

TESIS de LICENCIATURA y MAESTRÍA SUSTENTADAS en la SECCIÓN QUÍMICA de la PUCP



Aquí encontrará el resumen de las tesis de licenciatura y maestría presentadas en 2015 por los alumnos de investigación de la sección Química de la PUCP.

ÁREA de QUÍMICA INORGÁNICA

Síntesis y caracterización de complejos de coordinación de Níquel (II) con ligandos tipo salen

Fiorella Lisett Olivera Ventura

Tesis de MAESTRÍA

(Noviembre 2015)

Se han sintetizado siete complejos de coordinación mediante la reacción del acetato de níquel (II) con diferentes ligandos tipo salen: 4-MeO-H₂Sal₂en (L₂), 5-MeO-H₂Sal₂en (L₃), 4-MeO-H₂Sal₂pn (L₅), 5-MeO-H₂Sal₂pn (L₆) y H₂Sal₂fen (L₇). Los cuatro primeros ligandos son derivados del H₂Sal₂en y H₂Sal₂pn sustituyendo el grupo metoxi en las posiciones meta o para respecto al grupo fenoxilo; y el H₂Sal₂fen en el cual se reemplaza el puente alifático entre las salicilaldiminas por un anillo aromático. Los complejos de coordinación obtenidos fueron los siguientes: Ni(4-MeO-Sal₂en) (2), Ni(5-MeO-Sal₂en) (3), Ni(4-MeO-Sal₂pn) (5), Ni(5-MeO-Sal₂pn) (6) y Ni-Sal₂fen (7). Es importante resaltar que también se sintetizaron los ligandos H₂Sal₂en (L1) y H₂Sal₂pn (L4) y sus respectivos complejos NiSal₂en (1) y NiSal₂pn (4) los cuales nos sirvieron como referencia para analizar nuestros resultados.

Los diferentes ligandos y complejos fueron caracterizados por las técnicas espectroscopia de infrarrojo, análisis elemental, espectroscopia de UV-visible, resonancia magnética nuclear unidimensional de ¹H y resonancia magnética

nuclear de dos dimensiones: espectroscopia de correlación (COSY) y resonancia magnética de correlación heteronuclear de cuanto sencillo (HSQC). Además, a los complejos se les realizaron los análisis de susceptibilidad magnética y conductimetría; y a los cristales obtenidos se los analizó por difracción de rayos X de monocristal.

Los estudios analíticos mostraron que todos los complejos presentan una geometría cuadrado plana, en donde el átomo de níquel (II) se coordina a los átomos de nitrógeno y oxígeno del ligando. Se ha demostrado que el introducir el grupo metoxi en las posiciones 4 o 5 respecto al grupo azometino en el anillo aromático del ligando modula la densidad electrónica cedida al metal; y que variar el puente entre las salicilaldiminas: etilen, propilen o un anillo aromático genera cambios estructurales. Finalmente, se obtuvieron cristales de 5 de los complejos, los cuales resultaron adecuados para realizar el estudio de difracción de Rayos X. En este trabajo se muestra la estructura cristalina para los complejos 3 y 7, en los cuales su empaquetamiento cristalino se debe a la presencia de las interacciones por puente de hidrógeno y el apilamiento π .

Tesis dirigida por la Dra. Patricia Morales Bueno (PUCP), la Dra. Lena Ruiz Azuara (UNAM, México) y el Dr. Juan Carlos García Ramos (UNAM, México)

ÁREA de QUÍMICA ANALÍTICA Y MEDIO AMBIENTE

Adsorción y desorción de iones plata sobre quitina y quitosano de *Litopenaeus Vannamei*

John Rudy Jáuregui Nongrados

Tesis de MAESTRÍA

(Octubre 2015)

En esta investigación se estudió el proceso de adsorción de iones plata (Ag⁺), sobre polímeros naturales provenientes de la industria pesquera. Se utilizó quitina y sus derivados, quitina calcárea y quitosano, para determinar su potencial aplicación al tratamiento de efluentes provenientes de desechos industriales que contengan este metal precioso

en bajas concentraciones.

Tanto la quitina como el quitosano fueron caracterizados por espectroscopias: FT-IR, $^1\text{H-RMN}$ y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los experimentos de biosorción se realizaron tomando en cuenta las variables pH, temperatura y concentración de Ag^+ en la solución, así, como el tamaño de partícula del biosorbente. Se encontró que la máxima capacidad de adsorción de Ag^+ por parte de los biopolímeros (30% en la quitina, 80% en la quitina calcárea y 99 % en el quitosano) ocurre en un rango de pH entre 4 y 8. El estudio de la cinética muestra que el proceso de biosorción ocurre rápidamente en los primeros minutos para después continuar aumentando muy lentamente hasta llegar al equilibrio. También se obtuvieron las

respectivas isothermas de adsorción para cada biopolímero, de estas curvas se obtuvieron los valores de capacidad máxima de retención. El quitosano presenta buenas propiedades de retención de Ag^+ , seguido por la quitina calcárea, mientras que la quitina no presenta buenas propiedades de retención, aunque mejora un poco al disminuir su granulometría y al aumentar la temperatura del proceso.

También se evaluó la posibilidad de reusar al quitosano dado que se obtuvo una alta capacidad al desorberlo previamente con H_2SO_4 y Na_2SO_3 , y se obtuvo 30 y 85% de Ag^+ , respectivamente.

Tesis dirigida por la profesora Mg. Ana Pastor

ÁREA de QUÍMICA FÍSICA y CATÁLISIS

Aplicación de un diseño experimental factorial en el estudio de la adsorción de fenol y nitrofenol con nanofibras de carbono

Rodrigo Beltrán Suito

Tesis de LICENCIATURA

(Noviembre 2015)

El objetivo principal de la presente investigación fue el estudio de la adsorción de fenol, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol con nanofibras de carbono (CNF) como adsorbente mediante el uso de un diseño experimental aplicando el modelo factorial de Box Wilson. El uso de este modelo permitió estudiar el efecto en conjunto de diferentes variables (pH, fuerza iónica y concentración inicial del adsorbato) y encontrar las condiciones óptimas para la adsorción.

Las CNF fueron sintetizadas por el método CVD utilizando una mezcla de etileno e hidrógeno en un reactor tubular de lecho fijo empleando un catalizador de Ni/SiO_2 por 4h a 873K. El material adsorbente (CNF) fue caracterizado mediante diferentes técnicas instrumentales: ATR, FTIR, DRX, SEM, EDX, sorción de N_2 , titulación Boehm y pH_{PZC} . El análisis por DRX permitió la determinación de las fases cristalográficas en la estructura y la naturaleza gráfica del material. Se encontraron dos picos representativos de planos gráficos (d_{101} , $44,52^\circ$ y d_{002} , $25,76^\circ$). La titulación Boehm permitió determinar los grupos ácidos superficiales: fenólicos $12,22 \pm 0,28 \text{ mmolH}^+/\text{gCNF}$, lactónicos $6,47 \pm 0,12 \text{ mmolH}^+/\text{gCNF}$ y carboxílicos $0,89 \pm 0,17 \text{ mmolH}^+/\text{gCNF}$. La espectroscopia infrarroja (FTIR) permitió identificar los grupos funcionales. El análisis por SEM mostró que las nanofibras se encuentran aglomeradas, sin un ordenamiento aparente, relacionado posiblemente con la alta temperatura empleada en la síntesis (600°C). El análisis elemental realizado (EDX) indica la presencia de solo dos elementos: C (96,4%) y Ni (3,36%), éste último relacio-

nado con el catalizador empleado en la síntesis. Mediante la sorción de N_2 se determinó que las CNF tenían un área superficial de $120\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Las CNF resultaron ser mayoritariamente micro-mesoporosas, lo que podría favorecer la adsorción de moléculas grandes como el fenol y los nitrofenoles. La isoterma de adsorción de N_2 fue de tipo IV, según la clasificación IUPAC, típica de materiales carbonosos. El punto de carga cero encontrado fue de 6,5. El estudio de la cinética de adsorción permitió determinar los tiempos de equilibrio que fueron: 250min para fenol, 300min para 4-nitrofenol y 2,4-dinitrofenol y 400min para 2-nitrofenol.

Se aplicó el diseño experimental en base al modelo factorial de Box-Wilson con dos variables (pH y fuerza iónica) y tres variables (pH, fuerza iónica y concentración inicial de adsorbato). A partir de los ensayos propuestos por el diseño factorial se obtuvieron ecuaciones de regresión (funciones de respuesta) de dos y tres variables utilizando el software estadístico JMP® 7.0.1. En base al análisis matemático de estas funciones, se determinó que las condiciones de máxima adsorción para todos los adsorbentes fueron $\text{pH} = 1$ y 20%NaCl. Las condiciones medias fueron $\text{pH} = 7$ y 10%NaCl y las condiciones menos favorables fueron $\text{pH} = 13$ y 0%NaCl. A partir de estas condiciones se realizaron las isothermas de adsorción.

Utilizando el software de química computacional HyperChem™ 8.0.3 se realizaron los cálculos de densidad electrónica para los adsorbatos de estudio bajo diferentes condiciones de pH. Se encontró que, para todas las especies adsorbidas, las condiciones ácidas aumentan la electrofilicidad del anillo aromático por una disminución de la densidad electrónica en él mismo. Además, la sustitución de un grupo nitro (NO_2) en la estructura lleva a un aumento de la electrofilicidad (disminución de la densidad de carga en el anillo) por su carácter atractor, lo que se tradujo en un aumento de la adsorción.

Así mismo, para elucidar el posible mecanismo de

adsorción se determinaron las isotermas de adsorción. Los resultados experimentales se correlacionaron con seis modelos de isotermas: Freundlich, Langmuir, Elovich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin-Radushkevich. En general, se encontró que la adsorción se produce en centros activos con una superficie mixta y con una distribución homogénea de energía.

El orden descendente obtenido en relación con a la capacidad de adsorción promedio fue: 2,4-dinitrofenol > 4-nitrofenol > 2-nitrofenol > fenol. Este orden se explica mediante el efecto del pH y la fuerza iónica en la adsorción. El pH tiene

el efecto de protonar/desprotonar al adsorbato y este hace variar la electrofilicidad que es determinante en la adsorción. Por otro lado, la fuerza iónica está relacionada con el efecto de "salting out", que hace cambiar la solubilidad de los adsorbatos debido a la presencia de electrolitos en solución.

Tesis dirigida por la profesora
Dra. María del Rosario Sun Kou

ÁREA de BIOANALÍTICA

Estudio de la dinámica de la degradación de hojarasca en bosque tropical amazónico utilizando marcadores químicos de descomposición

Brenda Melissa D'Acunha Sandoval

Tesis de LICENCIATURA

(Julio 2015)

El ciclo de carbono en un bosque tropical se completa por la labor de descomposición que llevan a cabo los organismos detritívoros en el suelo del bosque. Estos actúan sobre el mantillo de hojas, ramas y troncos que se acumulan en el suelo. Dependiendo de la composición del bosque, estas tasas varían, y algunos de los factores determinantes más importantes para ver cuánto demora este proceso son el contenido de fenólicos totales, la proporción de carbono-nitrógeno y los tipos de lignina presentes. Se han realizado numerosos estudios sobre las tasas de desaparición de biomasa y análisis simples de contenidos de distintos indicadores en mantillo pero la dinámica de estos procesos de degradación, así como los principales componentes e intermediarios de la misma, aún están en proceso de caracterización.

Un buen entendimiento del balance de carbono en todo el sistema es crítico para poder determinar su papel en el cambio climático, ya sea como amortiguadora del mismo, o agravando el problema. En particular, para poder realizar esto, es necesario cuantificar los flujos dominantes de salida y entrada de los grandes almacenes de carbono y el control ambiental de estos flujos. Estos esfuerzos en las diferentes determinaciones dependen, principalmente, de modelos predictivos para lo cual, a su vez, se necesitan estimaciones adecuadas de los principales procesos biológicos del ciclo de carbono como son: la absorción de carbono por fotosíntesis, el crecimiento de las plantas y la degradación de las mismas.

Es por ello que este trabajo de investigación tuvo como fin, mediante técnicas analíticas, caracterizar la descomposición de mantillo en bosque evaluando los diferentes marcadores de degradación y ver cómo estos cambian en el

tiempo durante el proceso de descomposición.

Es así que se estudió la descomposición de dos especies arbóreas de alta importancia biológica: *Calophyllum brasiliense* Cambess y *Bixa arborea* Huber mediante la técnica de bolsas de descomposición. Estas fueron dejadas en el suelo del bosque de la Reserva Nacional Tambopata y recolectadas en períodos definidos para luego analizar el contenido de fósforo, calcio, polifenoles totales, taninos condensados, celulosa, hemicelulosa, lignina, carbono y nitrógeno y ver la correlación de cada parámetro con la velocidad de degradación del material vegetal.

Se encontraron diferencias significativas en la química de ambas especies, así como en las constantes de descomposición. Se espera que estos resultados puedan ser utilizados en futuras investigaciones y modelos de flujo de carbono en bosques para así tener un mejor entendimiento del balance de carbono y nitrógeno y su papel en el cambio climático.

Tesis dirigida por el Profesor Dr. Eric Cosio