nuestra opinión, esta primera evaluación es la más importante. Muy difícil es convencer a los demás sobre aquellas cosas que un investigador consciente, y formado, no lo está. No se debe proponer, por principio, proyectos de investigación en los que no se está plenamente dispuesto a defenderlos en cualquier instancia y en cualquier momento.

.....
 La segunda parte de esta evaluación, es la del promotor. Siempre se presenta un proyecto para ganarlo. También es de sabios, saber reconocer las razones por las que un proyecto es denegado.”

.....
 “La segunda evaluación se presenta en la realización del proyecto. Debe plantearse en todo momento la forma en que esta acción va a realizarse. La discusión periódica de resultados, el intercambio de opiniones, el seguimiento bibliográfico puntual del tema, entre otras aproximaciones, son acciones que deben realizarse durante todo el proyecto. A la vez que estará previsto desde el principio.”

.....
 “La tercera evaluación se presenta con la conclusión del trabajo. Es el momento de conocer con precisión el grado de aproximación al plan propuesto inicialmente. De determinar el acierto de los supuestos establecidos. Pero es sobre todo, en primer lugar, el momento de determinar si se ha realizado o no un trabajo bien hecho. Si se ha trabajado con profundidad y dedicación al objetivo propuesto. Este punto puede necesitar alguna aclaración.”

.....
 “En la investigación científica no siempre es posible acertar en la diana propuesta, que supone acercarse por caminos nuevos a la búsqueda de la verdad. Es investigación en la medida que el trabajo presenta novedad. La consecuencia inmediata, es que no siempre será posible lograr los objetivos. Lo importante es haber cubierto las etapas previstas en el proyecto con dedicación y calidad en el trabajo experimental y en el planteamiento intelectual de los problemas y aproximaciones que constantemente estarán pidiendo la atención del investigador.”

.....
 “Los esquemas de investigación científica a que nos estamos refiriendo en estos

trabajos, precisan para su realización de una figura imprescindible, que en algunos casos se cuestiona sin demasiado sentido. Nos estamos refiriendo al director del programa de investigación. Figura necesaria, fundamental, sin la que no resulta posible la realización del proyecto de investigación.”

SÍNTESIS DE NUEVOS COPOLÍMEROS EN BLOQUE A PARTIR DE POLIETILENGLICOL Y 2-OXAZOLINAS

Juan C. Rueda^a, Miguel Asmad^a, Marisol Sedano^a, Stefan Zschoche^b,
Brigitte Voit^b

RESUMEN

Fueron obtenidos nuevos copolímeros en bloque (tipo AB), a partir de la polimerización catiónica por apertura de anillo de los monómeros 2-ciclopropil- y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, utilizando el polietilenglicol tosilado como iniciador. En los copolímeros en bloque, el grado de polimerización del segmento de polietilenglicol (PEG) fue siempre de 45 unidades y el de las poli(2-oxazolin) fue variable, entre 33 y 242 unidades. Los copolímeros en bloque que contenían 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, fueron sometidos a una hidrólisis de sus grupos éster para obtener cuantitativamente grupos ácido carboxílicos. Los copolímeros fueron caracterizados estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear y también mostraron una transición conformacional (LCST) entre 24 y 48°C, que fue función de la estructura del polímero, de su contenido de ciclopropiloxazolina y de los grupos ácido carboxílicos.

Palabras clave: Copolímeros, poli(etilenglicol), poli(2-oxazolin).

SYNTHESIS OF NEW BLOCK COPOLYMERS BASED ON POLYETHYLENGLYCOL AND 2-OXAZOLINES

ABSTRACT

New block copolymers (typ AB) were obtained by the ring opening cationic polymerization of 2-cyclopropyl- and 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline, using tosylated polyethylenglycol as initiator. In block copolymers, the polymerization grade of polyethylenglycol (PEG) segment was always 45 units and of the poly(2-oxazolines) segment was variable, between 33 to 242 units. The block copolymers, containing 2-methoxycarbonylethyl-2-oxazoline, were submitted to a quantitative hydrólisis of ester groups to obtain carboxylic acid units. The copolymers were characterized structurally by nuclear magnetic resonance spectroscopy and they show a conformational transition (LCST) between 24 and 48°C, which was function of the polymer structure, of its content of cyclopropyloxazoline and carboxilic acid groups.

Keywords: copolymers, poly(ethylenglycol), poly(2-oxazolines).

INTRODUCCIÓN

Actualmente uno de los principales temas de investigación en la química de los polímeros es

^{a)} Pontificia Universidad Católica del Perú, Dirección de Gestión de la Investigación, Sección Física, Lab. de Polímeros, Av. Universitaria 1801, San Miguel, Lima, jrueda@pucp.edu.pe

^{b)} Instituto Leibniz de Investigaciones en Polímeros de Dresden, Alemania.

la búsqueda de polímeros con propiedades específicas que puedan solucionar determinados problemas tecnológicos en campos tan diversos como, por ejemplo, la biotecnología, la medicina, la electrónica, o la óptica. Es interesante, por ejemplo, la síntesis de polímeros para ser aplicados en la elaboración de nanomateriales, en sistemas de liberación controlada de medicamentos o de fertilizantes, en el control reológico, en la elaboración de membranas, películas delgadas, y sensores, entre otros. Los polímeros que presentan una respuesta o sensibilidad a variaciones de parámetros ambientales tales como, por ejemplo, la temperatura o el grado de acidez del medio (pH), son denominados polímeros inteligentes (smart polymers en inglés) y son una interesante alternativa de solución¹⁻³. La respuesta o sensibilidad térmica que tienen ciertos polímeros, cuando están en solución acuosa, se expresa en forma de una transición conformacional. A una determinada temperatura (denominada en inglés Low Critical Solution Temperature-LCST), el polímero pasa de una estructura extendida (e hidrofílica) a una estructura globular colapsada (e hidrofóbica). Dentro del grupo de polímeros que presentan esta sensibilidad térmica se encuentran, entre otros, la poli(N-isopropilacrilamida), poli(ciclopropiloxazolona), polietiloxazolona, y sus respectivos copolímeros.

Por otro lado, los materiales que presentan una respuesta al pH son polímeros que, por ejemplo, contienen en su estructura grupos funcionales tipo ácido carboxílicos o aminas^{4,5}.

La N-isopropilacrilamida polimeriza vía radicales libres y debido a que en este tipo de polimerización ocurren siempre reacciones secundarias, tales como, reacciones de terminación o de transferencia de cadena, no es posible controlar en forma precisa el peso molecular de los polímeros obtenidos ni la funcionalidad de los mismos.

Una variante muy interesante a explorar es la síntesis de polímeros con estructuras y funcionalidades predeterminadas en base a monómeros de 2-oxazolinas aprovechando la polimerización controlada (polimerización catiónica “viva”) que ocurre con este tipo de monómeros. De tal manera que es posible controlar con precisión tanto el peso molecular y la distribución del mismo así como la funcionalidad de las cadenas poliméricas⁶⁻⁸.

El polietilenglicol (PEG) por su lado, es un polímero soluble en agua, barato, biocompatible, y fácilmente modificable químicamente⁹.

En la presente investigación hemos estudiado la factibilidad de la síntesis de copolímeros en bloque, sensibles a la temperatura y al pH, a partir de PEG y 2-oxazolinas.

PARTE EXPERIMENTAL

Las sustancias químicas utilizadas en esta investigación fueron obtenidas de las firmas Aldrich, Fluka y Merck y fueron purificadas mediante métodos estándar descritos en la literatura^{4,7,10}. Los monómeros 2-ciclopropil-2-oxazolona (ciclopoxa) y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolona (esteroxa) fueron sintetizados mediante los procedimientos descritos en la bibliografía¹⁰⁻¹⁴.

Tosilación del polietilenglicol (PEG-Ts): El polietilenglicol (PEG de grado de polimerización

45 y dispersión 1,5, de Fluka) fue tosilado mediante el siguiente procedimiento: 6,04 g (3 mmol) de PEG y 1,52 g (15 mmol) de trietilamina fueron disueltos en 12 ml de cloruro de metileno. A esta solución se le adicionó, gota a gota, una solución de cloruro de tosilo (1,40 g, 7,35 mmol) en 10 mL de cloruro de metileno y se agitó por 12 horas a -10°C . La solución fue concentrada mediante el evaporador rotatorio y luego precipitada en éter dietílico. Después de la filtración, el producto fue disuelto en tetrahidrofurano para remover las sales. La fase orgánica fue evaporada y secada en vacío. Rendimiento 6,3 g (96%).

RMN del PEG: ^1H -RMN (en CDCl_3) δ : 3,4 (OCH_3); 3,5-3,7 (OCH_2CH_2).

^{13}C -RMN (en CDCl_3) δ : 58 (OCH_3); 60-72 (OCH_2CH_2).

RMN del PEG-Tosilado (ver discusión de resultados)

Equipo RMN: Bruker, frecuencias 250 MHz para protón y 125 MHz para carbono 13. Solventes: cloroformo y agua deuterados.

Síntesis de los copolímeros en bloque: Procedimiento típico: En un balón de 50 ml, con entrada lateral de nitrógeno, se disolvieron 0,30 g. ($1,39 \times 10^{-4}$ moles) de polietilenglicol tosilado (PEG-Ts) en 4,0 ml de benzonitrilo. Luego se añadió a esta solución 0,607 gr. ($5,46 \times 10^{-3}$ moles) de 2-ciclopropiloxazolina (en otros casos se añadió la 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina o la mezcla de ambos monómeros). Se cerró el balón de reacción bajo atmósfera de nitrógeno secó y se mantuvo a una temperatura de 55°C por 72 horas, con agitación constante. Transcurrido este tiempo de reacción, se dejó enfriar el balón lentamente hasta la temperatura ambiente y se añadió una solución de KOH ($7,9 \times 10^{-3}$ g, $1,4 \times 10^{-4}$ moles) en metanol para terminar la polimerización.

Se procedió a purificar el polímero obtenido mediante el método de precipitación. Para esto, en primer lugar, se eliminó la mayor parte del benzonitrilo por evaporación y luego se disolvió el resto en 10 ml de cloroformo y se añadió lentamente esta solución a 120 mL de heptano, bajo agitación. El polímero precipitó inmediatamente. Se filtró y se secó el polímero obtenido a una temperatura de 36°C , bajo vacío. Se volvió a repetir este procedimiento de precipitación dos veces más. Los polímeros fueron caracterizados estructuralmente mediante sus espectros de resonancia magnética nuclear.

Ejemplo típico: **MSP2:** ^1H -RMN (en CDCl_3) δ : 0,70 (CH_2CH_2 (ciclopoxa)); 1,60 (CH (ciclopoxa)); 3,0-3,9 (NCH_2CH_2); 3,5-3,7 (señales del grupo OCH_2CH_2 del PEG que están traslapadas con las señales de NCH_2CH_2).

^{13}C -RMN (en CDCl_3) δ : 8 (CH_2CH_2 (ciclopoxa)); 10 (CH (ciclopoxa)); 43-49 (NCH_2CH_2); 70 (OCH_2CH_2 del PEG); 174 (carbonilo $\text{C}=\text{O}$ de la polioxazolina).

Hidrólisis de los copolímeros en bloque: Ejemplo: se disolvió 1,0 g. del polímero MSP4, en 20 ml. de una mezcla de 10 ml de una solución de hidróxido de sodio 0,1 N y 10 ml. de metanol. La mezcla fue calentada a 45°C durante 7 horas, con agitación constante. Terminado este periodo se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente y se acidificó la solución con HCl 0,1N hasta obtener un $\text{pH}=5,5$. Finalmente, el metanol y parte del agua fueron

eliminados en un evaporador rotatorio. El NaCl formado en la reacción y disuelto en la solución acuosa polimérica fue eliminado mediante una membrana de diálisis (Cut off=1000). Luego el polímero fue obtenido por liofilización. Se obtuvo un copolímero de color blanco al que se lo denominó H-MSP4 y fue caracterizado estructuralmente por resonancia magnética nuclear (RMN).

¹H-RMN (en D₂O) δ: 0,6 (CH₂CH₂, (ciclopoxa)); 1,7 (CH, (ciclopoxa)); 2,2-2,6 (COCH₂CH₂CO, (esteroxa)); 3,0-3,9 (NCH₂CH₂ (ciclopoxa+esteroxa)); 3,5-3,7 (OCH₂CH₂ del PEG).

¹³C-RMN (en D₂O) δ: 8 (CH₂CH₂ (ciclopoxa)); 10 (CH (ciclopoxa)); 28, 32 (COCH₂CH₂CO, esteroxa); 43-49 (NCH₂CH₂ (ciclopoxa y esteroxa)); 175-177 (señales de C=O y COOH de ciclopoxa y esteroxa).

Determinación de la temperatura de transición conformacional (LCST) de los copolímeros en bloque

Procedimiento típico: Se disolvió 0,050 g. de polímero H-MSP4 en 5 ml. de agua destilada, para conseguir obtener una concentración de polímero al 1% en peso. Luego se filtró la solución y se colocó ésta en una cubeta del espectrómetro UV/VIS (Helios Gamma, Thermolectron Corp.). Se colocó una termocupla flexible dentro de la cubeta, de tal manera que se pudiera medir en forma directa y a cada instante, la temperatura de la solución polimérica contenida en la cubeta al mismo tiempo que se medía la transmitancia. La temperatura de la cubeta fue variada con la ayuda de una chaqueta de calentamiento y de un baño termostatzado. Con el espectrómetro UV/Vis se procedió a medir el porcentaje de transmitancia (%T) versus la temperatura (T) de la solución polimérica a una longitud de onda constante de 550 nm. Al inicio de la medición, a bajas temperaturas, cuando la solución polimérica es transparente, el porcentaje de transmitancia es de aproximadamente 100% y a medida que la temperatura va aumentando, el valor de la transmitancia comienza a disminuir, debido a la precipitación del polímero en el agua (fenómeno LCST). En los gráficos se tomó como valor de la temperatura de transición conformacional (LCST) el punto de inflexión de la curva.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tosilación del polietilenglicol: El polietilenglicol (PEG) fue modificado mediante la reacción del terminal hidroxilo del PEG con el cloruro de tosilo en medio etéreo y en presencia de trietilamina⁹ (esquema 1). El PEG usado tuvo un peso molecular de 2000 y grado de polimerización 45 (Fluka) y solo en un extremo tuvo un grupo hidroxilo ya que en el otro tuvo un grupo metoxilo inerte. El PEG tosulado fue caracterizado vía RMN (figura 1):

¹H-RMN (en CDCl₃) δ: 3,4 (OCH₃); 3,5-3,7 (OCH₂CH₂); 4,1 (OCH₂CH₂-Ts); 7,3 y 7,8 (protones aromáticos provenientes del grupo tosilo).

¹³C-RMN (en CDCl₃) δ: 58 (OCH₃); 60-72 (OCH₂CH₂); 127-130 (protones aromáticos del grupo tosilo).

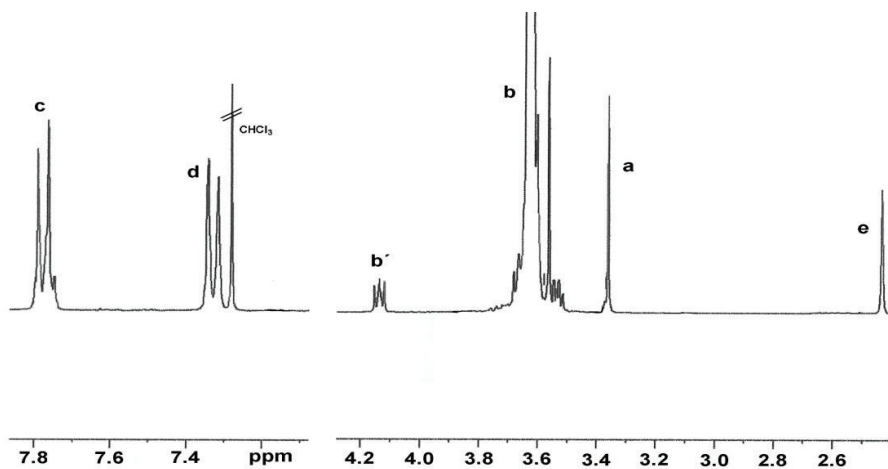


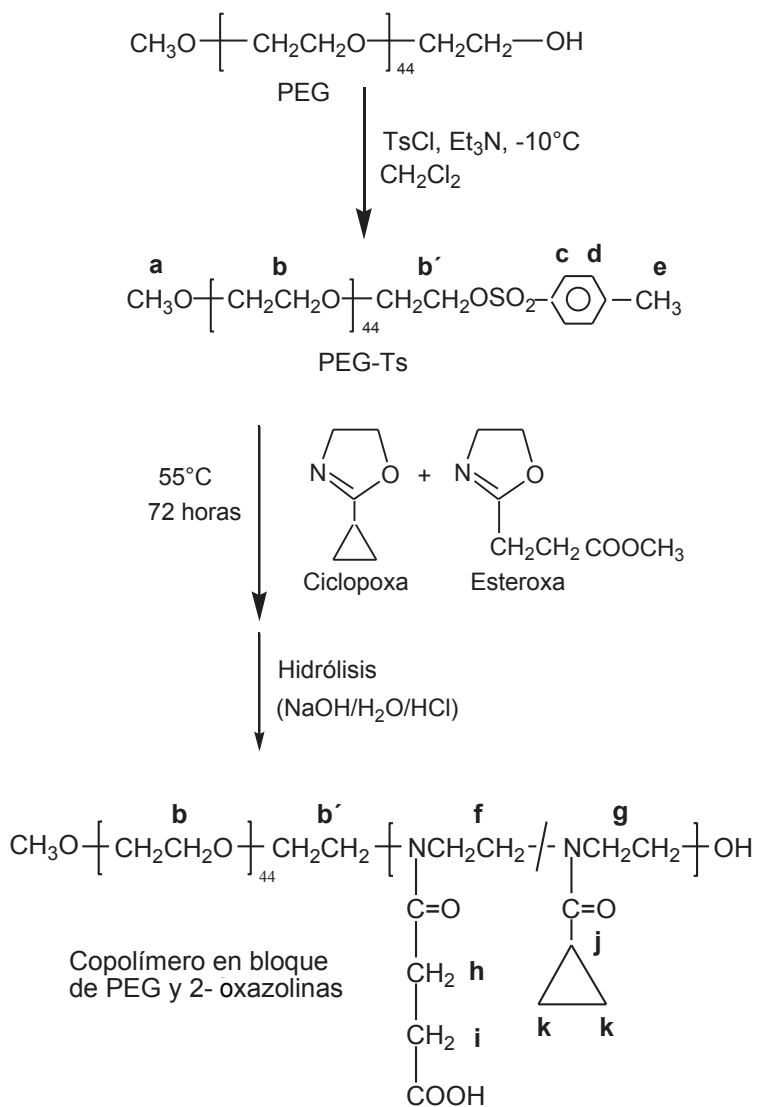
Figura 1. Espectro ^1H -RMN del polietilenglicol tosulado en cloroformo deuterado a 25°C (ver la asignación de señales en el esquema 1).

En el espectro ^1H -RMN del PEG-Ts se determinó que el final de cadena del PEG fue tosulado cuantitativamente (al 100%) porque al comparar las integrales corregidas de los protones aromáticos del grupo tosilo y del mero del PEG; éstas estuvieron en la proporción teórica de 1 a 45.

Por otro lado, fue demostrado experimentalmente que el PEG es sensible a temperaturas relativamente altas, por lo que en las reacciones de polimerización siempre fueron usadas temperaturas bajas ($<56^\circ\text{C}$) para evitar la degradación del PEG.

Síntesis de los copolímeros en bloque

La síntesis de los copolímeros en bloque fue llevada a cabo mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de las 2-oxazolinás (ciclopoxa, esteroxa) iniciada por el polietilenglicol tosulado (PEG-Ts). El PEG-Ts funcionó como un macroiniciador en esta polimerización. Es conocido de la literatura que los ésteres tosilo son efectivos iniciadores de la polimerización de las 2-oxazolinás^{6,9}.



Esquema 1. Tosilación del PEG y subsecuente polimerización de las 2-oxazolinias mediante el PEG tosulado.

El mecanismo de polimerización propuesto es el siguiente: los monómeros esteroxa o ciclopoxa realizan un ataque nucleofílico al grupo metileno del PEG-Ts que es adyacente al grupo tosilo y producen de esta forma un catión oxazolínico y el contraión tosilato. Este catión oxazolínico es a su vez atacado por una nueva molécula de monómero, abriéndose el anillo produciendo un polímero lineal con un nuevo catión oxazolínico en el final de cadena. Este proceso se repite muchas veces formándose entonces un segmento polimérico de 2-oxazolina unido al segmento de PEG. Finalmente, las cadenas crecientes son terminadas por la reacción del catión oxazolínico y los grupos hidroxilo adicionados (KOH).

De esta manera se obtuvo una polimerización de tipo iónico formándose copolímeros en bloque de PEG y las 2-oxazolinas (esquema 1). La polimerización fue realizada a baja temperatura debido a que el PEG es susceptible de sufrir una degradación a altas temperaturas; por esto se trabajó siempre a 55°C y debido a que a esta temperatura la velocidad de reacción es baja se tuvo que emplear largos tiempos de reacción, de 72 horas, para conseguir la polimerización. En la tabla 1 se presenta las condiciones usadas y los resultados obtenidos.

Tabla 1. Síntesis de Copolímeros en Bloque mediante la polimerización de 2-ciclopropil- y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina, iniciada por el PEG-Ts^a

Polímero ^b	Esteroxa/PEG-Ts ^c		Ciclopoxa/PEG-Ts ^d	
	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental
MSP1	40	33	--	--
MSP2	--	--	39	35
MSP3	--	--	260	242
MSP4	12	8	130	120
MSP5	100	90	--	--

^{a)} Las polimerizaciones se realizaron en benzonitrilo (4 ml), a 55°C y en 72 horas (en el caso de MSP3 se usó 120 horas). Se usó en todos los casos 0,30 g de PEG-Ts, de grado de polimerización $n=45$ y dispersión 1,5 (Fluka).

^{b)} Copolímeros en bloque elaborados. Cuando los copolímeros fueron hidrolizados, para nombrarlos se colocó la letra H delante de su denominación.

^{c)} y ^{d)} Razones molares Esteroxazolina/PEG-Ts y Ciclopropiloxazolina/PEG-Ts en el copolímero en bloque: teórico= relación molar al inicio de la polimerización; y experimental=relación molar al final de la polimerización, determinada vía análisis cuantitativo del espectro RMN.

^{e)} Los rendimientos de la polimerización fueron mayores al 85%.

Los copolímeros en bloque, que contenían al monómero Esteroxa, se hidrolizaron en medio básico, en condiciones “suaves” (NaOH 0,1 N, 50°C, 7 horas) para hidrolizar sólo a los grupos ésteres y no a los grupos amida. Los copolímeros en bloque hidrolizados y no hidrolizados fueron caracterizados vía RMN. A modo de ejemplo se muestra en la figura 2 el espectro ^1H RMN del copolímero hidrolizado H-MSP4. Mediante el RMN se determinó que dentro de la estructura del copolímero existen los meros de esteroxa, ciclopropoxa y PEG y se halló el grado de polimerización de los segmentos de esteroxa y ciclopropoxa haciendo el cálculo comparativo de las integrales de las señales de estos monómeros (f, g, h, i y k) versus la integral de la señal de PEG (b). Para el cálculo, se tomó en cuenta que en la región entre 3,0 y 4,0 ppm se tiene la suma de las señales b, f y g.

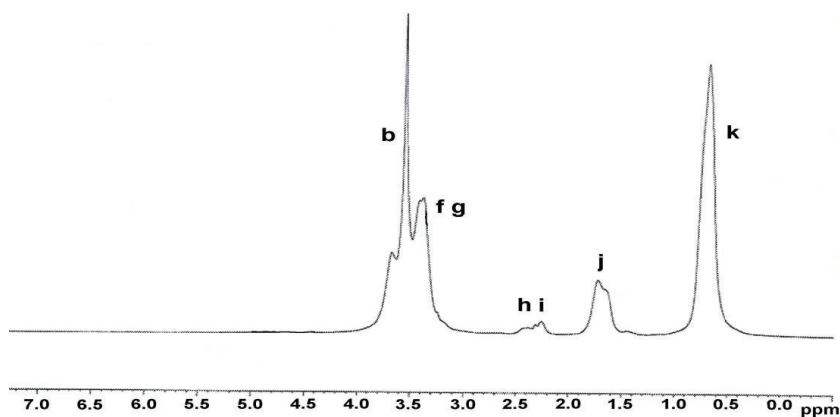


Figura 2. Espectro ^1H -RMN del copolímero hidrolizado H-MSP4 en agua deuterada. La asignación de señales se realizó según el esquema 1.

Determinación de la temperatura de transición conformacional (LCST) de los copolímeros en bloque

Fueron realizadas determinaciones de la temperatura de transición conformacional (Low Critical Solution Temperature-LCST) de los copolímeros en bloque en soluciones acuosas para determinar su sensibilidad a la temperatura y al pH. En todos los copolímeros el grado de polimerización de PEG fue el mismo ($n=45$) por lo que las variaciones observadas se debieron exclusivamente al contenido relativo de los segmentos de policiclopropoxa y poliesteroxa.

Se realizó mediciones turbidimétricas (ploteo del porcentaje de transmitancia versus la temperatura) utilizando el espectrómetro UV/Visible a una longitud de onda fija de 550 nm.

En la figura 3 se muestra las curvas de transmitancia versus la temperatura para las soluciones acuosas al 1% de las muestras MSP2 y MSP3, que contienen sólo PEG y ciclopropoxa. Se

observa en primer lugar que ambos polímeros muestran una caída de la transmitancia en función de la temperatura, que es debida a la precipitación del polímero en el agua (fenómeno LCST) por el colapso inter- e intramolecular de los segmentos termosensibles de policiclopoxa dentro de los copolímeros en bloque.

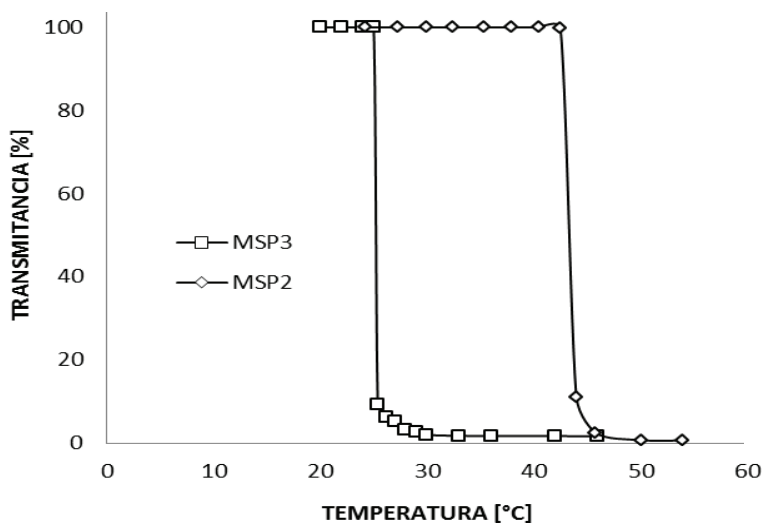


Figura 3. Determinación de LCST para la muestras MSP2 (LCST=42°C) y MSP3 (LCST=24°C).

Al comparar las curvas obtenidas para estos polímeros se observa que el MSP3 tiene un LCST más bajo que el MSP2 (24 vs 42°C). Esto es lógico de esperar ya que el MSP3 tiene una cadena hidrofóbica (policiclopoxa) más larga que MSP2 ($n=242$ vs 35) y debido a esta mayor hidrofobicidad ocurre con este polímero en primer lugar el colapso LCST en forma similar a lo que ocurre con el polímero termosensible poliN-isopropilacrilamida (poliNiPAAm) de diferentes pesos moleculares¹⁵. Eventualmente al formarse un núcleo hidrofóbico de policiclopoxa se podrían formar micelas o agregados moleculares con la cadena hidrofílica de PEG pero esto no ocurre tal vez por ser esta cadena relativamente corta.

En la figura 4 se muestran las curvas de porcentaje de transmitancia versus temperatura para el copolímero MSP4 hidrolizado y no hidrolizado, H-MSP4 y MSP4, respectivamente. Se observa que el LCST aumenta al hidrolizarse el copolímero. Los grupos carboxilatos de sodio generados en la hidrólisis son fuertemente hidrofílicos y provocan un aumento del LCST. Es conocido de la literatura con polímeros similares, que el fenómeno LCST ocurre a temperaturas más elevadas a un mayor grado de hidrofílicidad del polímero^{4,5,10}.

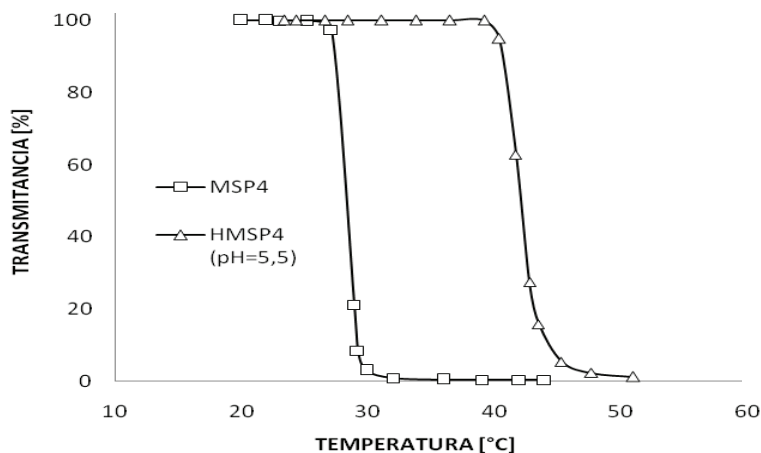


Figura 4. Determinación de LCST para la muestra MSP4 antes (LCST=28°C) y después de la hidrólisis (H-MSP4, pH 5,5, LCST=42°C).

En la figura 5 se plotea el porcentaje de transmitancia versus la temperatura que produce el polímero hidrolizado H-MSP4 en solución acuosa a diferentes valores de pH. Se observa que a un pH bajo, como 1, ocurre el LCST a menor temperatura y la curva es drásticamente vertical o sea el fenómeno acontece sumamente rápido, de forma intensa, y en un muy corto intervalo de temperatura.

Se hipotetiza, en forma similar a sistemas poliméricos similares^{5,7,14}, que al producirse el LCST a este pH, se podrían formar puentes de hidrógeno entre los grupos ácido carboxílicos y los grupos amida y esto unido al fenómeno LCST (colapso intra- e intermolecular de las macromoléculas), haría que colapsen rápidamente todas las macromoléculas juntas.

Por otro lado, a un pH alto como, por ejemplo, 10,5 todos los grupos ácido están ya como grupos carboxilatos de sodio, los cuales son fuertemente polares, y por esto al colapsar el segmento de policiclopropiloxazolina los grupos polares carboxilatos de sodio y los segmentos de PEG quedarían todavía parcialmente solvatados por las moléculas de agua debido a su hidrofiliidad y por esto harían que el fenómeno LCST ocurra a temperaturas más elevadas y con menor intensidad.

A un pH intermedio ocurre un efecto intermedio entre estas dos situaciones antes mencionadas y por eso el LCST tiene un valor intermedio. Los LCST para este polímero son 28, 42 y 48°C a pH=1, 5,5 y 10,5, respectivamente.

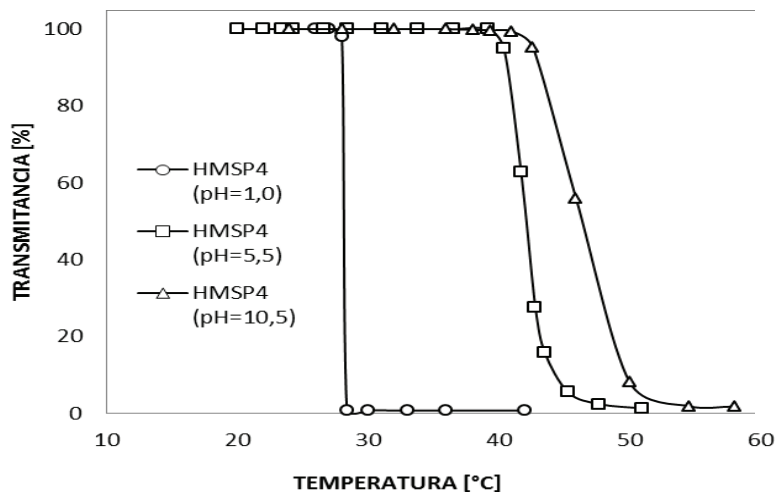


Figura 5. Determinación de LCST de la muestra H-MSP4 (muestra MSP4 hidrolizada) a diferentes valores de pH.

CONCLUSIONES

Es posible la síntesis de polímeros sensibles a la temperatura y al pH mediante la polimerización de los monómeros 2-ciclopropil-2-oxazolina y 2-metoxicarboniletil-2-oxazolina iniciada por el polietilenglicol tosilado. Los copolímeros obtenidos fueron del tipo copolímero en bloque. Los copolímeros en bloque mostraron temperaturas de transición conformacional (LCST) que son función de la estructura del polímero, del contenido de 2-ciclopropil-2-oxazolina y de los grupos ácido carboxílicos dentro del polímero.

Estos nuevos materiales poliméricos podrían encontrar aplicación en los campos biotecnológico, de liberación controlada de medicamentos y en el de los sensores y actuadores.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cohen M., Huck W., Genzer J., Mueller M., Ober C., et al.. *Nature Materials*, **2010**; 9: 101-113.
2. Okano, T., Ed.; *Biorelated Polymers and Gels*; Academic Press: San Diego, CA, **1998**.
3. Langer, R.; Tirrell, D. A., *Nature*, **2004**; 428: 487-492.
4. Schild, H. G., *Prog. Polym. Sci.*, **1992**; 17: 163-249.
5. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A., Dworak A., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**; 32: 1275-13436. Aoi, K.; Okada, M., *Prog. Polym. Sci.*, **1996**; 21: 151-208.
7. Rueda J., Zschoche S., Komber H., Schmaljohann D., Voit B., *Macromolecules*, **2005**; 38: 7330-7336.
8. Rueda J., Zschoche S., Komber H., Krahl F., Arndt K-F., Voit B., *Macromol. Chem.*

- Phys.*, **2010**; 211: 706-711.
9. Brissault B., Guis C., Cheradame H., *European Polymer Journal*, **2002**; 38: 219-228.
 10. Bloksma M., Schubert U., Hoogenboom R., *Macromol Rapid Commun.*, **2011**; 32: 1419-1441.
 11. Witte H., Seeliger W., *Liebigs Ann. Chem.*, **1974**; 996-1009.
 12. Zarka, M.; Nuyken, O.; Weberskirch R., *Chem. European J.*, **2003**; 9: 3228.
 13. Levy, A.; Litt, M. H., *J. Polym. Sci. Part A*, **1968**; 16: 1883.
 14. Zschoche S., Rueda J. C., Binner M., Komber H., et. al., *Macromol. Chem. Physic.*, **2011**; 213: 215-226.
 15. Xia Y., Yin X., Burke A. D., Stöver H., *Macromolecules*, **2005**; 38: 5937-5943.

COMPOSICIÓN FITOQUÍMICA DEL ACEITE DE LAS SEMILLAS DEL FRUTO DEL "AGUAYMANTO", *Physalis peruviana* L.

Nancy Chasquibol Silva^{*1}, Juan Carlos Yácono Llanos¹

RESUMEN

Se estudió el contenido de ácidos grasos y antioxidantes en el aceite de las semillas del fruto del "aguaymanto". La extracción del aceite crudo se realizó por el método de prensado por expeller con un rendimiento del 18,09 %. Se cuantificó ácidos grasos, tocoferoles y esteroides por métodos cromatográficos. El aceite presenta un alto porcentaje de ω -6 (76,7 %) con un grado de insaturación de 77,1 %. Los tocoferoles α - (70 ppm), β - (1452 ppm), γ - (1469 ppm) y δ - (1445 ppm) son las principales especies que han sido separadas y cuantificadas por HPLC. Los esteroides δ -5-avenasterol (17,1%), β -sitosterol (9,7%), estigmasterol (4,9%) y campesterol (4,8 %), son las especies más importantes separadas y cuantificadas por CG. Los resultados obtenidos confirman que el aceite y la torta extraídos de las semillas del "aguaymanto" podrían ser considerados como una fuente dietética de antioxidantes naturales para promover una buena salud y cuidado de la piel.

Palabras clave: Ácidos grasos, semillas de aguaymanto, tocoferoles, esteroides

PHYTOCHEMISTRY COMPOSITION OF OIL'S SEEDS FRUIT OF "AGUAYMANTO", *Physalis peruviana* L.

ABSTRACT

The content of fatty acids and antioxidants in the oil of the seeds of fruit of "aguaymanto" were studied. The extraction of crude oil was carried out by the expeller pressing method with a yield of 18.09%. Fatty acids, tocopherols and sterols by chromatographic methods were quantified. The oil has a high percentage of ω -6 (76.7%) with a degree of unsaturation of 77.1%. The α - tocopherols (70 ppm), β - (1452 ppm), γ - (1469 ppm) and δ - (1445 ppm) are the main species have been separated and quantified by HPLC. Sterols δ -5-avenasterol (17.1%), β -sitosterol (9.7%), stigmasterol (4.9%) and campesterol (4.8%), are the most important species have been separated and quantified by GC. The results obtained confirm that the oil and cake extracted from the seeds of "aguaymanto" could be considerate as a source of natural antioxidants to promote good health and skin care.

Key words: Fatty acids, aguaymanto seeds, tocopherol, sterols

INTRODUCCIÓN

El aguaymanto es un fruto oriundo del Perú, descubierto en 1753 por el científico sueco Carlos Linneo, quien lo clasificaría como *Physalis peruviana* L. Existen diversas referencias históricas que indican fue domesticado, cultivado y muy apreciado por los antiguos peruanos.

¹ Facultad de Ingeniería Industrial, Instituto de Investigación Científica (IDIC) de la Universidad de Lima-Perú, Universidad de Lima, Av. Javier Prado Este, cuadra 46 s/n, Monterrico, Lima 33-Perú.- *nchsilva@ulima.edu.pe

El “aguaymanto” posee diferentes nombres comunes: tomatito silvestre, capulí, uchuva, uvilla, cereza de los andes, awaymanto y bolsa de amor. Sus frutos son bayas carnosas, jugosas de color naranja-amarillo de forma globosa, con un diámetro entre 1,25 - 2,5 cm y contiene numerosas semillas. Los frutos presentan un sabor peculiar agrídulce de buen gusto, protegidos por un cáliz no comestible de textura papirácea. El “aguaymanto” es una solanácea, pariente de la papa, tomate, ají y rocoto. Crece en la costa, sierra y selva del Perú, en los departamentos de Amazonas, Ancash, Ayacucho, Cajamarca y Cuzco; en suelos pobres, con bajos requerimientos de fertilización, pero bien drenados, y con gran luminosidad; debe protegerse del viento excesivo; además de contar con suficiente agua durante el desarrollo, más no en la maduración de sus frutos. Sus frutos son consumidos frescos o procesados en mermeladas, conservas, helado, yogures, pastelería, jugos y en la gastronomía peruana. Es un fruto con gran potencial económico y gran demanda en el extranjero, debido a sus propiedades nutricionales y medicinales¹. La pulpa de la fruta contiene compuestos fenólicos, carotenoides, vitamina E y vitamina C². El fruto contiene 15% de sólidos solubles, principalmente azúcares, con un alto contenido de fructuosa y que puede ser consumido por personas diabéticas³.

Los objetivos del presente trabajo fueron: seleccionar el método de extracción del aceite, estudiar la composición fitoquímica del aceite y la composición nutricional de la “torta” de las semillas del fruto del “aguaymanto”.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de las muestras

Los frutos del aguaymanto (*Physalis peruviana L*), fueron obtenidos en el “mercado mayorista de frutas” de la ciudad de Lima. La fruta lavada se despulpó para separar las semillas de la pulpa y piel mediante un procesador de jugos de frutas. Las semillas se lavaron con abundante agua y se secaron en la estufa a 40°C por un tiempo de 10 horas, para disminuir el contenido de humedad hasta un porcentaje inferior al 4% para evitar la degradación del color y el aumento de ácidos grasos libres.

Extracción del aceite

Con la finalidad de elegir el mejor proceso de extracción del aceite, se realizó pruebas experimentales con pequeñas cantidades de semillas seca, empleándose los siguientes métodos: extracción por Soxhlet, prensado tipo hidráulico y prensado tipo expeller. De los resultados obtenidos, se seleccionó el método de prensado por expeller (figura 1). Se empleó 710 g de semillas secas, separándose el aceite crudo y la “torta” para su estudio. El aceite se centrifugó a 4000 rpm, se almacenó en frasco oscuro y en refrigeración.

Composición de ácidos grasos

La identificación y determinación cuantitativa de los ácidos grasos, se realizó por CG después de la trans-esterificación del aceite con KOH 2N en metanol de acuerdo al Método Estándar de la IUPAC^{4,5}. El análisis cromatográfico se realizó con 2 µL de muestra, empleando un CG Agilent 5890, equipado con un inyector Split, una columna capilar de sílice fundida

SPB-2380 (60 m longitud x 0,25 mm de diámetro interno x 0,2 μm de espesor de fase) y un detector de ionización de llama (FID). Se empleó gas portador de hidrógeno a una velocidad de flujo de 1,0 mL/min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 275 y 300°C, respectivamente. La temperatura inicial del horno fue de 165°C durante 15 minutos y con gradiente de temperatura de 165 a 200°C a 3°C/min.

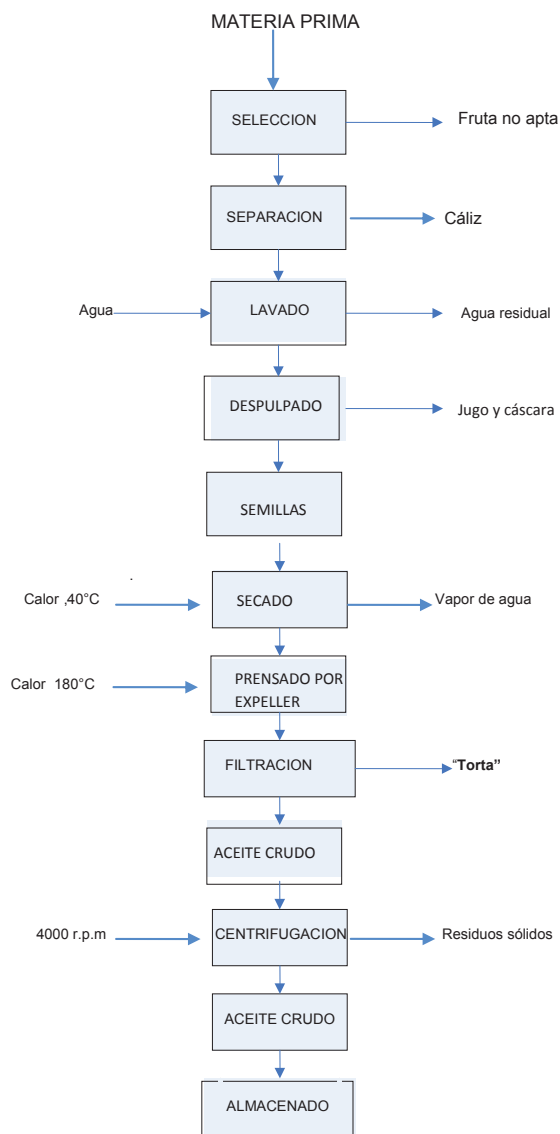


Figura 1. Diagrama de operación de procesos de extracción del aceite crudo de las semillas del fruto del “aguaymanto”, *Physalis peruviana L.* (Elaboración propia)

Tocoferoles

Los tocoferoles fueron determinados de acuerdo al Método Estándar IUPAC 2432⁶. Se pesó 0,1000 g de aceite y se disolvió en 10 mL de n-hexano. Se empleó 20 μ L de la solución y se analizó por HPLC equipado con una columna lichrosorb SI 60 (250 mm longitud x 4 mm diámetro interno, 5 μ m de tamaño de partícula). La fase móvil fue n-hexano: 2-propanol (0,5%, v/v) con una velocidad de flujo de 1 mL/min. La detección fue realizada por fluorescencia, con longitudes de onda de excitación y de emisión a $\lambda=290$ y $\lambda=330$ nm, respectivamente. La identificación y cuantificación de tocoferoles se llevó a cabo con patrones de α -, β -, γ - y δ -tocoferoles.

Composición de esteroides

El análisis se realizó de acuerdo al Reglamento CEE/2568/91, del 5/9/1991, pág. 17. El método consistió en obtener los compuestos saponificados con solución etanólica de KOH 2N. El compuesto insaponificado se fraccionó por cromatografía en capa fina de gel de sílice utilizando la mezcla de hexano/éter etílico (65:35, v/v). La placa se reveló con 2,7-diclorofluoresceína y la banda de esteroides se separó con cloroformo y éter dietílico caliente. La solución se evaporó hasta sequedad, derivatizada con 500 μ L de la mezcla 1:3:9 (v/v/v) de trimetilcloroxilano:hexametildisilazano:piridina y analizada por CG. El cromatógrafo de gas se equipó con una columna capilar HP-5 de 25m x 0,25 mm de diámetro interno x 0,2 μ m de espesor de la fase. Se empleó como detector FID y el trabajo del horno se programó en régimen isotérmico a 260^o, con gas portador de hidrógeno a una velocidad de flujo de 1mL/min. La temperatura del inyector y detector fueron de 300^oC. La determinación cuantitativa fue realizada empleando colestanol como estándar interno.

Análisis de la “torta”

La composición nutricional de la “torta” de las semillas del fruto del “aguaymanto” en forma de hojuelas, se determinó en base a la humedad⁸, cenizas⁹, proteínas¹⁰, aceites y grasas¹¹ y fibra¹².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El rendimiento del aceite por el método de prensado tipo expeller para un peso total de 710 g de semillas, fue de 18,09% (tabla 1); se seleccionó este método porque no emplea solventes y porque desactiva las enzimas que favorecen la oxidación del aceite, la formación de olores y sabores desagradables; se obtuvo aceites y “tortas” de alta calidad, estabilidad y duración, con bajos niveles de fosfátidos y peróxidos.

Tabla 1. Rendimiento del aceite crudo de las semillas del fruto del “aguaymanto”

Método	Peso de semillas (g)	% Rendimiento
Prensado hidráulico	713	Gotas de aceite
Extracción por Soxhlet	100	19,25
Prensado por expeller	710	18,09

En el aceite crudo de las semillas del fruto del “aguaymanto”, se identificó 14 ácidos grasos; el ácido graso predominante fue el ácido linoleico (76,7%), seguido por el ácido oleico (11,3%); ácidos grasos saturados (10,50%); ácidos grasos monoinsaturados (12,50%); dienos totales (76,70%) y trienos totales (0,30%) (tabla 2). Estos resultados están de acuerdo a los datos reportados por Ramadan³. El ácido linoleico es considerado un ácido graso esencial muy importante para prevenir enfermedades cardiovasculares, arterioesclerosis e hipertensión. Los ácidos grasos poliinsaturados también son importantes en el mantenimiento de la membrana celular, en la producción de prostaglandinas, entre otros. Por lo que el consumo de estos aceites es importante porque también sirven como medio de transporte de las vitaminas liposolubles (A,D,E y K) y porque regulan el metabolismo del colesterol.

Tabla 2. Composición en ácidos grasos del aceite crudo de las semillas del fruto del “aguaymanto”

Compuesto	%	Compuesto	%
C14:0 (mirístico)	Trazas	Ácidos grasos saturados	10,50
C16:0 (palmitico)	6,5	Ácidos grasos monoinsaturados	12,50
C16:1 ω -7 (palmitoleico)	0,5	Dienos totales	76,70
C17:0 (margárico)	0,1	Trienos totales	0,30
C17:1 (margaroleico)	Trazas		
C18:0 (esteárico)	3,1		
C18:1 ω -9 (oleico)	11,3		
C18:1 ω -7 (cis-vaccénico)	0,6		
18:2 ω -6 (linoleico)	76,7		
18:3 ω -3 (linolénico)	0,3		
C20:0 (araquídico)	0,4		
C20:1 (eicosenoico)	0,1		
C22:0 (behénico)	0,2		
C24:0 (lignocérico)	0,2		

Los tocoferoles α -, β -, γ - y δ - son las principales especies que han sido separadas y cuantificadas por HPLC (tabla 3). Los tocoferoles γ -, β - y δ - son las especies mayoritarias, mientras que para Ramadan³, los tocoferoles β - y γ - son los componentes mayoritarios. Los tocoferoles son nutrientes esenciales; no son metabolizados por el cuerpo humano y por consiguiente deben ser incluidos en la dieta. Se han realizado muchos estudios para demostrar la importancia del α -tocoferol en la protección de aceites de la peroxidación lipídica, en el daño del ADN, en la disfunción mitocondrial y en la disminución de la memoria y el aprendizaje. Existen también estudios que relacionan el lento deterioro cognitivo relacionado con la edad, por la ingesta diaria de vitamina E combinada con tocoferoles. Se ha estudiado también los efectos interactivos de los tocoferoles α - y γ -, demostrándose que el γ -tocoferol está relacionado con una menor neuropatología frente a la enfermedad de Alzheimer y que el consumo de dosis altas de α -tocoferol no tiene un efecto neuroprotectivo¹³.

Tabla 3. composición de tocoferoles y esteroides del aceite crudo de las semillas del fruto del “aguaymanto”

Tocoferoles	mg/Kg	Esteroides	%
α -tocoferol	70	Campesterol	4,8
β -tocoferol	1452	Estigmasterol	4,9
γ -tocoferol	1469	β -sitosterol	9,7
δ -tocoferol	1445	δ -5-avenasterol	17,1
Tocoferoles totales	4436	δ -5,24-estigmastadienol	0,3
		δ -7-avenasterol	0,4
		Otros	11,9
		Esteroides totales	12696 mg/Kg

Los esteroides δ -5-avenasterol (17,1%), β -sitosterol (9,7%), estigmasterol (4,9%) y campesterol (4,8 %) (tabla 3), son las especies más importantes cuantificadas por CG; mientras que para Ramadan¹⁴, los esteroides campesterol y β -sitosterol son los componentes mayoritarios. La importancia del consumo de alimentos con alto contenido de esteroides está basado en evidencias científicas respecto al efecto hipocolesterémico¹⁵, por lo que el consumo de esta fruta podría reducir los niveles de colesterol y prevenir enfermedades cardiovasculares, entre otros.

La composición química nutricional de la “torta” de las semillas del fruto del “aguaymanto” en forma de hojuelas indica buenas características nutricionales por el destacado aporte de carbohidratos, fibra, grasas, proteínas y cenizas (tabla 4).

Tabla 4. Composición proximal de la “torta” de las semillas del fruto del “aguaymanto”

Composición proximal	(%)
Humedad	3,92
Cenizas	2,84
Proteínas	14,58
Carbohidratos	32,51
Grasas	14,63
Fibra	31,52

CONCLUSIONES

El método de prensado tipo expeller fue el método seleccionado para la extracción del aceite. El aceite extraído de las semillas del “aguaymanto” podría ser considerado una nueva fuente de aceite natural, por su alto grado de insaturación y contenido de tocoferoles y esteroides. Estos componentes bioactivos podrían servir como fuente dietética de antioxidantes naturales para prevenir enfermedades y promover una buena salud y cuidado de la piel. La “torta”, debido a sus características nutricionales, podrían servir también para la elaboración de galletas, barras energéticas, entre otros.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresamos nuestro agradecimiento a la Facultad de Ingeniería Industrial y al Instituto de Investigación Científica (IDIC) de la Universidad de Lima por el apoyo financiero y facilidades brindadas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Hassanien, M. F. R. *Physalis peruviana*: a rich source of bioactive phytochemicals for functional foods and pharmaceutical. *Food Reviews International*. 2011; 27(3): 259-273.
2. Ramadan, M. F., & Moersel, J. T. Impact of enzymatic treatment on chemical composition, physicochemical properties and radical scavenging activity of goldenberry (*Physalis peruviana* L.) juice. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2007; 87: 452-460.
3. Ramadan M. F. Bioactive phytochemicals, nutrition value and functional properties of cape gooseberry (*Physalis peruviana* L.): An overview. *Food Research International* . 2011; 44: 1830-1836.

4. IUPAC Standard Method 2.301. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Preparation of fatty acid methyl ester. Blackwell Scientific: Oxford, Great Britain, 1987
5. IUPAC Standard Method 2.302. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Determination of FAMES by capillary GC. Blackwell Scientific: Oxford, Great Britain, 1987
6. IUPAC Standard Method 2.432. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Determination of tocopherol and tocotrienols in vegetable oils and fats by HPLC. Blackwell Scientific: Oxford, Great Britain, 1987
7. Reglamento CEE/2568/91 (Diario Oficial de las Comunidades Europeas L248, del 5/9/1991, pág. 1 relativo a las características de los aceites de oliva y sobre sus métodos de análisis). Anexo 5: Determinación de la composición y del contenido en esteroides mediante CG con columna capilar.
8. AOAC. *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 13th ed., Washington DC, 1983
9. AOAC. *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Washington DC. 942.05, 1990.
10. AOAC. *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Washington DC, 920, 1990
11. AOAC. *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Washington DC. 981.11, 1990.
12. AOAC. *Official methods of analysis*, Association of Official Analytical Chemists, 15th ed., Washington DC. 962.09, 1990.
13. Martha C. Morris, Julie A. Schneider, Hong Li, Christy C. Tangney, Sukriti Nag, David A. Bennett, William G. Honer, Lisa L. Barnes. Brain tocopherols related to Alzheimer's disease neuropathology in humans. *Alzheimer's & Dementia*. 2015; 11: 32–39.
14. Ramadan and Morsel. Oil goldenberry (*Physalis peruviana L.*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003; 51(4): 969-974.
15. Helena Gylling, Jogchum Plat, Stephen Turley, and others, for the European Atherosclerosis Society Consensus Panel on Phytosterols. Plant sterols and plant stanols in the management of dyslipidaemia and prevention of cardiovascular disease. *Atherosclerosis*. 2014; 232: 346-360.

EVALUACIÓN DE LOS COMPUESTOS FENÓLICOS Y CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE TRES COLORES DE PÉTALOS DE MASTUERZO (*Tropaeolum majus L.*)

Ketty Arellano Lino^a, Jaqueline Herrera Rodríguez^a, Miguel Quispe Solano^{*a}, Clara Espinoza Silva^b, Nora Veliz Sedano^b, Wagner Orihuela Vásquez^b

RESUMEN

Se evaluó el contenido de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante en tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*). Los pétalos de los colores de mastuerzo rojo, anaranjado y amarillo se secaron a temperatura ambiente; luego se acondicionaron para la extracción de sus componentes bioactivos, los que se cuantificaron mostrando diferencia significativa ($p < 0,05$) entre colores. La mayor concentración de fenoles totales se encuentra en el color anaranjado, seguido por el rojo y el amarillo (917,05; 799,35 y 442,02 mg AGE/g de muestra). Para la cuantificación de flavonoides totales el mayor contenido se encuentra en el color rojo, seguido por el anaranjado y el amarillo (2,184; 1,185 y 0,867 mg QE/g de muestra). En cuanto a los taninos totales, el mayor contenido se encuentra en el color rojo seguido por el anaranjado y el amarillo (342,92; 333,77 y 291,53 mg ATE/g de muestra). Con respecto a la capacidad antioxidante por los métodos DPPH y ABTS, el mayor contenido se encuentra en el color anaranjado, seguido por el rojo y amarillo (3928,226; 3286,163 y 2500,887 $\mu\text{M TE/g}$ de muestra), (622,92; 608,15 y 587,01 $\mu\text{M TE/g}$ de muestra).

Palabras clave: *Tropaeolum majus L.*, fenoles, flavonoides, taninos, capacidad antioxidante.

EVALUATION OF PHENOLIC COMPOUNDS AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF THREE COLOR PETAL CRESS (*Tropaeolum majus L.*)

ABSTRACT

The content of phenolic compounds and antioxidant capacity in three colors of petals cress (*Tropaeolum majus L.*) was evaluated. Petals colors red cress, orange and yellow were dried at room temperature; then they were conditioned for extracting its bioactive components, which were quantified showing significant difference ($p < 0.05$) between colors. The highest concentration of total phenols is in the orange color, followed by red and yellow (917.05; 799.35 and 442.02 mg AGE/g sample). For quantification of total flavonoids, the highest content is in the red, followed by orange and yellow (2.184; 1.185 and 0.867 mg QE /g sample). As for the total tannins, the highest content is in the red followed by orange and yellow (342.92; 333.77 and 291.53 mg ATE/g sample). With respect to the antioxidant capacity by DPPH and ABTS methods, the highest content is in the orange color, followed

a Escuela Académico Profesional de Ingeniería Agroindustrial, Facultad de Ciencias Aplicadas, Universidad Nacional del Centro del Perú, quispe_miguelangel@hotmail.com

b Facultad de Ingeniería en Industrias Alimentarias, Universidad Nacional del Centro del Perú.

by red and yellow (3928.226; 3286.163 and 2500.887 $\mu\text{M TE/g sample}$), (622.92; 608.15 and 587.01 $\mu\text{M TE/g sample}$).

Key words: *Tropaeolum majus L.*, phenols, flavonoids, tannins, antioxidant capacity.

INTRODUCCIÓN

El mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) es también conocido como capuchina, chaguinha, chagas y flor de sangre; pertenece a la diversidad primaria de América del Sur, se encuentra exclusivamente en Colombia, Brasil y Perú.

Presenta un alto contenido de vitamina C, isotiocianatos, antocianinas, compuestos fenólicos: flavonoides, taninos. Estos compuestos fenólicos poseen una estructura química especialmente adecuada para ejercer una acción antioxidante. Además, debido a su reactividad, se encuentran en la mayoría de los casos combinadas con un ácido orgánico, un azúcar o bien, con ellas mismas para formar un polímero; están asociados con características sensoriales (color, sabor y astringencia), características nutrimentales y otras propiedades. Las flores de coloración pálida contienen menos polifenoles (blanca y lila claro) siendo su capacidad antioxidante menor¹.

Tras un estudio a las flores de dalia se las consideró como un alimento funcional porque aportan compuestos fenólicos, especialmente las de coloración oscura, ya que presentaron la más alta composición fenólica y capacidad antioxidante².

Muchas de estas flores contienen en sus pétalos componentes saludables y a su vez nos proporcionan calorías³. Esta funcionalidad se debe sobre todo a su capacidad antioxidante⁴ por contener elementos que en rosas se relacionan con compuestos fenólicos⁵ y en capuchina con isotiocianatos. Aunque la información aún es escasa, estos fitoquímicos serían protectores no necesarios para sobrevivir pero sí favorables para reducir el riesgo de padecer enfermedades coronarias y cancerígenas⁶.

Entre los métodos más aplicados para la determinación de la capacidad antioxidante están el ABTS y DPPH ambos presentan buena estabilidad en ciertas condiciones, aunque también muestran diferencias. El DPPH es un radical libre que puede obtenerse directamente sin una preparación previa, mientras que el ABTS tiene que ser generado tras una reacción que puede ser química, enzimática, o también electroquímica⁷. La complejidad de la mezcla de compuestos en un extracto, muchas veces requiere de condiciones especiales para poder medir la capacidad antioxidante, por esta razón existen varios métodos para su determinación⁸.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Se trabajó con tres colores de pétalos de mastuerzo (rojo, anaranjado y amarillo), figura 1 provenientes del anexo de Chipocayo, provincia de Tarma, departamento de Junín.



Figura 1. Flores de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) (a) color rojo, (b) color anaranjado, (c) color amarillo.

Obtención del extracto de pétalos del mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*)

El extracto es constituido exclusivamente de los pétalos de la flor para tal fin se prosiguió el diagrama de flujo siguiente (figura 2):

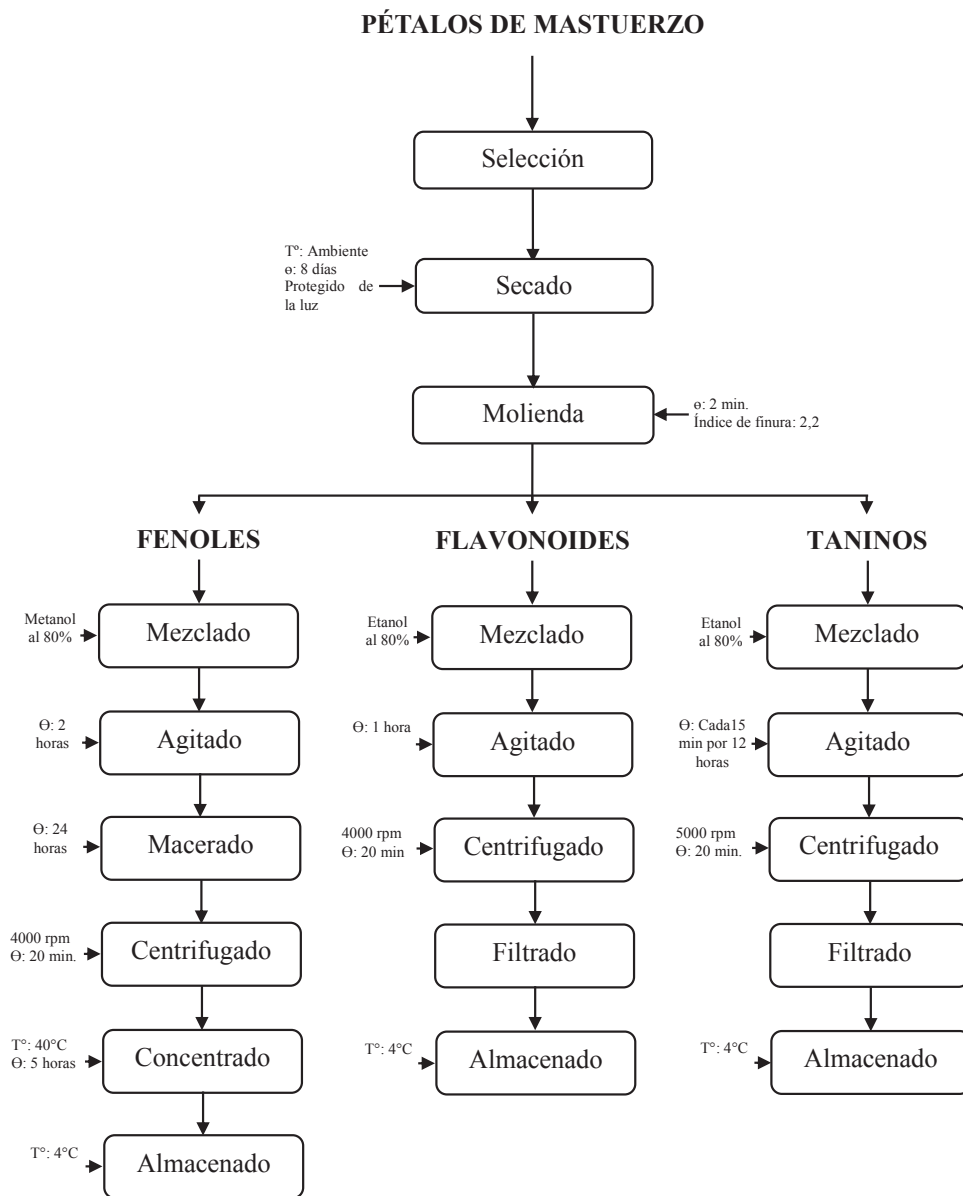


Figura 2. Diagrama de flujo de la obtención de los extractos de los pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) para el análisis de fenoles, flavonoides y taninos totales.

Cuantificación de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante

Se cuantificó los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante, para lo cual se realizó una curva estándar para cada análisis con reactivos y protocolos validados.

Cuantificación de compuestos fenólicos

Fenoles totales⁹

Flavonoides totales¹⁰

Taninos totales¹¹

Determinación de la capacidad antioxidante

Método DPPH¹²

Método ABTS¹³

Análisis estadístico.

Para la evaluación estadística se utilizó un DCA cuyo análisis de varianza se trabajó con 0,05 de significancia; al encontrar diferencia significativa ($p < 0,05$) se procedió a realizar la prueba de comparación de medias de Tukey. Los datos fueron procesados con la ayuda de los programas estadísticos Minitab y la hoja de cálculo Microsoft Excel 2010.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN**Cuantificación de los compuestos fenólicos de los tres colores de pétalos del mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*)**

La cuantificación de los compuestos fenólicos de los colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) se efectuaron sobre extractos etanólicos y/o metanólicos de pétalos secos según los protocolos indicados.

Cuantificación de fenoles totales

Este método se basa en la reacción del extracto metanólico de los pétalos de mastuerzo con el Folin-Ciocalteu. Los resultados se reportan en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido de fenoles totales, flavonoides y taninos en los tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*).

Componentes	Color amarillo	Color anaranjado	Color rojo
Fenoles totales (mg AGE/g de muestra)	442,02±5,09 ^b	917,05±10,36 ^a	799,35±10,77 ^a
Flavonoides totales (mg QE/g de muestra)	0,867±0,022 ^b	1,185±0,025 ^b	2,184±0,022 ^a
Taninos totales (mg ATE/g de muestra)	291,53±5,63 ^b	333,77±9,75 ^a	342,92±24,26 ^a

Valores con diferentes letras (a y b) dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 3 repeticiones ± desviación estándar.

En la tabla 1 se reporta los resultados de las concentraciones de fenoles totales expresados en mg de ácido gálico equivalente/g de muestra; en la misma línea de investigación Gracia¹⁴ reporta un contenido de $221,481 \pm 0,630$ mg de AGE/g de muestra para el extracto de la flor de manita; Tarhan *et al.*¹⁵, en las flores de *Curcubita pepo* señalan valores de 189 mg AGE/g de muestra cuyos valores se encuentran muy por debajo de los resultados obtenidos; esto se debe a la diferencia de colores de pétalos, pero que evidencian la presencia de compuestos fenólicos. En el caso de los flavonoides totales están expresados en mg de quercetina equivalente/g de muestra; Souto *et al.*¹⁶, encontró valores de 250,97; 134,76 y 123,83 mg QE/100 g de muestra para flores rojas, anaranjadas y amarillas de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*); estos resultados se encuentran cercanos a los obtenidos en la investigación. Finalmente, en el caso de los taninos totales están expresados en mg de ácido tánico equivalente/g de muestra; Márcia De Matos¹⁷ reportó el análisis de las flores de caléndula cuyos resultados en porcentaje son valores entre 10,4 y 11,2% del total; a diferencia de éstos los taninos totales de los pétalos de mastuerzo presentaron mayor contenido con valores que figuran entre 29,15% a 34,29% para los tres colores evaluados.

Determinación de la capacidad antioxidante de los tres colores de pétalos del mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*)

La caracterización de la capacidad antioxidante de los tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) se efectuó sobre extractos metanólicos de pétalos secos. Los resultados se han valorado con respecto al Trolox, utilizando dos metodologías: DPPH y ABTS, tal como se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Capacidad antioxidante por DPPH y ABTS de los extractos de pétalos de tres variedades de flor de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*).

Componentes	Color amarillo	Color anaranjado	Color rojo
Método DPPH ($\mu\text{M TE/g}$ de muestra)	$3286,163 \pm 9,00^b$	$3928,226 \pm 0,00^a$	$2500,887 \pm 49,30^c$
Método ABTS ($\mu\text{M TE/g}$ de muestra)	$587,01 \pm 1,04^b$	$622,92 \pm 0,54^a$	$608,15 \pm 12,33^a$

Valores con diferentes letras (a, b y c) dentro de cada columna denotan significancia en la prueba de Tukey ($p < 0,05$), valores promedio de 3 repeticiones \pm desviación estándar.

En la tabla 2 se reporta los resultados de la capacidad antioxidante de los tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) expresados en μM de Trolox equivalente/g de muestra, donde se puede apreciar que existe diferencia estadística ($p < 0,05$).

Con respecto al método por DPPH, en trabajos similares se obtuvo resultados de $1507 \pm 86,2$ y $2651 \pm 93,5$ $\mu\text{M TE/g}$ de muestra en el análisis a las hojas y tallos del guanandí (*Calophyllum brasiliense*)¹⁸, estos valores se encuentran por debajo de los obtenidos en la investigación

con respecto al color rojo, anaranjado y amarillo. Para el caso del método por ABTS, en investigaciones similares se analizó las hojas del limoncillo donde se reportó un valor de 142,8 $\mu\text{M TE/g}$ extracto¹⁹; este resultado es menor a los obtenidos en esta investigación.

Con el ABTS se puede medir los compuestos de naturaleza lipofílica como hidrofílica, mientras que el DPPH solo puede disolverse en medio orgánico, el primero es el más indicado para ensayos de compuestos coloreados, reduciendo posibilidades de interferencias de compuestos coloreados que absorben en la región del visible o compuestos resultantes de una reacción secundaria¹². Los resultados obtenidos con DPPH y ABTS permiten alcanzar conclusiones prácticamente similares, ya que en ambos casos los pétalos de mastuerzo de color anaranjado obtuvieron resultados mayores, sin embargo al método ABTS es el más viable para el análisis de la capacidad antioxidante los diferentes extractos coloreados de los pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*).

CONCLUSIONES

- Se determinó que existe diferencia entre los colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*), con respecto al contenido de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante.
- Con respecto a la cuantificación de fenoles totales en los pétalos de mastuerzo la mayor concentración se encuentra en el color anaranjado con 917,05, seguido por el rojo con 799,35 y el amarillo con 442,02 mg AGE/g de muestra. En cuanto a la cuantificación de flavonoides totales el mayor contenido se encuentra en el color rojo con 2,184, seguido por el anaranjado con 1,185 y el amarillo con 0,867 mg QE/g de muestra. En lo que se refiere a la cuantificación de taninos totales, el mayor contenido se tiene en el color rojo con 342,92, seguido por el anaranjado con 333,77 y finalmente, el amarillo con 291,53 mg ATE/g de muestra.
- En cuanto a la capacidad antioxidante por método de DPPH se obtuvo que la mayor capacidad antioxidante se encuentra en el color anaranjado con 3928,226, seguido por el amarillo con 3286,163 y el rojo con 2500,887 $\mu\text{M TE/g}$ de muestra; con respecto al método ABTS se reportó que el color anaranjado tiene 622,92, seguido por el rojo con 608,15 y finalmente, el amarillo con 587,01 $\mu\text{M TE/g}$ de muestra.
- La valoración del contenido de fenoles totales, flavonoides, taninos y capacidad antioxidante en los tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*) podría constituir una alternativa de uso en la industria farmacéutica y alimentaria.

AGRADECIMIENTO

Los autores expresamos nuestro agradecimiento a Dios. Al Instituto de Investigación de la UNCP, a la Facultad de Ciencias Aplicadas de la UNCP y a los Fondos del Canon Minero administrados por la Universidad Nacional del Centro del Perú.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Shindo, E. Saito, M. Sekiya, "Antioxidative activity of de flower of *Torenia fournieri*",

- Revista de Medicinas Naturales*, 2007; 62(10): 247-258.
2. E. Lara, O. Martín, P. Osorio, L. Barrera, J. Sánchez, S. Bautista, “Actividad antioxidante composición nutrimental y funcional de flores comestibles de dalia”, *Revista Chapingo Serie Horticultura*, 2014; 20(1): 101-116.
 3. H. Friedman, “*Tropaeolum majus* L. as edible flowers growth and postharvest handling”, *Advances in Horticultural Science Journal's*, 2005; 19(1): 3-8.
 4. A. Vidal, A. Fallarero, E. Silva, A. Mara, A. De Lima, R. Pavan, et. al, “Composición química y actividad antioxidante del alga marina roja *Bryothamnion triquetrum* (S.G.Gmelin) Howe”, *Revista Brasileña de Ciencias Farmacéuticas*, 2006; 42(4): 589-600.
 5. T. Vanderjagt, R. Ghattas, D. Vanderjagt, M. Crossey, R. Glew, “Comparison of the total antioxidant content of 30 widely used medicinal plants of New México”, *Journal Life Sci*, 2002; 70(9): 1035-1040.
 6. N. Carazo, “Actividad antioxidante de los pétalos de flores comestibles”, presentación oral, VI Congreso Ibérico de Ciencias Hortícolas y XII Congreso Nacional de Ciencias Hortícolas, Barcelona - España, 2005.
 7. M. Arnao, “Some methodological problems in the determination of antioxidant activity using chromogen radicals: a practical case”, *Trends in Food Science & Tecnology*, 2000; 11(11): 419-421.
 8. R. Prior, X. Wu, K. Schaich, “Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements”, *Journal of the Agricultural and Food Chemistry*, 2005; 53(10): 4290-4302.
 9. L. Palomino, C. García, J. Gil, B. Rojano, D. Durango, “Determinación del contenido de fenoles y evaluación de la actividad antioxidante de propóleos recolectados en el departamento de Antioquia (Colombia)”, *Journal Vitae*, 2009; 16(3): 388-395.
 10. G. Pilco, “Comprobación del efecto adelgazante de la tintura de apio (*Apium graveolens*) y el perejil (*Petroselinum sativum*) en voluntarios con sobrepeso”, tesis para optar el título de Químico Farmacéutico, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, 119, 2012.
 11. Lastra, E. Rodríguez, H. Ponce de León, M. González, “Método analítico para la cuantificación de taninos en el extracto acuoso de romerillo”, *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 2000; 5(1): 17-22.
 12. E. Kuskoski, A. Asuero, A. Troncoso, J. Mancini-Filho, R. Fett, “Aplicación de diversos métodos químicos para determinar actividad antioxidante en pulpa de frutos”, *Revista Brasileña de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 2005; 25(4):726-732.
 13. M. Arnao, A. Cano, M. Acosta, “The hydrophilic and lipophilic contribution to total antioxidant activity”, *Food Chemistry*, 2001; 73(11): 239-244.
 14. M. Gracia, http://www.uaq.mx/investigacion/difusion/veranos/memorias-2007/56_1UAQGarciaNava.pdf (último acceso 17 de diciembre 2014).
 15. L. Tarhan, H. Kayali, R. Urek, “In vitro antioxidant properties of *Curcubita pepo* L. male and female flowers extracts”, *Plant Foods for Human Nutrition*, 2007; 62(2): 49-51.
 16. W. Souto, J. Alves, L. Cavalcante, “Capuchina (*Tropaeolum majus* L.)”, primera edición, Editorial Kiron, Brasilia, Brasil, 2012, 64.

17. A. Márcia De Matos, “Avaliação do potencial antibacteriano de *Calendula officinalis* (*Asteraceae*) para seu emprego como fitoterápico”, tesis para optar el título de Doctor en Ciencias, Universidad Federal de Paraná, 11, 2005.
18. A. Mesa, “Actividad antioxidante y contenido de fenoles totales de algunas especies del género *Calophyllum*”, *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 2010; 15(2): 13-26.
19. B. Montoya, J. Lemeshko, A. López, A. Pareja, R. Torres, “Actividad antioxidante de algunos extractos vegetales”, *Journal Vitae*, 2003; 10(2): 72-79.

PELÍCULAS CONDUCTORAS DE ALMIDÓN DE YUCA (CASSAVA) COMO MATERIAL PARA UN ACUMULADOR ELECTROQUÍMICO DE CARGA (BATERÍA)

Álvaro Arrieta Almario^{*a}, Andrés Jaramillo Muñoz^b, Manuel Palencia Luna^c

RESUMEN

En la actualidad, existe la necesidad de desarrollar nuevos dispositivos capaces de almacenar energía, que sean ligeros, flexibles y amigables con el medio ambiente. En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de películas delgadas a base de almidón de yuca (cassava) y películas delgadas de polipirrol; las cuales fueron utilizadas en el desarrollo de un acumulador electroquímico. Las películas de almidón fueron preparadas a partir de almidón nativo de yuca y la adición de plastificantes y perclorato de litio. Por otro lado, las películas de polipirrol (PPy) fueron dopadas con Índigo Carmín (IC) y ácido p-toluensulfónico (pTS) y se sintetizaron electroquímicamente en una celda electroquímica de tres electrodos (trabajo, referencia y auxiliar). La caracterización se llevó a cabo empleando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Los resultados indican un buen comportamiento electroquímico de las películas delgadas de almidón, con conductividades aproximadas de $3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ y una buena actividad redox que permite la acumulación de carga en el dispositivo armado.

Palabras clave: Batería polimérica, electrodos de polipirrol, almidón de yuca.

CONDUCTIVE FILMS FROM CASSAVA STARCH AS MATERIAL FOR AN ELECTROCHEMICAL ACCUMULATOR (BATTERY)

ABSTRACT

Currently, there is a need to develop new devices capable of storing energy, which are lightweight, flexible and friendly to the environment. In this paper we present the synthesis and characterization of cassava starch films and polypyrrole films, which were used in the development of an electrochemical battery. The starch films were synthesized chemically from native cassava starch adding plasticizers and lithium perchlorate. Moreover, polypyrrole films were doped with p-toluenesulfonic acid (pTS) and Indigo Carmin (IC) and synthesized electrochemically in an electrochemical cell of three electrodes (working, reference and auxiliary). The characterization was carried out using electrochemical techniques of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate excellent electrochemical behavior of starch films with conductivities of approximately

^{*a} Departamento de Biología y Química, Facultad de Educación y Ciencias, Universidad de Sucre, Cra 28 No. 5- 267 Barrio Plaza Roja, Sincelejo- Colombia. e-mail: alvaroangel.arrieta@gmail.com

^b GINA Grupo de Investigación en Nanocompuestos Avanzados, Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT), Facultad de Ingeniería (FI), Universidad de Concepción (UdeC), Edmundo Larenas 270 (exterior), Casilla 160-C, Concepción, Chile.

^c Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

$3 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ and a good redox activity which allow the accumulation of charge in the device assembly.

Key words: Polymeric battery, polypyrrole electrodes, starch films.

INTRODUCCIÓN

Como una manera de contribuir con el desarrollo de tecnologías limpias e independizarse de las fuentes petroquímicas, se está llevando a cabo investigaciones encaminadas hacia la producción y almacenamiento de energía con fuentes alternativas y utilizando nuevos materiales biodegradables, además de mejorar el futuro energético y los problemas de contaminación que ocasionan la producción de energía¹. En este sentido podemos ver que la tecnología de las baterías tiene un futuro promisorio en el camino hacia la sostenibilidad, siendo el desarrollo de baterías poliméricas, las que recientemente han ganado mayor interés por la comunidad científica y la industria, principalmente por la posibilidad de fabricar dispositivos flexibles y amigables con el medio ambiente^{1,2}.

Es común utilizar el almidón en la elaboración de biopelículas para empaques comestibles, pero han surgido también investigaciones encaminadas hacia el desarrollo y estudio de las propiedades conductoras que este material puede llegar a adquirir^{3,4}. Los estudios que se han hecho como biopolímero conductor (conductor iónico sólido) han atraído la atención porque se obtienen propiedades eléctricas y mecánicas favorables para su utilización como material conductor y semiconductor y además, porque el almidón es un polímero natural, abundante, renovable, económico y biodegradable⁵.

La conducción en este biopolímero se debe a la movilidad iónica; es decir, el transporte de carga tiene lugar mediante el salto de los iones a posiciones vecinas accesibles en la estructura del material⁶, y es esta capacidad de conducir la electricidad, lo que hace a los biopolímeros conductores muy atractivos para el desarrollo de nuevas tecnologías, es el caso de los acumuladores electroquímicos de carga^{7,8}.

El propósito principal por el cual se ha llevado a cabo este trabajo, es desarrollar un acumulador electroquímico de carga, empleando como medio electrolítico sólido un polímero conductor de almidón de yuca y películas de polipirrol. En general los polímeros biodegradables requieren componentes que aporten características de humectación, plasticidad, lubricación, extensión, conductividad y resistencia, entre otros. Por ello, fue necesario hacer la síntesis de las películas de almidón a través de la adición de algunos agentes (glutaraldehído, glicerol y polietilenglicol). De otra parte, se sintetizó las películas de polipirrol (PPy) con los contra aniones (pTS) e (IC), y se realizó la caracterización electroquímica de cada uno de estos materiales empleando las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), para evaluar su desempeño como materiales con potencial para ser utilizados en un acumulador electroquímico de carga.

PARTE EXPERIMENTAL

El almidón de yuca fue extraído mediante el método tradicional, que comprende las operaciones básicas de lavado, pelado, rallado, decantación, secado y molienda. La calidad del producto fue evaluada mediante la norma técnica ISO 6647. El glicerol (GLY), glutaraldehído (GLU), polietilenglicol (PEG) y perclorato de litio (LP) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. Para la preparación de las biopelículas fue necesario adecuar el agua aumentándole su pH hasta 9. La adición de GLY, GLU, PEG y LP, se realizó a temperatura ambiente y agitación constante. Las disoluciones fueron calentadas a una temperatura controlada de $75 \pm 1,0$ °C durante 15 min y luego fueron vertidas en bandejas de teflón, para calentarlas en una estufa a 70°C durante 48 h. En esta investigación se empleó tres mezclas diferentes cambiando la concentración de LP (0 gr, 1,5 gr, 3,0 gr), debido principalmente a que estas proporcionan excelentes propiedades eléctricas descritas en investigaciones anteriores⁴.

Para la síntesis electroquímica del polipirrol (electrodos para el acumulador), se empleó la cronoamperometría sobre una placa de acero inoxidable pulido de dimensión 2 cm x 2 cm. Las películas de polímero se electrodepositaron sobre estas placas. Las películas de PPy/pTS fueron sintetizadas a partir de una disolución de 0,1 mol l⁻¹ de pirrol y 0,1 mol l⁻¹ de pTS. El proceso de polimerización se llevó a cabo a temperatura ambiente a un potencial de 0,8 V durante 5000 s, empleando un electrodo de referencia de calomel KCl saturado, y como contraelectrodo y sustrato se utilizó placas de acero inoxidable de 2 cm x 2 cm.

Una vez sintetizadas las películas delgadas de PPy, éstas fueron lavadas con agua ultrapura (Milli-Q) y luego introducidas en una solución 0,1 mol l⁻¹ LiClO₄ para la polarización de los electrodos. Este proceso fue llevado a cabo a un potencial de 0,5 V durante un tiempo de 600 s, convirtiendo la película de PPy/pTS en una película totalmente oxidada (cátodo). Por otro lado, las películas de PPy con índigo carmín (PPy/IC) fueron sintetizadas mediante un procedimiento similar al descrito para las películas de PPy/pTS, con la única diferencia de que para estas películas la polarización fue llevada a cabo a -1,3 V durante un tiempo de 600 s, lo que nos permitió tener una película totalmente reducida (ánodo).

Las celdas utilizada para la caracterización de las películas, tanto para la voltametría cíclica como para la espectroscopía de impedancia, consistió en una celda para muestras sólidas compuestas por dos láminas de acero inoxidable de 2 cm x 2 cm, fijadas en placas de acrílico que se cierran por un sistema de tuercas. Para realizar las medidas, las películas fueron cortadas en muestras de 1 cm x 1 cm (1 cm²) y colocadas entre las láminas de acero del porta muestras. Para la técnica de VC se escogió una ventana de potencial de -2 V a 2 V, y una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. Para las medidas de EIE se utilizó un rango de frecuencia de 100 kHz a 100 mHz y una amplitud de 10 mVrms. Todos los potenciales fueron medidos en relación con el potencial de circuito abierto (OCP) de -0,022V. Con el fin de mejorar la resolución de los procesos rédox en los voltamogramas; éstos fueron analizados mediante un tratamiento de señales conocido como “Nonlinear curve Fitting”, lo cual permitió ajustar la posición y la anchura de los picos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Preparación de las películas de almidón

Durante el proceso de obtención de las películas delgadas de almidón, fue observado que las condiciones ambientales de humedad afectan significativamente a las películas de almidón, haciéndolas más flexibles a mayor humedad en los primeros 3 días. En el momento en que las películas de almidón son preparadas tienen un comportamiento flexible, que se le atribuye a la adición de plastificante (glicerol), debido a la capacidad que tiene éste de reducir los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de glucosa del almidón y de aumentar el espacio entre las moléculas^{9,10}.

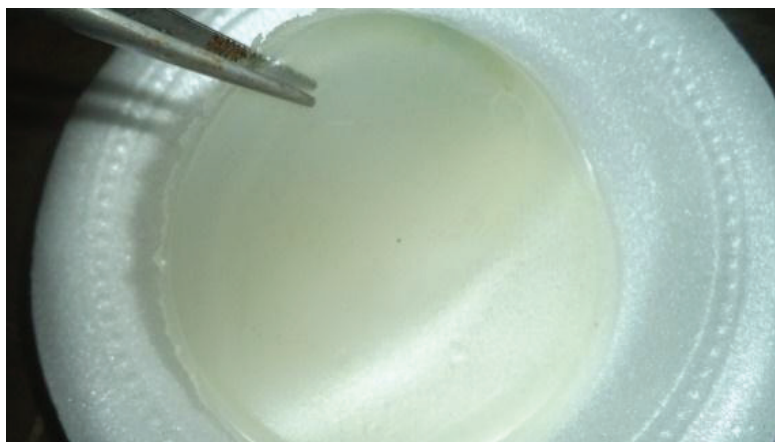


Figura 1. Fotografía de una película de almidón de yuca.

Una vez preparadas las biopelículas presentan una apariencia transparente como se puede apreciar en la figura 1, pero a partir del tercer día éstas toman un color amarillento y opaco, además de que exudan un líquido sobre su superficie; esto es, quizás, debido al exceso en la concentración de plastificante, lo cual provoca la separación de las fases y la exclusión física de dicha sustancia¹¹.

Síntesis electroquímica de las películas de polipirrol

Durante el proceso de electropolimerización de las películas delgada de PPy, se generó curvas cronoamperométricas, las cuales son típicas en este tipo de procesos. En la figura 2, se presenta la curva de electropolimerización cronoamperométrica de una película de PPy/pTS; en esta se observan tres zonas; una primera zona (zona I) que corresponde al aumento abrupto de la corriente atribuido a procesos como la oxidación de los electrodos metálicos, debido al medio acuoso y a la oxidación de los monómeros. Un segundo proceso (zona II) donde tiene lugar el fenómeno de nucleación del polímero (adherencia del polipirrol sobre el electrodo de acero) y finalmente un tercer proceso debido al crecimiento gradual de la película de polipirrol (zona III).

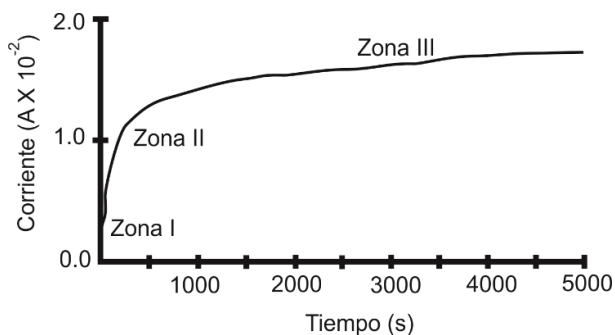


Figura 2. Cronoamperograma de la electropolimerización de polipirrol (PPy) dopada con pTS (PPy/pTS) a un potencial de 0,8 V durante 5000 s.

Los espesores para las películas de pirrol dopadas con pTS fueron aproximadamente de 48.5 μm , mientras que para las películas de pirrol dopadas con IC los espesores fueron aproximadamente a 47,68 μm . Los espesores se determinaron a partir de la siguiente ecuación. (1), correspondiente a la derivada de la primera ley de Faraday:

$$d = \frac{QM}{2F\rho M} \quad (1)$$

Donde Q es la carga específica por unidad de área polimerizada, M es la masa molar del pirrol ($67 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$), F la constante de Faraday y ρM la densidad másica del pirrol (1500 kgm^{-3}). Esto implica una proporcionalidad directa entre la carga consumida y la cantidad de polímero depositado, asumiendo que en el proceso está implicado un mecanismo de 2 electrones de la molécula de monómero¹² y que la eficiencia de la corriente es 100%.

Al momento de la electropolimerización, el polipirrol depositado se va oxidando a medida que crece más polímero sobre él, es decir, después de la electropolimerización el polipirrol obtenido queda en un estado levemente oxidado. El polipirrol como material electroactivo puede ser oxidado o reducido alcanzando diferentes estados redox. Esta propiedad es importante en la aplicación de este material como electrodo, debido a que permite oxidarlo o reducirlo pudiendo ser utilizado como ánodo o cátodo. Al mantener la película de polipirrol en un potencial negativo de voltaje, ésta es reducida; en el caso de aplicar un potencial positivo de voltaje, es oxidada. Por ello, al aplicar potenciales negativos a las películas de PPy/IC, los cronoamperogramas comienzan con corrientes negativas y van evolucionando hacia corrientes cero, momento en el cual indica que la película se ha reducido totalmente. Caso contrario para los potenciales positivos aplicados a las películas de PPy/pTS, en este caso los cronoamperogramas comienzan con corrientes positivas y van aumentando hasta llegar a una corriente cero, lo que indica el estado de oxidación completo de la película. La utilización de esta propiedad ha sido reportada en la literatura por otros autores para generar baterías a partir de polipirrol y los dopante IC y pTS^{13, 14}.

Análisis de VC y EIE de las películas de almidón de yuca

La caracterización voltamétrica se empleó para estudiar el comportamiento electroquímico de las películas conductoras de almidón; es decir, para observar los ciclos de oxidación y reducción que se presentan. El análisis electroquímico de las películas delgadas de almidón fue realizado para cada una de las mezclas utilizadas, para las películas de almidón preparadas como blanco (con solo un componente) y las sustancias puras. Como resultado de este estudio, se observó una ausencia de electroactividad con movimiento de cargas (no farádico) en las películas preparadas solo con almidón (figura 3a). Cuando se prepararon películas de almidón con alguno de los componentes (glicerol, polietilenglicol o perclorato de litio) las voltametrías registradas mostraron un proceso rédox en las películas. En la figura 3b se presenta como ejemplo la repuesta de una película de almidón con glicerol. Sin embargo, cuando se hizo este mismo análisis sobre cada uno de los componentes de manera independiente, no se observó ningún tipo de actividad rédox.

Este comportamiento puede ser debido a que la adición de componentes en las películas delgadas de almidón genera una reacomodación de las cadenas poliméricas produciendo posibles cambios en la estructura y por ende en sus propiedades electroquímicas³.

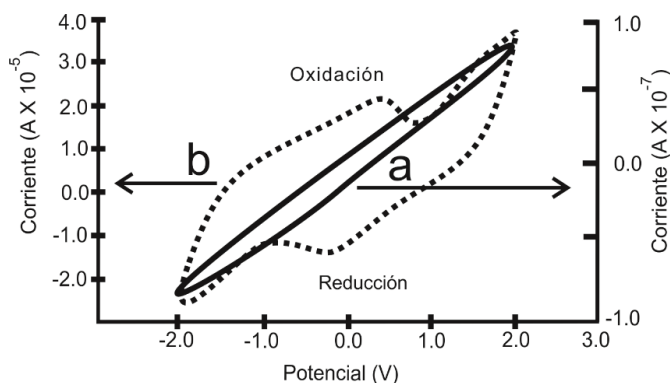


Figura 3. Voltamogramas de películas de almidón: (a) sin aditivos y (b) almidón más glicerol.

En los voltamogramas de las películas delgadas de almidón elaboradas con todos los componentes, se observó que a medida que aumenta la cantidad de éstos, los picos correspondientes a los procesos de oxidación y reducción se registran más agudos, quizás debido a un aumento de las interacciones entre las moléculas de los aditivos y la cadena polimérica de almidón.

Para analizar la estabilidad electroquímica de las películas, se evaluó su comportamiento voltamétrico durante 10 días seguidos y se observó cambios en su comportamiento hasta el sexto día. Los voltamogramas registrados en los primeros días muestran picos anchos y poco definidos, mientras que a partir del sexto día en adelante, las curvas registradas no

presentaron cambios (medidos hasta 10 días); los picos se presentan mejor definidos y con mayor intensidad. Este fenómeno puede ser debido a que las películas recién sintetizadas pasan por un proceso de acomodamiento de carga en la matriz polimérica, lo cual genera una mayor eficiencia en el transporte de éstas, lo que explica la mayor intensidad en las señales y el cambio de la electroactividad (figura 4).

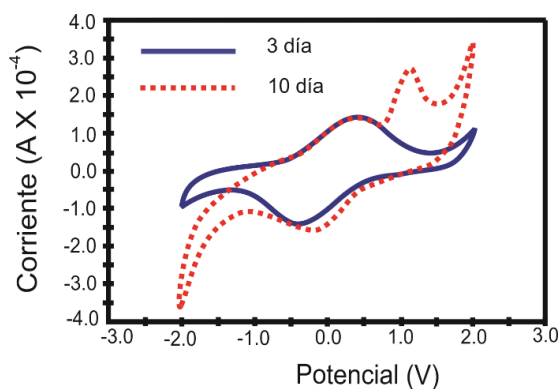


Figura 4. Voltamograma de películas de almidón con plastificante medidas en diferentes días de haber sido sintetizadas.

Por otra parte, al realizar el análisis de EIE a las películas preparadas con almidón y sin aditivos, se observó una alta resistencia eléctrica ($6,50 \times 10^6$ ohm). Mientras que las películas preparadas con todos los aditivos (glicerol, glutaraldehído y polietilenglicol), mostraron una disminución de la resistencia eléctrica en dos órdenes de magnitud ($8,69 \times 10^4$ ohm) con respecto a la preparada sin ellos. A partir de los espectros de impedancia se determinó los datos de resistencia utilizando para ello el intercepto de las curvas en el eje Z_{re} , debido a que la parte real de Z es simplemente R . En las películas preparadas con almidón, aditivos y perclorato de litio la resistencia eléctrica bajó cuatro órdenes de magnitud respecto a la que contiene sólo almidón ($1,59 \times 10^2$ ohm); las conductividades de estas películas varió en un rango de $1,28 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a $8,61 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Este cambio significativo de la conductividad eléctrica es debido a que los aditivos mejoran las propiedades de transporte de carga en la matriz polimérica y en el caso del perclorato de litio, la naturaleza iónica de esta sal hace que la conductividad se incremente drásticamente⁷.

Adicionalmente, el análisis de EIE mostró algunas diferencias en los mecanismos de transporte de carga de las distintas películas estudiadas. Las películas preparadas con aditivos, mostraron un comportamiento semejante a las sintetizadas sólo con almidón. En la figura 5 se presenta el comportamiento de la película de almidón con los aditivos (figura 5a) y el de la película de almidón con aditivos y perclorato de litio (figura 5b). Las películas preparadas con almidón y aditivos (figura 5a), mostraron un mecanismo de tipo resistivo, compuesto por una resistencia debida al paso de electrones del sustrato a la película y un elemento de fase constante producto, posiblemente, de la formación de capacitancia generadas por

rugosidades o superficies heterogéneas en la película R(Q). Este cambio en el mecanismo de transporte es evidencia de que la adición de sal de litio aumenta la conductividad y la cinética de movimiento de cargas en la matriz polimérica debido a la presencia de iones. Sin embargo, las películas preparadas con aditivos y iones de litio presentaron un comportamiento drásticamente diferente, mostrando un mecanismo formado por una resistencia; debida al paso de electrones del sustrato a la película, conectada en serie a una sistema capacitivo en paralelo con una resistencia y una resistencia de Warburg; R(C[RW]), producidas por las resistencias de paso de las cargas a través de la matriz polimérica (figura 5b) y la acumulación de carga en las cadenas poliméricas.

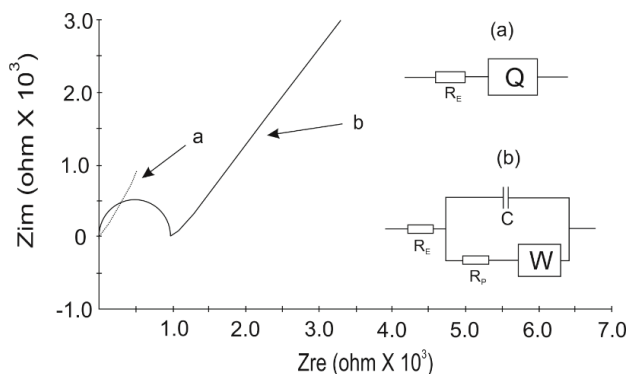


Figura 5. Diagramas de Nyquist y Circuito Equivalente: (a) película de almidón con aditivos y (b) película de almidón con aditivos y litio.

Análisis de VC y EIE de las películas de polipirrol

En cuanto al análisis de VC de los electrodos de polipirrol realizados en una solución 0,1 M de LiClO₄, se pudo observar claramente dos procesos rédox, tanto para las películas de PPy/pTS (figura 6 a) y las de PPy/IC (figura 6 b). En ambos casos se observa un proceso de oxidación en la onda anódica.

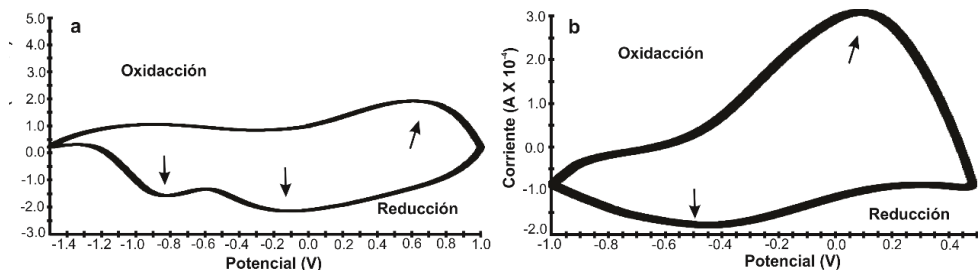
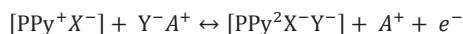
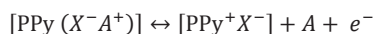


Figura 6. Voltamograma película de a) PPy/pTSy b) PPy/IC.

En la onda catódica de la película delgada de PPy/pTS, se puede observar los dos procesos bien definidos y que corresponden a dos procesos de reducción de PPy reportados en la literatura⁹. De la misma forma, en los voltamogramas de las películas de PPy/IC la onda anódica muestra un proceso de reducción de las cadenas de polipirrol. En la zona catódica, en ambos casos se observó picos anchos, debidos a la oxidación de las películas. La naturaleza de los procesos electroquímicos que tienen lugar durante la oxidación/reducción de las películas de pirrol no ha sido aún determinado, aunque se puede interpretar con el modelo del polarón/bipolarón, según el cual la oxidación parcial de la cadena polimérica conduce a la formación de un polarón, es decir, una asociación de un electrón no localizado y una carga positiva. Al eliminar un segundo electrón (segunda oxidación) de la misma sección de cadena polimérica, puede formarse un segundo polarón independiente del ya existente, o puede ocurrir que se elimine el electrón deslocalizado para formar un dicatión o bipolarón. Durante el primer proceso de oxidación/reducción, que tiene lugar a más bajo potencial, el anión dopante se encuentra atrapado en la matriz polimérica, de modo que para mantener la electroneutralidad, el polímero intercambia cationes con el medio. En el segundo proceso de oxidación/reducción de la película, la matriz polimérica intercambia aniones con el medio y así mantiene su electroneutralidad⁹. El mecanismo propuesto se puede representar de la siguiente manera.



Los resultados de EIE realizado a las películas delgadas de pirrol y que se muestran en la figura 7, describe un mecanismo de transferencia de iones equivalente a un circuito resistivo capacitivo para el cátodo y con tendencia más capacitiva para el ánodo. Lo que comprueba que ambos materiales son apropiados para ser empleado como electrodos del acumulador.

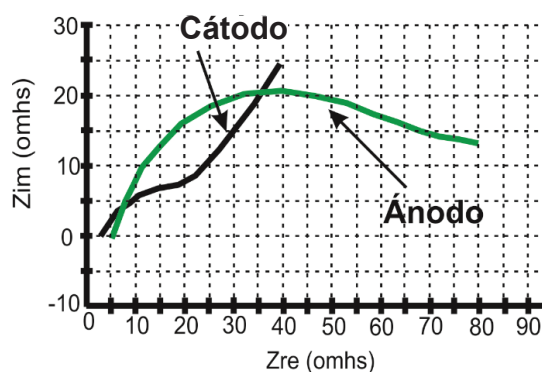


Figura 7. Espectros de EIE de las películas de PPy/pTS (cátodo) y PPy/IC (ánodo).

CONCLUSIONES

Mediante el desarrollo de este trabajo, se obtuvieron películas poliméricas delgadas con propiedades conductoras que variaron en un rango de $1,28 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ a $8,61 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ clasificándolo de acuerdo a la escala de conductividad como materiales semiconductores. Por otro lado, presentaron comportamiento estable y homogéneo.

Para los ensayos de VC realizados a las películas delgadas de almidón se detalla la presencia de procesos redox (oxidación y reducción) que permite la acumulación de carga en el dispositivo armado; estos picos de potenciales se ven más definidos y estables a los 10 días de su elaboración. Con esto se garantiza la buena funcionalidad de estas películas como electrolito sólido polimérico del acumulador. De la misma manera, los mecanismos de transferencia de carga cambian de resistivo/capacitivo a netamente resistivo según la composición del biopolímero, y se debe a la movilidad iónica del litio en la matriz del polímero. Los electrodos de pirrol dopado con pTS e IC al igual que las películas delgadas de almidón, presentan propiedades redox que permite su oxidación y reducción reversible lo que muestra su excelente comportamiento como electrodos.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen el soporte financiero brindado por la Universidad Pontificia Bolivariana – Montería y la Gobernación de Córdoba bajo el convenio No. 753 -2013 “Desarrollo de Integración Tecnológica de Recursos Energéticos Renovables en Sistemas Productivos Agrícolas y Agroindustriales Montería, Córdoba, Caribe” BPIN No. 2012000100026. Y a CONICYT-PCHA/Doctorado Nacional/2014-63140015

BIBLIOGRAFÍA

1. J. Padilla, R. García, A.J. Fernández, A. Urbina, “Polímeros conductores Su papel en un desarrollo energético sostenible”, Primera edición, Editorial Reverté, Barcelona, España, 2012, 51.
2. L. Sultana, M.M. Rahman, J. Wang, C. Wang, G.G. Wallace, H.K. Liu, *Electrochim. Acta*, **2012**; 83: 209.
3. A. Arrieta, M. Palencia, *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **2016**; 36: 1.
4. A.A. Arrieta, P. Gañan, S. Márquez, R. Zuluaga, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**; 22:1170.
5. Y.V. García, P.B. Zamudio, L.A. Bello, C.A. Romero, J. Solorza, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2011**; 3: 125.
6. F. Gray, “Solid Polymer Electrolytes, Fundamental and Technological Applications”, University of St. Andrews, VCH Publishers, 1991, 92.
7. J.M. Prabaharan, S. Radhakrishna, *Solid State Ionics*, **1997**; 104: 267.
8. F.D. Eramo, T.F. Otero, *Cerámica y Vidrio*, **2000**; 39: 377.
9. P.M. Forssell, P. Myllarinen, G.K. Moates, R. Parker, *Carbohydr. Polym.*, 1999; 39: 43.
10. P. Myllarinen, R. Seppala, P. Forssell, *Carbohydr. Polym.*, **2002**; 50: 355.
11. R. Velasco, M. Enriquez, A. Torres, L. Palacios, J. Ruales, *Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial*, **2012**; 10: 152.

12. A.A. Arrieta, R.L. Vieira, *J. Chil. Chem. Soc.*, **2006**; 51: 971.
13. I. Sultana, M.M. Rahman, J. Wang, G. Wang, G.G. Wallace, H.L. Kun, *Solid State Ionics*, **2012**; 215: 29.
14. I. Sultana, M.M. Rahman, S.Li, J. Wang, C. Wang, G.G. Wallace, H.L. Liu, *Electrochim. Acta*, **2012**; 60: 201.

ANÁLISIS ESTRUCTURAL RMN 1D Y 2D DEL 1 – FENIL – 3 – METIL – 2 – PIRAZOLÍN – 5 – ONA – 4 – ETOXICARBONIL. CÁLCULO DE CONSTANTE DE FUERZA Y LONGITUD DE ENLACE DEL PAR U-O EN EL COMPLEJO DE URANILO

Sergio Zamorano^{1*}, Juan Camus¹, Esteban Pizarro¹

RESUMEN

Se ha realizado el análisis estructural del 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona-4-etoxicarbonil (PirC₂) mediante dos técnicas de RMN bidimensional, la HSQC y la HMBC, las que ayudaron a dilucidar la interacción entre los átomos de carbono e hidrógeno presentes en la molécula orgánica. Se hizo interaccionar este compuesto con una sal de uranilo con el fin de probar la posible formación del respectivo compuesto complejo. Utilizando el espectro vibracional se logró determinar la constante de fuerza y la longitud del enlace de los átomos de uranio y oxígeno en el UO₂²⁺ presente en el complejo, utilizando el modelo de Badger modificado por Jones.

Palabras clave: Derivados de la pirazolona, espectroscopía RMN 1D y 2D

STRUCTURAL ANALYSIS NMR 1 D AND 2D OF THE 1 -PHENYL - 3 - METHYL - 2 - PIRAZOLIN - 5 - ONA - 4 - ETOXICARBONIL. CALCULATION OF FORCE CONSTANT AND THE BOND LENGTH OF THE PAIR U-O IN THE URANYL COMPLEX

ABSTRACT

There has been structural analysis of 1-phenyl-3-methyl-2-pirazolin-5-one-4-etoxicarbonil (PirC₂) by means of two techniques of two-dimensional NMR, the HSQC and HMBC, which helped to elucidate the interaction between the atoms of carbon and hydrogen present in the organic molecule. It was interacted this compound with a salt of uranyl in order to test the possible formation of the respective complex compound. Using the vibrational spectrum was possible to determine the force constant and the bond length of the uranium and oxygen atoms at the UO₂²⁺ present in the complex, using the model of Badger modified by Jones.

Key words: Pirazoline derivatives, 1D and 2D NMR spectroscopy

INTRODUCCIÓN

En trabajos anteriores indicamos que la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona (pirazolona) posee tres tautómeros, CH, OH y NH que permiten obtener diferentes derivados, que hemos llamado PirC₄, PirC₆, PirC₈, y PirC₁₂. Con el derivado oxigenado PirC₄ se sintetizó y

¹ Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Carvallo N°270, Universidad de Playa Ancha, Valparaíso, Chile

* szamoran@upla.cl

caracterizó un compuesto complejo con el uranilo¹, similarmente, con el derivado sulfurado se publicó recientemente otro trabajo² y con los demás derivados (PirC₆, PirC₈, PirC₁₂) se sintetizó complejos con el Cu(II) y vanadilo³⁻⁷, por ser estos últimos paramagnéticos, se pudo caracterizar⁸ mediante la espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR).

La síntesis de todos los derivados se realizó a partir del 1-fenil-3- metil-2-pirazolín-5-ona. El derivado PirC₂ se obtuvo haciéndolo reaccionar con cloroformiato de etilo, el PirC₄ con cloroformiato de butilo, el PirC₆ con 1-bromoheptano, el PirC₈ con bromooctano y el PirC₁₂ con 1-bromodecano. La conformación espacial de cada uno de estos derivados de la pirazolona permite proponer la formación de compuestos complejos usando átomos donores de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, presentes en ellos, dando como resultado diversas configuraciones espaciales (tetragonal, pentagonal, hexagonal bipiramidal, etc.); es decir, se pueden obtener complejos con números de coordinación 4,5 y 6.

Todos los derivados de la pirazolona han sido estudiados usando diversas técnicas instrumentales, tales como la espectroscopía infrarroja, la técnicas homonucleares de espectroscopía RMN COSY y NOESY, conjuntamente con los experimentos heteronucleares de RMN HMBC, que nos permitió tener un amplio panorama de los desplazamientos químicos de los protones, en el primer caso, y la correlación a dos o tres enlaces de distancia entre núcleos distintos (H¹ y C¹³), en el segundo caso, para verificar la diferentes estructuras propuestas de los derivados de la pirazolona sintetizados.

Rodríguez y Martínez⁹ estudiaron el espectro vibracional de diferentes complejos de uranilo y propusieron un desarrollo matemático simplificado, usando como base la expresión de Bagder¹⁰, modificada por Jones¹¹, para calcular la constante de fuerza y la longitud de enlace de los átomos de uranio y oxígeno en el UO₂⁺⁺. Observaron que en los complejos del uranilo aparecen tres bandas de absorción, que denominaron $\bar{\nu}_1$ vibración de alargamiento simétrico, $\bar{\nu}_2$ vibración de flexión simétrica y $\bar{\nu}_3$ vibración de alargamiento antisimétrico, donde $\bar{\nu}_1$ puede aparecer en la región de 800-900 cm⁻¹, $\bar{\nu}_2$ y $\bar{\nu}_3$ aparecen en las regiones 250-270 cm⁻¹ y 900-1000 cm⁻¹, respectivamente. Observaron, además, que existe una relación lineal entre la fuerza de enlace y la frecuencia vibracional del ion uranilo, así como también entre la distancia de enlace U=O y la frecuencia vibracional del ion uranilo. Calculando las constantes de fuerza y las distancias de enlace, con las mayores frecuencias de vibración (entre 900 y 979 cm⁻¹), para compuestos complejos y sales simples obtuvieron valores similares a los reportados por diversos investigadores¹².

En este trabajo continuamos con la línea de investigación para complementar la serie con la formación del PirC₂ que se obtuvo haciendo reaccionar la pirazolona con el cloroformiato de etilo⁷. De manera similar a los casos anteriores, hemos utilizado este producto para obtener un compuesto de coordinación con el uranilo y para verificar su presencia en el compuesto de coordinación utilizamos datos de la espectroscopía IR con los cuales calculamos la distancia de enlace U-O y la respectiva constante de fuerza, en base a la relación de Bagder modificada por Jones.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y métodos

Síntesis del PirC₂.

En 50 ml de dioxano se disolvió 10 mmoles de 1-fenil-3-metil-2-pirazolin-5-ona a los que se agregó 15 mmoles de Ca(OH)₂. Se calentó suavemente agitando continuamente durante 1 hora. Una vez enfriada la solución se agregó 11 mmoles de cloroformiato de etilo; se refluxa durante 2 horas hasta que tome color rosado. Se enfrió mezclando hielo picado con 100 ml de HCl 3N. Se agitó vigorosamente durante media hora. Se filtró el precipitado resultante, se secó y luego se recrystalizó, disolviendo en alcohol etílico absoluto. Los cristales resultantes son de color blanco. (Rend.: 39,43%).

Síntesis del complejo [UO₂(Pir-C₂)₂]

Se disolvió 50,00 mg de PirC₂ en 25 ml de alcohol etílico absoluto. A la solución resultante se agregó 43,10 mg de acetato de uranilo y 17,07 mg de bicarbonato de sodio, disueltos en 1 ml de H₂O y 3 ml de etanol. La solución resultante se sometió a reflujo durante 1 hora. Se obtuvo una solución anaranjada, que se dejó en el refrigerador a 5°C durante una semana. Se obtuvo cristales de color naranja rojizo. (Rend. 49,97%)

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los carbonos se marcan de manera correlativa con números del 1 al 13 y los hidrógenos se designan con letras minúsculas de la “a” a la “h”; por ejemplo, en el caso del PirC₂, la numeración se muestra en la figura 1.

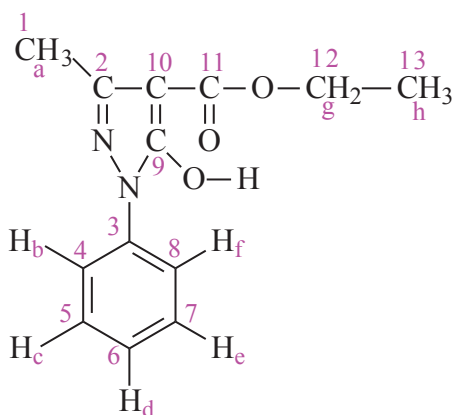


Figura 1. Estructura y numeración correlativa de carbonos e hidrógenos en la PirC₂

El análisis químico elemental se realizó utilizando un equipo Fisons EA-1108 (CHNS-O). Para la molécula PirC₂ (C₁₃H₁₄N₂O₃), se obtuvo que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno, teórico/ experimentales son: 63,41 / 63,53; 5,73/5,80; y 11,37 / 11,42, respectivamente.

En el caso del complejo UO₂²⁺ con PirC₂ (C₂₆H₂₆N₄O₆UO₂) se tiene que los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno, teórico/ experimentales son: 41,06 / 41,53; 3,45/3,80; y 7,36 / 7,42, respectivamente.

Los resultados de la espectroscopía IR, registrados en un espectrofotómetro IR-Brucker FT-IR con ventanas de KBr en rango 4000-200 cm⁻¹, son los siguientes: las bandas más importantes se encuentran agrupadas en el anillo del pirazol que aparecen a los 1529,6 cm⁻¹; la parte aromática aparece a los 3056,2 y 790,0 cm⁻¹. La banda del OH aparece a los 3435,3 cm⁻¹

Utilizando los datos entregados por los espectros IR, se realizó los cálculos de la constante de fuerza y de la longitud de enlace U=O en el uranilo presente en el complejo UO₂(Pir-C₂)₂. Los valores de la frecuencia de elongación simétrica y asimétrica, nos permitió calcular la constante de fuerza del enlace uranio-oxígeno del uranilo para luego determinar la distancia del enlace mediante la relación de Badger⁽⁹⁾, modificada por Jones.

En los complejos de uranilo se observa tres bandas de absorción: la vibración de elongación simétrica, la vibración de flexión simétrica y la vibración de elongación asimétrica.

Los valores obtenidos del espectro IR, para el número de onda de vibración de elongación simétrica y asimétrica del uranilo son respectivamente: $\bar{\nu}_1=832,7$ cm⁻¹ y $\bar{\nu}_3=931,4$ cm⁻¹. Estos valores no solo indican el número de onda para las vibraciones, sino que también demuestran la presencia de uranilo en el complejo.

El cálculo de la frecuencia de elongación simétrica (ν_1) se realizó de acuerdo con la siguiente relación:

$$\nu_1 = c \bar{\nu}_1$$

$$c = \text{velocidad de la luz} = 2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

De aquí se tiene que

$$\nu_1 = 2,9979 \times 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \times 832,7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 = 2,4963 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Conociendo los valores de ν_1 y m_r ($2,4892 \times 10^{-23}$ gramos) del enlace químico U=O, se puede calcular la constante de fuerza k , de acuerdo con la siguiente relación:

$$2,4963 \times 10^{13} s^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{2,4892 \times 10^{-23} g}}$$

$$k = 6,1256 \times 10^5 \frac{g}{s^2}$$

Dado que $1 \text{ dina} = 1 \frac{g \times cm}{s^2}$, entonces k se puede expresar en dinas/cm

$$k = 6,1256 \times 10^5 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}}$$

Utilizando la expresión matemática de Badger, modificada por Jones, se puede determinar la distancia del enlace uranio-oxígeno:

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \left(6,1256 \frac{\text{milidina}}{\text{\AA}}\right)^{-1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \frac{1}{1,8297} \left(\frac{\text{\AA}}{\text{milidina}}\right)^{1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 0,5902(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \frac{(\text{\AA})^{1/3}}{(\text{milidina})^{1/3}} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,7602 \text{\AA}$$

El cálculo de la frecuencia de elongación asimétrica $\bar{\nu}_3$ para obtener la distancia de enlace U-O, se realiza de acuerdo con los siguientes cálculos:

$$\nu_3 = 2,9979 \times 10^{10} \frac{cm}{s} \times 931,4 cm^{-1}$$

$$\nu_3 = 2,7922 \times 10^{13} s^{-1}$$

$$2,7922 \times 10^{13} se g^{-1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{2,49 \times 10^{-23} g}}$$

$$k = 7,6639 \times 10^5 \frac{g}{s^2}$$

$$k = 7,6639 \frac{\text{milidinas}}{\text{\AA}}$$

$$R_{U-O} = 1,08(\text{milidina})^{1/3}(\text{\AA})^{2/3} \times \left(7,6639 \frac{\text{milidina}}{\text{\AA}}\right)^{-1/3} + 1,17\text{\AA}$$

$$R_{U-O} = 1,7178 \text{\AA}$$

Estos valores de distancias de enlace y constantes de fuerza, calculados con datos de la espectroscopia IR son muy cercanos a los valores conocidos del uranilo en sus sales simples.

En los espectros RMN ^1H se observa claramente la existencia de tres tipos de protones: alifáticos, aromáticos y de tipo OH (cuando corresponde), estos se ven afectados cuando el ligando se une al metal para formar el complejo.

El protón CH_3 pirazolónico o protón H_a , en el ligando posee un desplazamiento químico a 2,40 ppm, mientras que en el complejo a 2,41 ppm, este protón se presenta en forma de singlete en el espectro.

Para los protones de la parte aromática de ambos compuesto se puede decir que: el par de protones H_c y H_e tienen un desplazamiento de 7,44 ppm en el ligando y de 7,56 ppm en el complejo, esto ya que ambos son equivalentes y se presentan como duplete. Los protones H_b y H_f poseen un desplazamiento químico de 7,77 ppm en el ligando y a 8,28 ppm también son equivalentes y se presentan como duplete. El protón H_d posee un desplazamiento químico a los 7,28 ppm en el ligando y a los 7,32 ppm en el complejo y se presenta como triplete.

El protón alifático H_g del CH_2 posee un valor de desplazamiento químico (en el ligando) de 4,37 ppm y en el complejo se desplaza a campo bajo a los 4,80 ppm. El protón H_h correspondiente al grupo CH_3 alifático posee un valor de desplazamiento químico de 1,39 ppm en el ligando y en el complejo aparece a 1,49 ppm.

El grupo OH, en el ligando tiene un desplazamiento químico de 10,09 ppm, no se observa en el espectro del complejo, lo que indica la unión entre el átomo de oxígeno del ligando y el átomo de uranio del uranilo. Todos estos datos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Espectroscopia RMN ^1H del ligando PirC_2 y su complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, en ppm.

Grupo Asignado	d (ppm) PirC_2	d (ppm) $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$	Δ ppm	Protón
CH_3 (pirazolónico)	2,40	2,41	0,01	a
C – H (Aromático)	7,77 [#]	8,28 [#]	0,51	b
C – H (Aromático)	7,44 [*]	7,56 [*]	0,12	c
C – H (Aromático)	7,28	7,32	0,04	d
C – H (Aromático)	7,44 [*]	7,56 [*]	0,12	e
C – H (Aromático)	7,77 [#]	8,28 [#]	0,51	f
CH_2 (Alifático)	4,37	4,80	0,43	g
CH_3 (Alifático)	1,39	1,49	0,10	h
O – H	10,09	----	----	---

*,# Hidrógenos equivalentes

En la tabla 2 se presentan los datos de la espectroscopía RMN de ^{13}C , se observa que ambos CH_3 , del anillo pirazolónico y el alifático, absorben a 14,55 ppm en el ligando y a 15,56 ppm en el complejo. El CH_2 alifático absorbe a 60,79 ppm en el ligando y en el complejo a 62,56 ppm.

De los carbonos cuaternarios, 4 absorben entre los 167,42 y 137,69 ppm en el ligando, y en el complejo lo hacen entre los 172,19 y 139,11 ppm. Mientras que el que presenta enlace de tipo $\text{C}=\text{C}$ absorbe a 93,84 ppm en el ligando y a 94,36 ppm en el complejo.

El anillo bencénico absorbe entre 129,25 y 121,29 ppm en el ligando, mientras que en el complejo lo hace entre 129,26 y 120,77 ppm.

Tabla 2. Espectroscopía RMN ^{13}C del ligando PirC_2 y su complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, en ppm

Tipo de enlace	d (ppm) PirC_2	d (ppm) $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$	Δ ppm	Carbono
CH_3 Anillo pirazol	14,55	15,56	1,01	1
$\text{C}=\text{N}$ (c)	148,63	148,39	0,24	2
$\text{C}-\text{N}$ (c)	137,69	139,11	1,42	3
CH aromático	121,29 [#]	120,77 [#]	0,52	4
CH aromático	129,25*	129,26*	0,01	5
CH aromático	126,88	125,65	1,23	6
CH aromático	129,25*	129,26*	0,01	7
CH aromático	121,29 [#]	120,77 [#]	0,52	8
$\text{C}-\text{OH}$ (c)	157,61	167,02	9,41	9
$\text{C}=\text{C}$ (c)	93,84	94,36	0,52	10
COO (c)	167,42	172,19	4,77	11
CH_2 alifático	60,79	62,56	1,77	12
CH_3 alifático	14,55	14,69	0,14	13

#, *: Carbonos equivalente

Los espectros HSQC, de las figuras 2 y 3, muestran las señales de los carbonos que se encuentran unidos directamente a un protón.

La figura 2 muestra a campo alto la señal del C_{13} y su unión directa con el Hh, a los 14,69 ppm para el carbono y 1,49 ppm para el hidrógeno.

Luego se observa la señal perteneciente al H_a que se encuentra enlazado al C_1 , cuyos desplazamientos químicos son 2,41 ppm y 15,56 ppm, respectivamente. Otra señal que aparece es la de la unión entre el C_{12} y el H_g , que poseen desplazamientos químicos de 62,56 ppm para el carbono y 4,80 ppm para el protón.

La figura 3 presenta el espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 4, 5, 6, 7 y 8 y protones b, c, d, e, y f.

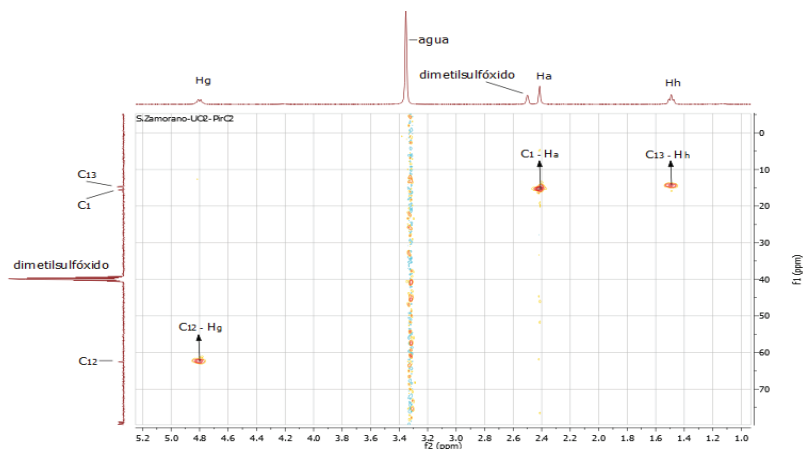


Figura 2. Espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 1, 12, 13 y protones a, g, h.

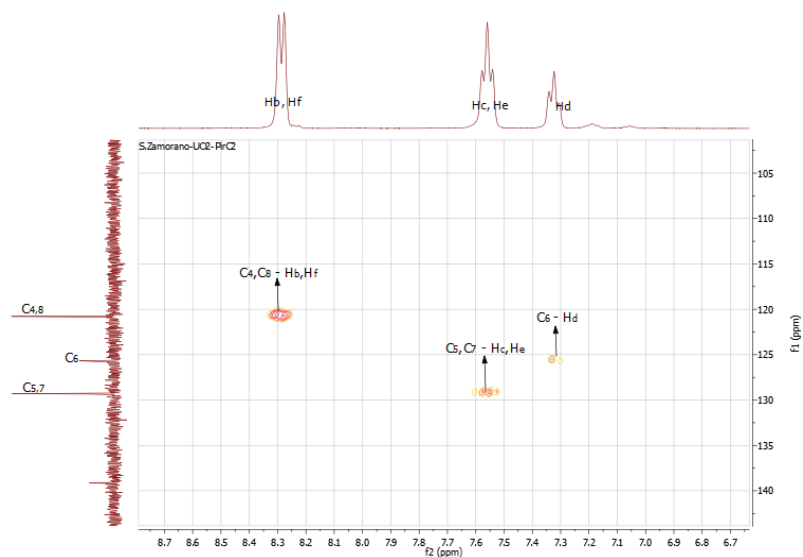


Figura 3. Espectro HSQC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para carbonos 4, 5, 6, 7 y 8 y protones b, c, d, e, y f

En la figura 4 se presenta el espectro HMBC de $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$, para la zona alifática.

La señal para C_1 y H_a indica acoplamiento de éstos, sin embargo el H_a también interacciona con el C_{10} que se encuentra a 3 enlaces de distancia.

Para el C_{13} y el H_h la señal también indica acoplamiento, y además se observa que el mismo

protón posee una interacción con el C_{12} , el cual se encuentra a 2 enlaces de distancia.

Otro acoplamiento es el que indica la señal para el C_{12} y el H_g , y se observa también que el H_g tiene interacción con el C_{13} , el que se encuentra a 2 enlaces de distancia del protón.

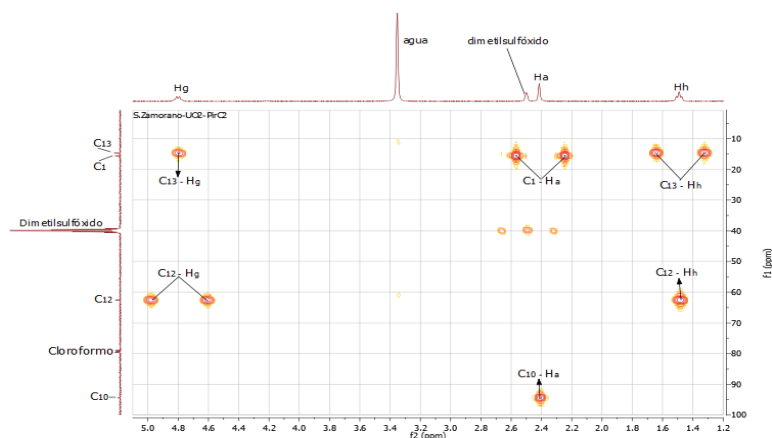


Figura 4. Espectro HMBC de $UO_2(PiC_2)_2$, para la zona alifática

Los espectros HMBC, que se muestran en las figuras 5 y 6 ponen en evidencia la relación entre carbonos y protones que se encuentren a 2 o 3 enlaces de distancia.

En la figura 5 se muestran aquellas señales que corresponden a las interacciones entre los carbonos 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 y los protones b, c, d, e y f.

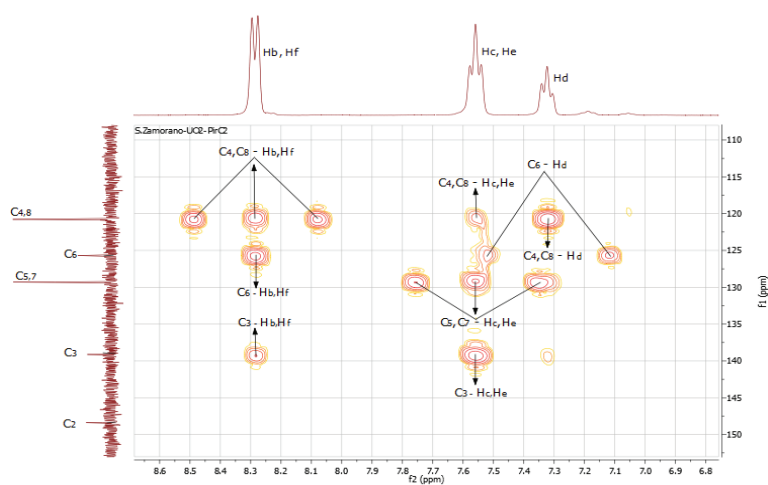


Figura 5. Espectro HMBC para el anillo benzénico del $UO_2(PiC_2)_2$

La figura 5 muestra la ampliación del espectro HMBC del complejo $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$ para dilucidar de una mejor forma la información que entrega éste respecto al anillo bencénico.

Las señales correspondientes para el C_4 , C_8 y H_b , H_f , indican el acoplamiento entre los carbonos y los protones, además de una interacción entre los protones y los carbonos opuestos, es decir, que el H_b interacciona con el C_8 y el H_f con el C_4 . Luego se observa que el C_3 también interacciona con este par de protones.

Para los protones H_c y H_e existe una señal de acoplamiento con C_5 y C_7 , y otra que muestra la interacción de los protones con los carbonos alternos. Además, se encuentra las señales de interacción entre los protones antes nombrados con C_3 , C_4 y C_8 , los que se encuentran a 3 enlaces de distancia.

La figura 6 muestra, además, las interacciones de C_{11} y C_2 con los H_g y H_a , respectivamente. La interacción del H_g se efectúa a 3 enlaces de distancia, mientras que la del H_a , a 2 enlaces de distancia.

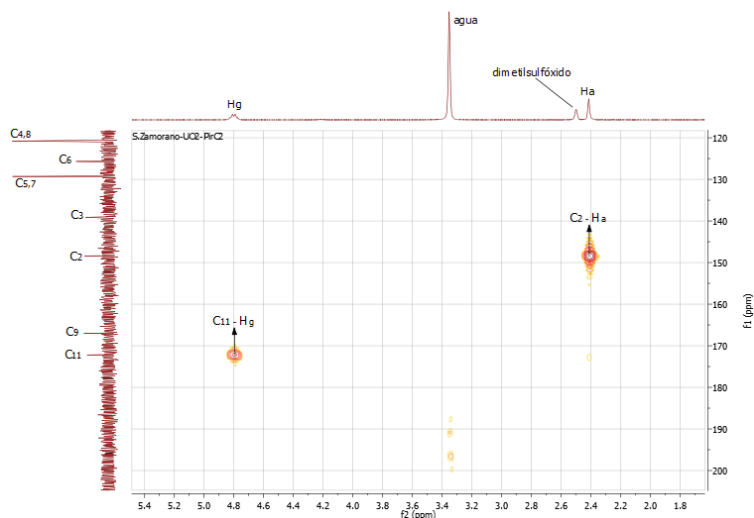


Figura 6. Espectro HMBC para los carbonos 11 y 2, y los protones a y g del $\text{UO}_2(\text{PirC}_2)_2$.

CONCLUSIONES

Se sintetizó dos compuestos: un derivado de la 1- fenil-3- metil-2-pirazolín--5-ona que contienen átomos donadores de oxígeno, y un compuesto de coordinación con uranilo, los que fueron caracterizados mediante los espectros IR y de RMN mono y bidimensionales, y además, mediante el análisis químico elemental. En el compuesto de coordinación del uranilo se procedió a calcular los valores de distancias de enlace U-O y sus constantes de fuerza, calculados con datos de la espectroscopía IR que resultaron ser muy cercanos a los valores

conocidos del uranilo en sus sales simples. Se propone una estructura tipo quelato, para el compuesto de coordinación sintetizado de tipo $[\text{UO}_2\text{-O}_4]^{10}$.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Zamorano, J. Camus. Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados oxigenados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2013; 79 (3): 265-271.
2. S. Zamorano, J. Camus. Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados sulfurados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante. *Rev. Soc. Quím. Perú*. 2015; 81(1): 24-32.
3. S. Zamorano, J. Camus, A. Meghea. Síntesis y caracterización por EPR de complejos de cobre y vanadilo derivados de la pirazolona. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008; 74 (3): 182-189.
4. V. Berrueta, J. Cáceres y L. Cerda. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso, Chile: Universidad de Playa Ancha; 2009.
5. P. González. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2009.
6. C. Soto. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2010.
7. E. Pizarro. Seminario de Tesis para optar al título de Profesor de Química y al grado de Licenciado en Educación. Valparaíso. Chile: Universidad de Playa Ancha; 2013.
8. B. Kozlevcar, P. Segedin. Structural analysis of a Copper (II) coordination compounds and correlation with their magnetic properties. *Croatica Chemica Acta*. CCACA, 2008; 81 (2): 369-379.
9. Rodríguez, E. Martínez-Quiroz. Determinación por espectroscopía vibracional de la distancia y fuerza de enlace del par U-O en complejos de uranilo. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 1996; 40 (3): 115-121.
10. R. M. Bagder, The relation between the internuclear distances and force constants of molecules and its application to polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.* 1935; 3: 710-715.
11. L.H. Jones, Systematics in the vibrational spectra of uranyl complexes. *Spectrochim. Acta*, 1958; 10: 395-403.
12. S. P. McGlynn et al, The electronic structure, spectra, and magnetic properties of oxycations. III Ligation effects on the infrared spectrum of the uranyl ion. *J. Chem. Phys.* 1961; 35: 105-116.

CORRELACIÓN DE LA DEFORMACIÓN DE LOS PLANOS SUPERCONDUCTORES DE CuO_2 CON LA TEMPERATURA CRÍTICA SUPERCONDUCTORA

J.C. González^{*a}, J.W. Flores^b, L. De Los Santos V.^c y A. Bustamante^b

RESUMEN

En los materiales superconductores de óxido de cobre la transferencia interna de carga entre los planos superconductores de CuO_2 y los bloques de reserva de carga es un factor dominante que controla la temperatura crítica superconductora. Los planos superconductores de CuO_2 no son planos en un estricto sentido, sino que poseen cierta deformación, donde la posición del átomo de cobre Cu(2) y los átomos de oxígeno O(2) y O(3) no recaen en un mismo plano, la variación de sus posiciones está muy relacionada con los reemplazos atómicos en los planos superconductores de CuO_2 o en los bloques de reserva de carga. Por lo tanto, correlacionamos los efectos de las sustituciones en la celda unitaria canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, con respecto a la variación de la longitud y el ángulo de enlace entre los átomos de cobre Cu(2) y oxígeno O(2) y O(3) con la temperatura crítica superconductora a través del resultados obtenidos de refinamiento Rietveld de sus patrones de difracción de rayos X en polvo en muestras en polvo policristalinas de: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y0,90,Pr0,10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca,La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Palabras clave: Materiales de óxido de cobre superconductores, planos superconductores de CuO_2 , método Rietveld.

CORRELATION OF PUCKERED CuO_2 SUPERCONDUCTING PLANES WITH THE SUPERCONDUCTING CRITICAL TEMPERATURE

ABSTRACT

In copper oxide superconductor materials the internal charge transference between the superconducting planes of CuO_2 and the charge reservoir blocks, it is a key factor that controls the superconducting critical temperature. The superconducting planes of CuO_2 are not planes in a strict sense, the position of the Cu(2) atom and the O(2) and O(3) oxygen atoms are not lying in a same plane, the change of its positions are closely related to atomic replacements in the superconducting planes of CuO_2 or in the charge reservoir blocks. Therefore, we correlates the substitutions effects in the canonical unit cell of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ with regard to length and angle bond variation of copper and oxygen atoms with the superconducting critical temperature obtained by Rietveld refinement of X-ray diffraction patterns in polycrystalline

^{*a} Laboratorio de Física de Materiales e Ingeniería de Superficies, Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC), Jr. Medrano Silva 165, Lima 4, Perú, jcgonzalez@utec.edu.pe

^b Laboratorio de Cerámicas y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

^c Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge.

powder samples, such as: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Key words: Copper oxide superconducting materials, superconducting planes of CuO_2 , Rietveld method.

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura en los óxidos de cobre en 1986¹ provocó una enorme cantidad de investigación científica innovadora. Desde entonces, en estas casi tres décadas se ha aprendido mucho acerca de las nuevas formas de materia cuántica que se exhiben en estos sistemas de electrones fuertemente correlacionados. Pero se ha logrado tan sólo una comprensión cualitativa de la naturaleza del propio estado superconductor². Sin embargo, existen aún problemas no resueltos, los cuales incluyen la asombrosa complejidad del diagrama de fase, el protagonismo sin precedentes de diversas formas de fluctuaciones colectivas, y la simplicidad así como la falta de sensibilidad a los detalles del material en el estado 'normal' a temperaturas elevadas³.

Por otro lado, en el área de ciencia de los nuevos materiales, la sustitución de cationes y/o aniones juega un rol muy importante en la preparación de materiales superconductores de óxido de cobre⁴, por los posibles reemplazos aliovalentes de cationes y/o aniones en la celda unitaria. Estos reemplazos producen una presión química interna capaz de alterar la ocupancia y la posición de los átomos en los bloques de reserva de carga o en los planos superconductores de CuO_2 , debido principalmente a la diferencia en la valencia o radio iónico del catión o anión reemplazado⁵. Esta presión química posee una influencia directa sobre la temperatura crítica superconductor (Tc) y la posición de los átomos en los planos superconductores^{6,7}. Entonces, una mayor o menor transferencia interna de portadores de carga entre los planos superconductores de CuO_2 y los bloques de reserva de carga está directamente relacionado con la Tc, por tanto es claro que la transferencia de carga es un factor dominante que controla la Tc. Pero los planos superconductores de CuO_2 no son planos en el sentido estricto, sino que poseen cierta deformación debido a la diferente posición del átomo de cobre Cu(2) con respecto a los átomos de oxígeno O(2) y O(3) que lo rodean, por lo cual los reemplazos aliovalentes en la celda unitaria introducen una fuerte variación en la longitud y el ángulo de enlace entre dichos átomos (véase figura 1).

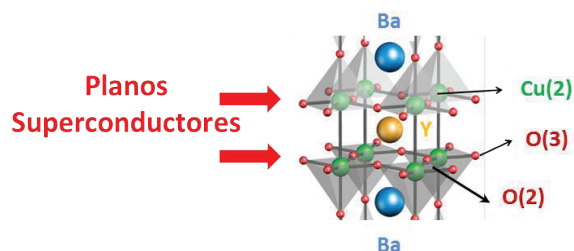


Figura 1. Vista parcial de la estructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ donde se hace énfasis en las posiciones de los átomos de Cu(2), O(2) y O(3). [Adaptado de la Ref. 4].

De otro lado, al analizar los espectros de difracción de rayos X con el método de refinamiento Rietveld no sólo nos ha permitido conocer la posición de los átomos en la celda unitaria sino también cuantificar las magnitudes de la longitud y el ángulo de enlace entre los átomos de Cu(2), O(2) y O(3)^{9,10}. Brevemente, el refinamiento por el método de Rietveld de un espectro de rayos X consiste en ajustar por mínimos cuadrados los parámetros estructurales, así como los experimentales, al perfil completo del difractograma en polvo^{10,11}. En el presente trabajo correlacionamos los efectos de las sustituciones catiónicas en la celda unitaria canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sobre las magnitudes estructurales de la longitud y el ángulo de enlace de los átomos de de Cu(2), O(2) y O(3) con la Tc analizadas a través del refinamiento Rietveld de sus espectros de rayos X en muestras en polvo policristalinas de: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}]$ $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon cuatro muestras por dos métodos distintos, a) reacción de estado sólido, tales como: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $[\text{Y}_{0.90}\text{Pr}_{0.10}]$ $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; y b) método sol-gel, tales como: $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Los detalles experimentales de formación de dichas fases se encuentran descritos en las referencias 8 al 12. Los espectros de rayos X fueron obtenidos a temperatura y presión normales por medio de un difractómetro Bruker en geometría Bragg-Brentano en un rango de $2\theta = 10^\circ$ a 80° grados y un paso de $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$. El haz de rayos X contenía las radiaciones Cu-K α 1 y Cu-K α 2 correspondiendo a las longitudes de onda de 1,5405 Å y 1,5443 Å, respectivamente, con una relación de intensidades igual a 0,50.

Los patrones de difracción en polvo fueron refinados mediante el método denominado refinamiento Rietveld por medio del programa FullProf¹³ versión 2.05 (Julio 2011). El fondo del espectro de rayos X en polvo fue refinado utilizando una ecuación polinómica de quinto grado. Para describir los perfiles de las reflexiones se utilizó una función pseudo-Voigt¹⁴. No se aplicaron correcciones por absorción o microabsorción. Los valores R (R_p , R_{wp} y R_{exp}) así como el parámetro χ^2 fueron utilizados como criterios numéricos de convergencia para el refinamiento. La definición de los parámetros R se encuentra descrita en la referencia 15. Para asegurar la convergencia de los parámetros estructurales, el refinamiento Rietveld fue realizado siguiendo el orden descrito en la referencia 16.

Las medidas magnéticas fueron realizadas en un magnetómetro del tipo MPMS (*Magnetic Property Measurement System*) con dispositivo SQUID de la firma Quantum Design aplicando un campo de intensidad magnética externo de decenas de Oersteds en un rango de temperaturas de 5 a 100 K para un proceso de medida denominado enfriamiento en campo nulo (Zero Field Cooling)¹⁷.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos X junto con el perfil calculado para la fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Simetría Pmmm). Observamos que los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 69,2$, $R_{wp} = 56,9$, $R_{exp} = 24,7$ y $\chi^2 = 5,308$, respectivamente. El valor de χ^2

obtenido no es cercano a uno debido a que en esta muestra se refinó cuantificando 3 fases: $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($17,0 \pm 1,19\%$), $\text{Sm}[\text{Sm}_{0,50}\text{Ba}_{0,50}]_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($78,63 \pm 1,84\%$), y CuO ($4,37 \pm 0,38\%$), donde observamos que la segunda fase presenta un desorden catiónico, denominado así por el reemplazo parcial del catión Sm^{3+} (radio iónico 1,13 Å) en el sitio de Ba^{2+} (radio iónico 1,38 Å), una situación que es usual encontrar en muestras superconductoras de óxido de cobre. La fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es isoestructural como la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por el reemplazo total de Sm^{3+} (radio iónico 1,13 Å) por Y^{3+} (radio iónico 0,95 Å). Para los cálculos de la deformación solamente se utilizó la fase de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, cuyos resultados más resaltantes del refinamiento se muestran en la tabla 1. Se obtiene que la coordenada fraccionaria z del átomo de oxígeno O(2) es menor con respecto a los átomos de Cu(2) y O(3), pero la posición del O(3) es mayor que los otros dos, por lo cual el ángulo de enlace entre Cu(2)-O(3)-Cu(2) es mayor en aproximadamente 11° con respecto al ángulo de enlace entre Cu(2)-O(2)-Cu(2).

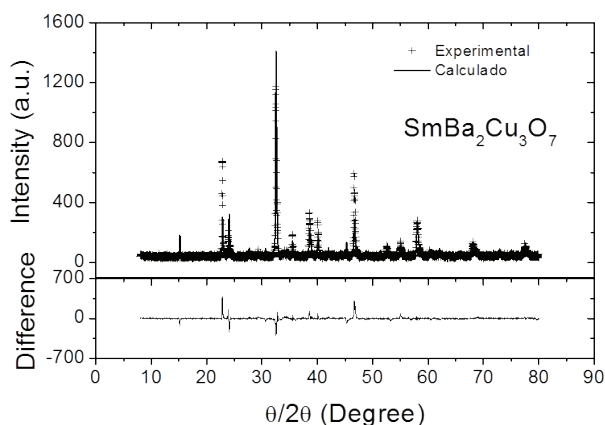


Figura 2. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R_p=69,2$, $R_{wp}=56,9$, $R_{exp}=24,7$ y $\chi^2=5,308$).

Tabla 1. Selección de parámetros refinados para la fase $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Posiciones atómicas (Å)	
Cu(2) (0, 0, z)	0,3594
O(2) (0,5, 0, z)	0,3183
O(3) (0, 0.5, z)	0,3626
Distancia (Å)	
Cu(2) – Cu(2)	3,2636
Angulo (Grados)	
Cu(2)-O(2)-Cu(2)	48,85°
Cu(2)-O(3)-Cu(2)	60,12°

Por otro lado, la figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X refinado para la muestra $[Y_{0,90}, Pr_{0,10}]Ba_2Cu_3O_7$ (Simetría Pmmm), donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 31,0$, $R_{wp} = 37,1$, $R_{exp} = 25,0$ y $\chi^2 = 2,20^9$. El valor de χ^2 obtenido es cercano a 1,0; esta muestra se refinó cuantificando tan solo una fase: $[Y_{0,90}, Pr_{0,10}]Ba_2Cu_3O_7$ ($100,0 \pm 1,40\%$). No se encontró trazas de presencia de la fase precursora de CuO, ni las fases espurias de $BaCuO_2$ o Y_2BaCuO_5 . Cabe resaltar en este óxido que el catión Pr^{3+} (radio iónico 1,16 Å) magnético reemplaza el 10% del sitio de Y^{3+} (radio iónico 0,95 Å), a diferencia del primer compuesto donde ambos átomos, Sm^{3+} e Y^{3+} son no magnéticos. Solamente ciertos parámetros refinados seleccionados se exponen en la tabla 2. Se mantiene una diferencia de aproximadamente 0,1 Å en la coordenada fraccionaria z del átomo de Cu(2) con respecto a los átomos de O(2) y O(3). La diferencia entre los ángulos de enlace es ahora cercana a 5°.

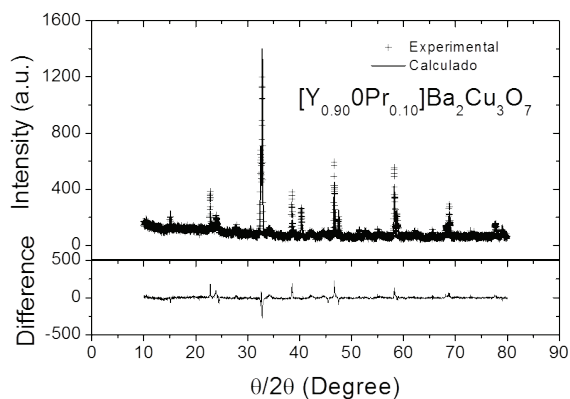


Figura 3. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (++++) de la muestra $[Y_{0,90}, Pr_{0,10}]Ba_2Cu_3O_7$ ($R_p = 31,0$, $R_{wp} = 37,1$, $R_{exp} = 25,0$ y $\chi^2 = 2,20^9$).

Tabla 2. Selección de parámetros refinados para la fase $[Ca,La]Ba_2Cu_3O_7$ ⁸.

Posiciones atómicas (Å)	
Cu(2) (0, 0, z)	0,3658
O(2) (0,5, 0, z)	0,3819
O(3) (0, 0,5, z)	0,3647
Distancia (Å)	
Cu(2) – Cu(2)	3,1285
Angulo (Grados)	
Cu(2)-O(2)-Cu(2)	62,60°
Cu(2)-O(3)-Cu(2)	57,89°

En la figura 4 se expone el patrón de rayos X refinado de la muestra $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Simetría $P4/mmm$), donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p=46,9$, $R_{wp}=35,1$, $R_{exp}=34,8$ y $\chi^2=1,022$ ⁸. Esta estructura ha estabilizado en una fase tetragonal ($P4/mmm$) a diferencia de las dos primeras que estabilizaron en una fase ortorrómbica ($Pmmm$), al incorporar cationes de Ca^{2+} (radio iónico 1,05 Å) y La^{3+} (radio iónico 1,15 Å) en el sitio de Y^{3+} (radio iónico 0,95 Å) en la celda unitaria. Por otro lado, el valor de χ^2 obtenido es muy cercano a 1; donde la estructura propuesta para el refinamiento corresponde a la estructura experimental. Esta muestra se refinó cuantificando tan solo una fase tetragonal: $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($100,0\pm 0,35\%$). Al igual que la segunda muestra analizada, no se encontraron evidencias de la presencia de la fase precursora de CuO , ni tampoco de las fases espurias de BaCuO_2 o Y_2BaCuO_5 , porque quizás el contenido de las mismas se encuentre por debajo del límite de detección de la técnica de difracción de rayos X. Otra técnica que tiene una mayor sensibilidad para las fases precursoras y espurias del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ es la espectroscopía Raman¹⁸, pero el presente trabajo tiene mayor interés en la fase principal refinada que las fases precursoras y/o espurias. En la tabla 3 se presentan una selección de los parámetros refinados obtenidos, donde se mantiene también una diferencia de aproximadamente 0,1 Å en la coordenada fraccionaria z del átomo de $\text{Cu}(2)$ con respecto al átomo de $\text{O}(2)$. Al ser ahora una estructura tetragonal la posición del átomo de $\text{O}(3)$ se convierte en $\text{O}(2)$.

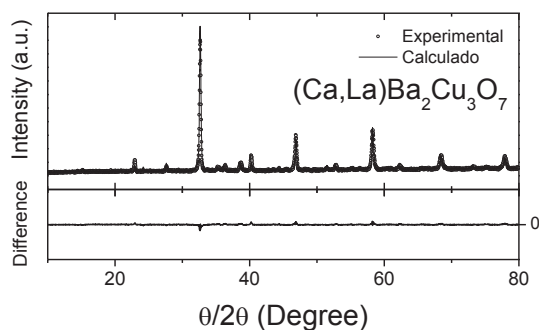


Figura 4. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R_p=46,9$, $R_{wp}=35,1$, $R_{exp}=34,8$ y $\chi^2=1,022$)⁸.

Tabla 3. Selección de parámetros refinados para la fase $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ⁸.

Posiciones atómicas (Å)	
$\text{Cu}(2)$ (0, 0, z)	0,3680
$\text{O}(2)$ (0,5, 0, z)	0,3579
Distancia (Å)	
$\text{Cu}(2) - \text{Cu}(2)$	3,07541
Angulo (Grados)	
$\text{Cu}(2)-\text{O}(2)-\text{Cu}(2)$	55,31°

En la figura 5 se exhibe el espectro de difracción refinado de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Simetría Pmmm), donde los valores obtenidos de los parámetros R y χ^2 fueron: $R_p = 42,2$, $R_{wp} = 33,6$, $R_{exp} = 32,6$ y $\chi^2 = 1,07$ ¹⁰. Esta muestra se refinó cuantificando dos fases: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($98,82 \pm 1,28\%$) y CuO ($1,18 \pm 0,01\%$). No se encontró trazas de las fases espurias de BaCuO_2 o Y_2BaCuO_5 , porque quizás su contenido se encuentre por debajo del límite de detección de la técnica. En la tabla 4 se presentan una selección de los parámetros refinados.

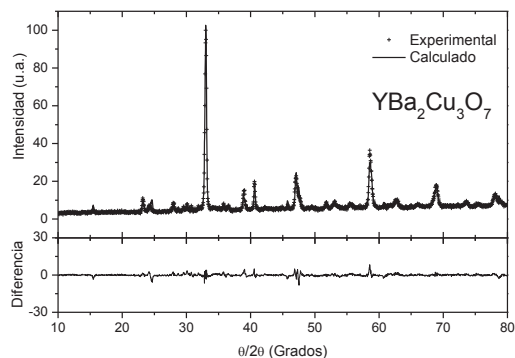


Figura 5. Espectro de difracción calculado (línea continua) junto al experimental (+++) de la muestra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R_p = 42,2$, $R_{wp} = 33,6$, $R_{exp} = 32,6$ y $\chi^2 = 1,07$)¹⁰.

Tabla 4. Selección de parámetros refinados para la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 10.

Posiciones atómicas (Å)	
Cu(2) (0, 0, z)	0,3666
O(2) (0,5, 0, z)	0,3283
O(3) (0, 0.5, z)	0,3669
Distancia (Å)	
Cu(2) – Cu(2)	3,1218
Angulo (Grados)	
Cu(2)-O(2)-Cu(2)	48,68°
Cu(2)-O(3)-Cu(2)	58,30°

Con los datos obtenidos del refinamiento mediante el método de Rietveld mostrados en las tablas del 1 al 4 se los correlacionaron con sus respectivos valores de temperatura crítica superconductor, como se exhibe en las figuras 6a y 6b. Se observa que la variación de los desplazamientos del átomo de oxígeno O(3), con respecto al átomo de Y, está en torno a 1,5° grados, el cual es mucho menor a la variación de los átomos de O(2) que se encuentra alrededor de 8° grados. Para el ángulo entre los átomos Cu(2)-O(2)-Cu(2) con un valor de 48° grados conlleva a una mayor T_c , mientras que el ángulo entre los átomos Cu(2)-O(3)-Cu(2)

de 58° exhibe un máximo de T_c . En el caso del Sm, se debe tener cuidado pues la disminución de la T_c puede ser explicado, por un lado como menciona Kambe ⁷, como un cambio en la estructura electrónica de la muestra, pues el átomo de Sm^{3+} tiene un radio iónico de $1,13 \text{ \AA}$ mientras el átomo de Y^{3+} posee un radio iónico de $0,95 \text{ \AA}$. Por otro lado, se desprende del trabajo de Zhan ¹⁹ que podemos declarar que la presión química interna es mayor en las posiciones de los átomos de O(2) que en las posiciones del átomo de O(3) en la base de la pirámide de CuO_5 en los planos superconductores de CuO_2 con respecto a la celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

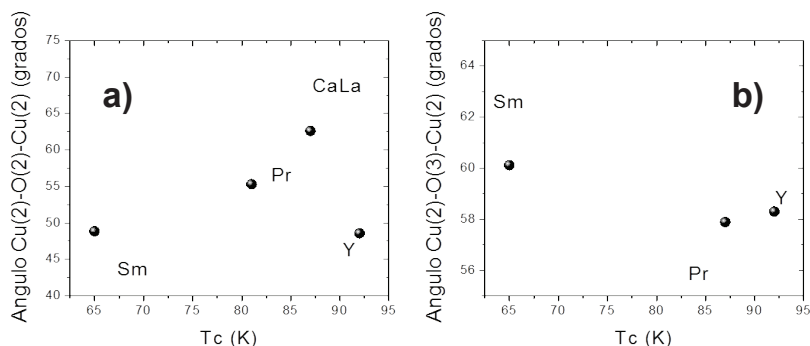


Figura 6. Correlación de los ángulos de los átomos de Cu(2), O(2) y O(3) con la temperatura crítica superconductora de las muestras bajo estudio.

Los diferentes materiales superconductores de óxido de cobre tienen en su estructura, octaedros, pirámides y planos. Según Kambe ⁷, algunos octaedros de CuO_6 poseen planos de CuO_2 horizontalmente uniformes, mientras que todos las pirámides CuO_5 poseen una deformación en su base, la cual forma parte de los planos de CuO_2 (véase figura 1). Esta distorsión de la base de las pirámides proviene de la asimetría de la pirámide, la cual sugiere por el hecho que el orbital $\text{Cu}_{x^2+y^2}$ está ligado con el orbital O_p de los átomos de oxígeno vecinos en el octaedro de CuO_6 . Su dirección de enlace es hacia el vértice del octaedro alrededor de Cu. Si un átomo de oxígeno del octaedro es removido, los otros átomos de oxígeno que rodean al Cu se moverán para compensar el desbalance, resultando en la formación de una deformación en la pirámide de CuO_5 . Así también se correlacionó la distancia de separación entre dos planos superconductores de CuO_2 con la temperatura crítica superconductora y el ángulo Cu(2)-O(2)-Cu(2) como se detallan en la figura 7a y 7b. Por el trabajo de Shimizu ²⁰ se conoce que la distancia de separación entre dos átomos de Cu(2) pertenecientes a dos planos superconductores adyacentes deberá ser menor a un valor de 4 \AA para obtener valores de T_c por encima de los 50 K , lo cual se corrobora nuestros resultados en compuestos derivados de la estructura canónica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, como se detalla en la figura 7a. Por tanto, cuando aumenta o disminuye la distancia de separación entre los planos superconductores con respecto a su valor crítico se afecta directamente la temperatura crítica superconductora.

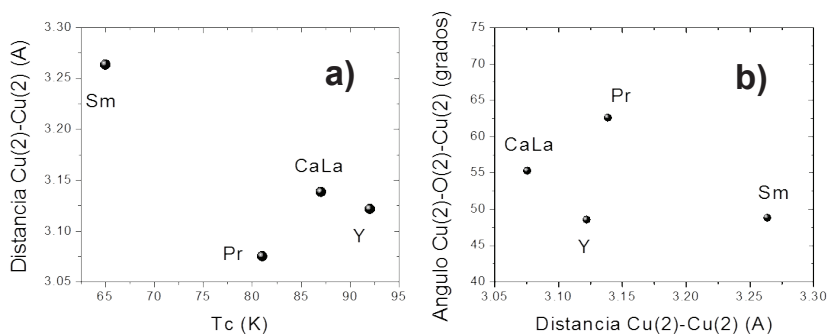


Figura 7. Correlación de la distancia de separación entre dos planos de CuO_2 y los ángulos de los átomos de $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(2)$ y $\text{O}(3)$ con la T_c .

Finalmente, se observa en la figuras 7a y 7b que para el caso del Sm^{3+} el aumento de la distancia de separación de los planos superconductores con respecto al Y^{3+} afecta considerablemente la T_c perjudicando entonces la transferencia interna de carga entre los planos de CuO_2 y los bloques de reserva de carga resultando en un menoscabo de la T_c reduciéndose a 65 K, mientras para el caso del $[\text{Ca},\text{La}]\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ la distancia de separación es menor que Y^{3+} afectando ligeramente la T_c (85 K). Resumiendo, la deformación de los planos superconductores CuO_2 resulta un factor importante que modula la distancia de separación de los planos por donde circula la supercorriente, por lo tanto modula la amplitud de los portadores de carga que se transfieren por efecto túnel del bloque de reserva de carga al plano superconductor de CuO_2 .

CONCLUSIONES

El método de Rietveld es una técnica muy poderosa al alcance de los laboratorios peruanos para obtener información cuantitativa de la estructura a través del espectro de DRX en polvo. De los resultados obtenidos observamos que existe una fuerte correlación entre la deformación de los planos de CuO_2 con la temperatura crítica superconductora (T_c). Entre las muestras estudiadas, los reemplazos aliovalentes en el plano de itrio producen una presión química que afectan la T_c . Entonces la deformación y la distancia de separación de los planos superconductores de CuO_2 son factores importantes que también afecta la T_c . Esta deformación en los planos de CuO_2 modula la separación entre los planos y por tanto modula la amplitud de tunelamiento entre el bloque de reserva de carga y el plano superconductor de CuO_2 .

AGRADECIMIENTO

JCG agradece a la Universidad de Ingeniería y Tecnología (UTEC) por las facilidades para la pesquisa. JWF y AB agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el apoyo económico brindado. LDV agradece al *Engineering and Physical Science Research Council* (EPSRC-RG63021) por el apoyo económico brindado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bednorz J.G., Muller K.A. *Z. Phys. B – Cond. Matter* 1986; 64: 189 - 193.
2. Le Tacon M., Ghiringhelli G., Chaloupka J., Moretti Sala M., Hinkov V., Haverkort M. W., et al *Nature Phys.* 2011;7: 725 - 730.
3. Keimer B., Kivelson S. A., Norman M. R., Uchida S., Zaanen J. *Nature* 2015; 518: 179 - 186.
4. González J.C., Bustamante A. *Rev. Inv. Fis.* 2013; 16: 131602103
5. Narlikar A. V., Narasimha C. V., Agarwal S. K. Substitutional studies on high temperature superconductors, page 341, in *Studies of High Temperature Superconductors: Advances in research and applications*, A. Narlikar, Editor, Nova Science Publishers. New York; 1989.
6. McEntee J. *Chemistry World* 2008; 5: 42 - 47.
7. Kambe S., Ishii O. *Physica C* 2000; 341-348: 555.
8. Feijoo J., Bustamante A., De Los Santos V. L., Williams B. L., Osorio A. M., González J.C. *Rev. Soc. Quím. Perú.* 2010; 76: 43 - 53.
9. Flores J., Bustamante A., Feijoo J., González J. C., Sánchez D., Cernicchiaro Geraldo R. C. *Rev. Inv. Fis.* 2011; 14: 111402102.
10. González J. C., Osorio A. M., Bustamante A. *Rev. Soc. Quím. Peru* 2011; 77: 249 - 258.
11. González J. C., Osorio A. M., Bustamante A., Carhuancho M. *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2006; 9: 11 - 17.
12. Bustamante A., Osorio A. M., González J. C., Carhuancho M., Salas N., De Los Santos V. L., De La Cruz N., Díaz A. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* 2006; 7: 3 - 8.
13. FullProf Suite. www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html (último acceso 7 octubre 2015)
14. Young R. A., Wiles D. B. *J. Appl. Cryst.* 1982; 15: 430 - 438.
15. Young R. A. Introduction to the Rietveld method. In: R.A. Young Editors. *The Rietveld method*. Oxford University Press. United Kingdom; 1993.
16. González J. C., Lándinez D. A., Albino Aguiar J., Bustamante A. *Physica C* 2001; 354: 375 – 378.
17. González J.C., Osorio A. M., Bustamante A. *Rev. Inv. Fis.* 2009; 12: 6 - 15.
18. González J.C., Osorio A. M., Marín R., Castro A. *Rev. Per. Quím Ing. Quím.* 2005; 8 – 12.
19. Zhang X., Wang L. *Physica C* 2001; 356: 219 – 224.
20. Shimizu K, Nobumasa H., Kawai T. *Supercond. Sci. Technol.* 1991; 4: S448 – S450.

SÍNTESIS DE MEMBRANA DE LÍQUIDOS IÓNICOS POLIMERIZADOS (PILM) CON EL INDICADOR AMARILLO BRILLANTE PARA DETECCIÓN DE pH

Andrea G. Yipmantín Ojeda^{a*}, Enrique Plaza Villanueva^b, Víctor R. García Villegas^c, Holger J. Maldonado García^{a,c}.

RESUMEN

Se ha desarrollado una membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM) a partir de la copolimerización del bromuro de 3-butil-1-vinilimidazolium y acrilonitrilo, posteriormente cargada con el indicador amarillo brillante (AB) mediante un proceso de intercambio iónico (PILM-AB). El objetivo de este proceso fue la utilización de la membrana en la medición de pH en soluciones acuosas en el rango 6,5 a 8,0; cercano a condiciones neutras. Las membranas crudas PILM y cargadas con el indicador PILM-AB fueron caracterizadas mediante FT-IR y la respuesta de las membranas cargadas PILM-AB respecto al cambio de pH fue medida utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis.

Palabras clave: Membrana, pH, indicador, líquidos iónicos polimerizados, PILM.

SYNTHESIS OF A POLYMERIZED IONIC LIQUID MEMBRANE (PILM) WITH BRILLIANT YELLOW FOR ITS USE AS A pH INDICATOR

ABSTRACT

A polymerized ionic liquid membrane (PILM) has been synthesized by copolymerization of 3-butyl-1-vinylimidazolium bromide with acrylonitrile and then loaded with brilliant yellow dye (AB) describing an anion exchange process. The main objective of this synthesis is the measurement of pH in aqueous solutions between pH 6,5 and 8,0; close to neutral conditions. Both PILM and PILM-AB membranes were characterized by FT-IR spectroscopy and their pH-response was measured by UV-Vis spectrophotometry.

Key words: Membrane, pH, dyes, polymerized ionic liquids, PILM.

INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, se ha investigado en profundidad las características, propiedades y aplicaciones de los líquidos iónicos (ionic liquid - IL). Estos se definen como sales con punto de fusión menor a 100°C, alta conductividad iónica, estabilidad térmica, no volátil, no

^a Facultad de Ciencias y Filosofía "Alberto Cazorla Talleri", Universidad Peruana Cayetano Heredia, Lima 31. andm2k@gmail.com

^b Molident Odontología Integral S.A.C., Lima 12.

^c Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima 1.

inflamable y con alta polarizabilidad.¹ Las propiedades de los líquidos iónicos dependen de su composición, presentando comúnmente cationes como imidazolio, piridinio, alquilamonio, alquifosfonio, pirrolidinio y guanidinio. Los aniones correspondientes incluyen haluros, poliatómicos inorgánicos, aniones de ácidos minerales y aniones orgánicos, los cuales pueden ser modificados mediante procesos de intercambio iónico y purificación, de acuerdo a las necesidades específicas de diseño.² Las principales aplicaciones de los líquidos iónicos se presentan en las áreas de electroquímica,³ catálisis,⁴ biotecnología⁵ e industria farmacéutica,⁶ así como en el tratamiento de aguas debido a su baja toxicidad.⁷

En la década de 1970, se inició la investigación acerca de la polimerización de monómeros catiónicos de vinilo² y no fue sino hasta 1998, cuando Ohno⁸ reportó la modificación de líquidos iónicos mediante su polimerización para formar películas de conductividad alta (polymerized ionic liquids - PILs), que la publicación de investigaciones acerca de estos compuestos, estrategias de síntesis y aplicaciones se ha desarrollado significativamente.^{9,10,11}

Las principales estrategias de síntesis de los PILs son la modificación química de polímeros existentes y la polimerización directa de monómeros de IL.² EL primer enfoque tiene como ventaja la posibilidad de controlar las características del polímero antes de la modificación para generar los PILs, mientras que la polimerización directa permite utilizar directamente líquidos iónicos con unidades polimerizables para obtener diferentes productos como homopolímeros, copolímeros o terpolímeros de PILs.

La estrategia de polimerización directa ha sido utilizada para obtener homopolímeros de sales de vinilimidazolio¹² y aplicada en la síntesis de membranas de líquidos iónicos polimerizados (PILM) conteniendo indicadores de pH como rojo de cresol, anaranjado de metilo y azul de bromotimol, para su utilización en el rango de pH de 1 a 14, en incrementos unitarios de pH.¹³

El objetivo del presente artículo fue optimizar los parámetros relativos a la síntesis de las membranas PILM mediante copolimerización directa de una sal de vinilimidazolio y acrilonitrilo, cargadas con el indicador amarillo brillante, para su evaluación como un indicador soportado reversible en soluciones acuosas en el rango directo de pH de 6,5 a 8,0 e inverso de pH 8,0 a 6,5; cercano a condiciones neutrales, similares al pH fisiológico.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis de la membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM)

Se preparó el bromuro de 3-butil-1-vinilimidazolio mezclando cantidades equivalentes de 1-vinilimidazol y 1-bromobutano (Sigma Aldrich) en un baño de hielo por 1 hora; luego a temperatura ambiente por 24 horas.¹² El producto de esta reacción fue mezclado con acrilonitrilo (1:1), 1-4% (m/m) de divinilbenceno (Sigma Aldrich) y 0,5% de isobutil éter de benzoína (TCI), colocado en un molde de vidrio con cintas espaciadoras de 75 μm y luego irradiado con luz UV (254 nm) por 10 minutos.¹³

Proceso de intercambio iónico

La membrana resultante se colocó en una solución etanólica de Amarillo Brillante (AB) (Sigma Aldrich) saturada con N_2 por 5 minutos y luego se lavó con etanol para remover el exceso de indicador de la superficie de la membrana (PILM-AB).

Caracterización de PILM y PILM-AB

Las membranas PILM y PILM-AB fueron caracterizadas mediante Espectroscopía de Infrarrojo FT-IR, empleando discos de KBr.

Pruebas de respuesta al pH en soluciones acuosas

Se preparó una serie de soluciones amortiguadoras de pH 6,5; 6,7; 7,5 y 8,0 disolviendo cantidades adecuadas de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck) para una concentración final de 50 mM en agua desionizada Titripac (Merck). Las soluciones amortiguadoras fueron ajustadas con NaOH o HCl utilizando un potenciómetro Thermo Orion 525A+ con un electrodo ROSS Ultra Orion. La respuesta de las membranas PILM y PILM-AB al cambio de pH fue medida utilizando un Espectrofotómetro UV-Vis UV-mini 1240 Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de la membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM)

La membrana de líquidos iónicos polimerizados se preparó mediante la alquilación de 1-vinylimidazol utilizando 1-bromobutano como agente alquilante, obteniendo el líquido iónico bromuro de 3-butil-1-vinylimidazolio [C4vim][Br], el cual se procedió a polimerizar con acrilonitrilo y divinilbenceno, utilizando isobutil éter de benzoína (IEB) como fotoiniciador. El tiempo adecuado para completar la copolimerización es de 10 minutos (figura 1).

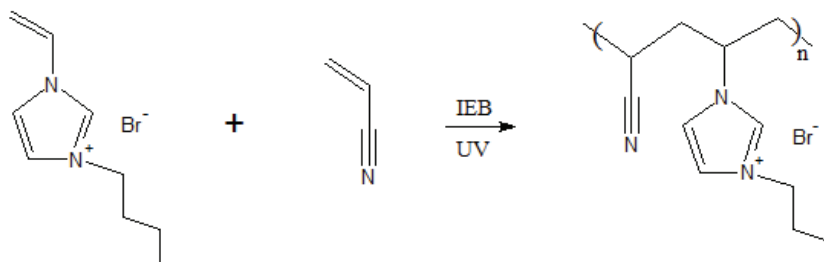


Figura 1. Reacción de copolimerización de bromuro de 3-butil-1-vinylimidazolio y acrilonitrilo.

La Figura 2 ilustra las características de las membranas a diferentes concentraciones de divinilbenceno como agente reticulante, siendo la cantidad óptima 4% (m/m). Aunque la cantidad relativa de grupos imidazolio es menor al incrementar la concentración de divinilbenceno, el efecto se ve compensado al obtener membranas traslúcidas y con poco hinchamiento.

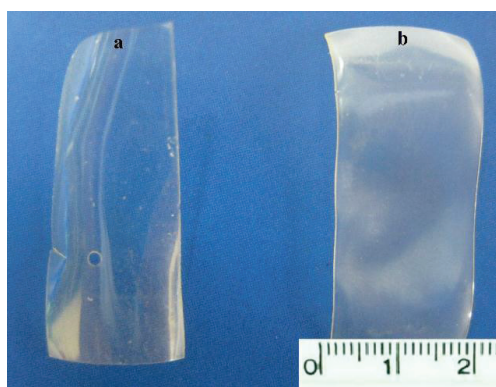


Figura 2. Membranas fotocuradas. (a) Membrana PILM cruda conteniendo 4% de divinilbenceno y (b) Membrana PILM cruda conteniendo 1% de divinilbenceno.

Proceso de intercambio iónico

Las membranas PILM crudas fueron sumergidas en una solución etanólica de amarillo brillante para llevar a cabo el proceso de intercambio iónico. El amarillo brillante posee grupos aniónicos de sulfonato afines al catión imidazolio, los cuales se intercambian por los iones bromuro del IL inicial (figura 3). Las membranas fueron colocadas en agua desionizada y etanol por 6 horas, sin evidenciar lixiviación del indicador.

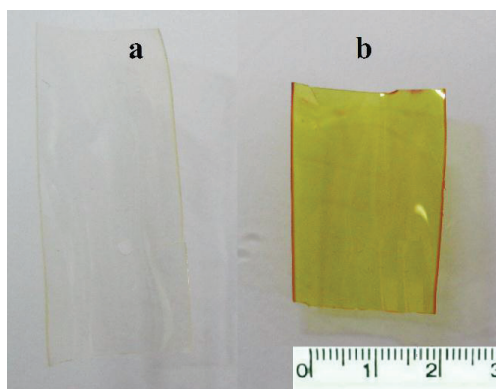


Figura 3. Resultado del proceso de intercambio iónico. (a) Membrana PILM cruda y (b) Membrana cargada con el indicador amarillo brillante PILM-AB.

Caracterización de PILM y PILM-AB

Las membranas PILM y PILM-AB fueron caracterizadas mediante FT-IR. Las bandas de absorción de los espectros (figura 4) han sido asignadas en la tabla 1.

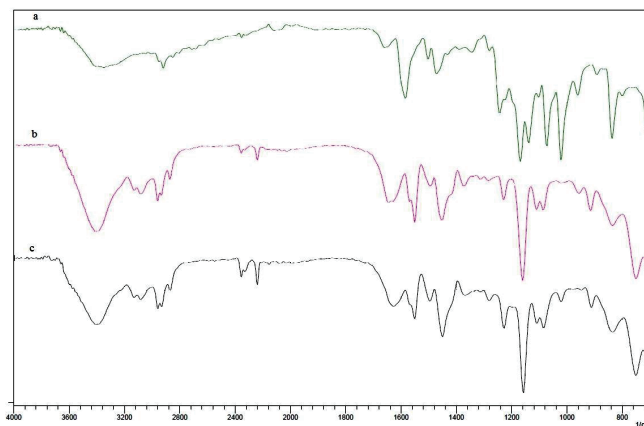


Figura 4. Espectros de Infrarrojo. (a) Indicador Amarillo Brillante, (b) Membrana PILM cruda y (c) Membrana cargada PILM-AB.

Tabla 1. Bandas de Espectroscopía Infrarroja del Indicador Amarillo Brillante, Membrana PILM cruda y Membrana cargada con el indicador PILM-AB (cm⁻¹).

Indicador Amarillo Brillante (AB)	PILM	PILM-AB	Ref.
709 (s) δ OH Fuera del plano			[14]
	752 (s) ρ Cation imidazol	752 (s) ρ Cation imidazol	[16]
1022 (s) ν SO ₃ Simétrico		1022 (w) ν SO ₃ Simétrico	[14]
1138 (s) ν S=O			[14]
1168 (s) ν Anillo asimétrico	1161 (s) ν Anillo asimétrico	1157 (s) ν Anillo asimétrico	[15]
1242 (m) ν C-N Simétrico	1230 (m) ν C-N Simétrico	1226 (m) ν C-N Simétrico	[15]
1284 (w) ρ C-H Balanceo	1284 (w) ρ C-H Balanceo	1280 (w) ρ C-H Balanceo	[15]
	1450 (m) ρ CH ₂ Tijereteo	1450 (m) ρ CH ₂ Tijereteo	[14]
1500 (w) ν C-H	1496 (m) ν C-H	1496 (m) ν C-H	[16]
	1550 (m) ν C=N	1550 (m) ν C=N	[15]
1658 (w) ν C=C	1647 (m) ν C=C	1627 (m) ν C=C	[14]
	2241 (w) ν C≡N	2241 (w) ν C≡N	[13]
	2873 (w) ν CH ₂ Asimétrico	2873 (w) ν CH ₂ Asimétrico	[15]
2920 (w) ν CH ₂ Asimétrico			[15]
	2935 (m) ν C-H	2931 (m) ν C-H	[15]
	2962 (m) ν C-H	2962 (m) ν C-H	[15]
	3082 (w) ν C-H	3086 (w) ν C-H	[15]
	3132 (w) ν C-H	3132 (w) ν C-H	[15]
3352 (m) ν -OH en fenoles			[14]
	3390 (m) ν C-H Anillo vinilimidazol	3406 (m) ν C-H Anillo vinilimidazol	[17]

v: Estiramiento, ρ: Flexión, δ: Deformación, s: Fuerte, m: Medio, w: Débil.

Los picos que describen al catión imidazolio a 752 cm^{-1} y al grupo ciano a 2241 cm^{-1} se presentan tanto en la membrana cruda PILM y en la membrana cargada PILM-AB. La principal diferencia es la aparición de la señal a 1022 cm^{-1} perteneciente al estiramiento simétrico del grupo $-\text{SO}_3$ en el espectro de la membrana cargada PILM-AB, evidenciando la presencia del indicador en la estructura. También se observa un desplazamiento de la señal correspondiente al estiramiento C-H del anillo imidazolio de 3390 a 3406 cm^{-1} , el cual se puede atribuir al efecto del intercambio de aniones bromuro por el indicador amarillo brillante.¹⁷

Pruebas de respuesta al pH en soluciones acuosas

Las membranas PILM-AB fueron colocadas en soluciones amortiguadoras de fosfato de 50 mM de pH $6,5$ y $7,5$ por 120 s , pasado este tiempo se realizó el barrido para la obtención de los espectros de absorción (figura 5), los cuales muestran un incremento en la absorptividad (efecto hipercrómico) directamente proporcional al incremento del pH, manteniendo la longitud de onda máxima de absorción en $416,0\text{ nm}$.

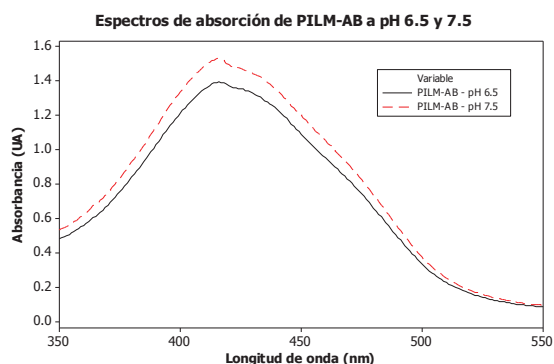


Figura 5. Espectro de absorción de las membranas PILM-AB a pH $6,5$ (—) y a pH $7,5$ (- -).

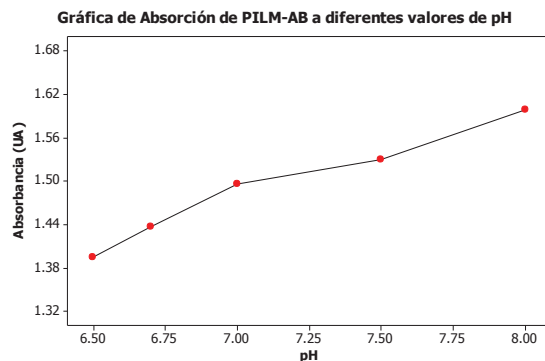


Figura 6. Respuesta de las membranas PILM-AB al incremento del pH ($\lambda = 416,0\text{ nm}$).

Adicionalmente, se llevó a cabo la medición de absorbancia respecto del incremento del pH de 6,5 a 8,0 a $\lambda = 416,0$ nm, como se muestra en la figura 6. Esta relación permite determinar, mediante el uso de un detector, el cambio de color del indicador cargado en las membranas PILM-AB como respuesta al incremento o disminución del pH en un rango cercano a la neutralidad.

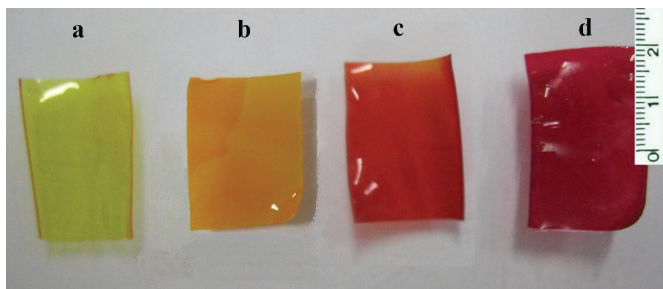


Figura 7. Respuesta de las membranas PILM-AB al incremento de pH. (a) pH 6,5; (b) pH 6,7; (c) pH 7,5 y (d) pH 8,0.

La respuesta de las membranas PILM-AB al cambio de pH también se pudo determinar de forma visual, como se muestra en la figura 7, obteniendo cambios de color análogos a los de la solución acuosa de amarillo brillante, así como un comportamiento similar en el caso de la reversibilidad, al ser colocadas en las soluciones amortiguadoras en la secuencia inversa, evidenciando que las membranas PILM-AB pueden ser utilizadas repetidas veces, manteniéndose estables y sin lixiviación del indicador.

CONCLUSIONES

La membrana de líquidos iónicos polimerizados cargada con el indicador amarillo brillante (PILM-AB) puede ser utilizada como medio de detección de cambios de pH en soluciones acuosas en el rango 6,5 a 8,0; en condiciones cercanas a la neutralidad y sin presentar lixiviación de indicador debido a la alta afinidad del catión imidazolio por los grupos sulfonatos del amarillo brillante. Se han observado cambios significativos en la absorbancia de las membranas en respuesta al cambio de pH a bajas concentraciones (50 mM), lo que es indicativo de una alta sensibilidad de las membranas a estas variaciones. De igual manera, la determinación de la respuesta a la variación del pH puede efectuarse de manera visual ya que los cambios en la coloración de la membrana cargada son análogos a los cambios del indicador en solución, de manera directa de pH 6,5 a 8,0 e inversa de pH 8,0 a 6,5.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento a Molident Odontología Integral S.A.C e Innóvate Perú (Convenio 147-FINCYT-FIDECOM-PIMEN 2014) por el apoyo brindado en esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

1. Takaya Sato, Takashi Morinaga & Takeo Ishizuka. Preparation, physicochemical properties and battery applications of a novel poly(ionic liquid). Ed. InTech, 2013. p. 673-695.
2. Jiayin Juan & Markus Antonietti. Poly(ionic liquids): Polymers expanding classical property profiles. *Polymer*, 2011; 52: 1469-1482.
3. Fan Liu, Yida Deng, Xiaopeng Han, Wenbin Hu & Cheng Zhong. Electrodeposition of metals and alloys from ionic liquids, *J. Alloys Compd.*, 2016; 654: 163-170.
4. Ezzat Rafiee & Sara Eavani. A new organic-inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate for biodiesel production, *J. Mol. Liq.*, 2014; 199: 96-101.
5. Frank Wendler, Loredana-Nicoleta Todi & Frank Meister. Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose, *Thermochim. Acta*, 2012; 528: 76-84.
6. Anja Balk, Ulrike Holzgrabe & Lorenz Meinel. Pro et contra ionic liquid drugs – Challenges and opportunities for pharmaceutical translation. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2015; 94: 291-304.
7. Michael Freemantle. An Introduction to Ionic Liquids. Royal Society of Chemistry, 2010.
8. Hiroyuki Ohno. Molten salt type polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2001; 46: 1407-1411.
9. Naomi Nishimura & Hiroyuki Ohno. 15th anniversary of polymerized ionic liquids. *Polymer*, 2014; 55: 3289-3297.
10. Yuya Egawa, Ryosuke Hayashida & Jun-ichi Anzai. Multilayered assemblies composed of brilliant yellow and poly(allylamine) for and optical pH sensor. *Anal. Sci.*, 2006; 22: 1117-1119.
11. Cserjési Petra & Bélafi-Bakó Katalin. Application of ionic liquids in membrane separation processes, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*. Prof. Alexander Kokorin. Ed. InTech, 2011. p. 561-587. Available from: <http://www.intechopen.com/books/ionic-liquids-applications-and-perspectives/application-of-ionic-liquids-in-membrane-separation-processes>
12. J.C. Salamone, S.C. Israel, P. Taylor & B. Snider. Synthesis and homopolymerization studies of vinylimidazolium salts. *Polymer*, 1973; 14: 639-644.
13. Jiangna Guo, Lihua Qiu, Zhijun Deng & Feng Yan. Plastic reusable pH indicator strips: preparation via anion-exchange of poly(ionic liquids) with anionic dyes. *Polym. Chem.*, 2013; 4: 1309-1312.
14. Joseph B. Lambert. Introduction to Organic Spectroscopy, Nueva York, Macmillan, 1987.
15. Taqiyeddine Moumene, El Habib Belarbi, Boumediene Haddad, Didier Villemin, Ouissam Abbas, Brahim Khelifa & Serge Bresson. Study of imidazolium dicationic ionic liquids by Raman and FTIR spectroscopies: The effect of the nature of the anion. *J. Mol. Struct.*, 2015; 1083: 179-186.
16. Ji-Lin Wang, Lu-Lu Wang, Rui-Jiang Feng & Yang Zhang. Synthesis and characterization of novel anion Exchange membranes containing bi-imidazolium-based ionic liquid for alkaline fuel cells. *Solid State Ionics*, 2015; 278: 144-151.

17. Xiaofeng Wang, Ligang Xing, Yang Shu, Xuwei Chen & Jianhua Wang. Novel polymeric ionic liquid microspheres with high exchange capacity for fast extraction of plasmid DNA. *Anal. Chim. Acta*, 2014; 837: 64-69.

SÍNTESIS DE CATALIZADORES BASADOS EN Co-Mn PARA LA COMBUSTIÓN DE n-HEXANO

Gino Picasso^{a*}, José Quijano^a, Rosario Sun Kou^b

RESUMEN

La combustión catalítica de n-hexano se ha estudiado utilizando diversos óxidos mixtos basados en Co-Mn por las propiedades rédox de estos materiales. Los catalizadores se prepararon mediante el método de co-precipitación usando un tiempo de envejecimiento 24 h, partiendo de precursores a base de nitrato de Co^{2+} y Mn^{2+} , en las proporciones molares Co/Mn de 5; 2; 1; 0,5 y 0,2. Los óxidos obtenidos fueron caracterizados por sorción de N_2 , por difracción de rayos X (XRD), por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y por reducción a temperatura programada (TPR). Las isothermas de sorción de N_2 indicaron que son materiales micro-mesoporoso con poros tipo cilindricos. El análisis XRD reveló la presencia de fases cristalinas correspondientes a las especies mixtas tipo espinela MnCo_2O_4 y tetragonal, atribuido a $(\text{CoMn})(\text{CoMn})_2\text{O}_4$. El análisis FTIR mostró señales desplazadas combinadas en las muestras mixtas, reflejando interacción metálica. El análisis TPR reveló mejor reducibilidad en las muestras mixtas comparado con los óxidos simples puros. Las curvas de ignición mostraron que el enriquecimiento de Co en la composición del catalizador mejoró la actividad, siendo el catalizador Co/Mn=5 el más activo, debido probablemente a la mejor superficie y mejor reducibilidad alcanzada.

Palabras clave: Combustión catalítica, n-hexano, Co-Mn.

SYNTHESIS OF CATALYSTS BASED ON Co-Mn OXIDES FOR COMBUSTION OF n-HEXANE

ABSTRACT

Catalytic combustion of n-hexane was studied over various mixed oxides based on Co-Mn by the redox properties of these materials. The catalysts were prepared by coprecipitation applying an aging time of 24h, from nitrate precursor of Co^{2+} and Mn^{2+} with molar Co/Mn ratios corresponded to 5; 2; 1; 0,5 and 0,2. The oxides were characterized by N_2 sorption (BET technique), X-ray diffraction (XRD), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR) and temperature programmed reduction (TPR). The isotherms of N_2 -sorption were of type IV corresponded to micro-mesoporous material, with the presence of cilindric pores. X-ray analysis revealed the presence of mixed phases corresponding to spinel MnCo_2O_4 and tetragonal $(\text{CoMn})(\text{CoMn})_2\text{O}_4$. FTIR spectroscopy showed combined signals in the mixed samples, revealing metallic interaction. TPR analysis showed better reducibility in mixed samples in relation with the simple ones. The ignition curves for Co-Mn samples depicted better activities with the enrichment of Co compound in mixed samples, being the sample

^a Laboratorio de Investigación de Físicoquímica (LABINFIS). Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210. Rímac. Lima-Perú *gpicasso@uni.edu.pe

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

Co/Mn=5 the most efficiency, probably attributable to the best surface and the highest reducibility.

Keywords: Catalytic combustion, n-hexane, Co-Mn.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos volátiles (COV's) son considerados como una clase importante de contaminantes del aire, que se definen según la Comisión Económica para Europa de las Naciones Unidas del año 1991 como "*Compuestos orgánicos producidos por el hombre, distintos del metano, que son capaces de producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar*". La oxidación catalítica es una de las más importantes y prometedoras opciones para la eliminación de los COV's, porque los procesos se realizan a temperaturas de operación menores de 500°C, disminuyendo drásticamente la presencia de óxidos de nitrógeno generados por la contaminación térmica¹.

El n-hexano es un líquido incoloro, volátil, inflamable ($T_{eb}=68,7^{\circ}\text{C}$), con olor característico, similar a la gasolina. Es un disolvente altamente inflamable muy usado en reacciones de polimerización y en la formulación de algunos productos adhesivos, lacas, cementos y pinturas. Es un componente importante de la gasolina de automóviles, muy utilizado como desnaturizante de alcohol y en termómetros para temperaturas bajas en lugar de mercurio. Su presencia en la atmósfera está regulada por normas ambientales en la mayor parte de los países² y en el Perú, se realiza a través del Ministerio de Salud (MINSA)³. Por esta razón, el desarrollo de métodos para eliminar n-hexano es pertinente y necesario.

Los óxidos de manganeso presentan propiedades catalíticas atribuidas a la habilidad del Mn de formar óxidos dentro de un amplio rango de estructuras y fases cristalinas ($\beta\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-MnO}_2$, $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ y Mn_5O_8), donde los átomos de Mn se encuentran en diferentes estados de oxidación. Los óxidos de manganeso son también conocidos por su capacidad de almacenar oxígeno en su red cristalina y por la formación de estructuras sólidas amorfas, que presentan vacancias y promueve las reacciones de oxidación⁴. Se ha estudiado la oxidación del dióxido de manganeso para la combustión catalizada de metano, y se sugirió que una alta concentración de Mn^{3+} podría resultar en enlaces Mn-O débiles, lo que podría asegurar una buena actividad catalítica⁵. Catalizadores basados en otras especies de óxidos de Mn soportados en zirconia, como Mn_2O_3 , han sido aplicados para remover monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno de los tubos de escape de autos⁵ y como agente almacenador de oxígeno^{6,7}. El óxido $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ también ha sido usado como catalizador y combustor ya que puede absorber oxígeno y actuar en una atmósfera oxidante, debido a la posibilidad del catión Mn^{+3} de enlazarse formando diferentes centros activos^{7,8}.

Por otro lado, los óxidos de cobalto se presentan como los materiales más prometedores en la remoción de CO debido a la presencia de oxígeno móvil en la estructura de la espinela Co_3O_4 ⁹. La alta actividad de este óxido en la oxidación de CO es atribuida a la débil fuerza en el enlace Co-O, la cual crea una fácil interacción entre los oxígenos de la red cristalina con los reactantes^{9,10}. Entre las especies de óxidos de cobalto, se reportó que el Co_3O_4 es un buen

candidato para la combustión catalítica, evaluándose su actividad para diferentes COV's¹¹. Al comparar los trabajos realizados con óxidos de cobalto en diferentes soportes se encontró que los catalizadores de Co_3O_4 soportados en ZrO_2 ¹², tienen mayor actividad en comparación con los catalizadores de Co_3O_4 soportados en Al_2O_3 ¹³. Se estudiaron, además, sistemas $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ y $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ con un 30% (en peso) de la espinela, encontrándose que la ceria y la ceria-zirconia ayudan a dispersar la fase activa sobre el soporte y promueven la oxidación a baja temperatura¹⁴⁻¹⁵. La literatura señala que los óxidos tipo Co_3O_4 constituyen los mejores catalizadores para la oxidación catalítica de tolueno y de propeno¹⁶.

También se ha reportado que las estructuras tipo hidrotalcitas, preparadas por la modificación de la composición química de los óxidos, tanto de manganeso como de cobalto con cobre, han presentado mejores actividades respecto a los óxidos simples, para la combustión catalítica de COV's¹⁷. Adicionalmente, los complejos metálicos del tipo Cu/CoMgAl y Mn-Co-Al han mostrado buena actividad catalítica para la combustión completa de etanol y tolueno^{18,19} y en forma similar los sistemas tipo Co-O-Mn, tuvieron un buen comportamiento catalítico en la combustión completa de tolueno²⁰.

En este trabajo se preparó catalizadores basados en óxidos mixtos de Co-Mn por co-precipitación, empleando bicarbonato de sodio y nitrato de amonio como agentes precipitantes, con un tiempo de envejecimiento de 24h. El objeto de este trabajo fue determinar la influencia del efecto sinérgico de los componentes del catalizador en las propiedades catalíticas, así como de las variables experimentales de la síntesis, en la formación de la fase activa de los catalizadores, en su estructura cristalina y características texturales, para poder obtener un sistema mixto activo, selectivo y estable en la reacción de combustión completa de n-hexano.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales de partida

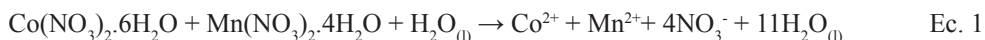
Los reactivos de partida usados para la preparación de los catalizadores basados en óxidos mixtos de Co-Mn, se detallan en la tabla 1..

Tabla 1. Reactivos de partida para la preparación de los catalizadores mixtos de Co-Mn.

Medio de solución	Agente precipitante	Salas metálicas
Agua destilada	Bicarbonato de sodio, NaHCO_3 (MERCK)	Nitrato de cobalto hexahidratado $\text{Co}[(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (ALDRICH).
	Nitrato de amonio, NH_4NO_3 (MERCK)	Nitrato de manganeso (II) tetrahidratado $\text{Mn}[(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK)

Preparación de los catalizadores

Se preparó catalizadores basados en óxidos mixtos de Co-Mn mediante el método de co-precipitación a partir de soluciones molares de 0,10M a base de sales de Co^{2+} y Mn^{2+} (ecuación 1), mezclados en cantidades predeterminadas para obtener las muestras mixtas de Co_xMn_y con las relaciones molares Co/Mn correspondientes a 5; 2; 1; 0,5 y 0,2. Las soluciones de las sales metálicas se precipitaron con ayuda de soluciones 0,1M de NaHCO_3 y NH_4NO_3 ¹⁸⁻²⁰ (ecuación 2). La solución metálica mixta preparada se agitó, teniendo una primera serie agitando durante 4 h y otra durante 1 hora a un pH entre 7 a 8,5, correspondiente a la precipitación total para los diferentes óxidos, usando un pHmetro digital con un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Se dejó envejecer durante 24h, luego se filtró al vacío los polvos obtenidos (bomba de vacío BODECO Germany R-300), enjuagándolos con 100 mL de agua destilada por 4 veces para remover los restos de iones sodio Na^+ que puedan quedar en el precipitado. Luego, el sólido remanente se enjuagó con etanol para eliminar algún compuesto orgánico presente en la superficie, se secó a 25°C durante 24h en ambiente deshidratante. Finalmente, se calcinó en aire en un horno TERMOLINE TZ4ST, precalentado inicialmente a 250°C hasta la temperatura de 550°C durante 4h, empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min. Las reacciones químicas correspondientes fueron las siguientes:



Los óxidos obtenidos fueron representados como Co_xMn_y , donde “x” e “y” representan la composición molar correspondiente al cobalto y al manganeso, respectivamente. Los métodos de caracterización empleados con las muestras fueron los siguientes:

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se aplicó la técnica TGA para el registro de manera continua de la pérdida de masa del carbonato producido en la ecuación (2), en función de la temperatura; el análisis se realizó en atmósfera controlada de nitrógeno. Se utilizó un equipo SDT Q600 V 20,9, utilizando una masa inicial de muestra de 25 a 50 mg, con una rampa de temperatura de 20°C hasta 800°C y con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Sorción de N_2 (método BET)

La técnica de sorción de N_2 sirve para la medición de la superficie específica; para este ensayo se utilizó un equipo Micromeritics GEMINI-VII serie t, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias (LABINFIS-UNI). Se utilizó N_2 como gas de análisis (N_2 , 99%) y nitrógeno líquido con punto de ebullición a 77 K como refrigerante. Los puntos de equilibrio se obtuvieron siguiendo el programa GAS MICROMERITICS con un total de 30 a 50 puntos y con un tiempo de equilibrio de 6s en cada punto. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en ambiente inerte durante 2 h a 250 °C.

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica FTIR se usó para la identificación de los grupos funcionales y modos de vibración presentes en las muestras preparadas en forma de pastilla con KBr. Se utilizó un espectrómetro FTIR marca IR Prestige21 Shimadzu, ubicado en la Facultad de Ciencias (UNI), cuyo espectro se obtuvo con el programa ACD/SpecViewer, registrando los picos característicos de enlaces que presenten resonancia en un amplio rango de longitud de onda entre los 4000 a 400 cm^{-1} y con una resolución de 4 cm^{-1} .

Difracción de rayos X (XRD)

La técnica XRD se utilizó para la identificación cristalográfica de las fases cristalinas presentes en las muestras. El análisis XRD se realizó en un equipo RIGAKU Modelo Miniflex, ubicado en el IPEN, con tubo de Cu y filtro de Ni, con 30kV y 15mA; se usó un monocromador de grafito con el objeto de seleccionar la radiación $\text{CuK}\alpha$ del ánodo de cobre, y se ha trabajado con ángulos de barrido entre 5 y 100° con una velocidad del goniómetro de 0,04 °/s.

Análisis de temperatura programada de reducción (TPR)

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Micromeritics CHEMISORB 2720, ubicado en LABINFIS-UNI. Las medidas se realizaron con las muestras pretratadas a 200 °C por 2h en ambiente inerte para extraer el agua e impurezas y luego calentando las muestras desde 25 hasta los 900 °C en atmósfera reductora (10% de H_2 en N_2) y con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto. Para la calibración del instrumento se usó una muestra de Ag_2O estandarizada, que presenta un pico característico de consumo de H_2 a 140 °C.

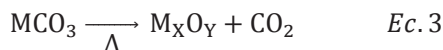
Medición de la actividad catalítica

La actividad de los óxidos mixtos se evaluó en un reactor de lecho fijo, consistente en un tubo de cuarzo con frita del mismo material donde se colocó 100 mg de catalizador mezclado con 200 mg de cuarzo, para mitigar los puntos calientes. La corriente de alimentación al reactor se obtuvo con una serie de saturadores a 0°C para obtener una concentración inicial de n-hexano de 2000 ppm con una velocidad espacial respecto a la masa de 80 h^{-1} y un flujo de alimentación de 100mL/min. Los flujos de gas en régimen estacionario se fijó en el sistema de reacción mediante reguladores máscicos ALICAT, previamente calibrados, que registran los flujos digitalmente. Los productos de la reacción catalítica se analizaron con el detector FID del cromatógrafo de gases VARIAN GC-450, usando una columna empacada CARBOWAX. Las curvas de ignición se obtuvieron graficando la relación entre la temperatura de combustión y el porcentaje de conversión de n-hexano a CO_2 y H_2O . En este trabajo no se observó productos de combustión incompleta. El esquema detallado del equipo se ha mostrado en un trabajo previo²¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis termogravimétricos se realizaron en atmósfera inerte de N_2 , con el objetivo de determinar la temperatura de descomposición de los carbonatos y su transformación en óxidos (Ec.3). Los termogramas TGA de las muestras con un tiempo de envejecimiento de

24h se presentan en la figura 1a.



Como se observa en la figura 1a, la temperatura de descomposición de los carbonatos se encuentra entre 300 a 400°C. Por esta razón, la temperatura de calcinación fijada para todas las muestras fue de 550 °C, considerando que a partir de esta temperatura no se observó pérdida de masa en ninguna de las muestras. Como ejemplo representativo, el porcentaje de pérdida de masa, así como las reacciones de descomposición del óxido mixto Co1Mn2 con las correspondientes a los óxidos puros CoO_x y MnO_x se presentan en la tabla 2. Se observa que los porcentajes de pérdidas de masa teóricos coinciden, en general, con los experimentales.

En la tabla 3 se presentan los resultados de las superficies específicas de los catalizadores basados en óxidos mixtos Co_xMn_y con un tiempo de envejecimiento de 24h. En todas las muestras, las isotermas de sorción de N₂ son del tipo IV correspondientes a materiales micro-mesoporosos con mayor presencia de poros cilíndricos (Figura 1b). Como se observa de la tabla 3, existe una tendencia a incrementarse la superficie específica con el aumento del contenido molar de cobalto, llegando a un valor máximo de 116 m²/g para la muestra Co5Mn1 en comparación con las muestras Co1Mn1 y Co2Mn1 que presentan una superficie específica de 46 y 69 m²/g, respectivamente. Además, con estos catalizadores (Co1Mn1, Co2Mn1, Co5Mn1) se observa que con el incremento del contenido de Co se produce una disminución de tamaño de poro debido posiblemente a la formación de especies de Co más pequeñas (tabla 3).

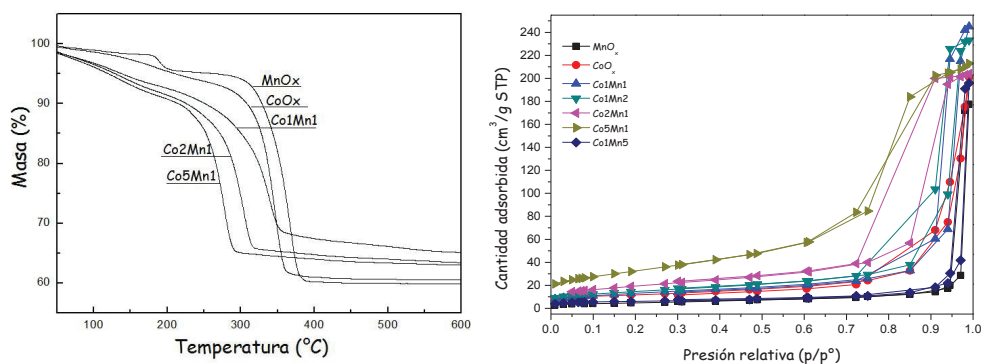


Figura 1. Termogramas TGA (a) e isotermas de sorción de N₂ (b) de las muestras Co_xMn_y con un tiempo de envejecimiento de 24h.

Tabla 2. Reacciones de descomposición y % de pérdida de masa de los óxidos mixtos y simples con tiempo de envejecimiento de 24h

Código	Fórmula del Carbonato	Reacción de descomposición	% de pérdida de masa teórico	% de pérdida de masa experimental
CoO _x	CoCO ₃	$\text{CoCO}_{3(s)} \xrightarrow{300^\circ\text{C}} \text{CoO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \uparrow$	63,01	62,74
MnO _x	MnCO ₃	$\text{MnCO}_{3(s)} \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{MnO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \uparrow$	61,72	59,52
Co1Mn2	CoCO ₃ + 2MnCO ₃	$\text{CoCO}_{3(s)} + 2\text{MnCO}_{3(s)} \xrightarrow{375^\circ\text{C}} \text{CoO}_{(s)} + 2\text{MnO}_{(s)} + 3\text{CO}_{2(g)} \uparrow$	62,16	60,23

Tabla 3. Parámetros texturales de los diferentes óxidos con tiempo de envejecimiento de 24h.

Óxidos Mixtos	Relación molar (Co/Mn)	Area superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro (Método t-plot) (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Método BJH) (nm)		Tamaño de cristalita (nm)
				BJH Adsorción	BJH Desorción	
				CoOx	Óxido de Co	
MnOx	Óxido de Mn	17	0,0024	27,9	21,5	-
Co1Mn1	1	46	0,0068	14,6	10,5	13,7
Co1Mn2	0,5	32	0,0125	12,2	7,2	17,4
Co2Mn1	1	69	0,0486	7,5	4,0	10,3
Co5Mn1	5	116	0,5258	4,4	4,0	6,9
Co1Mn5	0,2	20	0,0020	31,7	21,2	-

Los difractogramas XRD de las muestras Co_xMn_y se presentan en la figura 3a. El XRD correspondiente al óxido puro de cobalto CoO_x presenta los picos característicos a 2θ = 31,37; 36,88; 44,87; 59,39 y 65,29 que corresponden con la formación de la espinela Co₃O₄ (JCPDS card n°. 43-1003), con ausencia de la fase CoO. Los picos de difracción de las muestras Co5Mn1, Co2Mn1, Co1Mn1, Co1Mn2, Co1Mn5 presentan un corrimiento hacia menores ángulos a medida que aumenta la composición molar de Mn en la estructura, con la consiguiente expansión del parámetro de red de la celda unitaria debido posiblemente al mayor tamaño de las especies Mn⁺² (r=0,080 pm) y Mn⁺³ (r=0,066 pm) frente a las especies más pequeñas Co⁺² (r=0,072 pm) y Co⁺³ (r=0,063pm), formando una estructura espinela poco distorsionada²². En las muestras Co1Mn1, Co2Mn1, Co5Mn1, la distorsión se puede verificar por la disminución del tamaño de la cristalita (figura 3b) con el aumento del contenido de Co, a diferencia de las muestras Co1Mn2, Co1Mn5, ricas en Mn, que presentaron una cristalinidad similar a la espinela Co₃O₄. Se observó una buena correlación de la reducción de la superficie específica con el tamaño de cristalita (figura 3b). Otra característica importante es el aumento de la superficie específica del sistema Co_xMn_y respecto al correspondiente a MnOx, que es poco cristalino (tabla 3, fig.2). Las distorsiones observadas en los difractogramas de las muestras CoxMny respecto a la espinela Co₃O₄ son un indicativo de la ausencia de una

segregación de las fases, lo que permite poder descartar la formación de una mezcla simple de óxidos individuales.

El XRD correspondiente a la muestra MnO_x presenta al óxido de manganeso puro con los picos de difracción a $2\theta = 28,9; 33,5; 37,3$ y $56,8$ que corresponden a la fase pirolusita β - MnO_2 (PDF-00-004-0779, pirolusita), a la fase tipo hausmanita Mn_3O_4 (JCPDS N° 24-0734), las señales $2\theta = 18,5; 35,7$ y $58,1$ también son atribuidas a la fase Mn_5O_8 (JCPDS N° 39 a 1218)²³, pero estas señales se solapan en las otras especies de óxido de manganeso.

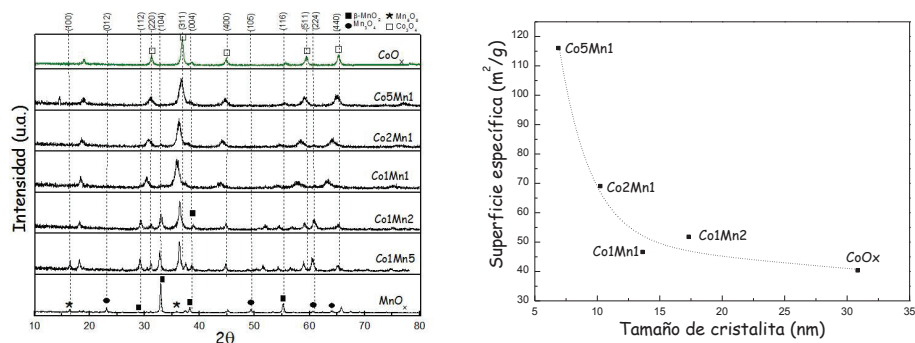


Figura 2. Difractogramas XRD (a) y correlación de la magnitud de la superficie específica con el tamaño de cristallita (b) de los óxidos mixtos de Co_xMn_y y óxidos simples CoO_x y MnO_x .

Los espectros FTIR de los óxidos Co_xMn_y se muestran en la figura 3a, en donde se observa un pico ancho aproximadamente a 3500 cm^{-1} , que se atribuye a los modos vibracionales de los grupos OH⁻ unidos a las capas de Mn y Co¹⁸. Se observa una pequeña banda ($\approx 2924\text{ cm}^{-1}$), que se debe a la unión del hidrógeno del agua con los aniones carbonatos remanentes CO_3^{2-} . Los picos entre 1423 y 1442 cm^{-1} se pueden atribuir a la vibración antisimétrica de CO_3^{2-} . Las bandas de CO se desplazan para reducir los números de onda cuando el cobalto sustituye progresivamente al Mn.

La banda ancha alrededor de los 875 cm^{-1} en Co1Mn2 , CoO_x y MnO_x , es asignada al ángulo de deformación H-O-H de las moléculas de agua formadas en la capa intermedia de los óxidos.

Los picos observados en la región entre 550 - 600 cm^{-1} se atribuye a la vibración tensional $\text{Co}^{+3}\text{-O}$ y en la región 650 - 700 cm^{-1} , a la vibración tensional $\text{Co}^{+2}\text{-O}$. El ligero corrimiento de los espectros FTIR en las muestras mixtas respecto a la muestra CoO_x hacia menores frecuencias se puede atribuir a una disminución en la fuerza del enlace Co-O en Co_3O_4 , que es otro indicativo de la presencia de especies mixtas Co-Mn²⁴.

Los termogramas TPR correspondientes a los óxidos mixtos se diferencian sustancialmente de su contraparte atribuidos a los óxidos puros (figura 3b). El perfil TPR de MnO_x muestra

una banda ancha en lugar de picos diferenciados que puede ser debido a la reducción del MnO_2 en varios estadios de oxidación²¹. En el caso del CoOx , el TPR muestra la presencia de 2 picos: uno pequeño, a 261°C y otro bastante ancho, a 435°C, correspondiente a la reducción del Co^{+3} a Co^{+2} y del Co^{+2} a Co , respectivamente.

Los TPR de los óxidos mixtos presentan 2 picos, como en la muestra Co1Mn1 que se desplazan a menores temperaturas a medida que aumenta la composición del Co en la muestra mixta, ello indicaría que con el aumento de Co se mejora el grado de reducibilidad de los óxidos mixtos. La evolución en los termogramas se podría atribuir a la reducción de las diferentes especies del sistema mixto, y no con la reducción de una segregación de óxidos puros, confirmando el análisis XRD discutido anteriormente.

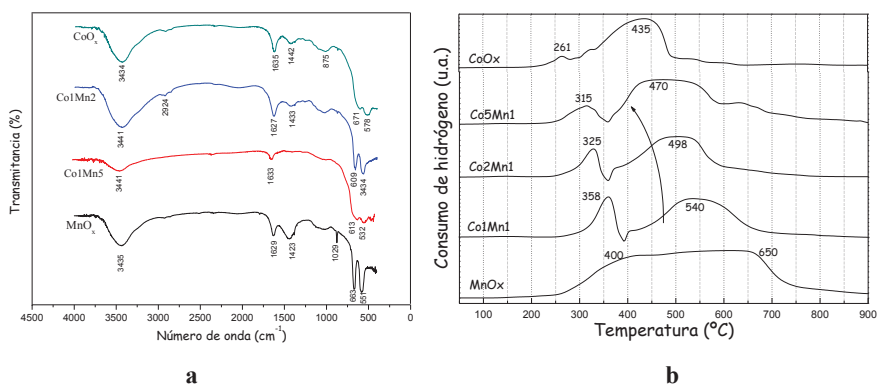


Figura 3. Espectros FTIR (a) y termogramas TPR (b) de los óxidos mixtos Co_xMn_y y de los óxidos puros.

Actividad catalítica

En la figura 4a se presenta las curvas de ignición en la combustión de n-hexano obtenidas con los óxidos mixtos de Co-Mn con un tiempo de envejecimiento de 24h. Se observa una mayor actividad en los catalizadores con un mayor contenido de Co en la estructura del óxido mixto, debido posiblemente a un aumento de la superficie específica, por ejemplo en las muestras MnO_x , Co1Mn1 , Co2Mn , Co5Mn1 , las superficies son 17, 46, 69 y 116, respectivamente (tabla 3). Adicionalmente, comparando los TPR del MnO_x puro con el Co5Mn1 se observa una mejora en el nivel de reducibilidad (figura 3b) que facilita la participación del oxígeno de red del catalizador promocionando la combustión completa del n-hexano. En referencia al CoOx puro, a pesar que la superficie del mismo es mucho menor que la correspondiente al Co5Mn1 (40 vs 116 m^2/g), las temperaturas de combustión completa del n-hexano son similares (figura 4b). En este caso, el factor controlante no parece ser la superficie sino la conformación estructural de la espinela formada y la facilidad de transferir oxígeno estructural, que se verificó por las menores temperaturas de reducción de la muestra CoOx respecto a la muestra $\text{Co}_5\text{Mn1}$ (figura 3b). Adicionalmente, un aspecto importante, como apuntan algunos autores^{23,24}, es el método de preparación que favoreció la formación de

especies finamente divididas de CoOx en gran proporción con la formación simultánea de especies Co^{+2} y Co^{+3} y el enriquecimiento en especies de oxígeno superficial, factores que han contribuido a un aumento en la capacidad de reducibilidad de estas muestras.

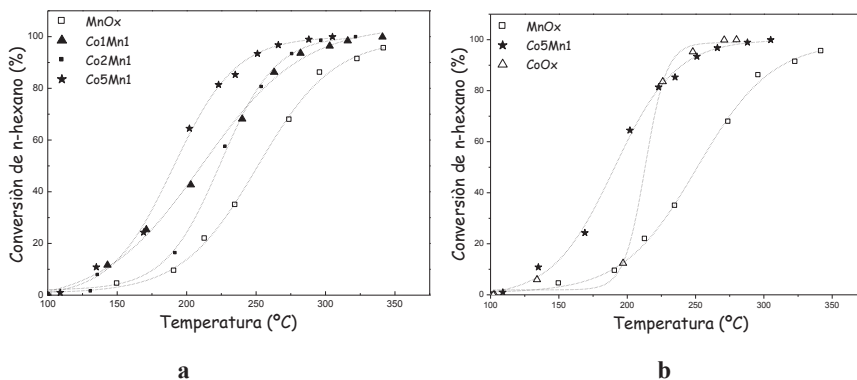


Figura 4. Curvas de conversión de n-hexano de los óxidos mixtos Co_xMn_y (a) y comparación de la curva de la muestra Co5Mn1 con la correspondiente a las muestras simples (b).

CONCLUSIONES

1. Se han prepararon óxidos mixtos basados en Co-Mn por el método de co-precipitación con tiempo envejecimiento de 24h, que ha permitido obtener áreas superficiales BET mayores conforme la proporción molar de Co aumenta en la composición del óxido. El análisis TGA permitió obtener la temperatura a la cual los carbonatos se descomponen, siendo esta temperatura alrededor de los 400°C.
2. El espectro FTIR de los óxidos mixtos mostró picos característicos en la región entre 550-700 cm^{-1} , que representan los modos de vibración de los enlaces $\text{Co}^{+3}\text{-O}$ y $\text{Co}^{+2}\text{-O}$ en posiciones desplazadas respecto a los espectros FTIR del óxido puro CoOx . Los difratogramas XRD revelaron la formación de una estructura tipo espinela para el óxido de cobalto puro y una estructura espinela poco distorsionada en los óxidos mixtos, lo que al parecer ha sido adecuada para mejorar su actividad catalítica. El análisis TPR de las muestras mixtas mostró una tendencia al aumento en la reducibilidad con el aumento de la composición molar del Co, confirmando la presencia de especies mixtas en diferentes estados de oxidación.
3. Las curvas de ignición mostraron una mayor actividad en los catalizadores con mayor presencia del Co en la composición molar del óxido mixto debido probablemente al aumento de la superficie específica y de la capacidad reductora obtenida.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Instituto de Investigación (IGI-UNI) y a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la subvención económica recibida para la realización de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Everaert K., Baeyens J., Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 2004; 109 (1-3): 113–139.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-047-SSA1-2011, Salud ambiental- Indices biológicos de exposición para el personal ocupacionalmente expuestos a sustancias químicas.
3. MINSA, Decreto Ministerial N° 07-048071-002 que contiene los límites permisibles y efectos sobre la salud de sustancias químicas (n- hexano).
4. Kim S., Shim S., Catalytic combustion of VOC's over a series of manganese oxide catalysts, *Appl. Catal. B* 2010; 98: 180–185.
5. Zhang H. M., Teraoka Y., Yamazoe H., Effects of preparation methods on the methane combustion activity of supported Mn₂O₃ and LaMn-O₃ catalysts, *Catal. Today*. 1989; 6, 155-162.
6. Craciun R., Nentwick B., Hadjiivanov K., Knozinger H., Structure and redox properties of MnOx/Yttrium-stabilized zirconia (YSZ) catalyst and its used in CO and CH₄ oxidation, *Appl. Catal. A* 2003; 243: 67–79
7. Chang Y.F., McCarty J.G., Novel oxygen storage components for advanced catalysts for emission control in natural gas fueled vehicles, *Catal.Today* 1996; 30, 163-170.
8. Lamaita L., Peluso M., Sambeth J., Thomas H., Mineli G., Porta P., A theoretical and experimental study of manganese oxides used as catalysts for VOCs emission reduction. *Catal. Today* 2005; 107:133–138.
9. Lou Y., Wang L., Zhao Z., Zhang Y., Lu G., Guo Y., Low-temperature CO oxidation over Co₃O₄-based catalysts: Significant promoting effect of Bi₂O₃ on Co₃O₄ catalyst, *Appl. Catal. B* 2014; 146: 43- 49.
10. T. Garcia, S. Agouram, J.F. Sanchez-Royo, R. Murillo, A.M. Mastral, A. Aranda, I. Vazquez, A. Dejoz, B. Solsona, Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route, *Appl. Catal. A* 2010; 386: 16–27
11. Hosseini A., Niaei A., Salari D., Nabavi S., Nanocrystalline AMn₂O₄ (A = Co, Ni, Cu) spinels for remediation of volatile organic compounds—synthesis, characterization and catalytic performance, *Ceram. Int.* 2012; 38: 1655-1661
12. Wyrwalski F., Lamonier J.F., Siffert S., Gengembre L., Aboukais A., Modified Co₃O₄/ZrO₂ catalysts for VOC emissions abatement, *Catal. Today* 2007;119: 332–337.
13. Konova P., Stoyanova M., Naydenov A., Christoskova S., Mehandjiev D., Catalytic oxidation of VOCs and CO by ozone over alumina supported cobalt oxide, *Appl. Catal. A* 2006; 298: 109–114.
14. Todorova S., Kadinov G., Tenchev K., Caballero A., Holgado J., Catalysts for n-Hexane and CO Oxidation for Co₃O₄+CeO₂/SiO₂, *Catal. Lett.* 2009; 129: 149–155.
15. Tang C., Kuo C.C., Kuo M., Wang C.B., Chien H.B., Influence of pretreatment conditions on low-temperature carbon monoxide oxidation over CeO₂/Co₃O₄ catalysts, *Appl. Catal.*

- A* 2006; 309: 37–43.
16. Fierro J.L.G. (Ed.), *Metal oxides. Chemistry and Applications*, CRC Press, New York, (2006).
 17. Aguilera D., Perez A., Molina R., Moreno S., Cu–Mn and Co–Mn catalysts synthesized from hydrotalcites and their use in the oxidation of VOCs, *Appl. Catal. B* 2011; 104: 144–150.
 18. Perez A., Montes M., Molina R., Moreno S., Cooperative effect of Ce and Pr in the catalytic combustion of ethanol in mixed Cu/CoMgAl oxides obtained from hydrotalcites, *Appl. Catal. A* 2011; 408: 96–104.
 19. Castaño, M., Molina, R., Moreno, S., Mn–Co–Al–Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene, *J. Mol. Catal. A* 2013; 370: 167–174.
 20. Li J., Liang, S., Hao J., Catalytic performance of manganese cobalt oxides on methane combustion at low temperature, *Appl. Catal. B* 2009: 307–312.
 21. Picasso G., Cruz R., Sun Kou R., Preparation by co-precipitation of Ce-Mn based catalysts for combustion of n-hexane, *Mat. Res. Bull.* 2015; 70: 621–632.
 22. Puértolas B., Smith A., Vázquez I., Dejoz A., Moragues A., Garcia T., Solsona B., The different catalytic behavior in the propane total oxidation of cobalt and manganese oxides prepared by a wet combustion procedure, *Chem. Eng. J.* 2013; 229: 547–558 51–60.
 23. Todoroba, S., Kolev H. Holgado J.P., Kadinov G., Bonev Ch., Pereñíguez R., Caballero A., Complete n-hexane oxidation over supported Mn-Co catalysts. *Appl. Catal. B* 2010; 94: 46–54.
 24. Todoroba, S., Naydenov A., Kolev, H., Holgado, J.P., Ivanov, G., Kadinov G., Caballero A., Mechanism of complete n-hexane oxidation on silica supported cobalt and manganese catalysts. *Appl. Catal. A* 2012; 413–414: 43–51.

Fe de Erratas

A solicitud de la abajo firmante:

Sres. de la Revista de la Sociedad Química del Perú

“Que hemos remitido para la publicación de un artículo a vuestra prestigiosa revista y por error de digitación se envió erróneamente la filiación de la Dra. Gladys Arias Arroyo, en la publicación del trabajo titulado “Vitamina C y parámetros fisicoquímicos durante la maduración de *Berberis lobbiana* (untusha) por Dyana Daysi Rosales Laguna y Gladys Constanza Arias Arroyo”, en la página 63 vol. 81 Nro. 1 de enero-marzo 2015.

Dice:

b) Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad de Huancavelica

Debe decir:

b) Facultad de Farmacia y Bioquímica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Agradeciendo la atención que brindan a la presente.

Atentamente,

Dyana Daysi Rosales Laguna
DNI: 41459595

INFORMACIONES

Encuentro Científico Internacional de Verano 2016 (ECI 2016): Del 2 al 4 de enero 2016. Ya está disponible el libro de resúmenes de los trabajos que se expondrán en el ECI2016. <http://www.encuentrocientificointernacional.org/libro-de-r.../>

Premios al mérito:

- El pasado 19 de noviembre en la Capilla Virgen de Loreto del Centro Cultural de San Marcos, recibió el Premio a la Gestión e Innovación Curricular Universitaria 2012-2015 que otorga la UNMSM, la EAP de Química a cargo del Dr. Mario Ceroni, past presidente de la SQP
- El pasado 10 de noviembre en el Swiss Hotel fue galardonada con el Premio Medalla de Oro Hipólito Unanue 2015 en Farmacia y Bioquímica nuestra socia, Dra. Teresa Blanco Blasco de Alvarado.
- Recibe Medalla de Oro en la Feria Internacional de Inventos de Ginebra 2015, el Dr. Javier Nakamatsu, químico de la PUCP, socio de la SQP; por su innovadora propuesta para el reciclaje de plásticos.

La Sociedad Química felicita tan merecidos reconocimientos.

Facultad de Farmacia y Bioquímica (FFB) de la UNMSM. En esta Facultad funciona el Cenprofarma, constituido por las unidades del:

SAAC (Servicio Académico Asistencial de Análisis Clínicos), dirigido por nuestro Socio y miembro del Consejo Directivo de la SQP Dr. Juan Manuel Parreño Tipián

CICOTOX (Centro de Información, Control Toxicológico y Apoyo a la Gestión Ambiental; y

CCA (Centro de Control Analítico, cuya dirección se encuentra bajo nuestra socia, Mg. María Elena Salazar Salvatierra.

I Encuentro Internacional de Educación Superior Universitaria “Rol del Estado para el Aseguramiento de la Calidad” 9, 10, 11 de diciembre – Centro de Convenciones de Lima

El Ministerio de Educación organizó el I Encuentro Internacional de Educación Superior Universitaria "Rol del Estado para el Aseguramiento de la Calidad", como el espacio de reunión más importante de los actores del Sistema de Educación Superior Universitaria del Perú y sus pares internacionales. El encuentro contó con la participación de expositores, panelistas y delegaciones involucrados en procesos de reforma universitaria.

El objetivo fue motivar el debate público sobre la relevancia de las acciones que aseguren la calidad de la educación universitaria en el Perú y aportar a los procesos de reforma universitaria de la región, a partir de las iniciativas emprendidas por el Estado peruano.

La Fundación Carolina ha abierto una nueva edición de su convocatoria de becas, correspondiente al curso académico 2016-2017. En esta 16ª edición se ofertan 607 becas distribuidas en seis modalidades: 349 becas de postgrado, 50 de la Escuela Complutense de Verano, 140 de doctorado y de estancias cortas postdoctorales, 29 becas de movilidad de profesores brasileños, 5 becas de proyectos al emprendimiento y 34 becas de estudios institucionales. La convocatoria cubre la totalidad de las áreas del conocimiento y está dirigida en exclusiva a los estudiantes de Iberoamérica para que completen su formación en España.

En esta edición, la convocatoria suma un total de 196 programas académicos distribuidos en todas las CCAA de España. Además, por vez primera, integra un programa de doctorado con la Universidad de La Habana, que se suma a los más de 110 convenios que la institución tiene suscritos con Iberoamérica. Como cada año, los candidatos deberán someterse a un riguroso proceso de selección.

ÍNDICE DE AUTORES

Rev. Soc. Quím. Perú

Vol. 81 – Año 2015

Aguirre C., Jhon M.	224	Giannini, C.	254
Ale B., Neptalí	212, 242	Giraldo O., Oscar H.	224
Altamura, D.	254	Gómez L., Mónica M.	254, 201
Aparicio A., Elvira	33	González, J.C.	350
Arellano L., Ketty	314	Guerrero R., César	273
Arias A., Gladys	63	Guzmán, Javier D.	95
Arias D., Nayda P.	224	Guzmán L., Enrique	212, 242
Arrieta A., Álvaro	328	Herrera R., Jaqueline	319
Arzapalo Q., Doyla	44	Huamán C., Katty	44
Asmad, Miguel	299	Hurtado M., Paola	283
Balboa, Daniel	171	Incháustegui, Jean P.	232
Baldeón, Edwin O.	273	Inga G., Marianela	263
Bendezú M., Salvador	122	Jaramillo M., Andrés	328
Betalleluz P., Indira	263	Juárez E., José R.	1
Bolaños, Karen	185	Jurado T., Bertha	33, 283
Bustamante, A.	350	Kina N., Melissa	263
Calixto C., María R.	283	La Rosa-Toro G., Adolfo	148
Calvo, Luis G.	14	Landívar, José	160
Campos G., David	263	Lavado M., Carmencita	122
Camus, Juan	24, 339	Leiva, Yaritza	185
Carriazo, José G.	135	López, Jesús M.	95
Castellanos, Esteban	55	López M., Alcides	201
Castiblanco, Paola	185	Maldonado G., Holguer	212, 242, 360
Chasquibol S., Nancy	311	Mariño, Adrián	185
Cjuno H., Jesús	3	Martínez R., Vanessa C.	201
Cruz, Gerardo J. F.	201	Matejova, Lenka	201
Cuéllar, Claudia	185	Monge, Antonio	197, 295
De Los Santos, V. L.	350	Murgueitio, Érika	160
Díaz, Camilo	81	Nagles, Edgar	185
Díaz.-Tang, Isabel	55	Nazario, Russell	109
Ensuncho, Adolfo E.	95, 135		
Espinoza S., Clara	44, 319		
Flores J.W.	350		
García V., Víctor	212, 242, 350		

Oré J., Franklin	122	Zamudio M., Karin	33
Orihuela V., Wagner	319	Zegarra P., Marixa	3
Ortega R., Elizabeth	33	Zschoche, Stefan	299
Otiniano, Manuel	185		
Palacios, Eduardo	109		
Palencia L., Manuel	328		
Picasso, Gino	171, 369		
Pinto, Willian	160		
Pizarro, Esteban	339		
Plaza V., Enrique	360		
Pumachagua, Rodolfo	14, 232		
Quijano, José	369		
Quimbaya, Carolina	185		
Quintana, María	109		
Quispe S., Miguel	44, 319		
Robles, Juana R.	135		
Ramos Ll., Eva	33, 283		
Ríos, G.	254		
Rojas, Rosario	81		
Rosales L., Dyana D.	63		
Rueda, Juan C.	299		
Ruiz, Candy	81		
Salas V., Walter F.	273		
Savero T., Williams	109		
Sedano, Marisol	299		
Sibillano, T.	254		
Siliqi, D.	254		
Solís V., José L.	201, 254		
Sun Kou, Rosario	171, 369		
Valenzuela B., Wilner	148		
Veliz S., Nora	319		
Valles F., Luis	79		
Voit, Brigitte	84, 299		
Yácono Ll., Juan C.	311		
Yipmantin O., Andrea	212, 242, 360		
Zamorano, Sergio	24, 339		

ÍNDICE DE MATERIAS

Rev. Soc. Quím. Perú

Vol. 81 – Año 2015

- Adsorción del colorante "amarillo anaranjado" en solución acuosa, utilizando carbones activados obtenidos a partir de desechos agrícolas, por Adolfo E. Ensuncho, Juana R. Robles, José G. Carriazo. 135
- Análisis estructural RMN 1D y 2D del 1 – fenil – 3 – metil - 2- pirazolín – 5 – ona – 4 – etoxicarbonil. Cálculo de la constante de fuerza y longitud de enlace del par U–O en el complejo de uranilo; por Sergio Zamorano, Juan Camus, Esteban Pizarro. 339
- Biosorción de Pb (II) de aguas residuales de mina usando el marlo de maíz (*Zea mays*), por Franklin Oré Jiménez, Carmencita Lavado Meza, Salvador Bendezú Montes. 122
- Caracterización fisicoquímica y evaluación de la actividad antioxidante del aceite de *Euterpe precatoria* Mart, obtenido por diferentes métodos de extracción, por Ortega Romero, Elizabeth; Jurado Teixeira, Bertha; Ramos Llica, Eva; Zamudio Malpartida, Karin; Aparicio Aquisé, Elvira. 33
- Composición fitoquímica del aceite de las semillas del fruto del aguaymanto (*Physalis peruviana L.*); por Nancy Chasquibol Silva, Juan Carlos Yácono Llanos. 311
- Composición química de aceites esenciales de 10 plantas aromáticas peruanas, por Candy Ruiz, Camilo Díaz, Rosario Rojas. 81
- Computational study of second - order nonlinear optical properties of dono-accepto substituted copper phthalocyanines, by Jean P. Incháustegui, Rodolfo Pumachagua 232
- Correlación de la deformación de los planos superconductores de CuO₂ con la temperatura crítica superconductor; por J.C. González, J.W. Flores, L. De Los Santos V., y A. Bustamante. 350
- Determinación de "rojo de pirogalol" usando un electrodo de carbono vítreo modificado con película de oro y cisteamina por voltamperometría de adsorción (adsv). Posible uso como sensor electroquímico, por Karen Bolaños, Yaritza Leiva, Adrián Mariño, Claudia Cuéllar, Carolina Quimbaya, Paola Castiblanco, Manuel Otiniano, Edgar Nagles. 185
- Estudio de la cinética de biosorción de plomo (II) en alga *Ascophyllum nodosum*, por Neptalí Ale Borja, Víctor García Villegas, Andrea Yipmantin Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Holguer Maldonado García. 212

- Estudio morfológico y estructural de nanopartículas de CuO, empleando técnicas de dispersión de luz y rayos X, por G. Ríos, C. Giannini, D.Siliqi, D. Altamura, T. Sibillano, J. L. Solís, M. M. Gómez 254
- Estudio de la reactividad de cúmulos de oro y oro-plata usando la teoría del funcional de la densidad conceptual, por Javier D. Guzmán, Adolfo E. Ensuncho, Jesús M. López. 95
- Evaluación de capas de bloqueo en celdas solares sensibilizadas de óxido de titanio nanoestructurado, por Russell Nazario, Williams Savero Torres, Eduardo Palacios y María Quintana. 109
- Evaluación de los compuestos fenólicos y capacidad antioxidante de tres colores de pétalos de mastuerzo (*Tropaeolum majus L.*); por Ketty Arellano Lino, Jaqueline Herrera Rodríguez, Miguel Quispe Solano, Clara Espinoza Silva, Nora Veliz Sedano, Wagner Orihuela Vásquez. 319
- Evaluación de la actividad antioxidante del extracto hidroalcohólico estandarizado de hojas de *Juglans neotropica* Diels (nogal peruano), por Paola Hurtado Manrique, Bertha Jurado Teixeira, Eva Ramos Llica, María Calixto Cotos. 283
- Evaluación instrumental de la textura del queso elaborado con suero concentrado, por ultrafiltración, por César Guerrero Ramos, Walter F. Salas Valerio y Edwin O. Baldeón Chamorro 273
- Evaluación teórica de nuevos derivados nitratoxicarbono de tetraedrano, por Luis G. Calvo y Rodolfo Pumachagua. 14
- Evaluación de la eficiencia de un neutralizador de glicol e inhibidor de corrosión para acero al carbono en sistema de glicol, por Esteban Castellanos, e Isabel Díaz.-Tang. 55
- Equilibrio de biosorción de plomo (II) y caracterización mediante FT-IR Y SEM-EDAX en alga *Ascophyllum nodosum*, por Neptalí Ale Borja, Víctor García Villegas, Andrea Yipmantin Ojeda, Enrique Guzmán Lezama, Holguer Maldonado García. 242
- Extracción y caracterización del almidón de tres variedades de quinua (*Chenopodium quinoa Willd*) negra collama, pasankalla roja y blanca Junín, por Doyla Arzapalo Quinto, Katty Huamán Córdor, Miguel Quispe Solano y Clara Espinoza Silva. 44
- Obtención de partículas de TiO₂ por sol-gel, asistido con ultrasonido para aplicaciones fotocatalíticas, por Vanessa C. Martínez Rojas, Lenka Matejova, Alcides López Milla, Gerardo J. F. Cruz, José L. Solís Veliz, Mónica M. Gómez León 201

- Optimización del proceso de extracción de los fructooligosacáridos de yacón (*Smallantus sonchifolius*), por Inga Guevara, Marianela; Betalleluz Pallardel, Indira; Kina Noborikawa, Melissa; Campos Gutiérrez, David. 263
- Películas conductoras de almidón de yuca (cassava) como material para un acumulador electroquímico de carga (batería); por Álvaro Arrieta Almario, Andrés Jaramillo Muñoz, Manuel Palencia Luna. 328
- Preconcentración de plomo en muestras sintéticas por extracción con tritón X-114 en el punto de nube, y análisis por absorción atómica (EAAF), por Marixa Zegarra Pisconti y Jesús Cjuno Huanca. 3
- Preparación, caracterización y evaluación de la estabilidad electroquímica de electrodos $Ti/Co_3O_4-xIrO_2$, por Wilner Valenzuela Barrientos, Adolfo La Rosa-Toro Gómez. 148
- Preparación de sensores basados en óxido de Fe dopados con Pt para la detección de metano, por Gino Picasso, Daniel Balboa, Rosario Sun-Kou. 171
- Propiedades dieléctricas de hidróxidos dobles laminares de Mg-Al, por Óscar Hernán Giraldo Osorio, Nayda Patricia Arias Duque, Jhon Mauricio Aguirre Cortés. 224
- Remoción de cromo (VI) a partir de agua sintética a nivel de laboratorio, mediante el uso de hidróxidos dobles laminares (HDL), por Érika Murgueitio, Willian Pinto, José Landívar. 160
- Síntesis de catalizadores basados en Co-Mn para la combustión de n-hexano por Gino Picasso, José Quijano y Rosario Sun-Kou. 369
- Síntesis de membrana de líquidos iónicos polimerizados (PILM) con el indicador amarillo brillante para detección de pH, por Andrea G. Yipmantín Ojeda, Enrique Plaza Villanueva, Víctor R. García Villegas, Holger J. Maldonado García. 360
- Síntesis de nuevos copolímeros en bloque a partir de polietilenglicol y 2-oxazolinás; por Juan C. Rueda, Miguel Asmad, Marisol Sedano, Stefan Zschoche, Brigitte Voit. 299
- Síntesis y caracterización RMN 1D y 2D de derivados sulfurados de la 1-fenil-3-metil-2-pirazolín-5-ona y su potencial capacidad ligante, por Sergio Zamorano y Juan Camus. 24
- Vitamina C y parámetros fisicoquímicos durante la maduración de *Berberis lobbiano*, “untusha”, por Dyana Daysi Rosales Laguna, Gladys Arias Arroyo. 63

